

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

IMPLANTAÇÃO E ESTUDO DA VIABILIDADE DE NOVA ROTA DE  
PREPARAÇÃO DE ELEMENTOS ATIVOS VÍTREOS PARA  
MICROSSENSORES DO ESTADO SÓLIDO

Maíra Dombroski Neme

São Carlos-SP

2023



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

IMPLANTAÇÃO E ESTUDO DA VIABILIDADE DE NOVA ROTA DE  
PREPARAÇÃO DE ELEMENTOS ATIVOS VÍTREOS PARA  
MICROSSENSORES DO ESTADO SÓLIDO

Maíra Dombroski Neme

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 130229/2020-2

São Carlos-SP

2023



## DEDICATÓRIA

Às que vieram antes de mim e pavimentaram o caminho.

## VITAE

Licenciada em Física pela Universidade Estadual de Campinas (2018).





# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Maíra Dombroski Neme, realizada em 20/12/2023.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta (UFSCar)

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Julio Criginski Cezar (CNPEM)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.



## **AGRADECIMENTOS**

À família que foi amiga e aos amigos que foram família nesse processo. Em especial minha irmã Ana e os amigos Reginaldo, Pedro, Carol, Pedro, Anne e Eric.

Agradeço ao orientador Andreetta, aos colegas de grupo e ao PPGCEM, em especial ao Marcelo, pela paciência e colaboração.

Ao SUS.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa de estudos, processo 130229/2020-2.

À Alacer Biomédica pela bolsa de estudos, processo FAI UFSCar 10506.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

O sensor de pH é um dos equipamentos de sondagem mais utilizados atualmente e é amplamente usado na indústria, em pesquisas científicas e também na medicina. A busca por novos materiais sensores é de grande interesse tecnológico e industrial.

Neste trabalho, produzimos um vidro condutor iônico do sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  pela técnica de levitação aerodinâmica e produzimos um sensor *all-solid-state*. Foi encontrada uma resposta de tensão à mudança de pH arrheniana, com coeficiente de 43mV/pH. Para entender um pouco mais sobre essa característica, simulamos por meio de dinâmica molecular dois vidros, o dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ) e o  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . O sistema dissilicato de lítio tem extensa literatura, tanto em dinâmica molecular como em experimentos, então pudemos comparar suas propriedades dinâmicas e estruturais com as do vidro  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . O coeficiente de difusão observado no vidro  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  foi duas vezes maior do que no vidro  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Também foi possível observar que as propriedades estruturais são muito parecidas, exceto pelos números de coordenação dos átomos de Li-O e Si-Si, possivelmente indicando uma estrutura menos polimerizada e maior mobilidade dos íons de lítio.

**Palavras-chave:** Microsensor do estado sólido; Sensor all-solid-state; pH; Levitação Aerodinâmica; Dinâmica Molecular; Aquecimento a laser; Vidro; Eletrodo; Condutor iônico.



## ABSTRACT

### IMPLEMENTATION AND STUDY OF VIABILITY OF A NEW ROUTE TO PREPARE ACTIVE VITREOUS ELEMENTS FOR ALL-SOLID-STATE MICROSSENSORS

The pH meter is currently one of the most commonly used probing devices, employed daily in industry, scientific research, and medicine. The search for new sensor materials is of great technological interest.

In this work, we produced an ionic-conducting glass from the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  using the Aerodynamic Levitation technique and later developed an all-solid-state pH sensor. An Arrhenius tension response to change in pH was found, with a 43mV/pH coefficient. To better understand this characteristic, we simulated the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  system using Molecular Dynamics, which has extensive literature both in molecular dynamics and experiments, and compared its dynamic and structural properties with those of the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass. The diffusion coefficient of the latter was found to be two times larger than that of the former. It was also observed that the structural properties are very similar, except for the coordination numbers of the Li-O and Si-Si pairs, possibly indicating a less polymerized structure and higher lithium ion mobility.

**Keywords:** All-solid-state sensor; pH; Aerodynamic Levitation; Molecular Dynamics; Laser heating; Glass; Probe; Ionic conductor.



## **PUBLICAÇÕES**

- ANDREETA, M.R.B.; OLIVEIRA, R.B.; ALMEIDA, N.P.; NEME, M.D. Aparato de fusão por meio de ondas eletromagnéticas para processo de produção de elementos ativos vítreos, vitrocerâmicos ou cristalinos, processo de produção destes elementos e uso dos mesmos como sensores miniaturizados. Depositante: Universidade Federal de São Carlos e Alacer Biomédica Indústria Eletrônica LTDA. BR nº 10 2023 026837 4. Depósito: 19 de dezembro de 2023.



## SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Vidros.....	5
2.1.1 Obtenção.....	8
2.1.2 Estrutura.....	9
2.1.3 Nucleação de cristais.....	11
2.1.4 Difusão.....	11
2.1.5 Condutividade.....	12
2.1.6 Sistema $\text{LiO}_2\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ (LYS).....	13
2.2 Sensores de pH.....	15
2.2.1 Variações.....	16
2.2.2 Funcionamento do eletrodo de vidro.....	20
2.2.3 Aplicação biomédica.....	22
2.2.4 Fontes de erro e desafios.....	23
2.3 Levitação Aerodinâmica.....	26
2.3.1 Princípios Físicos.....	29
2.3.2 Desafios e limitações da técnica.....	30

2.3.3 Laser-heated pedestal growth (LHPG).....	31
2.3.4 Adaptação do sistema LHPG.....	33
2.4 Dinâmica Molecular.....	34
2.4.1 A física da Dinâmica Molecular.....	36
2.4.2 Modelagem.....	39
2.4.2.1 Função de distribuição de pares (PDF ou $g(r)$ ).....	39
2.4.2.2 Deslocamento quadrático médio (DQM).....	42
2.4.2.3 Função de van Hove ( $G(r)$ ).....	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1 Composição do vidro.....	47
3.2 Síntese do vidro.....	47
3.3 Preparação dos sensores.....	48
3.4 Caracterização.....	49
3.5 Testes de pH.....	50
3.6 Dinâmica Molecular.....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 Dinâmica Molecular.....	56
4.1.1 Dissilicato de lítio ( $LS_2$ ).....	56
4.1.2 Silicato de lítio-ítrio (LYS).....	64
4.1.3 Comparação entre LYS e $LS_2$ .....	67
4.2 Sensores de pH.....	70
5 CONCLUSÕES.....	75
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	77
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

**ÍNDICE DE TABELAS**

	Pág.
Tabela 3.1 - Cargas efetivas das partículas utilizadas no software LAMMPS [78].....	51
Tabela 3.2 - Parâmetros do potencial de Buckingham utilizado.....	52
Tabela 4.1 - Comparação da distribuição de ângulos de ligação (BAD) entre os dois vidros.....	68
Tabela 4.2 - Comparação da função de distribuição de pares (PDF) entre os dois vidros.....	68
Tabela 4.3 - Comparação do número de coordenação (NC) entre os dois vidros. ....	69



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Diagrama de comportamento do volume de um material hipotético com variação de temperatura. Adaptado de Varshneya [15].....	6
Figura 2.2 - Representação do comportamento térmico de materiais nas regiões de transição vítrea (linha de base extrapolada), fusão (pico endotérmico) e cristalização (pico exotérmico) durante ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Adaptado de Shelby [14].....	7
Figura 2.3 - Representação da estrutura atômica de (a) um cristal de composição $A_2O_3$ e (b) um vidro de mesma composição. Adaptado de Varshneya [15].....	9
Figura 2.4 - Esquemático bidimensional de um vidro silicato com modificadores de rede, destacando a diferença entre os oxigênios ponteantes e não ponteantes. Adaptado de Barsoum [21].....	10
Figura 2.5 - Desenho de sonda convencional. (a) Membrana de vidro, (b) solução tampão interna, (c) eletrodo de referência interno, (d) espaço de conexão do terminal, (e) revestimento, (f) conector do eletrodo, (g) terminal do eletrodo [28].....	21
Figura 2.6 - Desenho esquemático da técnica Conical-Nozzle Levitation, com aquecimento por bobina de indução. Adaptado de Winborne et al. [52].....	27
Figura 2.7 - Diferentes tipos de bocais, adaptado de Nordine e Atkins [55].....	28
Figura 2.8 - Princípios físicos da flutuação aerodinâmica, adaptado de Nordine e Atkins [55].....	30
Figura 2.9 - Corte transversal de um sistema laser-heated pedestal growth, adaptado de Andreetta e Hernandes [64].....	33
Figura 2.10 - Desenho esquemático do sistema nas disposições (a) LHPG e (b) levitação aerodinâmica. O sistema de elevação do pedestal dá lugar ao fluxo de ar, e o sistema de puxamento de fibras é removido [66].....	34
Figura 2.11 - Sistema periódico bidimensional. As partículas (e suas imagens) podem entrar e sair dos quatro lados do quadrado. Adaptado de Allen e Tisdale	

[71].....	37
Figura 2.12 - Esferas de coordenação em duas dimensões, adaptado de Chandler [73].....	40
Figura 2.13 - Distribuições radiais de pares para argônio sólido e líquido no ponto triplo ( $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$ ), adaptado de Chandler [73].....	41
Figura 3.1 - Elementos sensores produzidos por levitação aerodinâmica.....	49
Figura 3.2 - Curva de aquecimento dos materiais.....	53
Figura 4.1 - Calorimetria exploratória diferencial de vidro LYS produzido por levitação aerodinâmica.....	55
Figura 4.2 - Medidas de difração de raios-X nas amostras de LYS, ilustrando seu caráter vítreo. As curvas em preto correspondem à amostra, enquanto a curva em azul representa a medida do background, sem amostra.....	56
Figura 4.3 - Variação do volume do sistema $LS_2$ em função da temperatura....	57
Figura 4.4 - Função de distribuição de pares de (a) Si-O, (b) Si-Si, (c) Li-O e (d) Li-Li no vidro $LS_2$ .....	58
Figura 4.5 - Distribuição de ângulos de ligação de (a) O-Si-O e (b) Si-O-Si.....	59
Figura 4.6 - Número de coordenação dos pares (a) Si-O e (b) Li-Li a partir da função de distribuição de pares.....	60
Figura 4.7 - Deslocamento quadrático médio dos átomos de Li ao longo do tempo no sistema $LS_2$ , com ajuste para região difusiva em 300 ps.....	62
Figura 4.8 - Deslocamento quadrático médio dos átomos de Li ao longo do tempo no sistema $LS_2$ , com ajuste para a região difusiva em 1500 ps.....	62
Figura 4.9 - Comparação entre os dados de DM com a literatura [69].....	63
Figura 4.10 - Variação do volume do sistema LYS em função da temperatura.	64
Figura 4.11 - Função de distribuição de pares e números de coordenação para os pares (a) Li-Li e (b) Si-Si.....	65
Figura 4.12 - Função de distribuição de pares e números de coordenação para os pares (a) Li-O e (b) Si-O.....	66
Figura 4.13 - Deslocamento quadrático médio dos átomos de Li ao longo do tempo, no sistema LYS.....	67

Figura 4.14 - BAD dos vidros LS <sub>2</sub> e LYS.....	69
Figura 4.15 - Resposta do microssensor retangular (4x10 mm) à mudança progressiva de pH.....	71
Figura 4.16 - Resposta do microssensor retangular (2x10 mm) à mudança progressiva de pH.....	72
Figura 4.17 - Resposta do microssensor all-solid-state à troca de soluções com pHs progressivamente maiores.....	73
Figura 4.18 - Resposta do microssensor à troca progressiva de pH.....	74



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$A_n$	Área do bocal
<b>BAD</b>	Distribuição de Ângulos de Ligação
<b>CNL</b>	Levitação por Bocal Cônico
<b>cv</b>	Volume de Controle
<b>D</b>	Coefficiente de difusão
$D_o$	Fator pré-exponencial
<b>DM</b>	Dinâmica Molecular
<b>DRGE</b>	Doença do Refluxo Gastroesofágico
<b>DQM</b>	Deslocamento Quadrático Médio
<b>DSC</b>	Calorimetria Exploratória Diferencial
$D_{300 ps}^{LS_2}$	Coefficiente de difusão do vidro $LS_2$ medido em 300 ps
$D_{1500 ps}^{LS_2}$	Coefficiente de difusão do vidro $LS_2$ medido em 1500 ps
$D_{1500 ps}^{LYS}$	Coefficiente de difusão do vidro LYS medido em 1500 ps
$E_o$	Potencial padrão da reação
$E_a$	Energia de ativação
$E_{cel}$	Potencial da célula eletroquímica
$E_{ind}$	Potencial do eletrodo indicador
$E_j$	Potencial da junção salina
$E_{ref}$	Potencial do eletrodo de referência
<b>F</b>	Constante de Faraday
$f_i, f$	Força em uma partícula $i$
$F(\mathbf{k}, t), F(\vec{K}, t)$	Função intermediária de espalhamento
$F_s(\mathbf{k}, t)$	Função intermediária de espalhamento ( <i>self</i> )
$g(r)$	Função de Distribuição de Pares
$G(r), G(\vec{r}, t)$	Função de van Hove
$G_d(\vec{r}, t)$	Função de van Hove ( <i>different</i> )
$G_s(\vec{r}, t)$	Função de van Hove ( <i>self</i> )
<b>GFA</b>	Glass Forming Ability
$\dot{m}_n$	Taxa de fluxo de massa de fluido
$n_c$	Portadores iônicos

<b>NPT</b>	Ensemble isotérmico-isobárico
<b>NVT</b>	Ensemble canônico
<b>N</b>	Número de átomos
<b>k</b>	Constante de Boltzmann
<b>K</b>	Constante de equilíbrio
$\vec{k}$	Vetor no espaço recíproco
<b>LaMaV</b>	Laboratório de Materiais Vítreos
<b>LHPG</b>	Laser-heated Pedestal Growth
<b>LLZ</b>	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
<b>LYS</b>	$\text{Li}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$
<b>LS<sub>2</sub></b>	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
<b>LSR</b>	Líquido Super Resfriado
<b>m</b>	Massa de uma partícula
<b>MC</b>	Monte Carlo
<b>n</b>	Número de mols
<b>NC</b>	Número de Coordenação
<b>p</b>	Pressão em cv
$\vec{p}_i(t), \vec{p}, p$	Momento da partícula
<b>PDF</b>	Função de Distribuição de Pares
<b>p<sub>n</sub></b>	Pressão na saída do bocal
<b>ProMAF</b>	Processamento de Materiais via Aquecimento Fotônico: Laser & micro-ondas
<b>Q</b>	Carga
<b>R</b>	Constante universal dos gases ideais
$\vec{r}_i(t), \vec{r}(t), \vec{r}, r$	Posição da partícula
$\vec{r}_{ij}$	Vetor entre o centro de duas partículas i e j
$\langle r^2 \rangle$	Deslocamento Quadrático Médio
<b>S(r)</b>	Fator de estrutura
<b>t</b>	Tempo
<b>T</b>	Temperatura
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transição vítrea
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura de fusão

$T_f$	Temperatura fictiva
$u_{ij}$	Potencial de pares
$u_n$	Velocidade do fluido
$v, v(t)$	Velocidade de uma partícula
$\Delta t, \delta t$	Passo de tempo
$\sigma$	Diâmetro de van der Waals
$\sigma_e$	Condutividade elétrica
$\sigma_i$	Condutividade iônica
$\eta$	Viscosidade
$\angle$	Ângulo de ligação



## 1 INTRODUÇÃO

A medição de variações de pH pela humanidade remonta a centenas de anos, sendo que sensores quantitativos passaram a ser uma opção há um século [1]. Diversos sistemas dependem criticamente da manutenção e estabilidade do pH. A indústria alimentícia, por exemplo, precisa monitorar o pH na fabricação de seus produtos ao longo de várias etapas do processamento de alimentos [2]. O monitoramento de pH também é de extrema importância em sistemas biológicos, possibilitando a investigação e caracterização do funcionamento dos órgãos constituintes [3]. Em estudos sobre solo, o pH é o principal elemento para analisar um sistema: por meio dele é possível observar a disponibilidade de nutrientes ou estimar a toxicidade de elementos [4]. Na medicina, muitos diagnósticos se baseiam no monitoramento de pH; por exemplo, em indivíduos com derrame pleural o pH pode indicar se o paciente necessita de drenagem ou não [5]. O pH ainda pode ser usado para verificar se uma pessoa tem danos nos rins, como, por exemplo, sequela do coronavírus (SARS-CoV-2) [6]. Da mesma forma, o monitoramento do pH esofageal é um dos principais métodos diagnósticos para refluxo gastroesofágico, uma doença que atinge de 9 a 33% da população mundial [7].

Assim, o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos sensores tem grande importância tecnológica. Na medicina, especialmente para o monitoramento do pH no esôfago, os principais problemas a serem contornados hoje estão relacionados às dimensões e à resistência mecânica do sensor. O sensor de pH de película de vidro, chamado neste texto de “convencional”, é o mais utilizado; porém suas grandes dimensões e baixa resistência mecânica impossibilitam a maioria das medidas *in situ* na indústria e na medicina, além de também dificultarem o processo de esterilização. Uma alternativa para este problema é a utilização de sensores de pH chamados de “sensores totalmente de estado sólido” (“*all-solid-state*”), devido à sua resistência mecânica e tamanhos reduzidos. Dentre os sensores do estado sólido, o uso de elementos ativos à base de materiais vítreos podem contornar alguns inconvenientes dos dispositivos disponíveis hoje, como a interferência de citratos e fosfatos nas medições de pH, problemas comuns em sensores de

estado sólido tradicionais, como o de cristais de antimônio.

Existem poucos estudos sobre sistemas vítreos usados como sensores de pH do estado sólido na literatura. No entanto, os principais compostos utilizados são de alta toxicidade, como os cianetos, o que impossibilita seu uso *in vivo*. Uma exceção é o sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , relatado por Mikie et al. [8] em 2005, mas sem nenhum estudo posterior realizado a respeito de sua miniaturização.

Neste trabalho, propõe-se o estudo de viabilidade para a produção de vidros do sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  utilizando um sistema de levitação aerodinâmica com fusão a laser, com o objetivo de produzir elementos ativos miniaturizados para emprego em sensores de pH do estado sólido. A levitação aerodinâmica é uma técnica de fusão de materiais na qual não há contato entre o cadinho e o fundido, evitando assim a cristalização indesejada. Como o aquecimento é feito por laser, há a possibilidade de controlar as taxas de aquecimento e resfriamento, e de atingir altas taxas de aquecimento e resfriamento. Isso permite produzir vidros óxidos com baixa *Glass Forming Ability* e atingir estados metaestáveis de difícil acesso, além de possibilitar a cristalização controlada em vitrocerâmicas [9]. Esta técnica também elimina as etapas de tratamento térmico, corte e polimento necessárias em outras técnicas, entregando a peça pronta para a produção do dispositivo sensor, o que possibilita a produção em larga escala a preços competitivos.

A maioria dos vidros óxidos é condutora iônica. Alguns vidros são condutores eletrônicos, enquanto outros apresentam condução iônica e eletrônica. Em razão disso, materiais vítreos têm sido amplamente estudados nas últimas décadas devido ao potencial de atuarem em sistemas de geração e armazenamento de energia. No entanto, os mecanismos de transporte dentro desses materiais ainda são um amplo objeto de estudo [10][11].

Com os avanços computacionais das últimas décadas, a técnica de Dinâmica Molecular (DM) tem se popularizado nas áreas de física, ciência de materiais e biofísica, atuando como uma ponte entre teoria, modelo e experimento [12]. A técnica permite observar fenômenos de difícil acesso experimental, comparar dados experimentais com dados produzidos *in silico*, e

testar e explorar modelos teóricos. Um dos objetivos deste trabalho foi investigar as diferenças entre dois sistemas vítreos: o dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), amplamente estudado e utilizado para validação da metodologia computacional empregada, e o silicato de lítio-ítrio ( $\text{Li}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ ), que constitui o sistema de interesse deste estudo. Para tanto, realizamos simulações de dinâmica molecular com o objetivo de comparar propriedades estruturais e dinâmicas dos dois materiais.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: na primeira parte apresenta-se a fundamentação teórica sobre materiais vítreos, como eles se constituem estrutural e dinamicamente, além do sistema escolhido para o estudo. Em seguida, revisam-se os sensores de pH, seus princípios de funcionamento e suas aplicações biomédicas. Discute-se também a respeito dos desafios de produzir um microssensor de pH do estado sólido. Na sequência, é investigada a técnica de levitação aerodinâmica com aquecimento a laser utilizada nesta pesquisa, detalhando seu funcionamento físico, além de ser discutida a implementação de um sistema híbrido de levitação aerodinâmica/puxamento de fibras. Por fim, fundamenta-se a técnica de dinâmica molecular.

No capítulo 3, é descrito o procedimento para a produção e caracterização de elementos sensores vítreos, produzidos por duas rotas distintas, assim como a preparação e o teste dos microssensores. Em seguida, são apresentados os parâmetros para as simulações de dinâmica molecular.

No capítulo 4, são apresentados os dados a respeito dos diferentes sensores produzidos e os resultados obtidos por simulação. Os sensores produzidos por levitação aerodinâmica mostram resultados promissores. Simulações de dinâmica molecular são realizadas e os resultados são comparados entre os dois sistemas vítreos estudados.

Por fim, os capítulos 5 e 6 são dedicados às conclusões e observações a respeito do trabalho, assim como as perspectivas futuras.



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Vidros

Pela definição de Zanotto e Mauro [13]:

“Vidro é um estado da matéria condensada não-cristalino e fora do equilíbrio, que exhibe uma transição vítrea. A estrutura do vidro é similar à de seu líquido super-resfriado (LSR) de origem, e ele relaxa espontaneamente em direção ao estado LSR. Seu destino final, no limite de tempo infinito, é cristalizar.”

Vidro é, portanto, um material fora de equilíbrio em relação a um estado metaestável (líquido super-resfriado), que tende a relaxar espontaneamente em direção a esse estado LSR. Em determinadas condições (temperatura e escalas de tempo adequadas), a tendência do vidro é formar núcleos cristalinos, os quais irão crescer e, eventualmente, cristalizar todo o volume do material.

Uma maneira de visualizar esse fenômeno é observando o comportamento de uma propriedade, como entalpia, calor específico, viscosidade, volume, etc., durante o resfriamento de um líquido em equilíbrio (acima de sua temperatura de fusão  $T_m$ ), como ilustrado na Figura 2.1. Ao ser resfriado a uma taxa rápida o suficiente, o líquido, ao invés de cristalizar e exibir um comportamento descontínuo da propriedade, atinge o estado de líquido super-resfriado. O LSR conserva as características estruturais de um líquido, porém suas propriedades dinâmicas, como viscosidade, energia, volume e calor específico, aumentam. À medida que a temperatura continua a cair, o material passa por uma transição vítrea, na qual essas propriedades sofrem visível mudança de comportamento em relação às propriedades do LSR originário [14]. Isso ocorre porque a viscosidade do líquido super-resfriado se torna tão grande que os rearranjos atômicos da estrutura passam a ser muito mais lentos do que o tempo de observação em laboratório. A temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , pode ser definida como a temperatura na qual a viscosidade atinge valor  $\eta \sim 10^{12} \text{ Pa.s}$ , também chamada de  $T_{g,12}$ . Ao resfriar o

material ainda mais, ultrapassa-se a faixa de transição vítrea e o material deixa o estado de líquido super-resfriado, e se torna um vidro [13]. Em nosso trabalho, utilizamos vidros óxidos que passaram por fusão e foram resfriados.

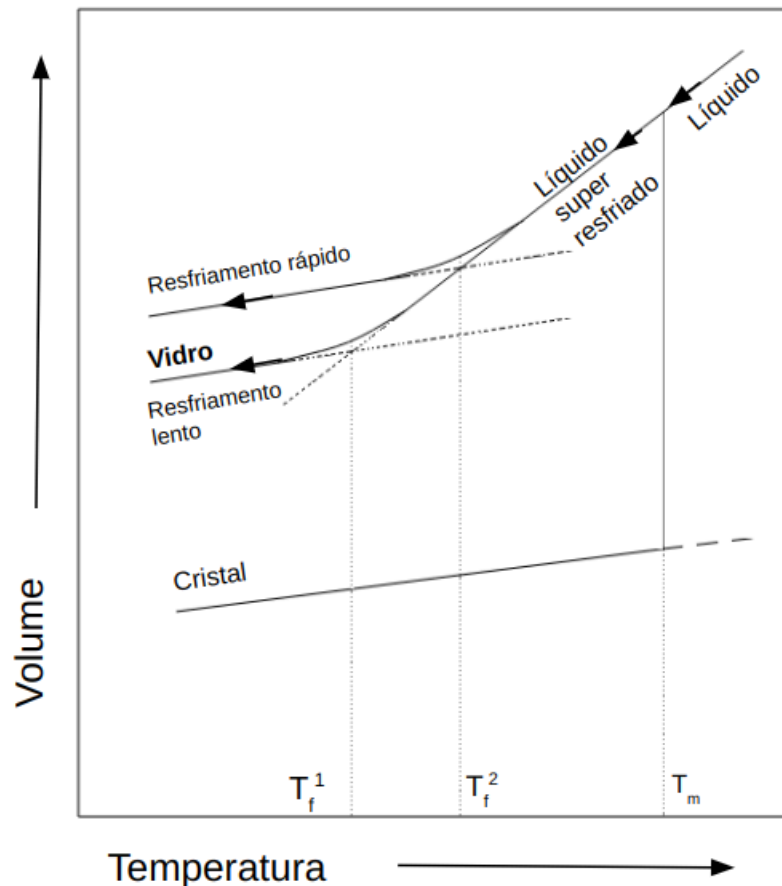


Figura 2.1 - Diagrama de comportamento do volume de um material hipotético com variação de temperatura. Adaptado de Varshneya [15].

Como pode ser observado na Figura 2.1, a transição vítrea ocorre em uma região de temperaturas. Define-se a temperatura fictiva ( $T_f$ ) como a temperatura na qual as extrapolações lineares dos comportamentos das fases líquido super resfriado e vítrea se encontram. Simplificadamente, ela pode ser entendida como a temperatura em que a estrutura do líquido super-resfriado se congela instantaneamente em vidro. Uma maneira de se obter a temperatura de transição vítrea experimentalmente é por meio da técnica de Calorimetria

Exploratória Diferencial (DSC). Nela, a amostra é aquecida ou resfriada e as variações de entalpia são monitoradas em relação à uma amostra inerte sob as mesmas condições. Esse comportamento é retratado em um gráfico do fluxo de calor em função da temperatura da amostra. É possível observar mudanças exotérmicas (cristalização), endotérmicas (fusão) e mudanças na linha de base (transição vítrea), como demonstra a Figura 2.2.

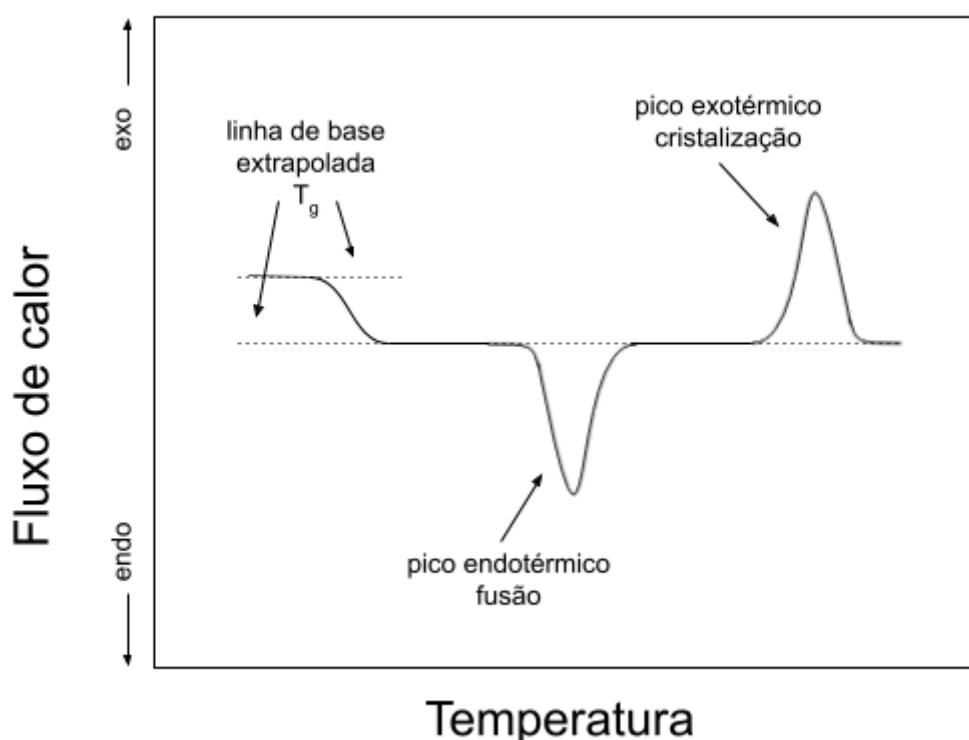


Figura 2.2 - Representação do comportamento térmico de materiais nas regiões de transição vítrea (linha de base extrapolada), fusão (pico endotérmico) e cristalização (pico exotérmico) durante ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Adaptado de Shelby [14].

A transição vítrea não se trata de uma transição termodinâmica [16], mas sim de uma transição cinética. Dessa forma, a faixa onde a transição vítrea ocorre é dependente da taxa de variação de temperatura imposta ao material. Assim, a história térmica de cada vidro influencia sua estrutura, e vidros de mesma composição química, mas com taxas de resfriamento distintas ou com tratamento térmico, podem apresentar estruturas

relativamente diferentes, como a média dos oxigênios ponteantes (explicados na seção 2.1.2). Isso é exemplificado no gráfico da Figura 2.1.

Outra distinção importante a ser feita é entre materiais amorfos e vidros. Ambos são materiais não-cristalinos por não possuírem ordem de longo alcance. No entanto, eles se distinguem estrutural e termodinamicamente<sup>1</sup>. Sólidos amorfos não apresentam relaxação estrutural quando aquecidos abaixo de sua temperatura de fusão. Por isso, acima da temperatura de fusão, sólidos amorfos derretem por meio de nucleação e crescimento em vez de relaxação.

### 2.1.1 Obtenção

Em teoria, qualquer material pode ser vitrificado, desde que seja resfriado a uma velocidade suficiente para que a estrutura do líquido seja conservada, impedindo o rearranjo em estruturas cristalinas. Na prática, alguns materiais são mais facilmente vitrificáveis que outros, e essa propriedade é chamada de *Glass Forming Ability* (GFA) [17]. Vidros que não requerem altas taxas de resfriamento são chamados de bons formadores de vidro, enquanto vidros que requerem taxas de resfriamento mais altas são chamados de maus formadores de vidros.

Existem diversas técnicas para obtenção de materiais vítreos, dependendo das características do produto final desejado (tamanho, formato, objetos ocos, etc.) e das particularidades dos reagentes (como toxicidade, GFA, etc.) [18]. Neste trabalho, tivemos como objetivos miniaturizar as amostras e obter um processo reprodutível em larga escala; portanto, utilizamos amostras feitas por meio de *splat cooling* e levitação aerodinâmica.

---

<sup>1</sup> Sólidos não cristalinos são considerados vidros se satisfazem a condição em que os poliedros de coordenação (ou ordem de curto alcance, SRO) do vidro e do fundido são iguais, sendo a SRO definida como os valores médios dos números de coordenação e das distâncias correspondentes entre os vizinhos mais próximos. Materiais amorfos não satisfazem essa condição. Além disso, a energia livre de vidros é maior do que a do líquido super-resfriado (a menos da temperatura de transição vítrea); portanto, não apresenta descontinuidade nas primeiras derivadas (entropia e volume), enquanto os sólidos amorfos têm menor energia do que o líquido super-resfriado a baixas temperaturas e apresentam uma transição de primeira ordem [16].

### 2.1.2 Estrutura

Há diversos modelos que descrevem a estrutura dos vidros. Um dos mais aceitos é o da rede aleatória de Zachariasen [19]. Nesse modelo, uma substância formadora de vidros pode formar redes tridimensionais extensas, sem periodicidade e com um conteúdo energético comparável ao do cristal correspondente. Para isso, ele argumenta que os vidros, assim como os cristais, são compostos por poliedros de coordenação. Essas unidades estruturais mínimas, que são tetraedros ou triângulos, se arranjam pela união (chamada de ponte) dos oxigênios em seus vértices, formando redes tridimensionais não cristalinas (ver Figuras 2.3 e 2.4). Óxidos que formam essas estruturas mínimas são chamados óxidos formadores de rede e, quando produzem vidros puros, possuem ligações altamente covalentes. Em geral, são vidros de difícil produção devido às altas temperaturas de fusão. Exemplos incluem  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ , entre outros.

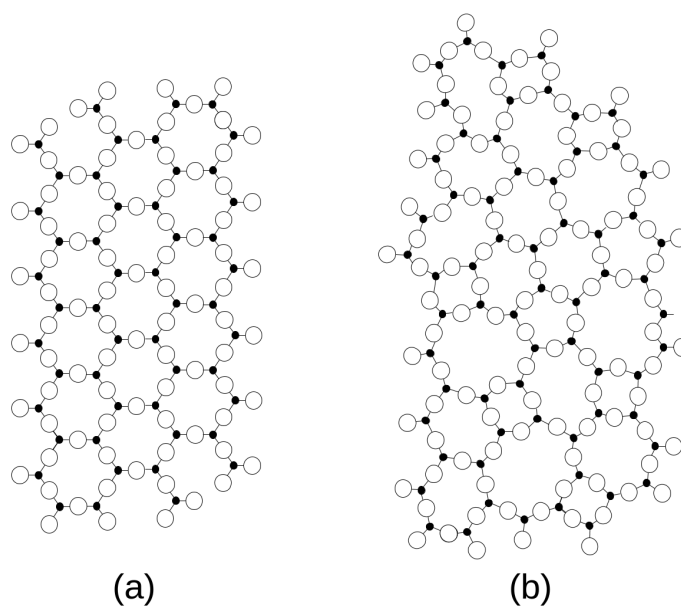


Figura 2.3 - Representação da estrutura atômica de (a) um cristal de composição  $\text{A}_2\text{O}_3$  e (b) um vidro de mesma composição. Adaptado de Varshneya [15].

Óxidos modificadores de rede são adicionados aos formadores para melhorar suas propriedades, como, por exemplo, abaixar a temperatura de fusão, aumentar a durabilidade química, diminuir a viscosidade, modificar o índice de refração e o coeficiente de expansão térmica. São óxidos de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, que não formam rede, mas se incorporam às unidades mínimas. Ao introduzir modificadores de rede, estes ocupam sítios intersticiais e conectam-se necessariamente a oxigênios não ponteantes. Chama-se oxigênio ponteante aquele oxigênio que está conectado aos poliedros de coordenação. Ou seja, os íons dos metais alcalino/alcalino-terrosos “quebram” a rede, distribuindo-se randomicamente na estrutura de forma a alcançar neutralidade de carga local [20].

A condutividade elétrica em vidros silicatos alcalinos é um exemplo do que ocorre devido a essa mudança estrutural: passa a existir difusão de íons alcalinos na estrutura, em razão da formação de oxigênios não ponteantes.

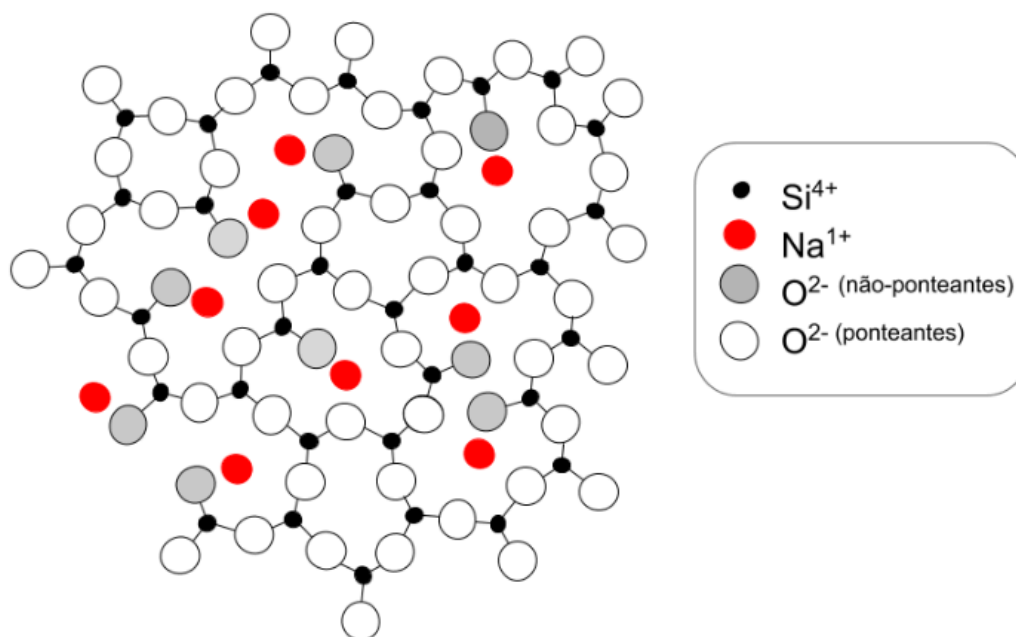


Figura 2.4 - Esquemático bidimensional de um vidro silicato com modificadores de rede, destacando a diferença entre os oxigênios ponteantes e não ponteantes. Adaptado de Barsoum [21].

Óxidos intermediários possuem cátions com carga maior ou menor que os alcalinos. São adicionados para aprimorar as propriedades de acordo com a aplicação do vidro e podem contribuir para a formação da rede [21]. Exemplos incluem alumina, ítria e zircônia.

### **2.1.3 Nucleação de cristais**

Líquidos super-resfriados (LSR) são metaestáveis em comparação aos seus cristais correspondentes [13]. Por conta disso, átomos ou moléculas deste LSR estão constantemente relaxando, produzindo núcleos de cristalização ao longo do tempo. Esses núcleos são instáveis até atingirem um tamanho crítico e tendem a desaparecer. Para que se obtenham núcleos estáveis, é preciso superar duas barreiras. A primeira barreira a ser superada é termodinâmica e envolve a variação em energia livre do sistema quando o núcleo é formado (volume). A segunda barreira é cinética, relativa à movimentação de matéria no espaço para que ocorra o crescimento de um cristal dentro do líquido desordenado (difusão) [14]. Após ultrapassadas essas barreiras, a tendência dos cristais formados é crescer até que todo o volume se cristalize.

Existem dois tipos de nucleação de cristais: homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea tem a mesma probabilidade de ocorrer em todo o material e é muito menos favorável termodinamicamente. A nucleação heterogênea ocorre em sítios onde há algum tipo de substrato nucleante, como bordas, rachaduras, bolhas, impurezas sólidas ou sementes [21].

### **2.1.4 Difusão**

O processo de difusão governa diversos mecanismos em vidros: a própria produção do vidro, em vidros com mais de um componente (movimentação dos átomos de um reagente misturando-se com outro reagente), a cristalização e a separação de fases. Também é explorado em processos tecnológicos, como a têmpera química [22].

O modelo clássico de difusão em sólidos descreve o transporte iônico como íons saltando de um sítio a outro na estrutura do material. A estrutura determina o cenário energético pelo qual os íons irão migrar. À medida que o íon se movimenta pela estrutura, a maior energia ao longo do caminho determina a barreira energética  $E_a$  para a difusão iônica. Para que haja alta condutividade iônica ( $\sigma_i$ ), o material deve ter alta concentração de portadores iônicos ( $n_c$  - vacâncias ou intersticiais) e uma baixa energia de ativação  $E_a$  [11].

Apesar da importância do processo de difusão, o acesso experimental a essa grandeza é limitado. É possível utilizar isótopos dos átomos portadores de carga, chamados de *tracers*, monitorando seu transporte ao longo do tempo. No entanto, este tipo de estudo é raro com lítio, pois a maioria dos isótopos de Li tem meias-vidas curtas [23]. Outra possibilidade é o emprego da relação de Stokes-Einstein, que correlaciona a difusividade com a viscosidade, uma grandeza facilmente mensurada em laboratório. A relação de Stokes-Einstein é válida em toda a faixa de temperatura para materiais de baixa fragilidade vítrea, enquanto para materiais frágeis a difusividade desvia da relação próxima à temperatura de transição vítrea. Uma alternativa interessante que aborda essa questão é o estudo dos processos cinéticos por meio de simulações de dinâmica molecular.

### 2.1.5 Condutividade

A maioria dos vidros óxidos é condutora iônica. Alguns vidros fosfatos e calcogenetos são condutores eletrônicos. Os vidros óxidos que contêm metais de transição apresentam condutividade mista [24].

A condutividade em vidros pode ocorrer devido a um ou mais portadores de carga; no entanto, a condutividade iônica de quase todos os vidros óxidos resulta do movimento de cátions monovalentes [25]. A auto-difusão dos formadores de vidro é muito lenta, enquanto a difusão de modificadores de rede é significativamente mais elevada, uma vez que estes conseguem se mover por “canais intersticiais” através da estrutura. Assim, quando estudamos condução iônica nesses vidros, estamos monitorando a auto-difusão dos íons

de Li (ou Na). Na maioria dos óxidos, a condutividade elétrica resulta do movimento de íons, sendo, portanto, a condutividade elétrica frequentemente estudada.

Se a corrente elétrica em um vidro for gerada pela movimentação de apenas uma espécie iônica, então a condutividade elétrica ( $\sigma_e$ ) estará relacionada ao coeficiente de difusão (D) pela equação de Einstein:

$$\frac{\sigma_e}{D} = \frac{n_c Q^2}{kT} \quad (2.1)$$

onde  $n_c$  é a concentração de portadores e Q a carga total de cada íon.

Quando um vidro é colocado em contato com uma solução que contém íons monovalentes, ocorre uma troca entre esses íons e os íons monovalentes presentes no vidro (no nosso caso, o lítio). A taxa com a qual essa troca ocorre é controlada pelo processo de difusão iônica do vidro. Um sensor de pH de vidro opera por meio da troca de íons entre a substância a ser medida e o vidro. Desde o desenvolvimento desse aparelho, ainda não está claro o mecanismo que gera a diferença de potencial: se é apenas a superfície do vidro que fica carregada, ou se há uma diferença de potencial ao longo de toda a extensão do material [26]. Na próxima seção, faremos uma revisão sobre o conceito de pH e o funcionamento de sensores.

### 2.1.6 Sistema $\text{LiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (LYS)

Silício e oxigênio são os dois elementos mais abundantes na crosta terrestre. Os sistemas silicatos estão entre os mais estudados na literatura sobre materiais não cristalinos, sendo utilizados em diversos sistemas de transporte, ópticos, eletrônicos, entre outros. A sílica é um dos materiais mais extensivamente estudados [27].

Já o lítio é utilizado em vidros condutores iônicos para estender a atuação dos sensores a faixas de pH mais altas e reduzir a seletividade

conjunta a íons de sódio. Entende-se que, quanto menor a carga, maior é a mobilidade do íon e, para íons de mesma carga, quanto menor o raio iônico, maior é a difusividade [22]. Ademais, os íons  $\text{Li}^+$  são consideravelmente mais semelhantes aos os íons  $\text{H}^+$  que os íons de sódio, em termos de raio iônico e número de coordenação [28].

Alexander e Riley [29] escolheram trabalhar com os sistemas  $(\text{Na/Li})_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  devido à alta condutividade iônica da cerâmica  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ . Shannon et al [30] utilizaram esses sistemas com o objetivo de empregá-los como eletrólitos sólidos. Em Alexander [31], foram alterados os cátions modificadores/intermediários entre  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$  na composição  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ , observando-se que a composição com ítrio apresenta condutividades mais altas, provavelmente devido a uma polarização de oxigênios não ponteantes, afastando-os do modificador Na. O autor argumenta que Pb e Y têm raios iônicos intermediários entre os cátions estudados, de forma que nem colapsam nem bloqueiam os caminhos para condução iônica no vidro, além de polarizarem os íons de oxigênio para longe dos de  $\text{Na}^{2+}$ , abrindo ainda mais a estrutura. Ainda neste trabalho, é argumentado que a adição de óxidos a  $\text{Li}_5\text{M}_x\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  reduz a temperatura de transição vítrea, provavelmente por diminuir a coordenação do ítrio, o que poderia ser positivo para a mobilidade iônica no vidro.

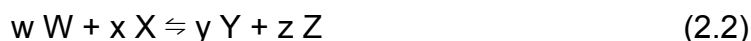
O grupo de Il'ina [10][32] observou recentemente que a adição de LYS em um sistema  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) (ambos cristalinos [10], LYS vítreo/LLZ cristalino [32]) aumenta a condutividade em determinadas concentrações.

Estudos indicam que, em sistemas binários de silicatos de lítio, regiões mais ricas em Li são criadas, e indicam que essas regiões seriam alongadas, como canais. O  $\text{Li}^+$  teria maior mobilidade nessas regiões do que em áreas mais ricas em silicato [33].

A equipe de Nakayama baseou-se nos apontamentos de Alexander para estudar diversas composições próximas a esse sistema e, em dois desses trabalhos, [8][34], utilizou o vidro  $\text{Li}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  em um sensor de pH do estado sólido (com dimensões 5mm x 5mm x 1mm), obtendo resultados bastante promissores.

## 2.2 Sensores de pH

Técnicas têm sido empregadas para observar a mudança de pH há, pelo menos, 500 anos. No entanto, foi só no século XIX que muitos dos conceitos necessários para compreender a ideia de pH foram desenvolvidos. A lei de ação das massas foi formulada nas décadas de 1860 e 1870 por Cato Maximilian Guldberg (1836–1902) e Peter Waage (1833–1900), e trata do equilíbrio dinâmico em soluções. Ela estabelece que, a uma certa temperatura, a velocidade de uma reação química é diretamente proporcional ao produto das concentrações dos reagentes. Considere a seguinte reação:



onde as letras minúsculas representam os coeficientes estequiométricos das espécies e as maiúsculas, as espécies em si. A lei de ação das massas define que, em equilíbrio, a razão entre as atividades ou, em condições adequadas, as concentrações das espécies envolvidas na reação, é proporcional a uma constante de equilíbrio  $K$ :

$$K = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[W]^w [X]^x} \quad (2.3)$$

Também no século XIX foram introduzidos o conceito de íon, por Faraday (1833), e o conceito de que estes se moviam com a corrente, por Johann Hittorf (1853). Em 1887, Arrhenius compreendeu que a lei de ação das massas poderia ser aplicada a reações iônicas e relacionou a magnitude da dissociação de ácidos e bases com sua força, determinando a constante de dissociação. Em 1889, Nernst estabeleceu uma relação entre o potencial e a atividade das espécies em uma célula eletroquímica [1].

O termo pH (potencial hidrogeniônico) e a representação utilizada até hoje foram cunhados por Soeren Soerensen em 1909. O bioquímico foi o

primeiro a representar o pH como o cologarítmo da atividade de íons de hidrogênio.

A relação entre o pH e a constante de equilíbrio  $K$  é uma forma de medir a de atividade do íon  $H^+$  em um soluto para fins de comparação:

$$pH = -\log_{10}K \quad (2.4)$$

A escala de pH define o valor 7 como neutro, valores abaixo desse número indicam soluções ácidas, enquanto valores acima indicam soluções básicas ou alcalinas.

### 2.2.1 Variações

Os métodos para determinação do pH podem ser basicamente divididos em colorimétricos e eletrométricos. Durante várias décadas, os métodos mais utilizados foram os colorimétricos devido ao alto custo dos equipamentos eletrométricos, à rapidez dos resultados, à praticidade, entre outros fatores. Esse método é baseado na mudança de coloração de substâncias ao entrarem em contato com meios ácidos ou básicos. Nele, diversas soluções tamponadas (com pH bem definido) formam uma escala colorimétrica padrão, que é comparada visualmente com a amostra. Por ser um método com baixa precisão, apresenta diversos erros (como a percepção de cores do usuário, a viragem do indicador, a influência da temperatura, a concentração das espécies e a presença de espécies salinas, oxidantes e redutoras) [1]. Diversas tinturas foram desenvolvidas para melhorar a durabilidade, as faixas de atuação, as zonas de viragem (ou seja, quão marcante é a troca de uma cor para outra), entre outros aspectos.

Foi somente na década de 1920 que os indicadores eletrométricos (amperométricos, condutimétricos e potenciométricos) começaram a se tornar uma alternativa superior aos colorimétricos, por superarem suas deficiências [1]. Antes disso, as montagens elétricas consistiam em variações diversas de componentes elétricos, sem um instrumento específico para a medida de

acidez. Um elemento obrigatório era o uso de uma pilha-padrão, que apresentava um potencial constante e independente do pH, servindo como referência para comparar o potencial entre o sistema e ela mesma. O primeiro modelo comercial de sucesso foi o de Josiah L. Clark, proposto em 1872, a partir do sistema sistema  $\text{Hg}(\text{Zn})/\text{ZnSO}_4$  saturado. O eletrodo de calomelano ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ ) foi empregado pela primeira vez para determinar o pH por Soerensen [1].

Os primeiros usos do vidro como isolante/condutor ocorreram com os estudos de Stephen Gray, no século XVIII, considerado o pai da eletricidade. Ainda no meio deste século, Kleist e van Musschenbroek, de forma independente, inventaram a garrafa de Leiden, um capacitor primitivo feito de vidro, o que levou à ideia de que todo vidro era isolante [35]. No século seguinte, descobriu-se que os vidros podem ser condutores elétricos, e não apenas um meio dielétrico. Os principais atores deste período foram Buff, von Beetz, Thomson, Giese, Warburg e von Helmholtz. Foi apenas no início do século XX que membranas finas de vidro foram usadas para simular membranas fisiológicas, principalmente por Cramer (1906) [35]. Em seguida, Haber e Klemensiwewickz (1909) utilizaram o eletrodo de Cramer em titulações para demonstrar que o eletrodo se comportava de forma reversível, implicando em um caso especial da equação de Nernst, com uma diferença de potencial de 58 mV a temperatura ambiente para cada mudança de uma ordem de magnitude na concentração de íons de hidrogênio [1]. Em 1922, Hughes comparou o eletrodo de vidro com o de hidrogênio, observando que o potencial era aproximadamente uma função logarítmica da concentração de hidrogênio [36]. Hughes foi o primeiro a identificar o erro de sódio nos eletrodos de vidro, assim como a dessensibilidade a sistemas de oxiredução [37]. Em 1925, Kerridge [38] modificou consideravelmente o formato do eletrodo, tornando-o mais compacto e resistente. Desde então, muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de otimizar os vidros, a eletrônica e produzir sensores menores e menos frágeis do que os convencionais.

Atualmente, existem dezenas de medidores de pH em uso, tanto eletroquímicos (potenciométricos, condutimétricos, capacitivos, e resistivos)

quanto não-eletróquímicos (calorimétricos, ópticos), fabricados com uma ampla variedade de materiais (vidros, óxidos metálicos, polímeros, metais/óxidos metálicos) [39]. Mudanças pequenas de pH podem ter consequências catastróficas em sistemas biológicos, por exemplo, e o monitoramento do pH é uma prática cotidiana em indústrias como a de alimentos, químicas, de biotecnologia, agricultura, nuclear, controle de água, tratamento de solos, entre outras. A escolha do eletrodo a ser usado depende das condições de medição (ambientes corrosivos, espaços muito pequenos, condições de temperatura e pressão, amplitude de pH, etc.). Os eletrodos comercialmente usados como indicadores de pH incluem: eletrodos de hidrogênio, de quinidrona, de metal, convencionais, de membrana de polímero e de efeito de campo (ISFET), embora os mais empregados em sistemas industriais sejam os convencionais [28].

Em sistemas nos quais não há corrente expressiva, utilizam-se métodos potenciométricos. Nestes, mede-se a diferença de potencial entre dois pontos. No caso de sensores eletróquímicos potenciométricos de pH, a diferença de potencial medida entre dois eletrodos avalia a atividade do íon  $H^+$  na solução analítica. O sensor pode ser entendido como uma célula eletróquímica, composta por um eletrodo indicador e um eletrodo de referência, ambos em contato com a solução em estudo. O eletrodo de referência possui um potencial conhecido e constante, independente da composição do analito, enquanto a resposta do eletrodo indicador varia com a concentração do analito.

É comum que os eletrodos de referência possuam solução interna. A região de interface entre o líquido interno e o analito é denominada junção líquida, e tende a difundir a espécie mais concentrada para a menos concentrada. Esse processo interfere na medição do potencial químico da célula eletróquímica e deve ser evitado. Uma das maneiras de minimizar esse contato é o uso de ponte salina, na qual os íons em excesso da ponte salina carregam quase toda a corrente na junção. O potencial da célula pode então ser representado como:

$$E_{cel} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \quad (2.5)$$

Por meio de calibrações utilizando soluções com pH conhecido, é possível corrigir o potencial do eletrodo indicador em relação ao de referência e ao da junção líquida. O eletrodo indicador apresenta uma resposta nernstiana:

$$E_{ind} = E_0 - \frac{RT}{nF} \frac{\ln[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (2.6)$$

onde  $E_{ind}$  é o potencial do eletrodo indicador,  $E_0$  é o potencial padrão da reação,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura,  $F$  é a constante de Faraday e  $n$  é o número de mols de elétrons transferidos.

Substituindo as constantes à temperatura ambiente (25°C), temos:

$$E_{ind} = E_0 - 0,0592 \frac{\ln[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (2.7)$$

Assim, para uma célula eletroquímica nernstiana medidora de pH, temos que:

$$E_{ind} = E_0 - 0,0592 \text{ pH} \quad (2.8)$$

Os eletrodos são conectados a um instrumento de medição de potencial, e a força eletromotriz entre os dois eletrodos é medida em circuito aberto ou a baixíssimas correntes. A corrente que passa pelo sistema deve ser minimizada para aproximar as condições à reversibilidade termodinâmica. Se os eletrodos forem polarizados por uma corrente muito alta, haverá mudança na leitura. [40]

O eletrodo de referência deve ser robusto, manter um potencial constante enquanto passando correntes mínimas, além de ter um potencial conhecido, constante e completamente insensível à composição do analito [41]. Deve obedecer à equação de Nernst, ou a outra relação matemática (por exemplo, polinomial), adquirir rapidamente um potencial reprodutível e se manter constante por longos períodos. Além disso, deve ser pouco polarizável

e apresentar histerese desprezível (ou seja, a tendência de um material ou sistema conservar suas propriedades na ausência do estímulo que as gerou).

O eletrodo indicador deve ter uma resposta rápida e reprodutível às variações da atividade do íon analisado, e essa resposta deve seguir um comportamento nernstiano ou ser derivada deste.

### 2.2.2 Funcionamento do eletrodo de vidro

Neste trabalho, optamos por denominar o sensor de vidro tradicional como sensor “convencional”, uma vez que também estamos trabalhando com sensores de vidro (*all-solid-state*) como forma de diferenciá-los. Esses sensores também são chamados de sensores de membrana em diversas referências; no entanto, existem sensores de membrana *all-solid state* sendo pesquisados hoje, o que poderia gerar ambiguidade.

O eletrodo de bulbo consiste em uma membrana esférica fina de vidro, conectada a um tubo de vidro ou plástico não reagente ao pH. Em seu interior, encontra-se solução tampão interna com íon de interesse, geralmente HCl saturada com AgCl, ou uma solução tampão com íons de Cl e um eletrodo de referência interno de Ag/AgCl. É comum que o eletrodo seja combinado, ou seja, em torno da haste do eletrodo indicador há outra haste de vidro, na qual se encontra o eletrodo de referência externa, com um plug poroso (ponte salina), solução interna de KCl saturada com AgCl e um fio de prata. A Figura 2.5 apresenta um esquemático do eletrodo convencional de bulbo de vidro.

Ao introduzir o vidro em solução aquosa, ocorre a hidratação da membrana, processo no qual o vidro adsorve moléculas de água, incha e forma uma camada hidratada/gelificada. Os sítios ocupados por modificadores de rede agem como sítios ativos em vidros que apresentam seletividade a hidrônio, sódio e/ou outros cátions. Há então troca catiônica entre o analito e a estrutura dessa camada hidratada, no caso os íons  $H^+$  e  $Li^+$ , gerando uma diferença de potencial. O interior do vidro mantém uma concentração e atividade constante de cátions, enquanto a concentração na interface do vidro

depende da atividade de íons de hidrogênio no analito. A diferença de concentração produz a diferença de potencial, que é medida com o pHmetro.

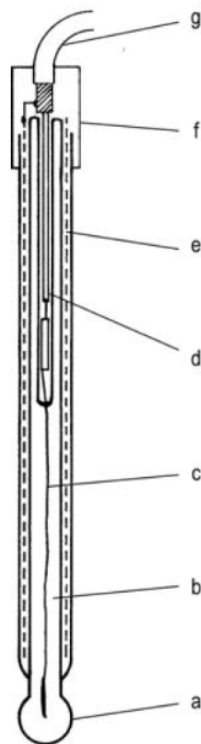


Figura 2.5 - Desenho de sonda convencional. (a) Membrana de vidro, (b) solução tampão interna, (c) eletrodo de referência interno, (d) espaço de conexão do terminal, (e) revestimento, (f) conector do eletrodo, (g) terminal do eletrodo [28].

A membrana de vidro geralmente tem uma espessura de 50 a 100  $\mu\text{m}$ , sendo que a porção hidratada corresponde a apenas 5 a 100 nm [42]. Em geral, a superfície de vidros hidratados consiste quase inteiramente de ácido silicílico ( $\text{H}^+\text{Vi}^-$ ), devido à forte atração dos oxigênios não ponteados nos silicatos pelos sítios  $\text{Vi}^-$ . Isso deixa de ocorrer apenas em meios altamente alcalinos, nos quais a concentração de íons hidrônio é muito baixa [41].

A diferença de potencial entre as faces da membrana de vidro depende das características físico-químicas do vidro e de sua resposta às concentrações iônicas em ambos os lados da membrana [41]. A composição do vidro de bulbo comercial é geralmente  $11\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 36\text{SiO}_2$  (Corning 015),

embora exista extensa literatura sobre a condutividade iônica de diversas outras formulações.

Os eletrodos convencionais têm tido tanto sucesso ao longo de mais de 100 anos devido à sua alta seletividade por íons  $H_3O^+$ , pela ampla faixa de leitura de pH (0-14), por serem insensíveis a variações no potencial de oxirredução das soluções, pela excelente acurácia (0,01 unidades de pH, contra 0,2 unidades de pH no sensor de antimônio, por exemplo), por ter uma vida útil longa, dados os cuidados com manutenção, e pela resposta nernstiana à variação de temperatura. As desvantagens incluem sua baixa resistência mecânica, a necessidade de calibração antes do uso, a necessidade de serem mantidos em solução a todo tempo, a dificuldade de miniaturização e limitações em pesquisas *in vivo* [35].

Por esses motivos, nas últimas décadas, têm sido realizados diversos esforços na busca por sensores do estado sólido. Embora os sensores de antimônio e bismuto sejam empregados em várias aplicações, sua faixa de atuação de pH é limitada, e eles são sensíveis a diversos agentes de oxirredução [43]. Em comparação, os vidros apresentam diversas vantagens sobre materiais cristalinos, como a facilidade de fabricação em formatos variados, a ausência de contornos de grão e isotropia, além de custos reduzidos.

### **2.2.3 Aplicação biomédica**

Sondas miniaturizadas e descartáveis, de baixo custo, possuem uma vasta gama de aplicações potenciais, tanto na indústria, em sistemas de acesso restrito, quanto em usos biomédicos. Um exemplo específico é a medição do pH gastroesofágico.

O refluxo gastroesofágico (DRGE) é uma condição caracterizada pelo retorno do conteúdo gástrico do estômago ao esôfago, podendo ocasionar complicações graves. Estima-se que afete de 9 a 33% da população mundial [7], acometendo indivíduos de todas as idades e gêneros. O diagnóstico é realizado por meio de questionários, que apresentam uma acurácia diagnóstica

relativamente baixa para o DRGE, e de endoscopias, que proporcionam uma avaliação ótica dos tecidos e a realização de biópsias. É possível apresentar sintomas de DRGE sem que o diagnóstico seja confirmado por endoscopia. Portanto, o monitoramento do pH por meio de sensores de pH e/ou impedância de pH, associado à manometria esofágica, constitui o procedimento padrão para confirmar o diagnóstico de DRGE, bem como para avaliar a frequência dos episódios - dados relevantes especialmente em casos pré-operatórios.

Até os anos 2000, as sondas convencionais eram consideradas o padrão-ouro na medição do pH esofágico, devido à sua excelente performance em termos de acurácia, reprodutibilidade e estabilidade a longo prazo. Desde então, têm sido substituídas por sondas de antimônio, que se apresentam em diferentes formatos (multicanal, sem fio, etc.) [45], devido à sua capacidade de operar em condições que as sondas convencionais não suportam, como em condições extremas ou com tamanho reduzido, como é o caso das aplicações biomédicas [46]. Além disso, os eletrodos de antimônio são mais baratos que os convencionais, embora ainda não o suficiente para serem descartáveis, o que gera preocupações em relação à esterilização adequada, por exemplo [47].

As sondas de estado sólido de vidro têm o potencial de serem ainda mais baratas de produção do que as de antimônio, com a vantagem adicional de evitar problemas como a interferência de fosfatos e citratos nas medições.

#### **2.2.4 Fontes de erro e desafios**

- Seletividade: Em teoria, a interface deve interagir com apenas um íon, mas, na prática, tende a interagir com outros cátions também. Dependendo da composição, ela pode até ser cátion-seletiva. Eletrodos responsivos ao  $H^+$  ou a outros cátions pertencem a uma mesma família, diferenciando-se apenas pela força de campo em seus sítios. Ou seja, para que um vidro seja alcalino-seletivo é necessário que contenha sítios com campos seletivos adequados, de moderado a alto, enquanto que, para ser  $H^+$  seletivo, o campo deve ser forte. Para que haja um campo de força moderada, introduz-se um íon triplamente carregado nos tetraedros de silício. Por isso,  $B^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$  e  $Al^{3+}$  tornam

os vidros mais seletivos a elementos alcalinos do que ao  $H^+$ . No entanto, como o  $B^{3+}$  é muito menor que o  $Al^{3+}$ , espera-se que produza um campo mais forte do que o  $Al^{3+}$ . A quantidade de oxigênios não ponteados também interfere nessa força [48]. Assim, é possível que haja interferência de outros cátions nas leituras de pH, principalmente se o material for experimental.

- Erro alcalino: Em soluções básicas, como há baixa concentração de cátions, o vidro pode interagir com outros cátions que não o  $H^+$ , resultando em respostas altas demais.

- Erro ácido: Não existe muito consenso sobre este erro, pois as medidas não são reprodutíveis. No entanto, entende-se que, na abundância de íons  $H^+$ , todos os sítios disponíveis se tornam ocupados, e o eletrodo deixa de responder a mudanças na concentração de  $H^+$ , gerando medidas muito baixas.

- Drift: Refere-se a variações breves do pH esperado, que aumentam ao longo do tempo, sendo causadas, neste caso, pela junção líquida da ponte salina.

- Isolamento elétrico: Como o vidro possui altíssima resistência, é essencial que o eletrodo seja adequadamente isolado para prevenir um “curto-circuito” entre as interfaces do vidro. O eletrodo do bulbo de vidro é geralmente coberto por vidro, plástico ou parafina. No nosso caso, buscamos otimizar o encapsulamento dos sensores.

- Impedância: Quando a voltagem de um circuito é medida, o medidor se torna parte do sistema. Geralmente, a resistência interna do voltímetro/eletrometro é muito menor que a do sistema. Vidros com impedância alta demais podem gerar erros tão grandes que não podem ser medidos. Para reduzir esse problema, podem ser usados filtros de linha e outros sistemas para estabilizar a rede no momento do uso, embora isso possa se tornar um fator limitante para o uso comercial.

- Choques térmicos, mecânicos e elétricos.

- Hidratação: A maioria dos sensores requer hidratação prévia antes do uso, embora haja relatos de sensores de estado sólido de vidro que não necessitam desse processo. Isso também gera preocupações durante a limpeza dos eletrodos, pois a camada hidratada ou gelificada pode ser removida mecanicamente.

- Tempo de equilibração: Alguns eletrodos, como o convencional, podem levar até horas para atingir equilíbrio e começar a fazer medidas acuradas de pH.
- Temperatura: Variações de temperatura entre o eletrodo e a solução podem resultar em respostas significativamente diferentes devido à relação entre pH e temperatura.
- Histerese: Refere-se à mudança constante do valor de pH esperado quando se realiza um ciclo de medições.
- Interface bloqueada: A proposta para um eletrodo de estado sólido de vidro (*all-solid state*) é antiga, sendo inicialmente proposta por Kratz [49]. No entanto, até o momento, não existe nenhum sensor de pH comercial deste tipo. O maior desafio tem sido o contato elétrico entre o vidro e o condutor elétrico, que é o eletrodo, do ponto de vista eletroquímico. Além de ser um ponto de fragilidade mecânica, Vonau et al [43] argumenta que, embora a corrente seja baixíssima devido à alta resistência do vidro, há de fato uma reação eletroquímica reversível que ocorre no contorno de fase, resultando na transferência de sódio ou lítio para dentro do eletrodo. Assim, ele argumenta que utilizar o metal como solução interna não é suficiente e, eventualmente, esses íons podem se exaurir, tornando o eletrodo inviável. Diversas técnicas foram testadas para contornar esse problema, como: cobrir o fio de platina com o vidro do eletrodo, usar vidro de condução mista (metal de transição), aplicar azul da prússia ou recobrir contatos com polímeros como o Nafion, que apresentam melhores propriedades mecânicas (embora a adesão dos polímeros ao vidro seja difícil), entre outras [43]. O comportamento desses sensores tende a ser superior ao de membranas metalizadas diretamente, embora apresentem resultados variáveis e dificuldades, como a necessidade de o coeficiente de expansão térmica desses materiais ser similar, assim como as propriedades mecânicas, para evitar danos ao eletrodo. Como mencionado anteriormente, falhas no encapsulamento podem resultar em curto-circuito, inutilizando o sensor. A variedade de materiais utilizados na construção do eletrodo é tão grande que torna difícil estabelecer metodologias universais que se adequem a todas as variações [50].

### 2.3 Levitação Aerodinâmica

A suspensão de um material para que ele seja fundido tem como principal vantagem a eliminação do cadinho. A inexistência da superfície de contato entre o fundido e o cadinho reduz consideravelmente a probabilidade de haver nucleação heterogênea, além de evitar contaminações e reações/interações [9]. O resfriamento também ocorre em suspensão, eliminando possíveis contaminações do molde. Quando a fonte de calor é um laser, há maior controle sobre a variação da taxa de aquecimento e resfriamento do processo, pois o laser pode ser imediatamente ligado/desligado ou passar por uma rampa de aquecimento/resfriamento. Essas características se tornam particularmente interessantes quando se busca amostras de alta pureza, isentas de cristalização ou com cristalização controlada (vitrocerâmicas), vidros óxidos com baixa GFA e para atingir estados metaestáveis de difícil acesso.

A levitação de materiais aquecidos ou fundidos pode ser realizada por diversas técnicas, como levitação eletromagnética, óptica, acústica, etc., ou ainda por levitação por meio de um jato de fluido, conhecida como levitação aerodinâmica. A levitação por meio de um fluido é possivelmente a mais simples de realizar [51] em termos de estabilidade da amostra (crucial para medidas *in situ*) e também é uma das menos restritivas, permitindo o uso de uma grande variedade de materiais, amostras relativamente grandes, etc. [52].

A suspensão aerodinâmica para a produção de material vítreo em forma de esferas é encontrada na literatura de diferentes maneiras, como vertendo o fundido na frente de jato de ar e recolhendo as esferas posteriormente [53], ou utilizando cilindros cujas pontas são derretidas por laser, girados e as gotículas que se desprendem caem em queda livre formando esferas [54]. No entanto, a fusão do material em suspensão, técnica livre de cadinho, foi primeiro relatada na pesquisa de Winborne et al. [52]. A técnica de levitação por bocal cônico ou *Conical-Nozzle Levitation* (CNL), derivada dos sistemas de Winborne et al. [52], Nordine et al. [55] e Coutures et al. [56], é atualmente a mais comumente usada por ser relativamente simples e versátil, podendo ser facilmente

adaptada para diferentes tipos de amostras (tamanho, massa, temperatura, condutividade elétrica, fase [55]) e incorporada a diferentes aparatos experimentais. Em termos gerais, consiste em uma câmara de levitação, onde um fluxo de gás é direcionado a um bocal sobre o qual a amostra é posicionada; algum sistema de aquecimento, geralmente laser; sistemas de controle e acompanhamento, como controle do fluxo de gás, câmeras e pirômetros; além de possíveis equipamentos para medida *in situ*, como aparato de difração de raios X, entre outros. A Figura 2.6 mostra o esquemático original da CNL.

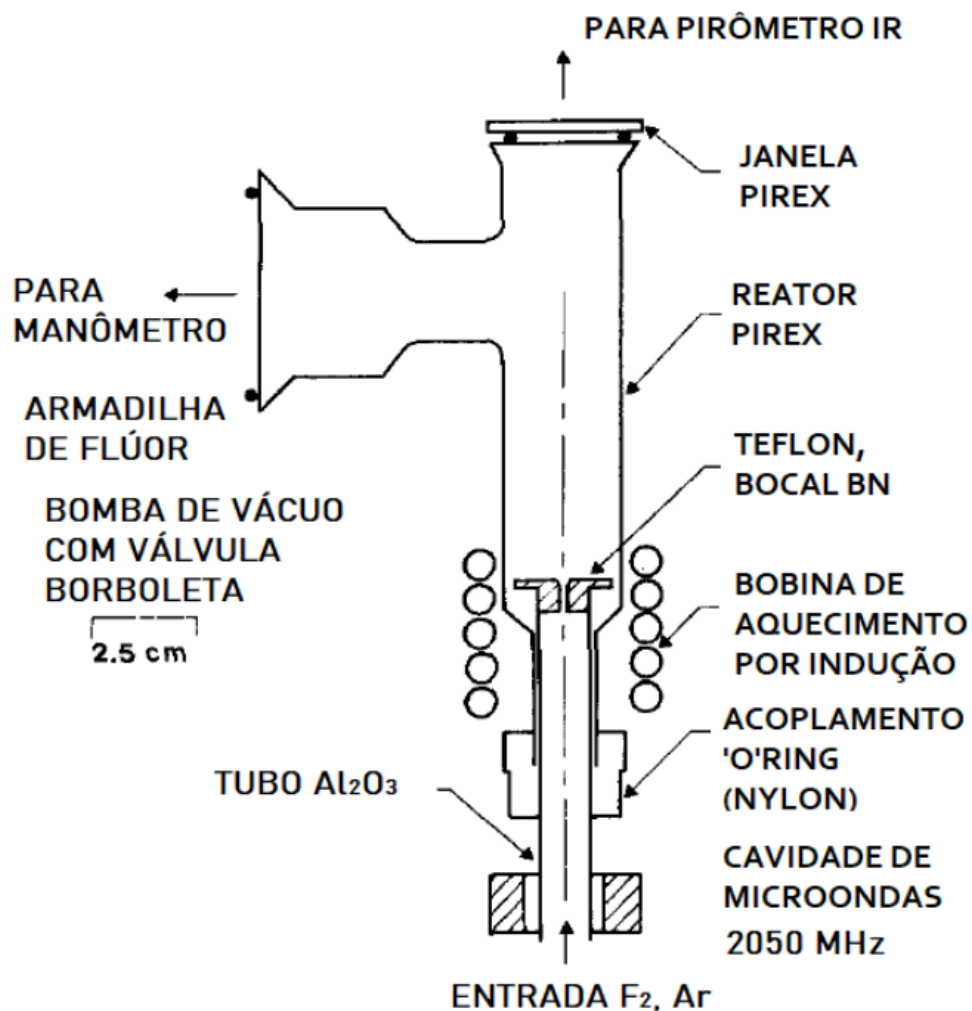


Figura 2.6 - Desenho esquemático da técnica *Conical-Nozzle Levitation*, com aquecimento por bobina de indução. Adaptado de Winborne et al. [52].

É possível variar a fonte de calor (laser, lâmpadas [57], bobinas de indução [52]), bocal (*conical nozzle*, *free jet*, *multijet*, etc. [52], [55], [58]), atmosfera e fluxo de gás (ar, oxigênio, gás inerte, etc). A Figura 2.7 mostra esquemático de diferentes tipos de bocais.

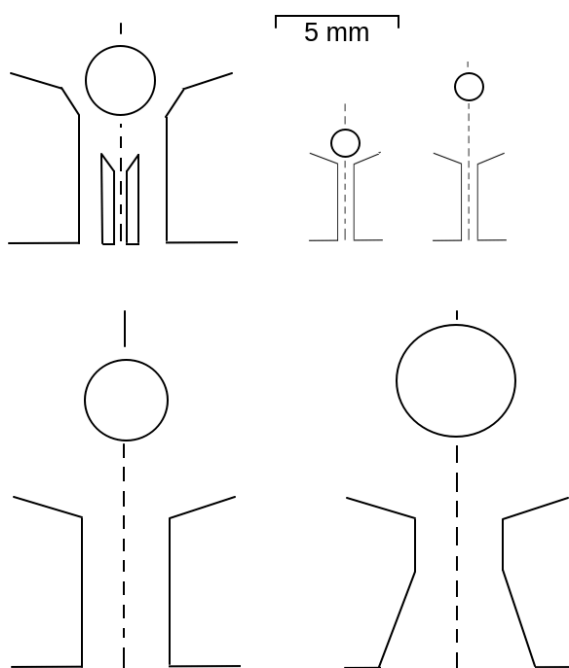


Figura 2.7 - Diferentes tipos de bocais, adaptado de Nordine e Atkins [55].

O aquecimento por laser é amplamente utilizado devido à sua economia, baixa manutenção, facilidade de uso, eficiência na transferência de calor, praticidade (não exige pré-aquecimento da amostra, opera em qualquer atmosfera e não requer circuito de retorno para controle de posição da amostra - PID), além de permitir alto controle das curvas de aquecimento e resfriamento, assim como alcançar altas taxas de aquecimento e resfriamento. No entanto, a distribuição de calor na amostra é bastante pontual, criando gradientes de temperatura elevados, o que resulta em fusão desigual da amostra e pode até vaporizar parte do material.

É possível utilizar atmosfera na câmara de aquecimento para, por exemplo, preencher vacâncias nas amostras. No entanto, no caso de nossas amostras, o uso de atmosfera não seria prático devido à decomposição do

ligante álcool polivinílico, que é eliminado do material pela expulsão de bolhas. Além disso, a escolha por ar comprimido torna o processo mais acessível financeiramente e mais ágil, pois a troca de amostras sob atmosfera torna o processo consideravelmente mais lento.

### 2.3.1 Princípios Físicos

O funcionamento do sistema de levitação aerodinâmica baseia-se no princípio físico de que é necessária uma força que contraponha a gravidade. Além disso, é fundamental que haja estabilidade na configuração, de forma a permitir que o material seja aquecido e resfriado da maneira mais uniforme possível, sem que a amostra caia do bocal, e garantindo a estabilidade das medições realizadas durante a levitação.

A condição para levitação decorre da conservação de momento. O jato transfere momento ao passar pelo espécime, o que se converte em um força axial. Esta força diminui conforme o diâmetro do jato aumenta com a distância do bocal. Existe, portanto, uma distância de equilíbrio  $h$ , onde a força de levitação se iguala à força peso da esfera. Considerando que a esfera a ser levitada está em um volume de controle ( $cv$ ), e que a pressão na superfície de  $cv$  é uniforme, exceto na região do bocal, e considerando que o fluxo de momento para dentro deste  $cv$  vem apenas do bocal, temos, pela segunda lei de Newton que:

$$\dot{m}_n u_n + A_n (p_n - p) \geq Mg \quad (2.9)$$

, onde  $\dot{m}_n$  é a taxa de fluxo de massa do fluido,  $u_n$  a velocidade do fluido,  $A_n$  a área do bocal,  $p_n$  a pressão na saída do bocal e  $p$  a pressão no resto de  $cv$ . É possível obter estabilidade em uma configuração deslocada do eixo vertical, pois o jato de fluido é defletido pela amostra, produzindo um fluxo simétrico que faz com que a amostra rotacione, equilibrando o peso, o arrasto e a sustentação [55]. A Figura 2.8 demonstra esses princípios.

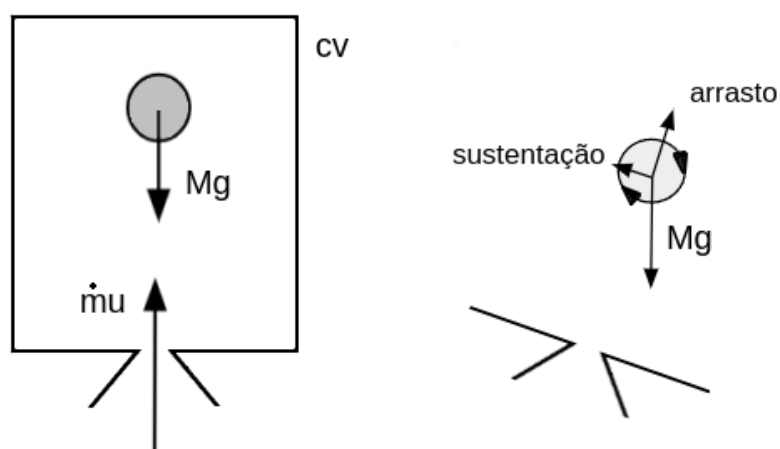


Figura 2.8 - Princípios físicos da flutuação aerodinâmica, adaptado de Nordine e Atkins [55].

### 2.3.2 Desafios e limitações da técnica

O laser é incompatível com os seguintes tipos de amostras: nos casos em que a condutividade térmica da amostra é baixa o suficiente para que ela sofra ablação, devido a uma combinação de altíssima  $T_m$  com alta refletividade da amostra, ou quando a amostra não absorve no comprimento de onda do laser ( $10,6 \mu\text{m}$ ) [9].

Os maiores desafios da técnica são a estabilidade do posicionamento da amostra e a homogeneidade na distribuição de calor na mesma. O posicionamento é um problema, pois a amostra pode se deslocar do eixo e cair, o que pode resultar na perda da amostra ou tornar o processo mais lento. Além disso, isso dificulta a realização de medições *in situ*, como medições de temperatura, gravações em vídeo ou outras técnicas de caracterização. Esse problema é resolvido por meio da mudança do formato e tamanho do bocal, de acordo com as características da amostra (peso molar, tamanho, estado da matéria), do controle de velocidade do fluxo de fluido e da uniformidade da amostra [55], assim como fazendo uso de mais de uma técnica de levitação, os ditos sistemas híbridos: aeroacústica [59], aeroeletrostática [60], etc.

A heterogeneidade na distribuição de calor na amostra ocorre principalmente com fontes de calor não homogêneas, como lasers. Essas fontes criam altos gradientes de temperatura, fundindo a amostra de forma desigual, o que pode gerar evaporação incongruente da amostra, onde elementos de menor massa molar tendem a evaporar mais facilmente, quebrando a estequiometria do material. Esse problema foi abordado com o uso de fontes diferentes e múltiplas fontes (multipolo [57], múltiplos lasers [59], lâmpadas [61], etc). Para resolver o mesmo problema em outro sistema (LHPG), uma peça chamada *reflaxicon*, desenvolvida por Edmonds et al. [62], foi incorporada ao sistema óptico do LHPG por Fejer et al. [63], a fim de distribuir o calor mais de forma mais homogênea na amostra. Neste projeto, o *reflaxicon* foi combinado com o sistema de levitação aerodinâmica para otimizar a distribuição de calor. A peça e a técnica são descritas na seção subsequente.

### **2.3.3 Laser-heated pedestal growth (LHPG)**

*Laser-heated pedestal growth* (LHPG) é uma técnica que permite o crescimento de cristais com elevada taxa de puxamento (mm/min), além de possibilitar a produção de materiais com altíssimo ponto de fusão. A ausência de cadinho também favorece a produção de fibras e monocristais de alta pureza, evitando estresse mecânico e contaminação [64], como descrito anteriormente.

As primeiras pesquisas sobre a produção de fibras a partir de material fundido datam do início do século XX, inicialmente restritas aos metais. Apenas em 1972, devido a uma necessidade da indústria de ter fibras de diâmetro reduzido, alta resistência mecânica e alta pureza, a técnica de *floating zone* foi considerada. Haggerty et al. [65] utilizaram quatro lasers colimados para criar a *floating zone* por meio de aquecimento por laser, dando origem à técnica *laser-heated floating zone*. Neste sistema, um cristal semente é alinhado mecanicamente com um pedestal, ambos centralizados com o eixo óptico do

laser. A região entre os dois é aquecida por uma fonte de calor, criando uma região fundida. Motores são então acionados para puxar a fibra.

Até os anos 1980, as pesquisas eram realizadas usando dois ou quatro lasers, uma condição que gerava elevados gradientes radiais de temperatura no material fundido ( $10^3$ – $10^4$  °C/cm), além de ser deletéria ao processo de crescimento e de provocar evaporação excessiva de material. Como o puxamento de fibras é um processo altamente anisotrópico, esse diferencial de temperatura pode gerar diversas tensões residuais e deformações. Algumas técnicas incorporam aquecimento posterior (*afterheater*) para relaxar alguns destes estresses.

Uma das contribuições mais eficientes para distribuição do calor na amostra foi a peça chamada *reflaxicon* [62], que consiste em dois cilindros concêntricos de material reflexivo. O cilindro interno é sólido e cônico, enquanto o externo possui uma cavidade interna com formato cônico. O feixe atinge o ápice do cone do cilindro interno, é refletido no interior do cilindro externo e projetado em um espelho que fica ao redor da amostra. O feixe é, então, direcionado a um espelho focalizador côncavo, com um buraco no meio (onde a semente é posicionada no eixo óptico), que colima o feixe em formato anelar sobre a amostra. O esquemático do sistema é mostrado na Figura 2.9. Essa nova versão da técnica *laser-heated floating zone* ficou conhecida como *laser-heated pedestal growth*.

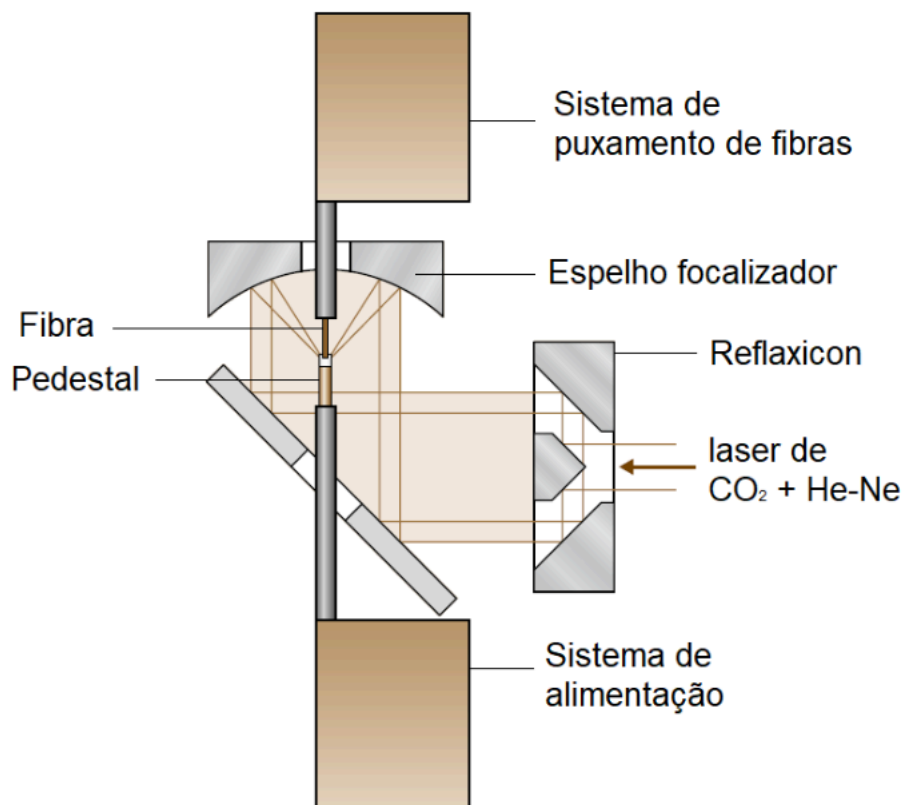


Figura 2.9 - Corte transversal de um sistema *laser-heated pedestal growth*, adaptado de Andreetta e Hernandes [64].

#### 2.3.4 Adaptação do sistema LHPG

O sistema de levitação aerodinâmica que implantamos para os grupos LaMaV e ProMAF é uma adaptação do LHPG, podendo ser facilmente convertido de uma técnica para a outra. Um bocal, por onde o fluxo de ar passa, é introduzido no local do pedestal. No lugar da semente, um fluxo de ar é direcionado para manter o espelho limpo, evitando a deposição de material que possa evaporar. A adaptação do sistema é vista na Figura 2.10.

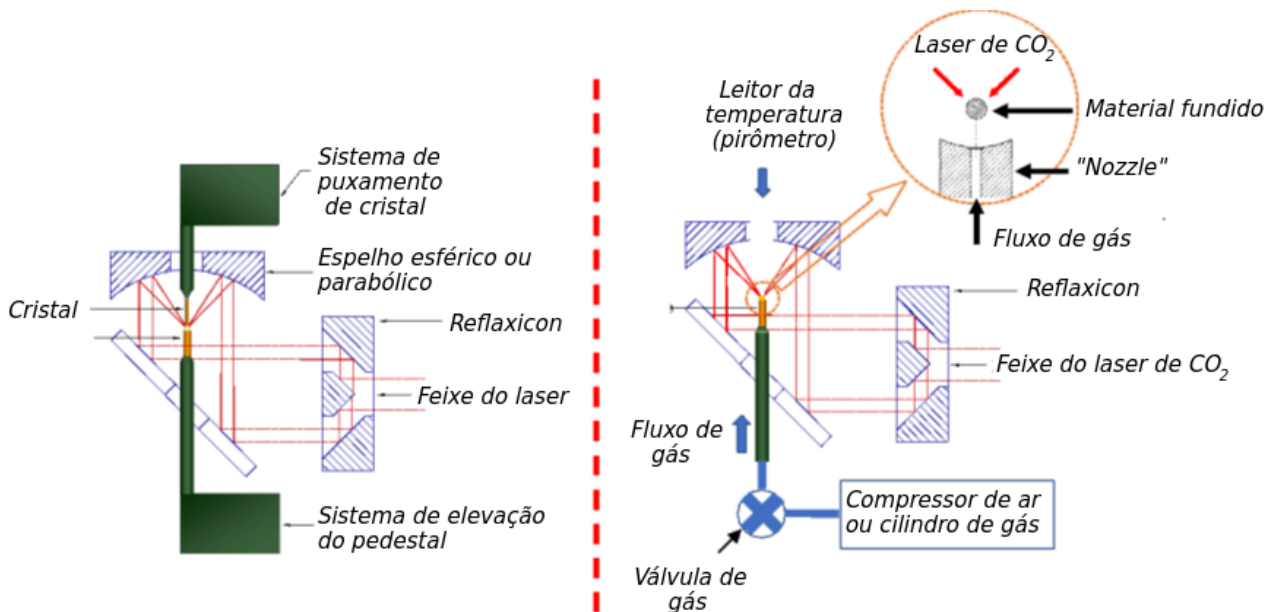


Figura 2.10 - Desenho esquemático do sistema nas disposições (a) LHPG e (b) levitação aerodinâmica. O sistema de elevação do pedestal dá lugar ao fluxo de ar, e o sistema de puxamento de fibras é removido [66].

Desta forma, o laser é distribuído sobre a superfície da esfera fundida, melhorando a distribuição térmica e reduzindo a densidade de energia na superfície, o que pode minimizar a evaporação de elementos voláteis.

A técnica de levitação aerodinâmica é atualmente usada principalmente em pesquisas científicas. Neste trabalho, propomos sua aplicação industrial na produção de microssensores.

## 2.4 Dinâmica Molecular

Em tese, conhecendo-se os elementos de um sistema microscópico e as forças que agem entre/sobre eles, deveria ser possível calcular a evolução temporal desse sistema. Na prática, quanto mais corpos um sistema tem, mais complexas se tornam as interações entre eles, criando volumes altíssimos de informação. Antes dos computadores, diversos métodos numéricos foram empregados para encontrar resultados à mão, como a integração de Verlet

(primeiro criado em 1791, com uma variação dela usada neste trabalho). Já a integração das equações de movimento de muitos corpos por meio de computadores analógicos remonta aos anos 1940. Além disso, diversos modelos físicos foram desenvolvidos, com o uso de esferas rígidas ou até esferas gelatinosas para representar as eletrosferas dos átomos, embora, nesse tipo de modelo não seja possível desconsiderar a ação da gravidade. Nos anos 1950, simulações computacionais começaram a ser aplicadas na matéria condensada, quando da introdução de duas técnicas: Monte Carlo (MC) e Dinâmica Molecular (DM).

A dinâmica molecular analisa um sistema microscópico em termos de modelos atômicos e suas interações. O objetivo é reproduzir fielmente o movimento verdadeiro das partículas em determinadas condições. Para isso, monitora-se a posição e o momento ( $\vec{r}_i(t)$  e  $\vec{p}_i(t)$ ) de cada partícula no sistema a cada instante, com base em um modelo físico (trajetória de uma partícula no espaço de fase em três dimensões). As trajetórias são calculadas usando as equações de movimento de Newton. Escolhe-se um modelo de potencial interatômico que reproduza adequadamente o material em questão, pois, na dinâmica molecular clássica, a acurácia de uma simulação é essencialmente controlada pelo campo de força utilizado. A estratégia, portanto, consiste em: construir um modelo, calcular a trajetória molecular a cada instante e, em seguida, analisar as trajetórias/estruturas formadas para se extrair os valores das propriedades do sistema. Ao adotar um potencial de interação adequado, obtém-se funções de correlação a partir das quais é possível determinar propriedades termodinâmicas, estruturais e de transporte do fluido [67].

As simulações computacionais trabalham com uma quantidade de átomos que geralmente varia entre 100 e  $10^7$  átomos, podendo atingir até impressionantes 1.6 bilhões átomos [68]. Esses sistemas massivos são, em sua maioria, empregados para estudar grandes sistemas biológicos, como ribossomos, vírus, nucleossomos, entre outros. A quantidade de átomos e tempo de simulação são limitados pela capacidade de armazenamento de dados e, principalmente, pela velocidade de processamento da máquina.

Outro parâmetro frequentemente limitado pela capacidade computacional é a taxa de resfriamento. Em sistemas reais, os resfriamentos variam entre 1 e 100 K/s, enquanto em simulações de dinâmica molecular as taxas de resfriamento estão na ordem de 1 a 100 K/ps. Simulações de DM de vidros silicatos costumam usar taxas de resfriamento entre 5 e 100 K/ps, pois essas taxas são capazes de gerar vidros silicatos com estruturas realistas. Observa-se que estruturas de curto alcance (como números de coordenação, ângulos e comprimento de ligações) dependem fracamente da taxa de resfriamento, enquanto as estruturas de médio alcance são mais sensíveis a essa variação [69]. Ademais, os resultados de DM podem ser extrapolados para resultados experimentais, desde que aplicados os métodos de extrapolação apropriados [70].

#### **2.4.1 A física da Dinâmica Molecular**

Os átomos em simulações de DM geralmente são organizados em caixas cúbicas, devido à simplicidade desse formato. É possível simular interações entre interfaces na dinâmica molecular (ou seja, a influência de potencial externo), mas, se o objetivo for observar as interações no interior de um material (no *bulk*), é necessário lidar com os efeitos de interface das caixas cúbicas. Isso é feito implementando condições de contorno periódicas: a caixa é replicada no espaço, formando uma estrutura infinita, onde diversas caixas idênticas fazem fronteira umas com as outras. Conforme a simulação avança, quando um átomo sai da caixa original, todos os seus duplos nas caixas contíguas fazem a mesma movimentação nas caixas adjacentes. Então, quando um átomo sai da caixa central, uma imagem sua vai entrar pela face oposta. Dessa maneira, o número (ou densidade) de partículas é conservado na caixa central. Como todas as caixas são espelhos da caixa central, não é preciso armazenar as informações referentes a cada caixa, apenas à central [71]. Para que o sistema simule adequadamente a física, é fundamental que uma partícula não seja capaz de “perceber” a simetria desse arranjo infinito de caixas idênticas.

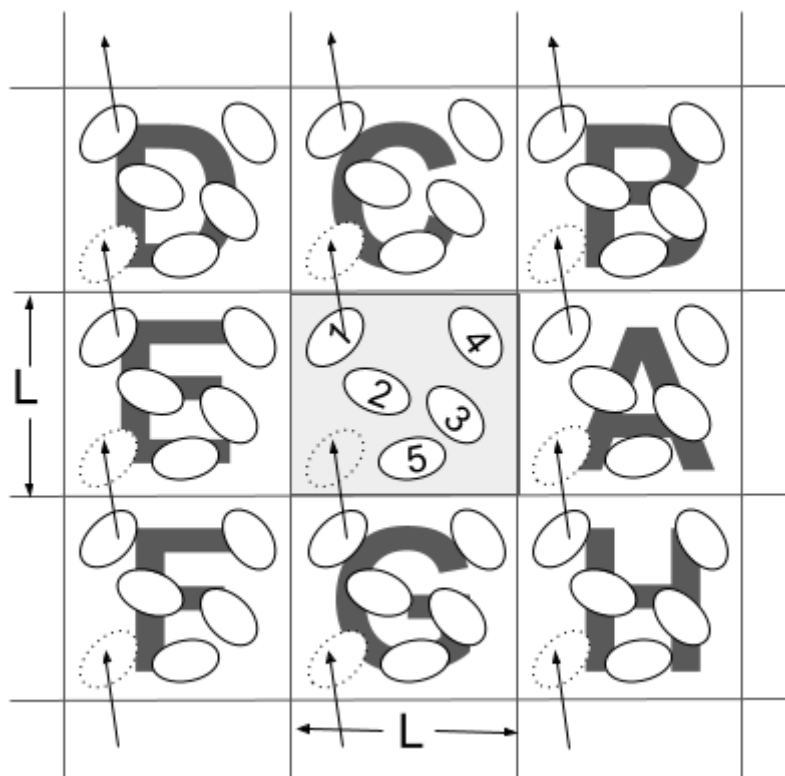


Figura 2.11 - Sistema periódico bidimensional. As partículas (e suas imagens) podem entrar e sair dos quatro lados do quadrado. Adaptado de Allen e Tisdale [71].

A força resultante sobre uma partícula  $i$  na caixa central pode ser calculada a partir da interação dela com cada outro átomo  $j$  ao seu redor, individualmente, ou seja, supondo um potencial de pares aditivo  $u_{ij}$ :

$$f_i = - \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_i} \quad (2.10)$$

onde  $f_i$  é a força na partícula  $i$  e  $r$  é a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ . As equações de movimento são então integradas por meio de um algoritmo, e as posições de cada partícula é atualizada. Isso é feito integrando as leis de Newton utilizando um método numérico, por exemplo, o algoritmo de Verlet. De acordo com a segunda lei:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = f(r(t)) \quad (2.11)$$

Expandindo como uma série temporal de Taylor temos:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(r(t))}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{d^3 r}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (2.12)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(r(t))}{2m}(\Delta t)^2 - \frac{d^3 r}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (2.13)$$

Somando as duas equações temos:

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{f(r(t))}{m}(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \quad (2.14)$$

E a velocidade pode ser calculada para determinar a energia cinética das partículas:

$$v(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2) \quad (2.15)$$

Em nossas simulações, usamos o algoritmo *velocity Verlet*, que é dado pela seguinte relação:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (2.16)$$

A maior parte do tempo computacional é consumido nesse processo de integração. Sabendo-se  $r(t)$  e  $v(t)$  de cada partícula, calcula-se a nova posição e velocidade após um intervalo de tempo  $\Delta t$ , e atualizam-se as posições e velocidades de cada partícula. Em seguida, as novas forças  $f(t+\delta t)$  são calculadas e atualizadas a partir das novas posições  $r(t+\delta t)$ . É importante que a discretização da solução seja adequada, ou seja, o passo da integração ( $\delta t$ ) precisa ser pelo menos uma ordem de grandeza menor que a interação mais rápida do sistema, que, no caso, é a vibração térmica das partículas. Uma

margem adequada para os nossos sistemas é da ordem de 1fs. Passos de integração muito pequenos consomem tempo de simulação desnecessariamente, enquanto passos muito longos podem deixar a simulação instável, com a energia do sistema crescendo rapidamente ao longo do tempo.

## 2.4.2 Modelagem

As propriedades e a estrutura do material produzido por dinâmica molecular são então analisadas por meio de funções de correlação ou de dados estruturais. Para a análise da estrutura, utilizamos a função de distribuição de pares (PDF, do inglês *Pair Distribution Function*) e a distribuição de ângulos de ligação (BAD, do inglês *Bond Distribution Angle*). Para determinar o coeficiente de difusão, utilizamos os deslocamentos quadráticos médios (DQM).

### 2.4.2.1 Função de distribuição de pares (PDF ou $g(r)$ )

A função de distribuição de pares (PDF, também chamada de  $g(r)$ ) é uma função de correlação de distribuição correlacional, que descreve a probabilidade de encontrar dois átomos separados por uma distância  $r$  relativa à probabilidade esperada para uma distribuição aleatória de pares em uma dada densidade.

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i,j} \delta[\vec{r} - \vec{r}_{ij}] \right\rangle \quad (2.17)$$

onde  $N$  é o número total de átomos,  $\vec{r}_{ij}$  é o vetor entre os centros de dois átomos  $i$  e  $j$ , e os parênteses angulares representam uma média temporal. A função  $g(r)$  pode ser interpretada como a probabilidade de o centro de um átomo estar em uma casca esférica de raio  $r$  e espessura  $\Delta r$ , sendo que o centro desta casca está centralizado em outro átomo [72].

A Figura 2.12 é uma adaptação de Chandler [73], que fornece uma excelente ilustração deste conceito. Imagine um líquido em duas dimensões.  $\sigma$  é o diâmetro de van der Waals, e o átomo em cinza está definido como a origem. O fluido é denso, então há uma alta probabilidade de haver uma “casca” esférica de primeiros vizinhos em torno de  $r = \sigma$ . Os primeiros vizinhos fazem parte então desta “primeira esfera de coordenação” e não vão permitir que os próximos vizinhos se aproximem a menos de  $2\sigma$ , marcando a segunda esfera de coordenação. O perfil da função  $g(r)$  exhibe, então, picos nos raios correspondentes às esferas de coordenação. O primeiro pico será o de maior intensidade, e os subsequentes serão menores. Em sólidos, mais picos serão observáveis, mas em líquidos esse perfil persiste até que  $r$  ultrapasse a amplitude das correlações (alguns diâmetros moleculares). Em valores elevados de  $r$ , a estrutura fica descorrelacionada, e a distribuição converge para  $g(r) = 1$ . A Figura 2.13 compara os perfis da função  $g(r)$  para argônio sólido e líquido.

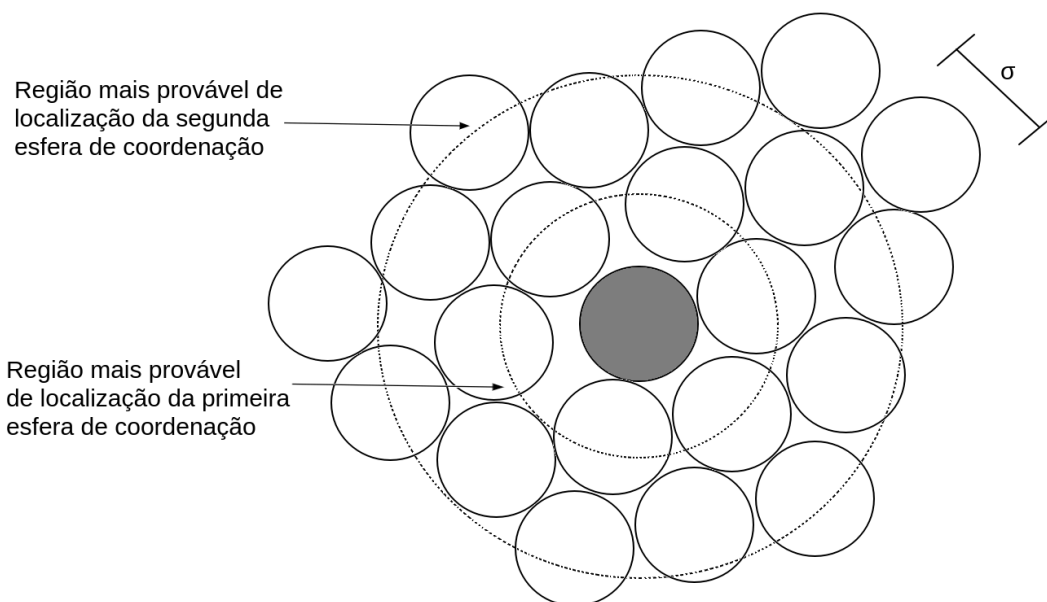


Figura 2.12 - Esferas de coordenação em duas dimensões, adaptado de Chandler [73].

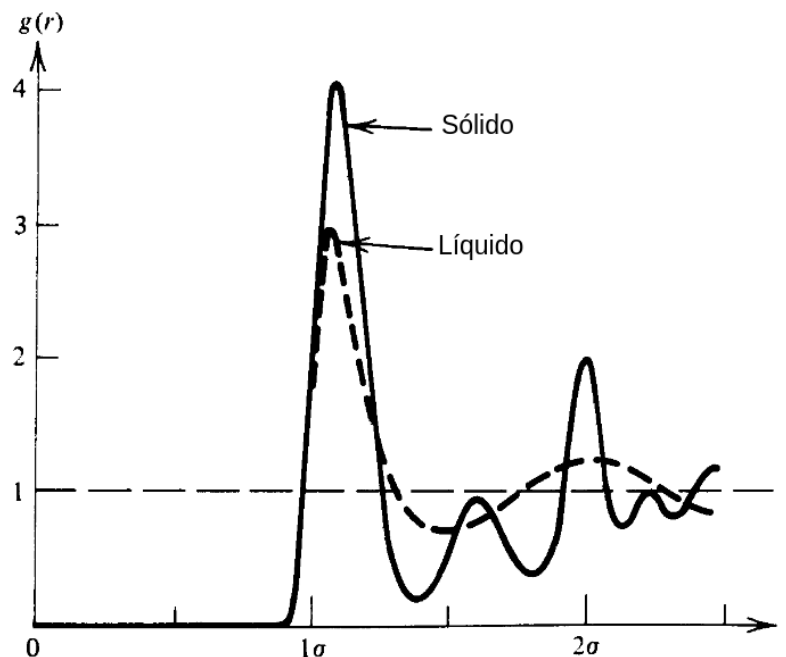


Figura 2.13 - Distribuições radiais de pares para argônio sólido e líquido no ponto triplo ( $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$ ), adaptado de Chandler [73].

$g(r)$  pode ser obtida experimentalmente a partir da transformada de Fourier do fator de estrutura  $S(r)$ , ou, inversamente, o fator de estrutura pode ser determinado a partir de  $g(r)$ .

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 \frac{\text{sen}kr}{kr} g(r) dr \quad (2.18)$$

Também é possível fazer a análise da PDF do espalhamento de raios-X ou nêutrons de experimentos diretamente, sem recorrer ao fator de estrutura [74]. Além disso, outras propriedades, como pressão ou energia, podem ser calculadas *in silico* a partir do  $g(r)$ .

Outra informação que pode ser extraída de  $g(r)$  é o número de coordenação (NC), que representa o número de moléculas localizadas no raio de cada esfera de coordenação. Esse valor é obtido a partir da integração de  $g(r)$  em coordenadas esféricas até o primeiro mínimo da função [73]:

$$NC = \int_0^{r_m} \rho g(r) dr \quad (2.19)$$

onde  $r_m$  é o valor do raio para o primeiro mínimo da função  $g(r)$ .

#### 2.4.2.2 Deslocamento quadrático médio (DQM)

O deslocamento quadrático médio (DQM) é um conceito de mecânica estatística que mede a variação temporal da posição de uma partícula em torno de sua posição inicial. Esse parâmetro é usado para avaliar a extensão do movimento aleatório de uma partícula. Ele é medido ao longo do tempo para determinar se uma partícula está se movimentando por difusão ou se há uma força externa agindo sobre ela. O DQM é definido como uma média do ensemble sobre  $N$  partículas:

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(t_o)|^2 \rangle \quad (2.20)$$

onde  $r_i(t_o)$  é a posição de referência da partícula  $i$ , e  $r_i(t)$  a sua posição no tempo  $t$ .

Em líquidos super-resfriados, o DQM apresenta um comportamento característico, refletindo diferentes regimes dinâmicos do sistema [75]:

- Inicialmente, e por um curto período, o sistema exibe um regime balístico, onde as partículas são pouco sensíveis às forças intermoleculares, e o DQM varia proporcionalmente a  $t^2$ ;
- Em seguida, o sistema atinge um regime subdifusivo, no qual as partículas ficam presas aos seus vizinhos mais próximos, em um processo chamado *caging*. Neste regime, a dependência do DQM com o tempo segue a forma  $t^\alpha$ , onde  $\alpha < 1$ ;
- Por fim, após um tempo de observação próximo ao tempo de relaxação, o sistema atinge o regime difusivo. Nesse estágio, as partículas seguem

movimento Browniano e o DQM das partículas é linear com o tempo. É neste regime que o coeficiente de difusão é determinado [77].

### 2.4.2.3 Função de van Hove ( $G(\vec{r})$ )

Para poder descrever o comportamento dinâmico de uma estrutura a nível molecular, é necessário utilizar funções de correlação [75]. A principal é a  $G(\vec{r}, t)$ , conhecida como função de correlação espaço-temporal:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_i \sum_j \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)] \rangle \quad (2.21)$$

onde a delta de Dirac e os parênteses angulares representam a média temporal sobre um sistema em equilíbrio.  $G(\vec{r}, t)$  é a análoga clássica da função de van Hove, usada em experimentos de espalhamento inelástico de nêutrons para determinar a estrutura dinâmica de pares em um fluido. Ela é proporcional à probabilidade de um átomo estar em uma posição  $\vec{r}$  no tempo  $t$ , dado que um átomo estava na origem  $\vec{r} = 0$  no tempo  $t = 0$ , ou seja, ela descreve como se dão as separações moleculares entre dois instantes de tempo.  $G(\vec{r}, t)$  pode ser decomposta em duas funções:  $G_s(\vec{r}, t)$ , onde os índices  $i = j$ , ou seja, o átomo que ocupa a posição  $(\vec{r}, t)$  é o mesmo que ocupava a posição  $(\vec{r} = 0, t = 0)$ ; e  $G_d(\vec{r}, t)$ , onde o átomo que ocupa a posição  $(\vec{r}, t)$  é diferente do que ocupava a origem [73].

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \quad (2.22)$$

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_i \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(t)] \rangle \quad (2.23)$$

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t)] \rangle \quad (2.24)$$

$G_s$  mede a probabilidade de que, em um tempo  $t$ , um átomo esteja a uma distância  $\vec{r}$  da origem, dado que esse mesmo átomo estava na origem no tempo inicial. Assim, a sua normalização a cada instante é:

$$\int G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} = 1 \quad (2.25)$$

Em vez de considerarmos o espaço real, podemos recorrer ao espaço recíproco, utilizando as transformadas de Fourier. A função intermediária de espalhamento  $F(\vec{k}, t)$  é definida como a transformada de Fourier da equação de van Hove, onde  $\vec{k}$  é um vetor no espaço recíproco:

$$F(\vec{k}, t) = \int G_s(\vec{r}, t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} t} d\vec{r} \quad (2.26)$$

Como sistemas cristalinos são isotrópicos, é possível utilizar apenas o comprimento de  $\vec{k}$  [76]. Dessa forma,  $F(k, t)$  pode ser caracterizada em duas partes:

$$F(k, t) = F_s(k, t) + F_d(k, t) \quad (2.27)$$

A função  $F_s(k, t)$  caracteriza o tempo médio de relaxação do sistema e pode ser diretamente comparado com experimentos de espalhamento inelástico de nêutrons ou de raios-X:

$$F_s(k, t) = \int G_s(\vec{r}, t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} t} d\vec{r} \quad (2.28)$$

Expandindo  $F_s$  em um série de potências, encontramos a relação:

$$F_s(k, t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{k^{2n}}{(2n+1)!} \langle r^{2n}(t) \rangle \quad (2.29)$$

Para valores pequenos de  $k$ , combinando com a lei de Fick para difusão e a equação de continuidade de massa, obtemos a seguinte relação:

$$F_s(k, t) = e^{-Dk^2 t} \quad (2.30)$$

A maioria dos trabalhos expande essa relação em uma série de Taylor:

$$F_s(k, t) = 1 - Dk^2 t + \dots \quad (2.31)$$

Comparando com a Equação 2.29, chega-se na equação conhecida como a equação de Einstein para auto-difusão:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{t} \quad (2.32)$$

No entanto, para evitar aproximar o valor de  $D$  pela expansão, devemos comparar diretamente a Equação 2.30 com a Equação 2.29, somando até  $n = 1$ :

$$e^{-Dk^2 t} = 1 - \frac{k^2}{6} \langle r^2(t) \rangle \quad (2.33)$$

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{6(1 - e^{-Dk^2 t})}{k^2} \quad (2.34)$$

A relação entre o coeficiente de difusão e a temperatura segue uma relação de Arrhenius:

$$\ln D = \ln D_o - \frac{E_a}{RT} \quad (2.35)$$

onde  $E_a$  é a barreira energética para difusão,  $T$  é a temperatura,  $R$  é a constante universal dos gases e  $D_o$  é o fator pré-exponencial.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Composição do vidro

A composição nominal utilizada para a síntese do vidro desejado foi de 35,71% de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 57,14% de  $\text{SiO}_2$  e 7,14% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (% em mol), com base nas seguintes matérias primas:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Oregon Labware, 99,99% de pureza),  $\text{SiO}_2$  (Aldrich pirogenada, 99,8% de pureza) e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99,99% de pureza).

#### 3.2 Síntese do vidro

A síntese dos vidros foi realizada de duas formas: de maneira tradicional por fusão-solidificação, e por levitação aerodinâmica. As etapas de preparo dos reagentes são idênticas para ambas as técnicas, com as diferenças ocorrendo na conformação, derretimento e resfriamento.

As matérias primas e o meio de moagem utilizados na cominuição (cilindros de ágata) são secos em estufa (FANEM, modelo 315SE) a 100 °C por 8 horas. Em seguida, procede-se a pesagem, mistura e homogeneização em moinho de bolas com cilindros de ágata e álcool isopropílico (misturador SOLAB, modelo CFW08).

A secagem é realizada a 80 °C por pelo menos 12 horas em estufa. Posteriormente, o pó é triturado em almofariz de ágata e, em seguida, passa por uma peneira de malha 230 (60 $\mu\text{m}$ ).

Para o procedimento de fusão-solidificação, os reagentes foram submetidos a tratamento térmico (calcinação) a 950°C por 12 horas. Em seguida, foram fundidos em cadinho de platina, em forno (DELTA INC), a 1400 °C. O fundido foi vertido em uma placa de aço inox e pressionado por um pistão do mesmo material, sendo resfriado rapidamente para evitar cristalização. Posteriormente, o vidro foi submetido a tratamento térmico a 400°C por 4 horas, para aliviar tensões residuais originadas no resfriamento e evitar falhas mecânicas.

A técnica de levitação aerodinâmica foi descrita na Seção 2.3. Para o procedimento de levitação aerodinâmica, os reagentes foram misturados com

álcool polivinílico (Alfa Aesar, 86-89% hidrolisado, entre 57.000 e 66.000 g/mol) na proporção de 1 gota para cada 0,1 mg de reagente, em almofariz de ágata, de forma que fosse possível conformar os reagentes no formato de pequenas esferas, que foram secas à temperatura ambiente.

As esferas a verde foram então posicionadas no sistema de levitação adaptado da técnica LHPG e levitadas com ar comprimido (Fiat Super50), sendo atingidas por um feixe de laser de CO<sub>2</sub> (Synrad modelo: evolution 125W), até que houvesse confirmação visual do derretimento e eliminação de bolhas originadas pela decomposição do ligante usado para conformação das esferas.

### **3.3 Preparação dos sensores**

O vidro produzido por fusão-solidificação originou duas versões do sensor: uma em forma de disco (1,5 cm de diâmetro) e outra em retângulos (4x10 mm e 2x10 mm). O cilindro conformado por fusão-solidificação foi cortado em discos de 3 a 4mm de espessura com serra disco (ISOMET Buehler) e desbastados com lixas d'água de carbetto de silício (marca Norton Saint-Gobain e Klingspor) nas graduações 360, 600 e 1200 até atingir grau ótico, com espessura final entre 1 e 2 mm. Esses discos foram usados para produzir o sensor de disco e também cortados, para a fabricação dos sensores retangulares. Em comparação, as esferas levitadas, têm entre 1 e 3mm de diâmetro, como pode ser visto na Figura 3.1.

Em seguida, foi realizado o contato metálico entre o vidro e o fio de cobre ou titânio, e os sensores foram conformados em resina plástica (AralditeF) de forma que apenas uma face (ou uma parte, no caso das esferas) ficasse em contato com o meio. Após a secagem, os sensores foram testados em soluções de pH padrão para verificar seu funcionamento. O contato metálico foi estabelecido de três formas: por deposição química de prata utilizando o teste de Tollens, com tinta prata e com fita de cobre.

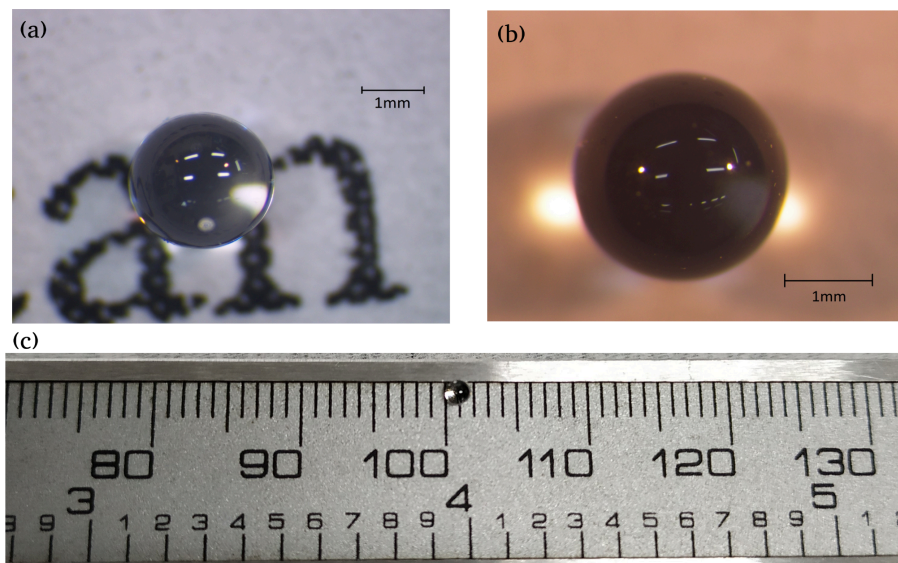


Figura 3.1 - Elementos sensores produzidos por levitação aerodinâmica.

Observou-se que a rota de produção de microssensores ativos por meio de levitação aerodinâmica reduz o número de etapas na produção de sensores, podendo se tornar uma alternativa atraente para a indústria. O preparo dos reagentes é o mesmo, com a diferença de que, na levitação aerodinâmica, é necessário conformar as esferas a verde. Na etapa de vitrificação, a levitação aerodinâmica exige apenas a deposição da esfera no dispositivo, onde é fundida em poucos minutos. Em contraste, o preparo de elementos ativos vítreos por fusão-solidificação requer a fusão dos reagentes em forno, resfriamento e annealing (várias horas), seguidos pela conformação do vidro. Seja em discos ou em retângulos, essa etapa exige corte e polimento do vidro, o que demanda mais algumas horas.

### 3.4 Caracterização

Os vidros foram analisados por microscopia óptica para identificar a presença de bolhas e por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para confirmar o caráter vítreo das amostras.

### 3.5 Testes de pH

Os sensores foram caracterizados por meio de testes de pH realizados com soluções tampão, em conjunto com um eletrodo de referência Ag/AgCl (Hanna Instruments HI 5311). A tensão gerada foi medida em um eletrômetro (Keithley 6514). Um amplificador de sinal com ganho  $\times 1/\times 10$  foi utilizado em série com o eletrômetro para permitir que o sinal fosse lido por uma placa DAQ (National Instruments 6009), responsável pela digitalização do sinal. A variação em voltagem ao longo do tempo foi registrada pelo software Fluke. Simplificadamente, a célula eletroquímica pode ser descrita pela sequência (Titânio ou cobre)/Ag/Ag<sup>+</sup>/AMOSTRA/Solução padrão/Eletrodo de referência.

Conjuntamente com o sensor em teste, um pH-metro comercial (Gehaka PG1800, de bulbo de vidro, com referência interna e termômetro) foi utilizado para realizar a leitura da mesma solução, com fins de comparação.

O pH-metro comercial foi calibrado contra duas soluções tampão de pH 7 e 4. As soluções tampão (2, 4, 7, 9 e 10 da marca Spec Sol e 1, 4 e 7 da marca Alacer Biomédica), assim como as sondas e o pH-metro, foram mantidas em sala refrigerada à mesma temperatura, para evitar problemas com a termalização dos equipamentos. Foram inseridos simultaneamente nas soluções tampão o pH-metro Gehaka com seu termopar, a sonda a ser testada e o eletrodo de referência Hanna. As medições foram feitas por intervalos de tempo variados, e as sondas foram removidas e higienizadas com um jato de água destilada, utilizando uma pipeta. Um lenço de papel suave foi usado para remover o excesso de água, com movimentos suaves, a fim de não remover a camada gelificada do eletrodo de bulbo.

### 3.6 Dinâmica Molecular

Os vidros silicatos estão entre os mais estudados, tanto experimentalmente, quanto em simulações de dinâmica molecular. Um dos objetivos deste trabalho foi simular o vidro que estudamos em laboratório e compará-lo com o dissilicato de lítio, observando o efeito da adição de ítrio na

estrutura e nas propriedades de transporte. Ambos os vidros são condutores iônicos, mas o dissilicato de lítio é um sensor de pH inferior ao LYS.

No presente trabalho, simulamos os dois tipos de vidros, o  $\text{Li}_2\text{O}_5\text{Si}_2$  ( $\text{LS}_2$ ) e o  $\text{Li}_5\text{Y}_4\text{O}_{12}$  (LYS), o primeiro contendo 1056 átomos, e o segundo, 1584 átomos. Utilizamos o programa AtomsK [76] para gerar estruturas cristalinas com as composições químicas adequadas. As cargas dos átomos foram inseridas conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Cargas efetivas das partículas utilizadas no software LAMMPS [78].

	Li	Y	Si	O
$q_i$ (e)	0,6	1,8	2,4	-1,2

A partir dessa estrutura, utilizamos o pacote LAMMPS [78] para realizar os tratamentos térmicos para gerar os vidros e, em seguida, analisar suas características. Os vidros silicatos são bem descritos pelo potencial de interação de Buckingham para interações de curto alcance e pelo potencial de Coulomb para interações de longo alcance. Dessa forma, é possível descrever adequadamente as interações entre um par de partículas  $i$  e  $j$ :

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j e^2}{r} - \frac{C_{ij}}{r^6} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (3.1)$$

onde  $q$  é a carga da partícula em unidades da carga fundamental  $e$ ,  $r$  é a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ , e os coeficientes  $A$ ,  $B$  e  $C$  são parâmetros ajustáveis do potencial. Neste estudo, utilizamos os parâmetros desenvolvidos por Habasaki et al [79], descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Parâmetros do potencial de Buckingham utilizado.

Pares de átomos	A (ev)	$\rho$ (Å)	C (eV.Å <sup>6</sup> )
O - O	2029.2038	0.3437	192.5800
Li - O	41051.9392	0.1512	0.0000
Si - O	13702.9058	0.1938	54.6810
Y - O	29526.9752	0.2114	50.4770

O algoritmo de integração escolhido foi o *velocity Verlet*, devido à sua reversibilidade temporal. Para o cálculo das interações coulombianas, empregamos o método de Ewald, com uma precisão numérica de  $10^{-5}$ . As equações de movimento foram discretizadas utilizando um passo de tempo de 1 fs. Para o controle da temperatura, adotamos o algoritmo de Berendsen, com um coeficiente de acoplamento de 0,5 ps [75].

Partindo da estrutura cristalina gerada pelo programa AtomsK em temperatura ambiente, realizamos os seguintes procedimentos:

- O material foi aquecido até 5.000 K, a uma taxa de 23,5 K/ps, em condições de volume constante.
- Em seguida, o líquido passou por uma etapa de homogeneização NVT a 5.000 K, onde permaneceu por 200 ps para estabilizar.
- O líquido foi então resfriado até 3.000 K, em pressão constante (0 Pa), e estabilizado a 3.000 K por 50 ps também em pressão constante, a fim de obter um volume mais preciso.
- Por fim, o líquido foi resfriado até 300 K em pressão constante, durante 50 ps, e foi permitida uma fase de relaxação em 300 K por 100 ps.

A Figura 3.2 ilustra essa curva de aquecimento.

Após a formação e estabilização do vidro, as propriedades de transporte e estrutura dos vidros formados são analisadas no *ensemble* canônico, ou seja, com número de partículas, volume e temperatura constantes.

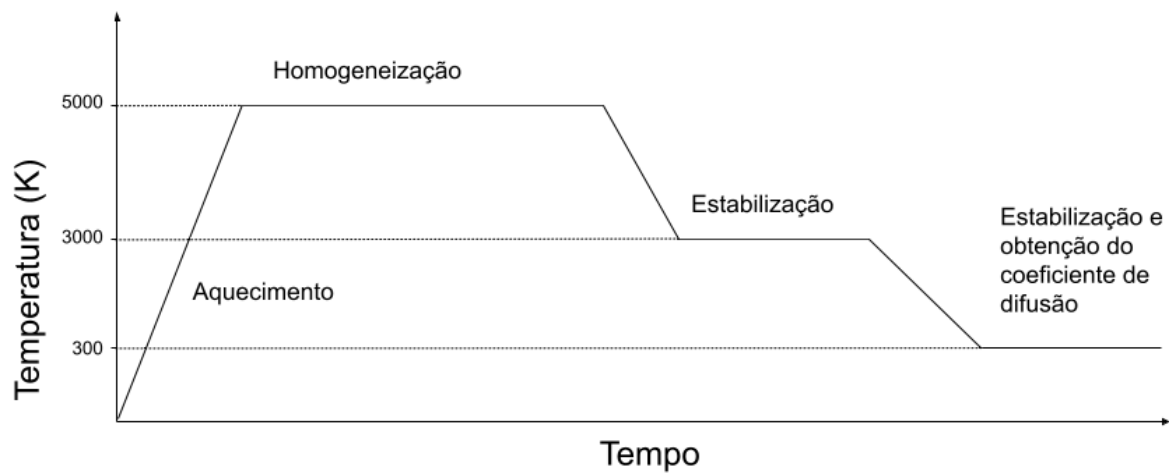


Figura 3.2 - Curva de aquecimento dos materiais.



#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4.1 apresenta uma medida de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do vidro LYS produzido por levitação aerodinâmica. Nela, é possível identificar a transição vítrea, o que comprova seu caráter vítreo.

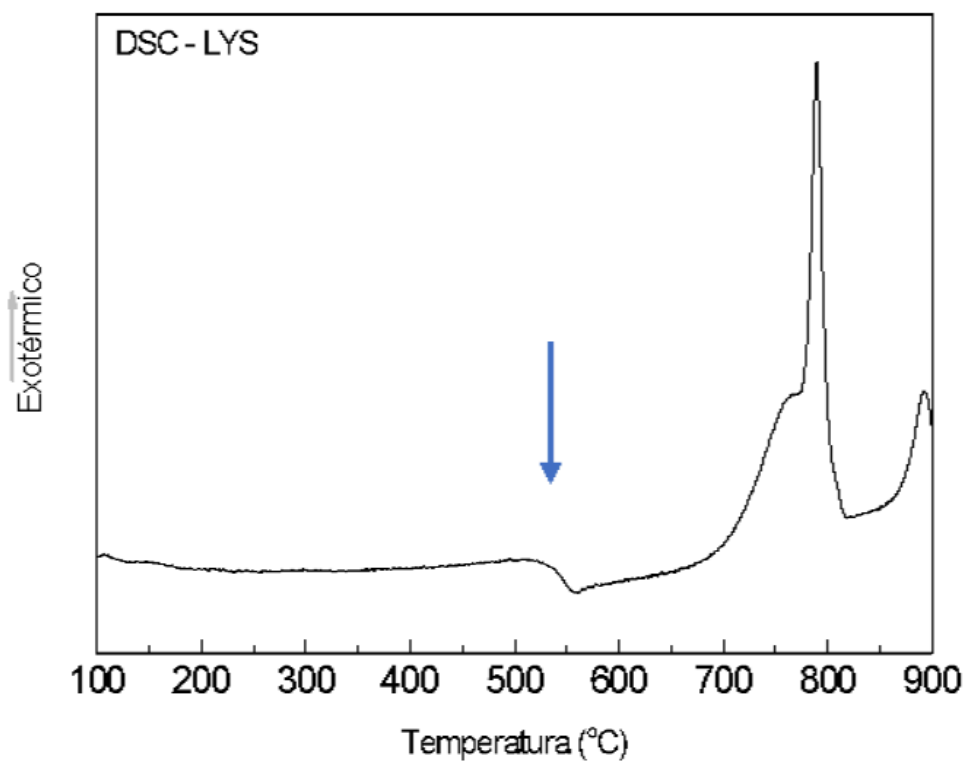


Figura 4.1 - Calorimetria exploratória diferencial de vidro LYS produzido por levitação aerodinâmica.

A análise de difratometria de raios-X nas amostras de LYS produzidas também corroboram com um sistema vítreo, como ilustra a Figura 4.2.

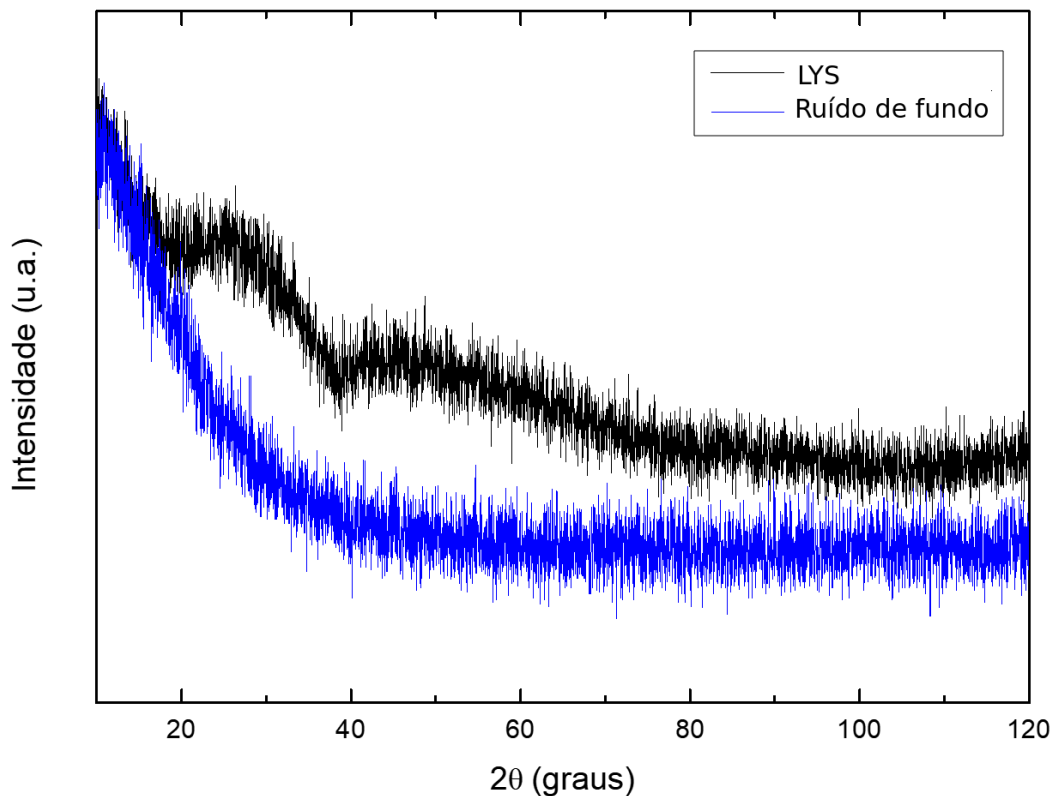


Figura 4.2 - Medidas de difração de raios-X nas amostras de LYS, ilustrando seu caráter vítreo. As curvas em preto correspondem à amostra, enquanto a curva em azul representa a medida do background, sem amostra.

#### 4.1 Dinâmica Molecular

##### 4.1.1 Dissilicato de lítio (LS<sub>2</sub>)

Quando um vidro é formado, observa-se que o valor médio das propriedades do sistema (energia, volume, calor específico, etc) passa por uma transição não linear entre dois regimes lineares. Essa região de transição é a região de transição vítrea, onde encontramos a  $T_g$ , ou a temperatura fictiva ( $T_f$ ) do material. Na Figura 4.3, podemos verificar o comportamento do volume do sistema conforme ele é resfriado. Nota-se a transição vítrea pela mudança de comportamento da contração térmica.

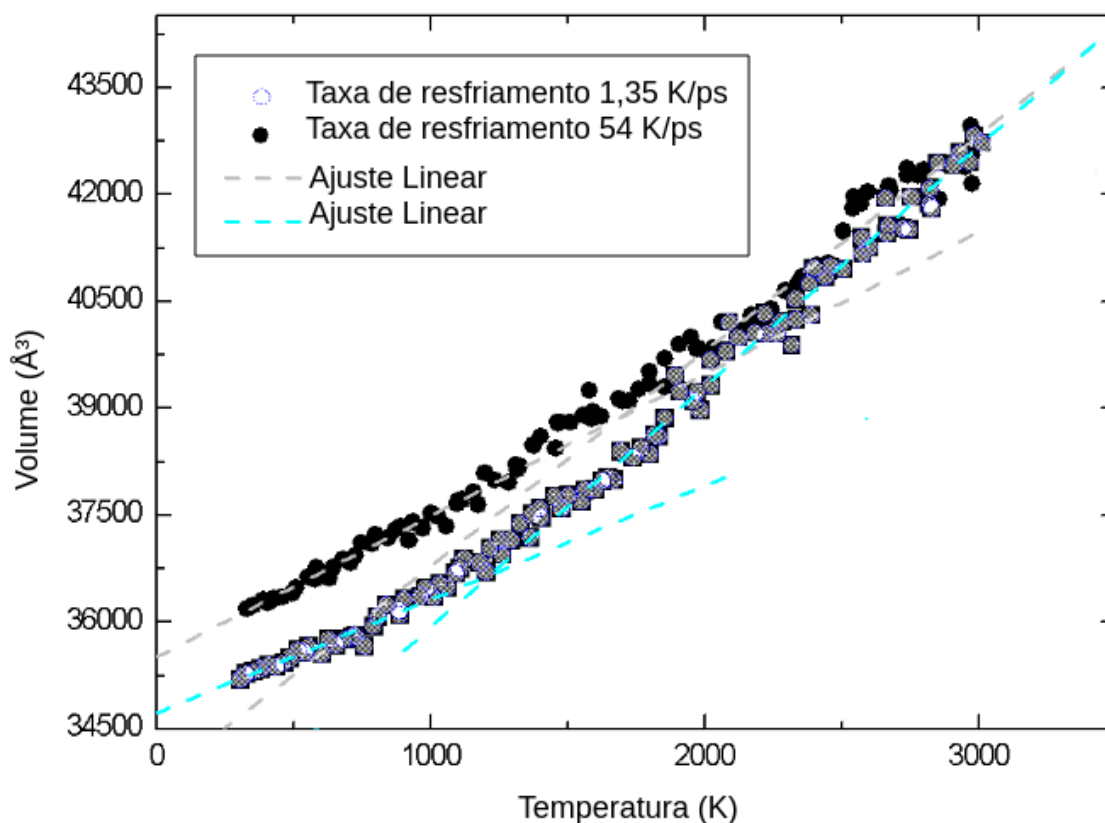


Figura 4.3 - Variação do volume do sistema  $LS_2$  em função da temperatura.

Na Figura 4.4, temos as funções de distribuição dos pares Si-O, Li-O, Si-Si e Li-Li (para a estrutura formada com a taxa de resfriamento de 54 K/ps). A função de distribuição de pares é geralmente usada para descrever a estrutura de curto alcance. O primeiro pico da função indica a distância entre os vizinhos mais próximos dos dois elementos [69]. Os picos de Si-O e de Li-O estão localizados em  $\sim 1,6$  Å e  $1,9$  Å, respectivamente, e condizem bem com a literatura, tanto experimental quanto em simulações de DM [69]. O primeiro pico dos pares Si-Si está em  $\sim 3,1$  Å, representando o ângulo intersticial Si-O-Si de dois tetraedros  $[SiO_4]$ . Os dados indicam um comportamento semelhante ao esperado pela literatura [69]. O primeiro pico de Li-Li está em  $\sim 2,6$  Å, também em concordância com a literatura [69].

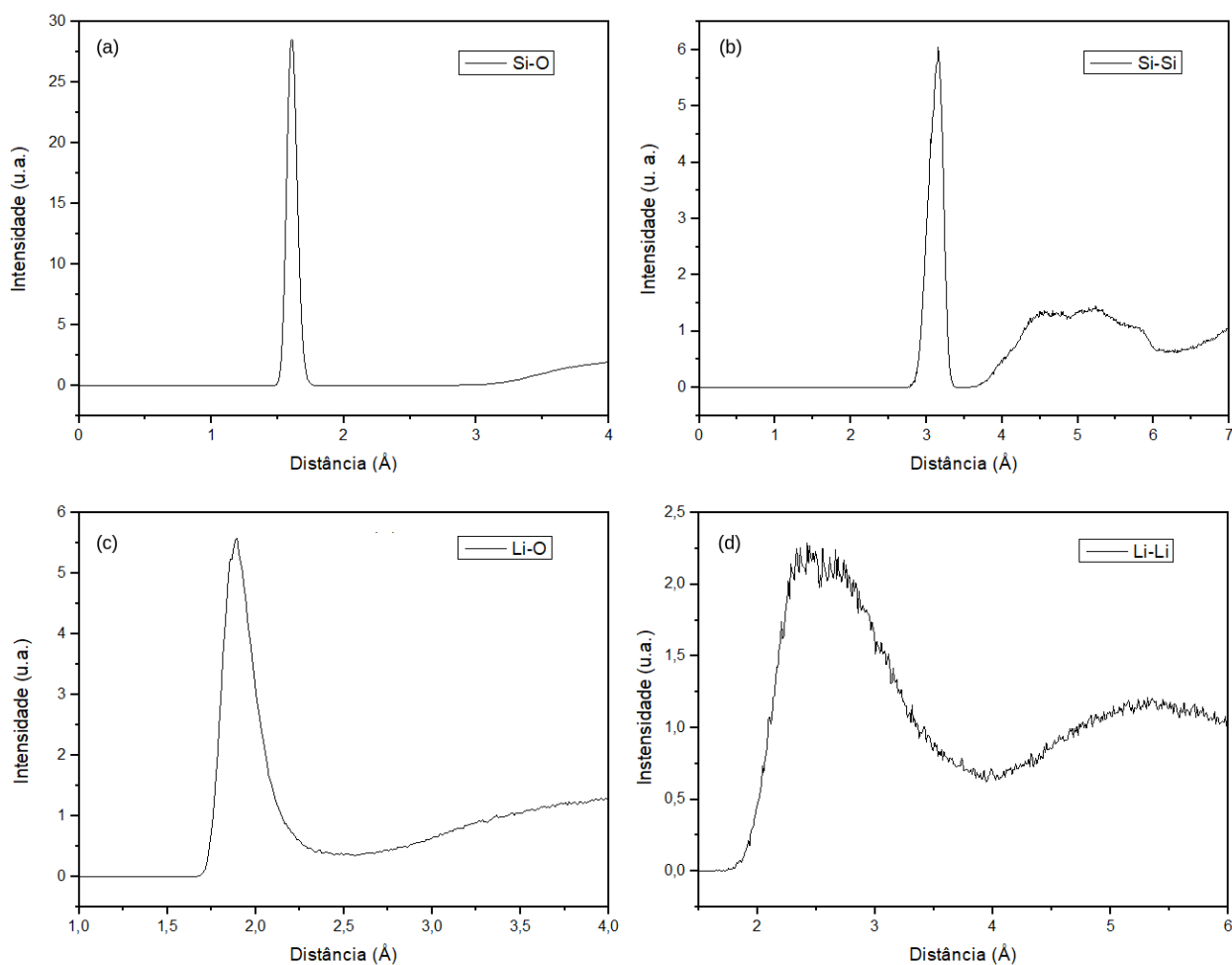


Figura 4.4 - Função de distribuição de pares de (a) Si-O, (b) Si-Si, (c) Li-O e (d) Li-Li no vidro LS<sub>2</sub>.

Na Figura 4.5, podemos ver as distribuições de ângulos de ligação. O ângulo entre O, Si e O ( $\angle$ O-Si-O) descreve a regularidade dos tetraedros de silício, enquanto  $\angle$ Si-O-Si indica a conectividade dos tetraedros. A intensidade indica a probabilidade relativa de um valor para aquele ângulo de ligação [69]. A distribuição de ângulos para  $\angle$ O-Si-O apresenta um pico em 108,9°, em concordância com a referência (108,3° [69]). Já a BAD de  $\angle$ Si-O-Si apresenta um pico em 150°, em ótima concordância com a referência (150° [69]).

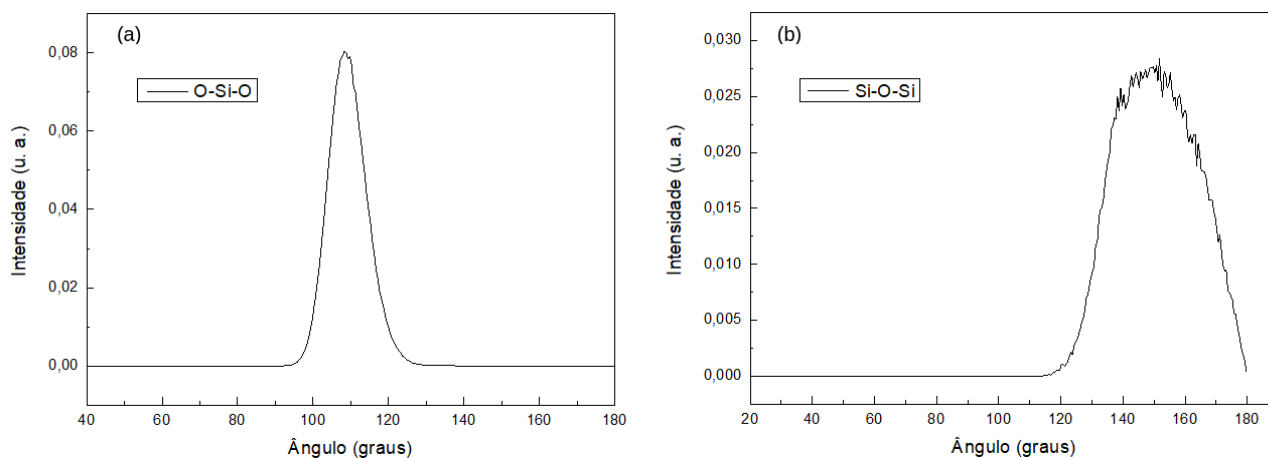


Figura 4.5 - Distribuição de ângulos de ligação de (a) O-Si-O e (b) Si-O-Si.

Da função de distribuição de pares, podemos extrair o número de coordenação, encontrando os valores 4,9 entre os átomos Li-Li (a literatura reporta ~4,9 para Li-Li [69]) e 4 para os pares Si-O (Figura 4.6). Como o número de coordenação de Li-Li continua crescendo com o aumento no comprimento das ligações, sem mostrar um platô com valores estáveis, escolhemos o primeiro mínimo da função PDF como o número de coordenação deste par [69]. A literatura indica que o número de coordenação de Li-O e Li-Li (assim como para o sódio [70]) aumenta com taxas de resfriamento mais baixas, indicando que resfriamentos mais rápidos deixam o Li mais livre para se movimentar na estrutura.

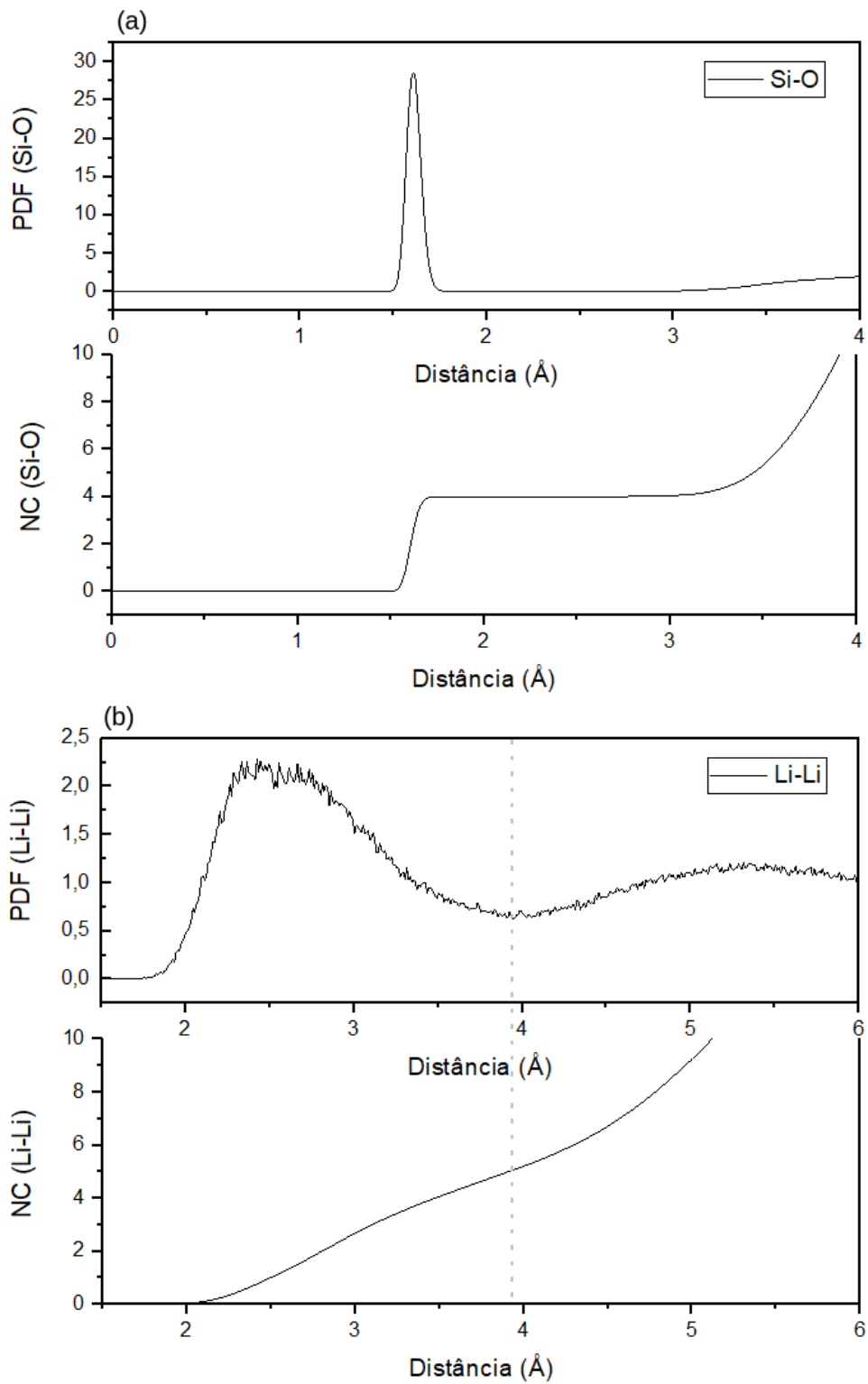


Figura 4.6 - Número de coordenação dos pares (a) Si-O e (b) Li-Li a partir da função de distribuição de pares.

Para encontrar o coeficiente de difusão, analisamos a região difusiva do deslocamento quadrático médio. Para comparar com a literatura, olhamos para o comportamento do lítio em 300 ps. Calculamos o coeficiente de difusão ( $D$ ) a partir da Equação 2.34. Da Figura 4.7 vemos que o ajuste linear apresenta boa concordância com o ajuste a esta equação. Encontramos o coeficiente de difusão  $D_{300\text{ ps}}^{LS2} = 2.54 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2/\text{s}$ .

No entanto, o regime difusivo observado por essas equações ocorre em tempos longos. Assim, observamos o comportamento difusivo do Li também em 1500 ps, a fim de comparar a difusividade do íon nos sistemas LS2 e LYS. A Figura 4.8 mostra o deslocamento quadrático médio do Li no sistema, e o ajuste à equação do coeficiente de difusão (Equação 2.34) nos dá  $D_{1500\text{ ps}}^{LS2} = 0.97 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2/\text{s}$ .

A comparação entre os coeficientes de difusão do Li em nossa simulação (em dois momentos: 300 ps e 1500 ps) e da literatura [69] encontra-se na Figura 4.9. Utiliza-se a Equação 2.35 e observa-se uma tendência de comportamento em função da taxa de resfriamento. Verifica-se que, na faixa de tempo observada na literatura (300 ps), nosso modelo se adequa bem. Contudo, não há dados sobre o comportamento do vidro em faixas de tempo mais longas.

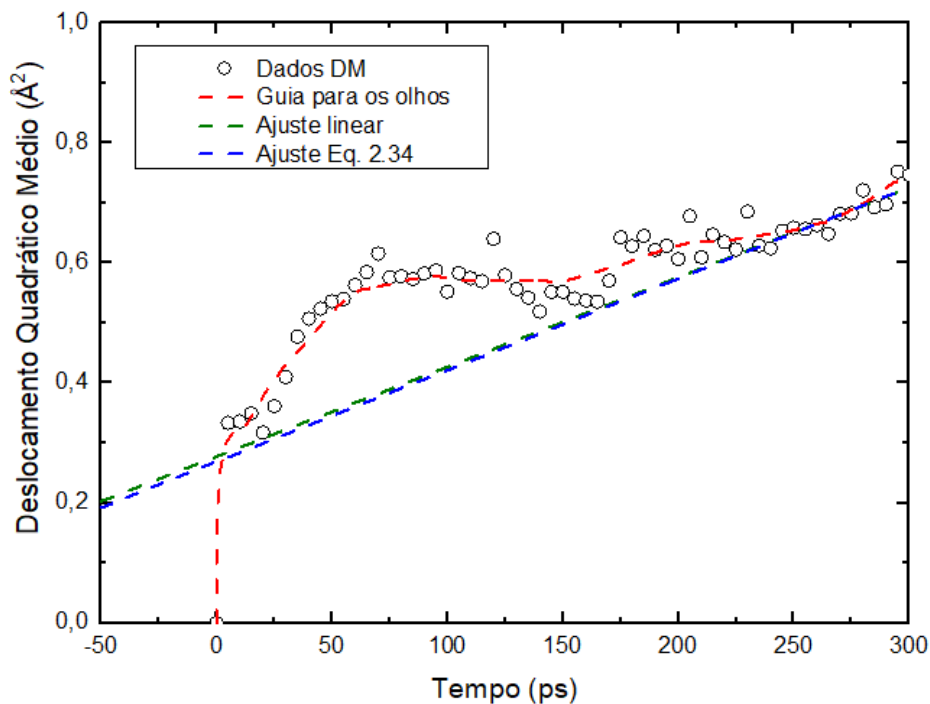


Figura 4.7 - Deslocamento quadrático médio dos átomos de Li ao longo do tempo no sistema LS<sub>2</sub>, com ajuste para região difusiva em 300 ps.

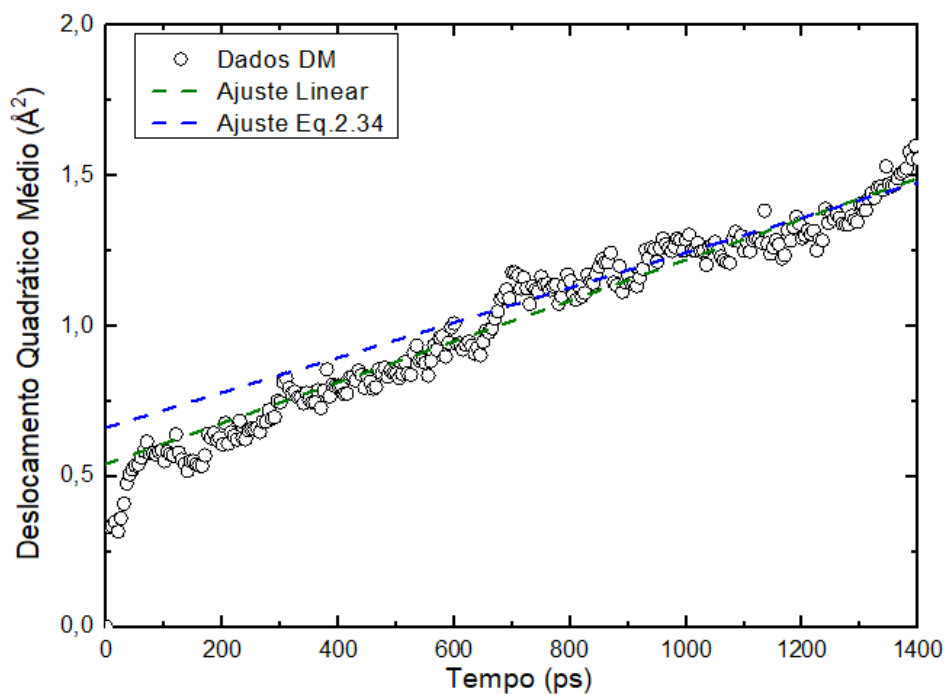


Figura 4.8 - Deslocamento quadrático médio dos átomos de Li ao longo do tempo no sistema LS<sub>2</sub>, com ajuste para a região difusiva em 1500 ps.

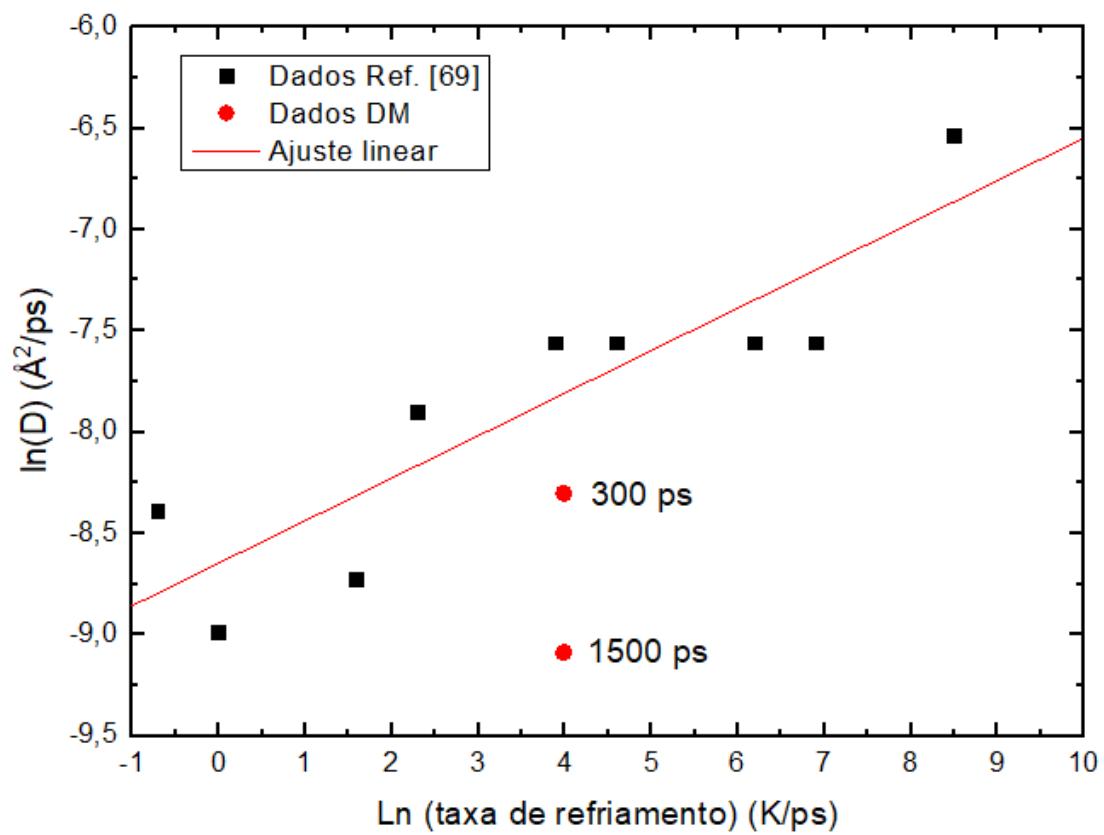


Figura 4.9 - Comparação entre os dados de DM com a literatura [69].

#### 4.1.2 Silicato de lítio-ítrio (LYS)

O gráfico da Figura 4.10 mostra a transição vítrea do sistema LYS na simulação de DM.

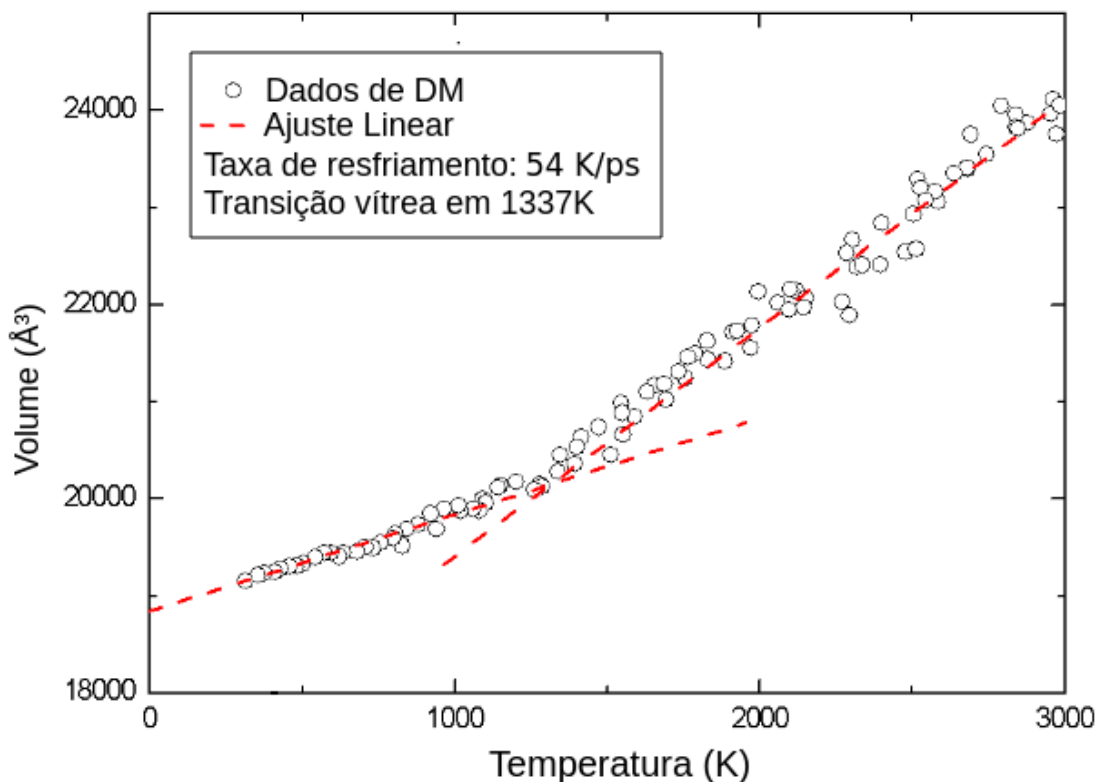


Figura 4.10 - Variação do volume do sistema LYS em função da temperatura.

Nas Figuras 4.11 e 4.12, vemos a função de distribuição de pares de Li-Li, Si-Si, Li-O e Si-O, assim como os números de coordenação. O número de coordenação para o par Li-Li é 4,9, para Si-Si é 2,3, para Li-O é 1,5 e para Si-O é 4.

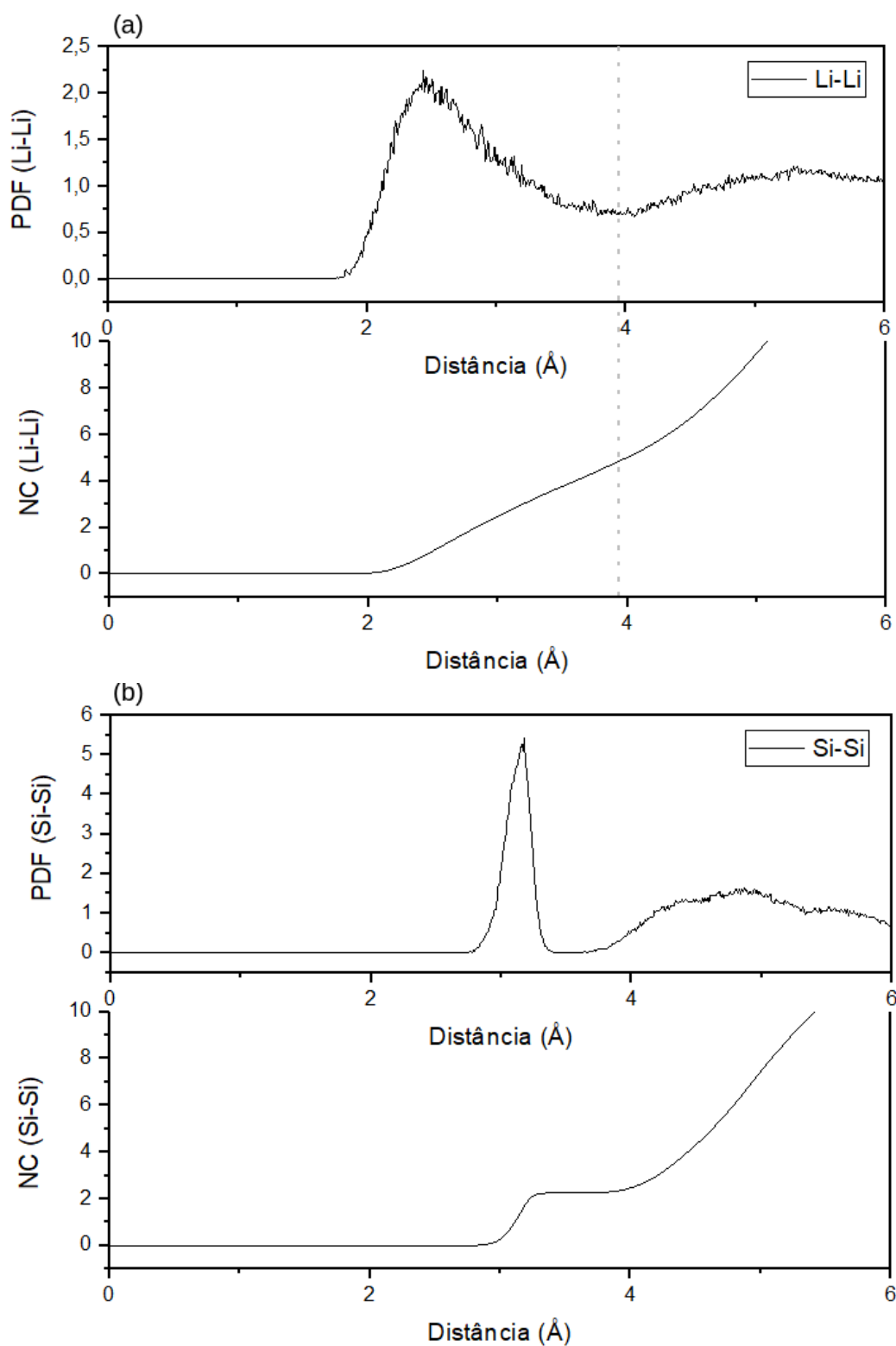


Figura 4.11 - Função de distribuição de pares e números de coordenação para os pares (a) Li-Li e (b) Si-Si.

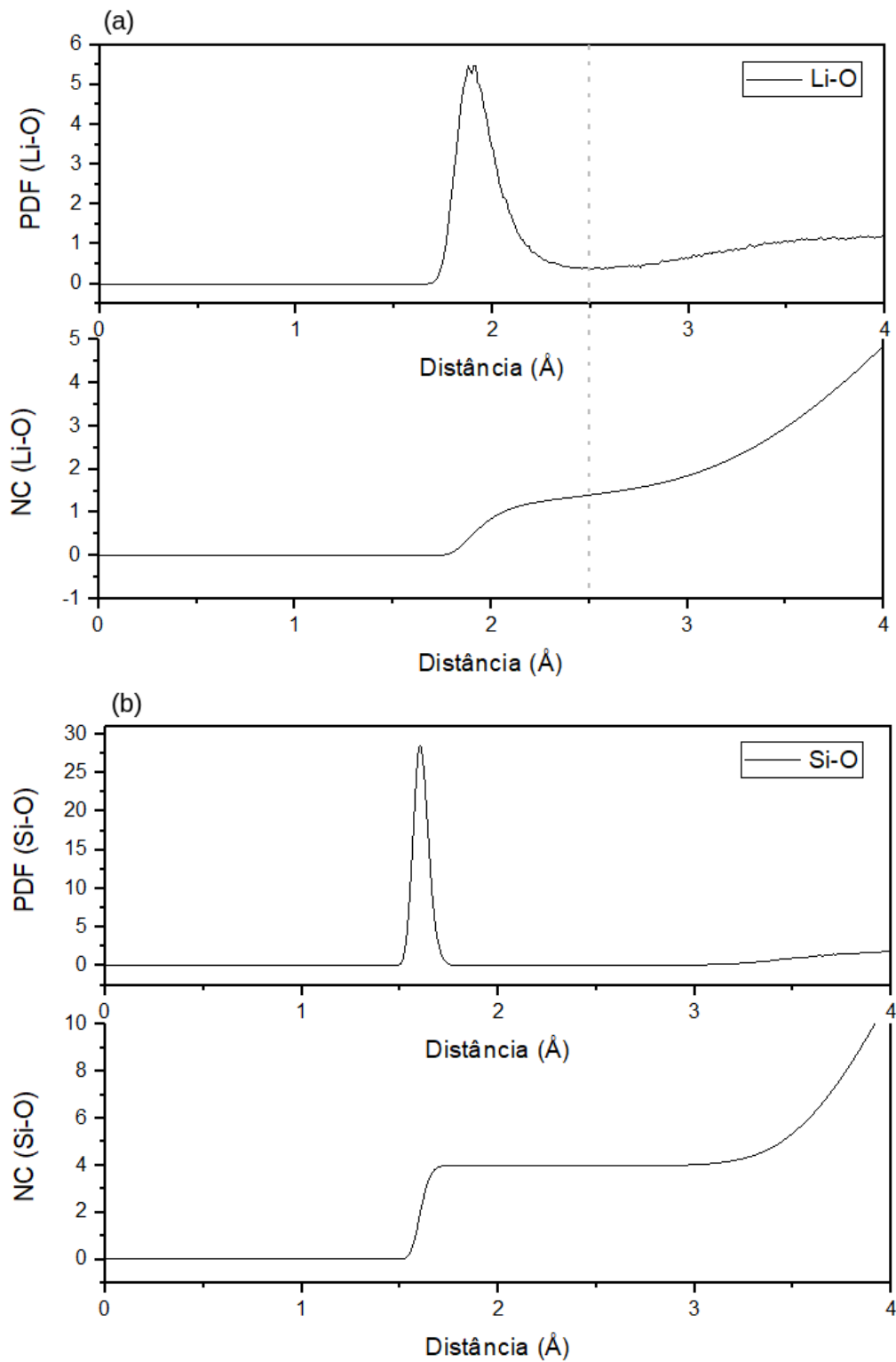


Figura 4.12 - Função de distribuição de pares e números de coordenação para os pares (a) Li-O e (b) Si-O.

O deslocamento quadrático médio do Li na região de regime difusivo, a partir da equação ajustada de Einstein (Equação 2.34), tem boa concordância com o ajuste linear da região, como pode ser visto na Figura 4.13. Encontramos o coeficiente de difusão do Li em  $D_{1500\text{ ps}}^{\text{LYS}} = 1,98 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2/\text{s}$ .

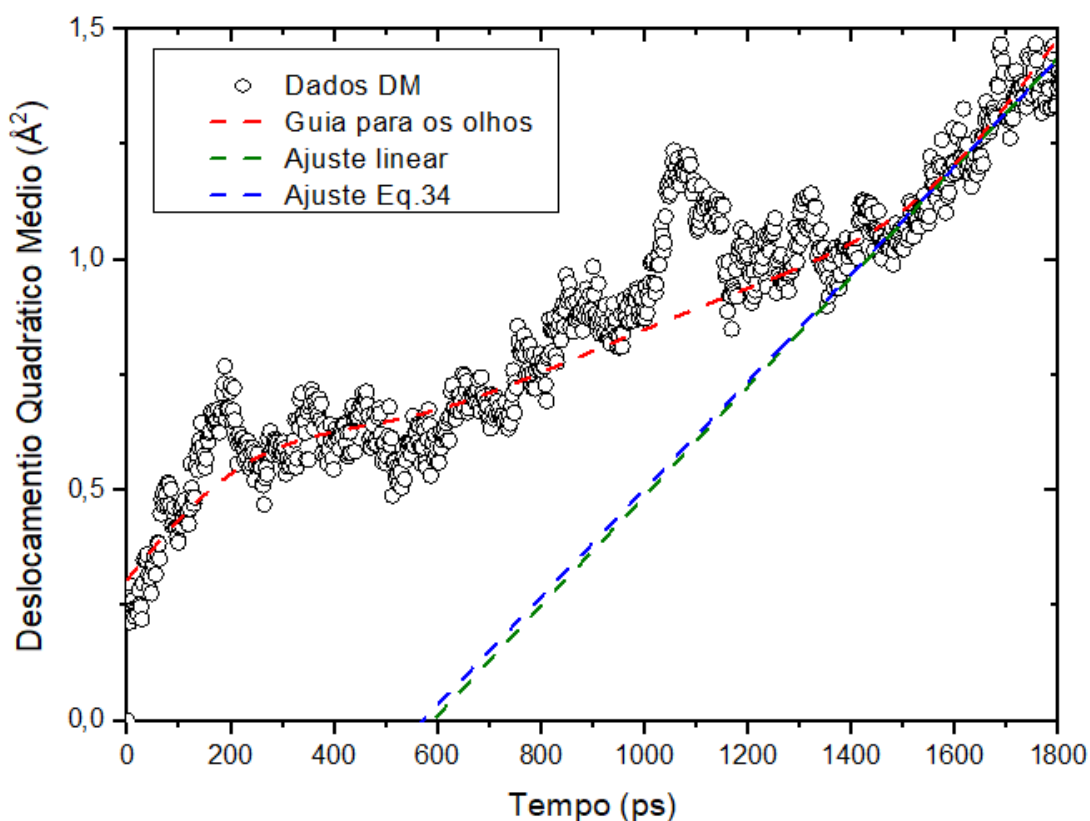


Figura 4.13 - Deslocamento quadrático médio dos átomos de Li ao longo do tempo, no sistema LYS.

#### 4.1.3 Comparação entre LYS e LS<sub>2</sub>

Comparando os valores de difusão do Li encontrados na mesma escala de tempo, vemos que o sistema LYS apresenta um coeficiente de difusão do Li quase duas vezes maior que o LS<sub>2</sub>.

Ao comparar as estruturas dos dois vidros formados, com base nas Tabelas 4.1 a 4.3, notamos que a distância aos primeiros vizinhos (PDF) é praticamente a mesma e que os ângulos das ligações (BAD) também são muito semelhantes. No entanto, os números de coordenação dos pares Si-Si e Li-O

são consideravelmente menores no LYS do que no LS<sub>2</sub>. Uma menor coordenação dos pares Si-Si pode indicar que a rede é menos polimerizada. Já uma menor coordenação dos pares Li-O indica que o Li pode estar mais livre para se mover na estrutura, como comentado anteriormente [69].

Tabela 4.1 - Comparação da distribuição de ângulos de ligação (BAD) entre os dois vidros.

Distribuição de ângulos de ligação	LS <sub>2</sub>	LYS
Li-O-Li	71°	72°
O-Li-O	106°	105°
Si-O-Si	150°	151°
O-Si-O	108,9°	109°

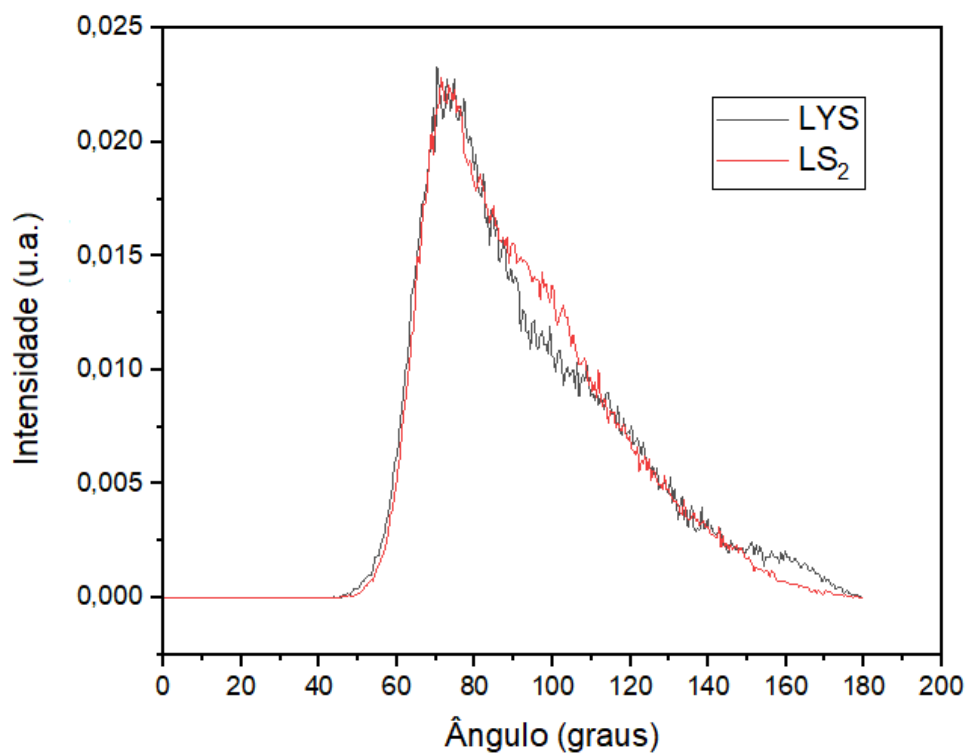
Tabela 4.2 - Comparação da função de distribuição de pares (PDF) entre os dois vidros.

Função de distribuição de pares	LS <sub>2</sub>	LYS
Si-O	1,6 Å	1,6 Å
Li-O	1,9 Å	1,9 Å
Si-Si	3,1 Å	3,2 Å
Li-Li	2,5 Å	2,4 Å

Tabela 4.3 - Comparação do número de coordenação (NC) entre os dois vidros.

Número de Coordenação	LS <sub>2</sub>	LYS
Si-O	4	4
Li-O	2,4	1,5
Si-Si	4	2,3
Li-Li	4,6	4,9

É importante notar que, apesar do  $\angle$ Li-O-Li ser muito semelhante nos dois vidros, existe um ombro (em ambos, ver Figura 4.14) que apresenta maior intensidade no sistema LS<sub>2</sub>, indicando uma diferença na estrutura desses dois materiais. Isso pode estar relacionado à variação do número de coordenação entre eles.

Figura 4.14 - BAD dos vidros LS<sub>2</sub> e LYS.

## 4.2 Sensores de pH

Neste trabalho, construímos três tipos de elementos sensores: os esféricos, produzidos a partir de levitação aerodinâmica e os sensores de disco e retangular, produzidos por fusão-solidificação.

Foram utilizados diversos materiais e técnicas para realizar o contato elétrico e o encapsulamento. Um dos maiores problemas relatados na literatura ao trabalhar com sensores *all-solid-state* de vidro é a instabilidade do contato fio metálico/vidro [57]. O sensor de disco foi um protótipo produzido para teste. Sua resposta como sensor de pH foi bastante alta, mas suas dimensões dificultam seu uso para fins médicos. Já os sensores miniaturizados (retangular e esférico) puderam ser encapsulados com o molde fornecido pela empresa parceira neste projeto, Alacer Biomédica, resultando em protótipos mais estáveis mecanicamente.

Nas Figuras 4.15 e 4.16, vemos que os sensores retangulares também apresentaram um bom desempenho como sensores de pH. No entanto, o ajuste arrheniano não forneceu um bom resultado, sendo melhor ajustado por um polinômio de terceira ordem.

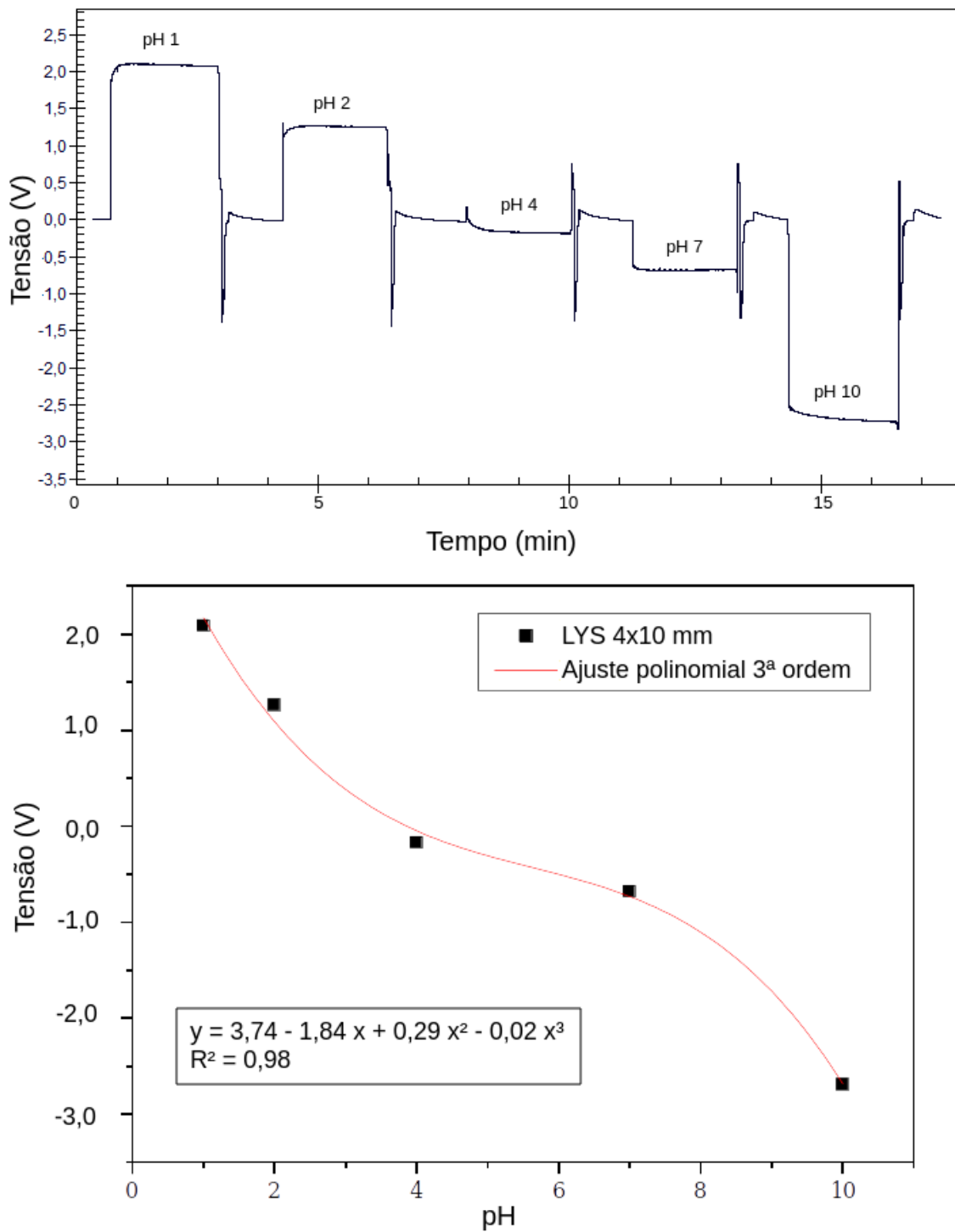


Figura 4.15 - Resposta do microsensor retangular (4x10 mm) à mudança progressiva de pH.

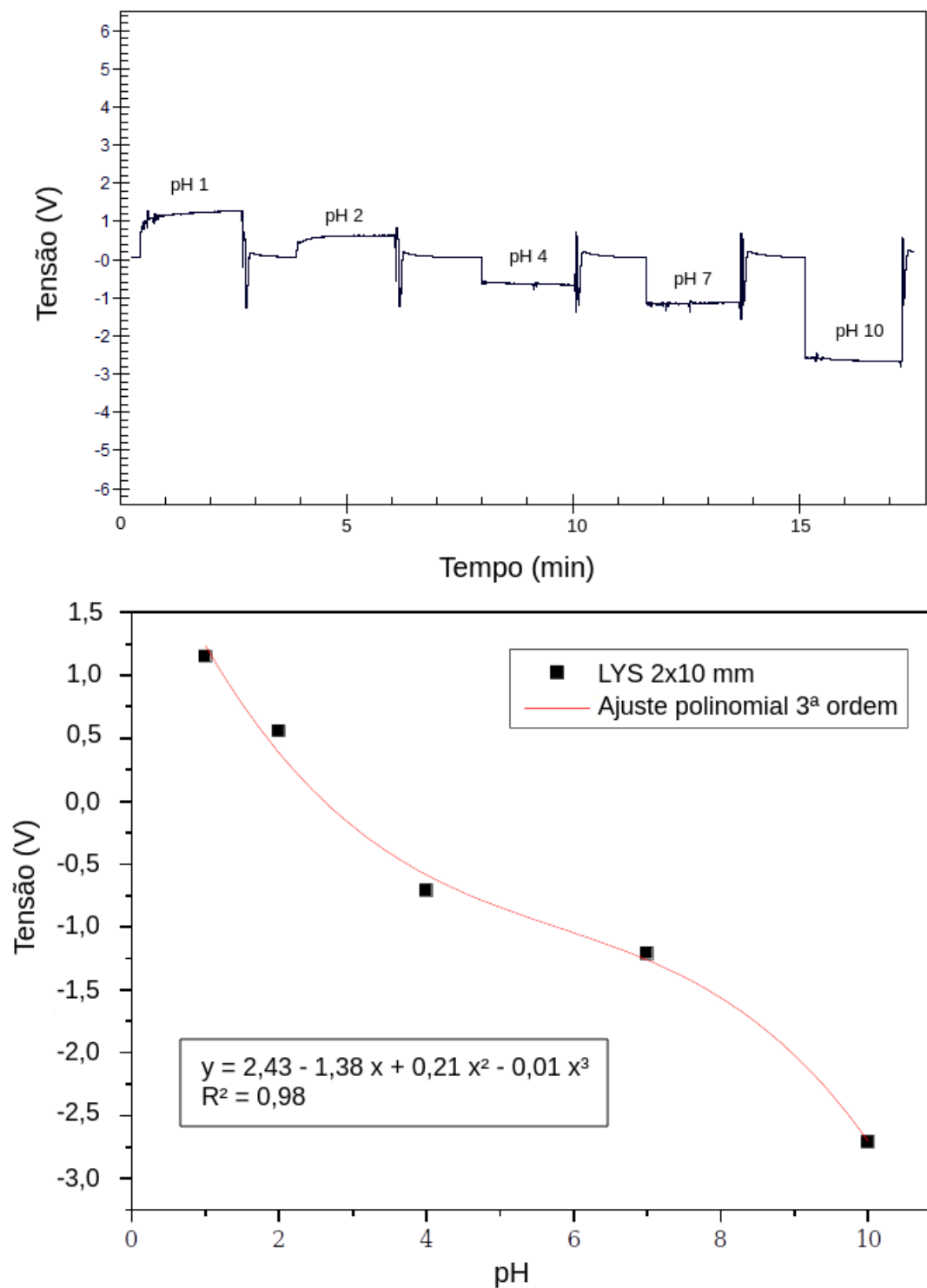


Figura 4.16 - Resposta do microsensor retangular (2x10 mm) à mudança progressiva de pH.

A Figura 4.17 ilustra a resposta de um dos microssensores esféricos ao trocar as soluções padrão, variando-se o pH. É notável a sensibilidade ao pH 10, algo incomum para sensores do estado sólido. A Figura 4.18 mostra uma medida da tensão gerada em função do pH das soluções padrão e apresenta um coeficiente de aproximadamente 43mV/pH, próximo do comportamento nernstiano.

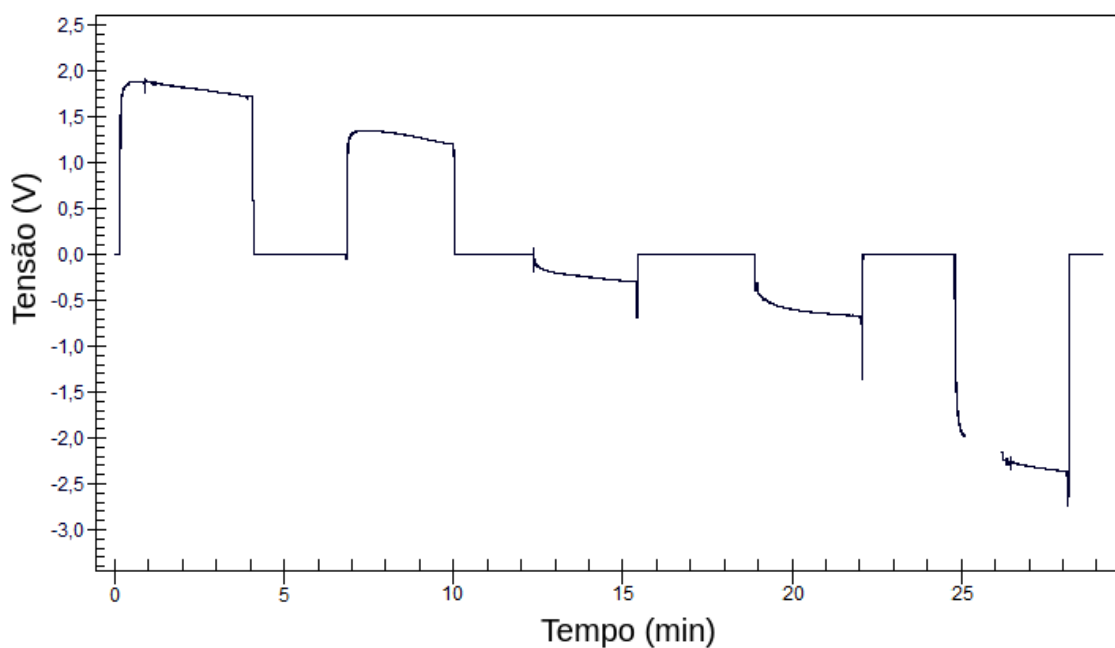


Figura 4.17 - Resposta do microssensor all-solid-state à troca de soluções com pHs progressivamente maiores.

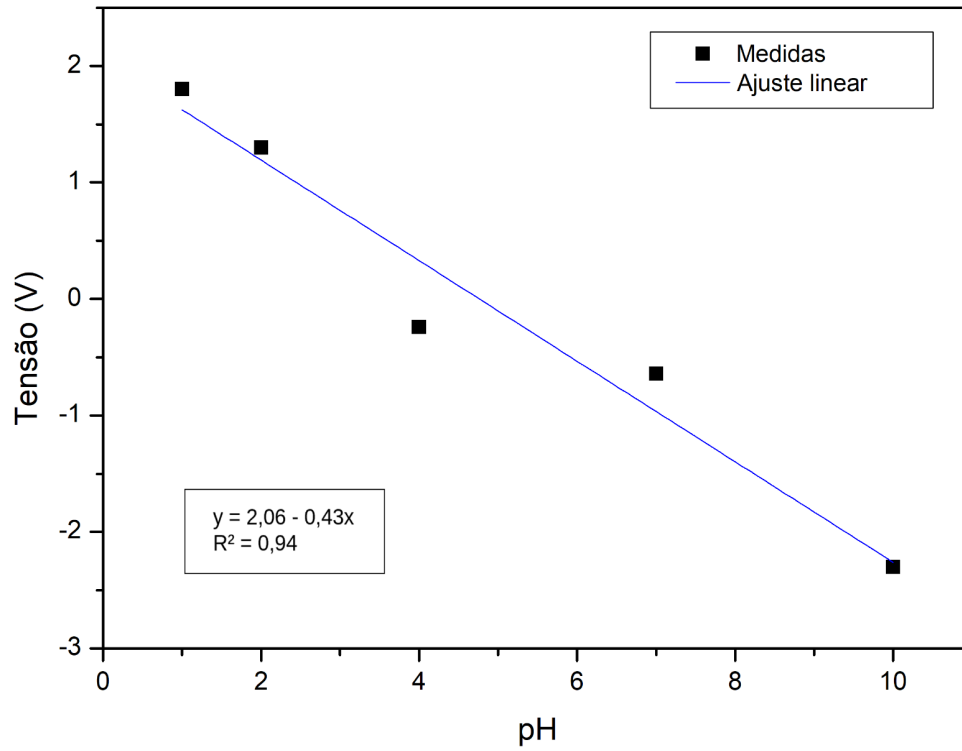


Figura 4.18 - Resposta do microsensor à troca progressiva de pH.

## 5 CONCLUSÕES

Durante a execução desta dissertação de mestrado, foi possível implantar um sistema de levitação aerodinâmica por fusão a laser nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos. Este equipamento é o primeiro na América Latina a entrar em operação. Por meio deste sistema, também foi possível produzir elementos vítreos miniaturizados para sensores de pH do estado sólido. Os resultados de sensibilidade ao pH dos sensores produzidos por meio de levitação aerodinâmica mostram o enorme potencial dessa rota na preparação de sensores de pH miniaturizados à base de sistemas vítreos. Desta forma, é possível concluir que a rota é uma alternativa viável no processo de produção desses tipos de microssensores.

Do ponto de vista das simulações computacionais, comparando os dados dos dois materiais, observamos que o coeficiente de difusão do LYS é quase duas vezes maior que o do  $LS_2$ , o que pode indicar a razão da sensibilidade deste material ao pH. Além disso, observamos que, estruturalmente, os dois vidros possuem indícios de diferenças no número de coordenação entre os pares Li-O e Si-Si, sendo este número quase duas vezes menor para o sistema LYS em comparação com o  $LS_2$ . Uma menor coordenação dos pares Si-Si indica que a rede é menos polimerizada, e uma menor coordenação dos pares Li-O sugere que o Li pode estar mais livre para se movimentar na estrutura [69]. Desta forma, é possível afirmar que os átomos de Li no vidro LYS têm maior mobilidade do que no  $LS_2$ .



## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Uma questão ainda em aberto é o mecanismo de transporte eletrônico em vidros condutores: a diferença de potencial ocorre apenas na interface ou através de todo o volume? Os vidros usados em baterias como eletrólitos sólidos indicam o segundo caso, enquanto que para dispositivos sensores de pH se trabalha com a primeira hipótese. O mecanismo pode, inclusive, ser diferente para materiais distintos. Seria interessante explorar esse ponto por meio de dinâmica molecular, observando a interação do vidro em uma interface com líquido, por exemplo.

Além disso, pode ser relevante estudar outros sistemas sensores produzidos pela mesma rota, possivelmente encontrando estados metaestáveis desses materiais devido às propriedades do sistema de levitação aerodinâmica.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GAMA, M.D.S.; AFONSO, J.C. De Svante Arrhenius ao peagâmetro digital: 100 anos de medida de acidez, *Química Nova*, v. 30, p. 232, 2007.
- [2] KRATZ, L.; KRESS-ROGERS, E.; BRIMELOW, C. *Instrumentation and Sensors for the Food Industry*. Elsevier, 2001 .
- [3] LE BRIS, N.; SARRANDIN, P.; PENNEC, S. A new deep-sea probe for in situ pH measurement in the environment of hydrothermal vent biological communities, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2001.
- [4] THOMAS, G. Soil pH and Soil Acidity. In: Sparks D. et al. *Methods of Soil Analysis*. Soil Science Society of America, Inc., American Society of Agronomy, Inc. c. 16, p. 475–490, 1996.
- [5] Houston, M.C. Pleural fluid pH: Diagnostic, therapeutic, and prognostic value, *The American Journal of Surgery*, v.154, i.3, p.333-337, 1987.
- [6] Schmidt-Lauber, C. et al. Kidney outcome after mild to moderate COVID-19, *Nephrology Dialysis Transplantation*, v.38, i.9, p.2031–2040, 2023.
- [7] EL-SERAG, H. B. et al. Update on the epidemiology of gastro-oesophageal reflux disease: a systematic review, *Gut*, v. 63, p. 871-880, 2014.
- [8] MIKIE, K.; KUWATA, S.; ASAHI, T.; NAKAYAMA, S. All-solid-state pH Electrode Using  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Glass, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v.113, p.55040, 2005.
- [9] FARMER, T. *Structural Studies of Liquids and Glasses Using Aerodynamic Levitation*, Springer Theses, Springer International Publishing Switzerland, 2015. 113 p.
- [10] IL'INA, E.A. et al. Influence of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass additive on conductivity and stability of cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , *Ionics*, v.25, p.1-11. 2019.

[11] HE, X.; ZHU, Y.; MO, Y. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors. *Nature Communications*, v. 8, 2017.

[12] HOLLINGSWORTH, S.A.; DROR, R.O. Molecular dynamics simulation for all, *Neuron*, 2018.

[13] ZANOTTO, E.D.; MAURO, J. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, p. 490, 2017.

[14] SHELBY, J. *Introduction to glass science and technology*. 2a edição. Alfred: The Royal Society of Chemistry, 2005.

[15] VARSHNEYA, A. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. San Diego: Academic Press Inc., 1994.

[16] GUPTA, P. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 195, p. 158, 1996.

[17] JIUSTI, J.; ZANOTTO, E.D.; CASSAR, D.R.; ANDREETA, M.R.B. Viscosity and liquidus based predictor of glass forming ability of oxide glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, v.103, p.921, 2019.

[18] AXINTE, E. Glasses as engineering materials: A review, *Materials and Design*, 2011.

[19] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, p. 3841, 1932.

[20] KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. *Introduction to ceramics*. 2a edição. Nova Iorque: John Wiley Sons, 1976.

[21] BARSOUM, M. *Fundamentals of Ceramics*. 2a edição. Boca Raton: CRC Press, 2020.

[22] COOPER, A. R.. Diffusion Processes in Glass. In: Pye, L.D., Stevens, H.J., LaCourse, W.C. (eds) *Introduction to Glass Science*. Springer, Boston, 1972. p. 563-581.

- [23] TOKUYAMA, Michio. Universality in Self-Diffusion of Atoms among Distinctly Different Glass-Forming Liquids. *The Journal Of Physical Chemistry B*, v.115, 48, p.14030–14045, 2011.
- [24] MEHRER, H. Diffusion and Ionic Conduction in Oxide Glasses. In: *Diffusion in Solids*. Springer Series in Solid-State Sciences, v.155. Springer, Berlin, Heidelberg. 2007.
- [25] DOREMUS, R.H. *Glass Science*. 2a edição. John Wiley & Sons, 1994. p.393.
- [26] DOREMUS, R. H.. Exchange and Diffusion of Ions in Glass. *The Journal Of Physical Chemistry*, v.68, n.8, p.2212-2218, 1964.
- [27] SHACKELFORD, J.F.; DOREMUS, R.H.. *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*. Springer, 2005. p.202.
- [28] GALSTER, H. pH Measurement and control. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 26, Wiley-VCH, 2012.
- [29] ALEXANDER, M. G.; RILEY, B. Ion conducting glasses in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  systems, *Solid State Ionics*, v.18 & 19, p.478, 1986.
- [30] SHANNON, R. D. et al. Ionic Conductivity in  $\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$ -Type Silicates, *Inorganic Chemistry*, v.17, p.958, 1978.
- [31] ALEXANDER, M. Effect of modifier cations on  $\text{Na}^+$  conductivity in sodium silicate glasses, *Solid State Ionics*, pp 257–260, 1987.
- [32] IL'INA, E.A. et al. Composite electrolytes ceramic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ /glassy  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , *Materials Research Bulletin*, v.93, p.157-161, 2017.
- [33] BAUER, U. et al. Li Diffusion and the Effect of Local Structure on Li Mobility in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  Glasses. *The Journal Of Physical Chemistry B*, v.117, n.48, p. 15184-15195, 2013.

- [34] NAKAYAMA, S. et al. Response characteristics of all-solid-state pH sensor using  $\text{Li}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12}$  glass, *Ceramics International*, v.35, p.3057, 2009.
- [35] SCHOLZ, F. From the Leiden jar to the discovery of the glass electrode by Max Cremer, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.15, p.5, 2011.
- [36] HUGHES, W. The potential difference between glass and electrolytes in contact with the glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.44, p.2860, 1922.
- [37] BELYUSTIN, A. A. The centenary of glass electrode: From Max Cremer to F. G. K. Baucke, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.15, p.47, 2011.
- [38] KERRIDGE, P. T. The use of the glass electrode in biochemistry, *Biochemical Journal*, vol. 19, p. 611, 1925.
- [39] MANJAKKAL, L.; SZWAGIERCZACK, D.; DAHIYA, R. Metal oxides based electrochemical pH sensors: Current progress and future perspectives, *Progress in Materials Science*, vol. 109, 2020.
- [40] EISENMAN, G.; DOHREMUS, R. Glass electrodes for hydrogen and other cations. Nova Iorque: Marcel Dekker Inc., 1967.
- [41] SKOOG, D. et al. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9a edição, Davis: Brooks-Cole, 2014.
- [42] KRULL, U.; THOMPSON, M. Analytical Chemistry In: *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3a ed., p.543-579, 2003.
- [43] VONAU, W.; GUTH, U. pH Monitoring: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.10, p.746–752, 2006.
- [45] MOOSAVI, S. et al. *Atlas of High-Resolution Manometry, Impedance, and pH Monitoring*. Springer Nature, 2020.
- [46] VONAU, W. et al. Is there still a need for the antimony electrode 100 years after its introduction as a pH sensor?, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v.24, n.11-12, p.3269-3277, 2020.

- [47] ARMSTRONG, D. et al. Are ion sensitive field effect transistor pH electrodes useful for prolonged ambulatory pH monitoring? In: Giuli, R. The Esophagogastric Junction: 420 questions, 420 answers, O.E.S.O., 1998. cap. 4.
- [48] HARRIS, D. Quantitative Chemical Analysis. 8a edição, Nova Iorque, W.H. Freeman and Company, 2010.
- [49] Kratz, L., Die glaselektrode und ihre anwendungen, Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 1951.
- [50] VONAU, W.; GABEL, J.; JAHN, H. Potentiometric all solid-state pH glass sensors, *Electrochimica Acta*, v.50, p.4981-4987, 2005.
- [51] BAROIS T. et al. The levitation of a sphere by two parallel turbulent jets, *Physics of Fluids*, v.32, 2020.
- [52] WINBORNE, D. A.; NORDINE, P. C.; ROSNER, D. E.; MARLEY, N. F. Aerodynamic levitation technique for containerless high temperature studies on liquid and solid samples, *Metallurgical Transactions B*, v.7, p.711, 1976.
- [53] WOOD T.K.; NYLANDER, A.; HACKETT F. Method and apparatus for forming glass beads. U.S. Patent 3279905A, Out. 1966.
- [54] HAPPE R. et al. Final report: Study of the production of unique new glasses, National Aeronautics and Space Administration, George C. Marshall Space Flight Center, Alabama, 1972.
- [55] NORDINE P. C.; ATKINS, R. M. Aerodynamic levitation of laser-heated solids in gas jets, *Review of Scientific Instruments*, vol. 53, p. 1456, 1982.
- [56] COUTURES J. et al., Contactless treatments of liquids in a large temperature range by an Aerodynamic Levitation device and laser heating, 6th European Symposium on materials Science Under Microgravity Condition, 1986.

[57] SARIN P. et al. Quadrupole lamp furnace for high temperature (up to 2050 K) synchrotron powder x-ray diffraction studies in air in reflection geometry, *Review of Scientific Instruments*, v.77, 2006.

[58] BENMORE, C. J.; WEBER, J. K. Aerodynamic levitation, supercooled liquids and glass formation, *Advances in Physics: X*, v.2, p.82-89, 2017.

[59] WEBER J.K.R. et al., Solidification behaviour of undercooled liquid aluminum oxide, *Journal of the American Ceramic Society*, 1995.

[60] PARADIS P. et al., Hybrid electrostatic–aerodynamic levitation furnace for the high-temperature processing of oxide materials on the ground, *Review of Scientific Instruments*, vol. 72, 2001.

[61] ORAN W. A.; BERGE, L. H. Containerless melting and solidification of materials with an aerodynamic levitation system, *Review of Scientific Instruments*, vol. 53, p. 851, 1982.

[62] EDMONDS, W. The reflexicon: A new reflective optical element and some applications, *Optical Society of America*, v. 12, 1973.

[63] FEJER, M.; BYER, R.; KWAY, W. Growth and characterization of single crystal refractory oxide fibers, *Proceedings of the SPIE*, 1982.

[64] ANDREETA, M.R.B.; HERNANDES, A. Laser-Heated Pedestal Growth of oxide fibers. In: Dhanaraj D., Kullaiah Byrappa K., Prasad V., Dudley M., *Springer Handbook of Crystal Growth*. Springer-Verlag Berlin. c.13, p. 393–432, 2010.

[65] HAGGERTY, J. Production of fibers by a floating zone fiber drawing technique, *Final Report NASA- CR-120948*, 1972.

[66] ANDREETA, M.R.B.; OLIVEIRA, R.B.; ALMEIDA, N.P.; NEME, M.D. Aparato de fusão por meio de ondas eletromagnéticas para processo de produção de elementos ativos vítreos, vitrocerâmicos ou cristalinos, processo de produção destes elementos e uso dos mesmos como sensores

miniaturizados. Depositante: Universidade Federal de São Carlos e Alacer Biomédica Indústria Eletrônica LTDA. BR nº 10 2023 026837 4. Depósito: 19 de dezembro de 2023.

[67] BOON, J.P.; YIP, S. *Molecular Hydrodynamics*. Dover Publications, Inc., New York, 1991.

[68] JUNG, J. et al. New parallel computing algorithm of molecular dynamics for extremely huge scale biological systems, *Journal of Computational Chemistry*, v.42, i.4, p.231-241, 2020.

[69] SUN, W.; DIEROLF, V.; JAIN, H. Molecular dynamics simulation of the effect of cooling rate on the structure and properties of lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Bethlehem, v.569, 2021.

[70] LI, X. et al. Cooling rate effects in sodium silicate glasses: bridging the gap between molecular dynamics simulations and experiments. *The Journal Of Chemical Physics*, v. 147, n. 7, 2017.

[71] ALLEN, M.P.; TISDALE, D.J. *Computer Simulation of Liquids*, 2ed, Clarendon Press, Oxford, Inglaterra. 1991.

[72] HAILE, J.M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. John Wiley & Sons. 1992.

[73] CHANDLER, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press, 1987.

[74] CHRISTIANSEN, T.L. et al. There's no place like real-space: elucidating size-dependent atomic structure of nanomaterials using pair distribution function analysis. *Nanoscale Advances*, v.2, p.2234-2254, 2020.

[75] GONÇALVES, L.G.V. *Simulações de líquidos super-resfriados via dinâmica molecular*. 2012. 72 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de São Carlos, 2012.

[76] DU, J.; CORRALES, R. Structure, dynamics, and electronic properties of lithium disilicate melt and glass. *The Journal of Chemical Physics*, v.125, i.11, 2006.

[77] HIREL, P. AtomsK: A tool for manipulating and converting atomic data files. *Computer Physics Communications*, v.197, p.212-219, 2015.

[78] THOMPSON, A.P. et al. LAMMPS - A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, v. 271, 2022.

[79] HABASAKI, J; OKADA, I.; HIWATARI, Y. Origins of the two-step relaxation and the boson peak in an alkali silicate glass studied by molecular-dynamics simulation. *Physical Review E*, v. 52, n. 3, p. 2681-2687, 1995.