

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
CURSO DE ENGENHARIA FÍSICA

LUCAS MAX ESTRELA PINHO

**TRANSFORMAÇÕES MICROESTRUTURAIS DE SILICATOS EM CONDIÇÕES  
TERMODINÂMICAS EXTREMAS**

SÃO CARLOS  
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
CURSO DE ENGENHARIA FÍSICA

LUCAS MAX ESTRELA PINHO

**TRANSFORMAÇÕES MICROESTRUTURAIS DE SILICATOS EM CONDIÇÕES  
TERMODINÂMICAS EXTREMAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
da Universidade Federal de São Carlos, para  
obtenção do título/grau de bacharel em  
Engenharia Física

Orientação: Prof. Dr. Ariano De Giovanni  
Rodrigues

São Carlos  
2025

Pinho, Lucas Max Estrela

Transformações microestruturais de silicatos em  
condições termodinâmicas extremas / Lucas Max Estrela  
Pinho -- 2025.  
44f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos,  
campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Ariano De Giovanni Rodrigues

Banca Examinadora: Maycon Motta, Paulo Sergio da  
Silva Junior

Bibliografia

1. Silicatos. 2. Alta pressão. 3. Alta temperatura. I.  
Pinho, Lucas Max Estrela. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática  
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Arildo Martins - CRB/8 7180

LUCAS MAX ESTRELA PINHO

**TRANSFORMAÇÕES MICROESTRUTURAIS DE SILICATOS EM CONDIÇÕES  
TERMODINAMICAS EXTREMAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da  
Universidade Federal de São Carlos, para  
obtenção do título/grau de bacharel em Engenharia  
Física.

Universidade Federal de São Carlos.

São Carlos, 18 de julho de 2025

BANCA EXAMINADORA

Ariano de Giovanni Rodrigues

---

Prof. (Nome do orientador)  
Afiliações

Maycon Motta

---

Prof. (Nome do professor avaliador)  
Afiliações

Pulo Sergio da Silva Junior

---

Prof. (Nome do professor avaliador)  
Afiliações

*À minha família, pelo amor, apoio e  
encorajamento em todos os momentos.*

*À minha igreja, pelo acolhimento.*

*E, acima de tudo, a Deus.*

*Sem Ele, nada disso seria possível.*

## **AGRADECIMENTOS**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil. Processo n° 2023/03809-7, e do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPEM), por meio da utilização da Linha de Luz EMA e do Laboratório de Caracterização Termodinâmica (LCTE).

Agradeço ao meu orientador, Ariano De Giovanni Rodrigues, pelo suporte técnico, incentivo e orientação ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Seu exemplo profissional e pessoal é uma fonte de inspiração para mim. Estendo também meu reconhecimento aos colegas de laboratório e parceiros pelo apoio bem como colaboradores do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

## RESUMO

Pinho, Lucas M E. *Transformações microestruturais de silicatos em condições termodinâmicas extremas*. 2025. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Física) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2025.

Neste trabalho, foram investigadas as transformações estruturais de dois sistemas silicáticos: o metassilicato de chumbo ( $PbSiO_3$  – PS) e o metassilicato de lítio ( $Li_2SiO_3$  – LS), sob condições termodinâmicas extremas, com ênfase na influência de altas pressões e temperaturas. Os silicatos de chumbo se destacam por sua ampla capacidade de formar vidros e vitrocerâmicas com diferentes composições, permitindo aplicações que vão desde o uso doméstico até tecnologias avançadas. Nesses materiais, o controle da cristalização, por meio da nucleação, crescimento e estabilização de fases, é essencial para a obtenção de propriedades específicas. Nesse contexto, o  $PbSiO_3$  apresenta-se como um sistema modelo ideal, com assinaturas Raman distintas e estrutura acessível por difração de raios X, o que permite uma avaliação precisa das variáveis termodinâmicas envolvidas na cristalização de vidros por nucleação heterogênea. Foram realizadas análises *in situ* sob alta pressão em três fases do PS: uma estável (monoclínica) e duas metastáveis (hexagonal e de baixa simetria). A combinação de espectroscopia Raman e difração de raios X em síncrotron revelou elevada sensibilidade estrutural à compressão hidrostática, com indícios de transições a partir de aproximadamente 5 GPa e mudanças marcantes acima de 14 GPa. Também foram determinadas propriedades como a compressibilidade, fundamentais para descrever a evolução cristalina. Complementarmente, o metassilicato de lítio ( $Li_2SiO_3$ ), precursor de vitrocerâmicas, foi estudado por espectroscopia Raman em função da temperatura e do tempo. Observou-se que a cristalização pode ser induzida tanto por aumento térmico quanto por tratamentos prolongados a temperaturas intermediárias (aproximadamente 500 °C), revelando a importância da cinética no controle microestrutural. A cristalização progressiva foi evidenciada por transformações nas bandas espectrais, indicando nucleação e crescimento mesmo abaixo da temperatura crítica. Os dados obtidos contribuíram para a compreensão dos mecanismos de nucleação, crescimento e reorganização estrutural dos silicatos, evidenciando que pressão, temperatura e tempo são variáveis-chave na indução e controle de transições vítreo-cristalinas. Os resultados reforçam a

importância de abordagens experimentais in situ e multidisciplinares para o desenvolvimento de materiais vitrocerâmicos com propriedades ajustáveis.

Palavras-chave: silicatos; espectroscopia Raman; alta pressão; alta temperatura; cristalização.

## ABSTRACT

Pinho, Lucas M. E. *Microstructural transformations of silicates under extreme thermodynamic conditions*. 2025. 44 pages. Undergraduate Thesis (Bachelor's in Physical Engineering) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2025.

This study investigated the structural transformations of two silicate systems: lead metasilicate ( $PbSiO_3$  - PS) and lithium metasilicate ( $Li_2SiO_3$  - LS), under extreme thermodynamic conditions, with emphasis on the influence of high pressures and temperatures. Lead silicates stand out for their broad ability to form glasses and glass-ceramics with varied compositions, enabling applications ranging from domestic uses to advanced technologies. In these materials, crystallization control, through nucleation, growth, and phase stabilization, is essential for achieving specific properties. In this context,  $PbSiO_3$  emerges as an ideal model system, with distinct Raman signatures and a structure accessible via X-ray diffraction, allowing a precise assessment of the thermodynamic variables involved in the crystallization of glasses via heterogeneous nucleation. In situ analyses under high pressure were performed on three PS phases: one stable (monoclinic) and two metastable (hexagonal and low symmetry). The combination of Raman spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction revealed a high structural sensitivity to hydrostatic compression, with indications of phase transitions starting at approximately 5 GPa and marked changes above 14 GPa. Properties such as compressibility, fundamentals for describing crystal evolution, were also determined. Additionally, lithium metasilicate ( $Li_2SiO_3$ ), a precursor for glass-ceramics, was studied using Raman spectroscopy as a function of temperature and time. Crystallization was found to be inducible both by thermal increase and by prolonged treatments at intermediate temperatures (around 500 °C), highlighting the importance of kinetics in microstructural control. Progressive crystallization was evidenced by transformations in spectral bands, indicating nucleation and growth even below the critical temperature. The data obtained contributed to the understanding of the mechanisms of nucleation, growth, and structural reorganization in silicates, demonstrating that pressure, temperature, and time are key variables in inducing and controlling glass-to-crystal transitions. The results reinforce the importance of in situ and multidisciplinary experimental approaches for the development of glass-ceramic materials with tunable properties.

Keywords: silicates; Raman spectroscopy; high pressure; high temperature; crystallization.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEORICA.....</b>	<b>13</b>
2.1 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE UM CRISTAL.....	13
<b>2.1.1 Regras de estágio de Ostwald.....</b>	<b>17</b>
2.2 PROPRIEDADES E ESTRUTURA DOS SISTEMAS SILICATOS.....	19
<b>2.2.1 Metassilicato de chumbo <math>PbSiO_3</math>.....</b>	<b>19</b>
<b>2.2.2 Metassilicato de lítio <math>Li_2SiO_3</math>.....</b>	<b>21</b>
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>23</b>
3.1 $PbSiO_3$ SOB ALTA PRESSÃO HIDROSTÁTICA.....	23
3.2 $Li_2SiO_3$ SOB ALTA TEMPERATURA.....	27
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>29</b>
4.1 $PbSiO_3$ : ANÁLISE RAMAN E DRX EM ALTAS PRESSÕES.....	29
4.2 $Li_2SiO_3$ : ANÁLISE RAMAN EM ALTAS TEMPERATURAS.....	37
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>39</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os silicatos são compostos químicos formados essencialmente por silício (Si) e oxigênio (O), cuja unidade estrutural básica é o tetraedro  $SiO_4$ , no qual um átomo de silício está coordenado a quatro átomos de oxigênio. O vidro é um estado da matéria condensado, fora de equilíbrio e não cristalino. Vidros de silicato são materiais constituídos principalmente por sílica (dióxido de silício -  $SiO_2$ ). Eles se formam quando materiais como a areia de sílica são aquecidos até atingirem um estado fundido, seguido de um resfriamento rápido que impede a formação de cristais.

Vidros de silicato possuem uma longa tradição como materiais populares em dispositivos ópticos, sendo amplamente utilizados na indústria de telecomunicações (Kowada; Ellis, 1998, p. 233-251). Contudo, no limite de tempo infinito, o destino dos vidros é a cristalização, ou seja, a formação de estruturas ordenadas a partir de sua estrutura amorfa (Zanotto; Mauro, 2017, p. 490-495). Com composição química adequada e ciclos específicos de tratamento térmico, é possível induzir a formação de cristais na estrutura amorfa do vidro, obtendo-se materiais vitrocerâmicos (Lima; Zorzi; Cruz, 2022, p. 2-12).

As vitrocerâmicas são materiais cerâmicos nos quais as fases cristalinas se formam por meio da nucleação e cristalização de um vidro. O primeiro material vitrocerâmico com viabilidade comercial foi desenvolvido no final da década de 1950, com o objetivo de atender às demandas da indústria aeroespacial. Sua aplicação inicial ocorreu na fabricação de radomes, estruturas utilizadas para proteger os sistemas de radar instalados nos narizes de aeronaves e foguetes.

A cristalização controlada desses vidros silicatados, frequentemente usados como base para vitrocerâmicas, permite a formação de fases cristalinas específicas, conferindo ao material resultante propriedades mecânicas, térmicas e químicas superiores. Esses materiais são promissores não apenas por suas excelentes propriedades, mas também pela possibilidade de converter matéria-prima natural, como minerais, em produtos com desempenho significativamente superior ao do vidro original (Strnad, 1986).

Entre os diferentes tipos de silicatos, o metassilicato de chumbo ( $PbSiO_3$  - PS) se destaca por sua ampla versatilidade. Esse material apresenta potencial de aplicação, por exemplo, em lasers infravermelhos dopados com terras raras (Qian et al., 2018, p. 147-153), em cristais fotônicos voltados para telecomunicações devido à sua alta não linearidade óptica (Feng et al., 2010, p. 378-391), e em sistemas de blindagem contra radiação (Osman et al., 2015, p. 146-151). A literatura especializada mostra que a cristalização induzida por temperatura,

mesmo sob pressão atmosférica, é um processo dinâmico e complexo, frequentemente envolvendo fases metaestáveis pelas quais o sistema transita antes de alcançar sua conformação mais estável.

Além de suas aplicações, o PS é considerado um sistema de referência para o estudo de mecanismos de cristalização, uma vez que suas fases exibem espectros Raman com assinaturas características e padrões de difração de raios X bem definidos. Para tal compreensão, técnicas como espectroscopia Raman e difração de raios X são indispensáveis, pois permitem identificar as fases cristalinas formadas e monitorar suas transformações em tempo real.

Outro sistema relevante é o silicato de lítio ( $Li_2SiO_3$  - LS), cujas fases cristalinas e propriedades funcionais vêm sendo amplamente exploradas. Suas aplicações potenciais incluem dispositivos eletrônicos, devido às suas propriedades dielétricas, materiais funcionais para reatores de fusão nuclear, e vitrocerâmicas de baixa expansão térmica utilizadas em tampas de fogões de cerâmica (Liang et al., 2017, p. 15405-15410; Abo-Mosallam; Mahdy, 2019, p. 21144-21149; Kruger et al., 2013, p. 13-19). Assim como o PS, o LS se mostra particularmente interessante como material modelo para estudo, pois apresenta cristalização homogênea sob condições térmicas controladas.

O controle desses processos é determinante para as propriedades finais dos materiais obtidos. Além disso, o conhecimento das propriedades termodinâmicas das fases envolvidas permite não apenas aprofundar a compreensão dos fenômenos físicos, mas também explorar novas rotas de síntese para materiais com características funcionais aprimoradas.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo investigar as transformações estruturais induzidas por modificações extremas nas condições termodinâmicas em dois sistemas silicatados: o metassilicato de chumbo (PS) e o silicato de lítio (LS). No caso do PS, foram realizadas análises espectroscópicas Raman e de difração de raios X *in situ* sob altas pressões hidrostáticas, aplicadas a diferentes fases (estável e metaestável) envolvidas em seu processo de cristalização. Para o LS, foram conduzidas medidas Raman em função da temperatura em amostras processadas por rotas não convencionais, com o objetivo de investigar a cinética de cristalização do sistema, com ênfase nas temperaturas e tempos característicos do processo.

Assim, este trabalho contribui para a compreensão dos efeitos de condições termodinâmicas extremas na dinâmica de cristalização de silicatos, fornecendo dados inéditos para o PS sob alta pressão e para o LS obtido por uma rota alternativa ao processamento térmico convencional em pressão atmosférica.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

De modo geral, os materiais podem ser classificados quanto à sua estrutura como amorfos ou cristalinos, dependendo de como os átomos estão distribuídos. Materiais amorfos apresentam os átomos distribuídos de forma aleatória no espaço e não exibem ordem estrutural de longo alcance (Zanotto; Mauro, 2017, p. 490-495). O vidro é um exemplo típico de material amorfo. Em contrapartida, os materiais cristalinos apresentam estruturas nas quais os átomos estão organizados de forma periódica no espaço, ou seja, possuem ordem estrutural de longo alcance. Já os materiais vitrocerâmicos combinam essas duas estruturas, amorfa e cristalina, e podem ser definidos como materiais cerâmicos nos quais as fases cristalinas são formadas por nucleação e cristalização controlada do vidro. A microestrutura de uma vitrocerâmica é geralmente composta por 50 a 95% em volume de fase cristalina (Lima; Zorzi; Cruz, 2022, p. 2-12). Quando o vidro é submetido a tratamento térmico, uma ou mais fases cristalinas podem se formar.

Na formação de materiais vitrocerâmicos, o processo de cristalização ocorre em duas etapas essenciais: nucleação e crescimento. Compreender com exatidão quando, como e em que condições essas etapas se desenvolvem é fundamental para o controle do processo. Quando essa sequência é bem compreendida, torna-se possível ajustar parâmetros como pressão, temperatura, tempo e composição, a fim de produzir materiais vitrocerâmicos com propriedades específicas desejadas, como dureza, resistência térmica ou transparência.

### 2.1 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE UM CRISTAL

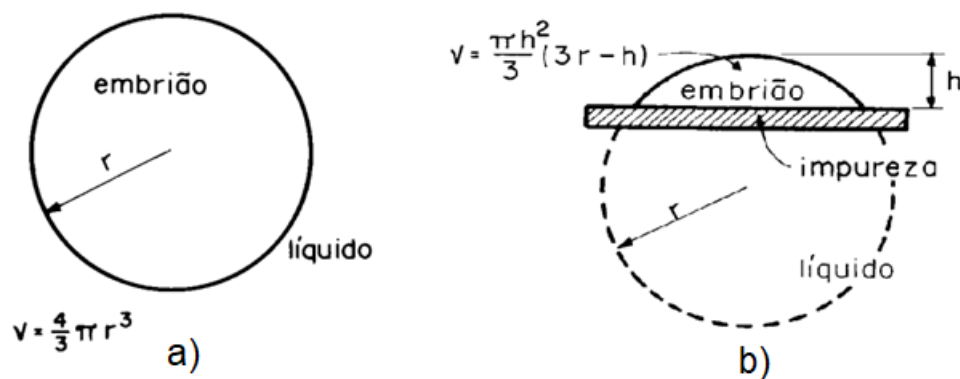
Os princípios básicos para cristalização controlada do vidro foram determinados em 1903 pelo físico-químico Gustav Heinrich Johann Apollon Tammann, cujas contribuições impactaram significativamente nos campos de soluções vítreas e sólidas, equilíbrios heterogêneos, cristalização e metalurgia. Porém, apenas entre as décadas de 1960 e 1980 as teorias gerais sobre nucleação e crescimento de cristais foram consolidadas. Para transformar um vidro em um vitrocerâmico, são necessárias duas etapas: nucleação e crescimento cristalino. O termo cristalização refere-se à combinação desses dois processos. Em alguns trabalhos esse fenômeno também é descrito como devitrificação.

Em materiais vítreos ou fundidos, os átomos têm ordem de curto alcance. Para ser um cristal, os átomos devem se reorganizar em uma estrutura periódica ordenada e com simetria definida. A nucleação é um processo que envolve a criação de núcleos ou “*clusters*”, isso é,

átomos agregados ou íons que se unem para formar um núcleo, levando a formação de um cristal (Schmelzer et al., 2010, p.16-20). Esses núcleos têm estrutura semelhante à da fase cristalina, mas ainda muito pequenos para serem estáveis dependendo assim do seu tamanho e de condições termodinâmicas. Na sequência de crescimento, os núcleos aumentam de tamanho levando ao fim de toda a fase original ou parte dela (Gebauer; Colfen, 2011, p.564).

A nucleação pode ocorrer de algumas formas, como de forma homogênea ou heterogênea (Lima; Zorzi; Cruz, 2022, p.2-12). A nucleação homogênea ocorre de maneira uniforme em todo o volume de sua fase original e é mais comum em sistemas puros e sob alto super-resfriamento e geralmente requer energias mais altas. Na nucleação heterogênea, os núcleos se formam de forma preponderante em estruturas como superfícies de moldes, em torno de impurezas, contornos de grão ou discordâncias. É mais comum e requer menor energia uma vez que essas imperfeições fornecem um ponto de partida a formação de núcleos. Agentes nucleantes são frequentemente adicionados para promover a nucleação heterogênea e controlar o número e tamanho dos cristais. Os principais agentes nucleantes são óxidos, que podem ser de dois tipos, os que atuam por meio do mecanismo de mudança de valência ( $TiO_2$ ,  $Cr_2$ ,  $ZrO_2$ ) e os que atuam por meio do mecanismo de desequilíbrio de carga ( $P_2O_5$ ).

FIGURA 1: Nucleação homogênea (a) e nucleação heterogênea (b) de um líquido.



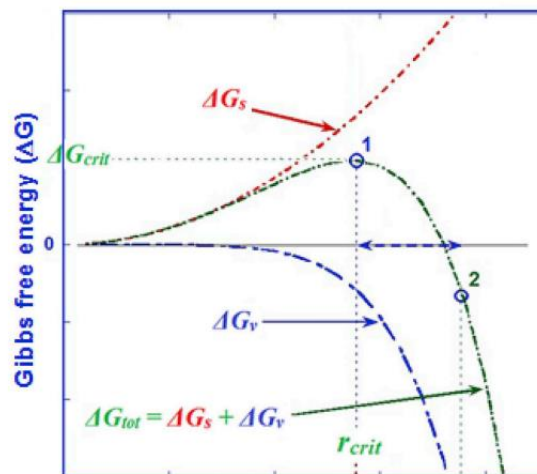
Fonte: Manrich, Zanotto e Hage Jr. (1992, p. 17).

A teoria clássica da nucleação ou CNT (*Classical Nucleation Theory*), é baseada na termodinâmica proposta por J.W. Gibbs onde ele considera a combinação das variações de energia livre de superfície e de volume dos cristais (Gebauer; Colfen, 2011, p.564). Na solidificação por exemplo (Figura 1a)), uma transformação de fase ocorreria espontaneamente se,

$$\Delta G = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \Delta G_s,$$

onde  $\Delta G$  é a variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G_v$  é a variação de energia volumétrica associada ao ganho de energia ao formar uma nova fase e  $\Delta G_s$  é a variação de energia superficial associado ao custo energético para criar a interface entre a nova fase (núcleo) e a fase original. Todavia, se o sistema não atingir a condição necessária, o núcleo pode ficar instável e ser redissolvido. Para o núcleo atingir estabilidade, o raio do núcleo precisa atingir certo raio, chamado raio crítico ( $r_c$ ). O raio crítico é o ponto em que a resultante entre a diminuição de energia livre relacionada ao aumento de volume é maior que o aumento da energia livre relacionada ao aumento da superfície do cristal (Figura 2). A nucleação homogênea exige que se supere essa barreira energética para formar um núcleo estável. Ao contrário da nucleação homogênea, que ocorre no interior do líquido, a heterogênea reduz a energia necessária para formar o núcleo, pois aproveita uma interface preexistente, reduzindo assim a energia livre superficial.

FIGURA 2 – Barreira de energia livre da nucleação e tamanho do núcleo crítico em função do raio do aglomerado.



Fonte: Ke, Svartås e Chen (2019, p. 174).

O número de núcleos estáveis é dado por  $N$  e é dado por,

$$N = K \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{kT}\right),$$

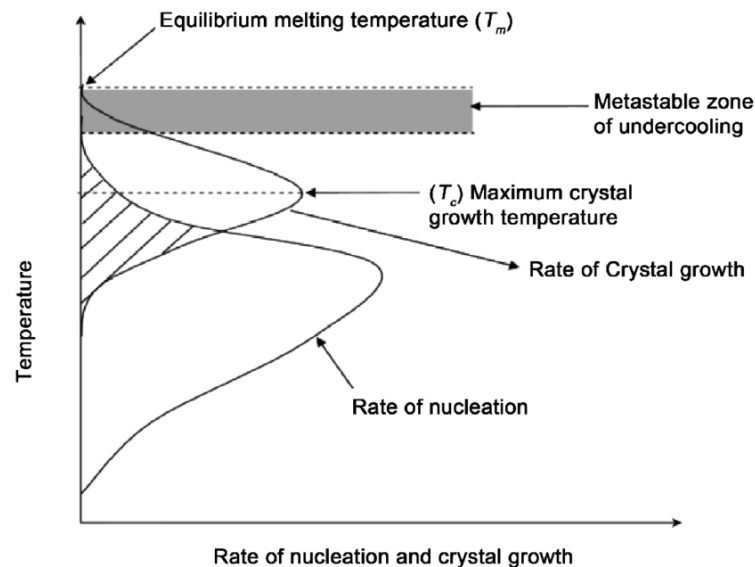
em que  $\Delta G_c$  é a energia livre crítica ( $r = r_c$ .)

O crescimento inicia no momento que o núcleo se torna estável, tal que a taxa de crescimento ( $\dot{G}$ ),

$$\dot{G} = C \cdot \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right),$$

em que  $Q$  é a energia de difusão atômica,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. A equação mostra que o crescimento depende da mobilidade atômica com a temperatura (por isso há um termo exponencial negativo com  $Q/kT$ ). De maneira geral, a Figura 3 revela curvas em função da temperatura onde pode se notar que, a taxa de nucleação é máxima a temperaturas intermediárias e cai em temperaturas altas porque a diferença de energia livre diminui. A taxa de crescimento aumenta com a temperatura, pois depende da difusão atômica.

FIGURA 3: Comparativo entre taxas de Nucleação, crescimento e a taxa de transformação global de um cristal.



Fonte: *A review of glass and crystallizations of glass-ceramics*. ResearchGate, 2025. Disponível em: [https://www.researchgate.net/figure/The-effect-of-temperature-on-the-nucleation-rate-and-crystal-growth-in-a-viscous-liquid\\_fig5\\_365618965](https://www.researchgate.net/figure/The-effect-of-temperature-on-the-nucleation-rate-and-crystal-growth-in-a-viscous-liquid_fig5_365618965). Acesso em: 08 dez. 2025.

Vale destacar que em certos tipos de vidros de silicatos e em líquidos super-resfriados, a cristalização é um processo complexo que não acontece de forma direta. Em vez disso, o material passa por fases intermediárias que são metaestáveis antes de finalmente atingir a fase cristalina mais estável. Esse comportamento complexo de cristalização está de acordo com o que foi proposto por Ostwald em sua regra de estágios.

### 2.1.1 Regras de estágio de Ostwald

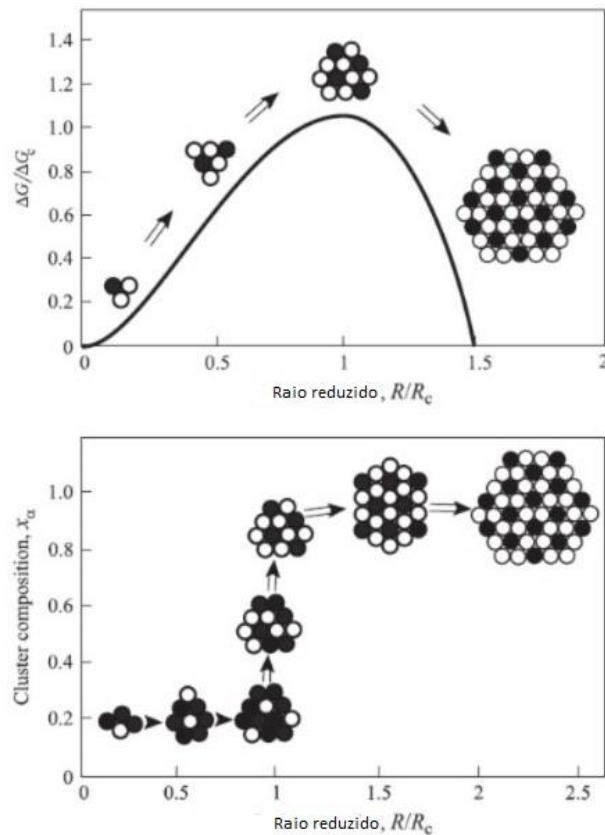
A regra de Ostwald, formulada há mais de um século, propõem que a transformação de fases não ocorra diretamente para a fase mais estável (com menor energia livre de Gibbs), contudo passa através de fases intermediárias metaestáveis com menor diferença de energia livre em relação ao estado inicial. Uma analogia interessante é pensar em uma bola descendo uma escada. Em vez de pular diretamente para o degrau mais baixo, ela tende a cair para o degrau adjacente com a menor diferença de altura. Na cristalização significa que, em vez de formar diretamente a fase cristalina mais estável, o sistema pode inicialmente formar fases metaestáveis, fases essas que são estáveis apenas em certas condições, que são mais fáceis de nuclearem e crescerem a partir da fase original (Van Santen, 1984, p.5768-5769). Um exemplo clássico é a formação de polimorfos em alguns materiais.

A teoria clássica de nucleação e crescimento assume, em concordância com a teoria termodinâmica clássica de Gibbs, que as propriedades de massa dos aglomerados críticos (núcleos), os embriões das novas fases em evolução, coincidem de forma ampla com as propriedades das respectivas fases macroscópica/fase final (Figura 4). Nessa descrição, os aglomerados da nova fase se formam e crescem alterando seu tamanho com propriedades de massa e superfície quase independentes do tamanho. Todavia, já está bem estabelecido na literatura que as propriedades dos aglomerados críticos se desviam consideravelmente das respectivas fases macroscópicas.

Esse problema da teoria clássica de nucleação e crescimento é resolvido generalizando o método clássico de Gibbs para a descrição de sistemas heterogêneos (Schmelzer et al., 2010, p.16-20). A generalização proposta envolve a ideia que a energia interfacial específica dos *clusters*/aglomerados críticos da nova fase, depende das propriedades dos próprios clusters e da fase circundante (fase original). Isso quer dizer que a energia na interface entre o núcleo e o líquido não é constante, mas varia conforme o tamanho e a composição do núcleo. Esse método de determinação das propriedades do núcleo crítico vem originalmente de um postulado que é conhecido como regra generalizada dos estágios de Ostwald, que afirma que, durante os processos de transformação de fase, a estrutura e as propriedades do núcleo crítico podem apresentar características qualitativamente distintas em relação às fases macroscópicas que se formam. (Schmelzer; Gutzow; Schmelzer jr, 2000, p.3820-3831).

FIGURA 4 – Comparação entre modelo clássico (gráfico superior) e do cenário baseado na aproximação generalizada de Gibbs (gráfico inferior). No gráfico superior, no eixo y está a energia de Gibbs normalizada, que revela o custo energético da formação de um novo núcleo e

em  $x$ , o raio reduzido ( $R/R_c$ ) que mede o tamanho relativo do núcleo em relação ao raio crítico. Esse modelo supõe que os aglomerados têm a mesma estrutura da fase final estável, ou seja, o “embrião” da nova fase já é semelhante ao cristal estável que surgirá depois. No gráfico inferior, o eixo  $y$  é a composição do aglomerado, indicando quais átomos ou moléculas compõem o núcleo em formação. Esse modelo mostra que em vez de uma transição direta para a fase estável, o núcleo muda sua conformação gradualmente, sendo uma sequência complexa e de estágios diferentes.



Fonte: SCHMELZER, Jörn W. P. et al. *How do crystals form and grow in glass-forming liquids: Ostwald's rule of stages and beyond*. International Journal of Applied Glass Science, v. 1, n. 1, p. 16-26, 2010.

## 2.2 PROPRIEDADES E ESTRUTURA DOS SISTEMAS SILICATOS

Como os sistemas formadores de vidro mais importantes são baseados em composições de silício e oxigênio, os principais componentes cristalinos das vitrocerâmicas são, portanto, silicatos. Segundo Holand e Beall (2012), as vitrocerâmicas podem ser classificadas, quanto a sua composição química, como silicatos alcalinos e alcalino-terrosos, alumino silicatos, fluoro silicatos, silicofosfatos, silicatos de ferro e fosfatos. Nesse contexto, o metassilicato de lítio (LS) se enquadra na categoria dos silicatos alcalinos, devido a presença do cátion  $Li^+$ . O metassilicato de chumbo (PS), contendo o cátion  $Pb^{2+}$ , não se encaixa diretamente nas categorias convencionais, mas é frequentemente estudado como um silicato modificado por metal pesado, dada sua relevância em aplicações e estruturas específicas bem como ser um sistema modelo para estudos *in situ*, como mencionado anteriormente.

Esses materiais oferecem uma ampla gama de combinações surpreendentes de características, devido a sua capacidade de reunir as propriedades únicas das cerâmicas (fase cristalina) com as características específicas relacionadas a estrutura amorfa dos vidros. As propriedades das vitrocerâmicas, como densidade, dureza, resistência química e ao desgaste, dependerão principalmente das fases cristalinas bem dispersas na matriz vítrea.

A escolha desses sistemas de estudo, presente nesse trabalho, deve-se tanto à sua relevância tecnológica quanto à riqueza de comportamentos cristalográficos que apresentam, sendo, portanto, modelos adequados para a análise dos estágios de transição de fases sob diferentes condições de tratamento termodinâmico.

### 2.2.1 Metassilicato de chumbo $PbSiO_3$

Os compostos de chumbo abrangem mais de quarenta minerais naturais, dos quais é possível derivar cinco óxidos distintos. Esses óxidos, assim como certos silicatos de chumbo, são amplamente utilizados como matérias-primas na fabricação de vidros com teor de chumbo e em cerâmicas eletrônicas cristalinas. A incorporação de chumbo na composição do vidro resulta no aumento do índice de refração, redução da viscosidade, elevação da resistividade elétrica e maior capacidade de absorção de radiação X (Schoenung, 2018, p.151-167).

O metassilicato de chumbo (PS) é amplamente estudado como sistema modelo para pesquisas em vidros silicatos. Trata-se de um material vítreo que pode ser sintetizado a partir de  $PbO$  (óxido de chumbo) e  $SiO_2$  (dióxido de silício, conhecido também como sílica). Apesar do baixo teor de sílica, que atua como formador de rede (*glass former*), apenas 50% em mol,

apresenta uma excelente capacidade de formação vítrea (Pena et al., 2020, p.120254). Além disso, devido a presença do cátion  $Pb^{2+}$ , possuindo elevada polarizabilidade e tamanho relativamente grande, atua como modificador da rede influenciando em propriedades ópticas e mecânicas do vidro (Schoenung, 2018, p.151-167). Esse material é um modelo simples e eficiente para estudos que buscam compreender o papel do chumbo (Pb) na estrutura dos vidros de silicato.

As fases cristalinas que precipitam do PS vítreo tratado termicamente já são bem conhecidas. Durante o tratamento térmico do vidro de metassilicato de chumbo, formam-se as fases alamosita (A-PS) de estrutura monoclinica, que é a fase estável, além de duas variantes metaestáveis: uma modificação hexagonal (H-PS) e outra conhecida como  $PbSiO_3$  de baixa temperatura ou baixa simetria (L-PS). Segundo Geller et al. (1934, 237 - 244), as propriedades ópticas do metassilicato de chumbo cristalizado apresentam grande semelhança com as da alamosita mineral natural (Figura 5), observação que posteriormente foi confirmada por outros autores através de análise de difração de raios X. A fase chamada hexagonal do PS é assim nomeada porque os parâmetros da célula unitária e o arranjo atômico observados se aproximam de uma simetria do sistema cristalino hexagonal, ou seja, existe uma regularidade angular e métrica semelhante ao que se espera de uma rede hexagonal. Todavia, em materiais reais, especialmente sob pressão, essas estruturas podem não apresentar simetria hexagonal perfeita. Mesmo assim, se a estrutura se aproxima da simetria hexagonal (ângulos próximos de  $120^\circ$  e eixos equivalentes no plano), ela pode ser classificada como tal. Já a fase de baixa simetria, recebe esse nome por apresentar uma simetria cristalina inferior à das fases monoclinica ou hexagonal. Sua célula unitária não segue um sistema cristalino clássico bem definido e os picos de difração são de difícil indexação com base em grupos espaciais conhecidos.

FIGURA 5: Alamosita natural -  $PbSiO_3$ .



Fonte: MINERALOGICAL SOCIETY OF AMERICA. Quartz. Mindat.org.

Pena et al. (2020, p.120254) com o objetivo de investigar a formação de fases metaestáveis durante o processo de cristalização, examinaram a cinética de cristalização isotérmica de vidros PS por espectroscopia Raman in situ a 550°C e 600°C. A análise Raman é bastante adequada para estudar a cinética de cristalização de vidros (Neuville et al., 2017) pois é bem sensível a pequenas quantidades de aglomerados bem-ordenados que aparecem localmente em estágios iniciais de cristalização em forma de picos agudos, o que contrasta com as bandas largas do vidro amorfo. Outro ponto dessa técnica vibracional é que cada fase cristalina (como a alamosita) tem modos vibracionais característicos, assim ela é capaz de diferenciar essas fases com base nos padrões de picos vibracionais. Os resultados obtidos por eles foram que a cristalização a 550°C ocorre via fase L-PS, enquanto a 600°C ocorre via H-PS. Não foi mostrado interconversão entre as fases metaestáveis, quer dizer que, a fase L-PS (formada a 550°C) não se transforma na fase H-PS, nem vice-versa. Cada fase segue seu próprio caminho de cristalização a depender da temperatura sendo possível de ser estabilizada dentro de sua faixa de temperatura de formação, persistindo até eventualmente alcançar sua fase estável (alamosita).

Esses resultados confirmam a existência de múltiplas rotas de cristalização, cada uma associada a uma faixa de temperatura distinta, corroborando a validade da regra de Ostwald no contexto de sistemas silicatados

### 2.2.2 Metassilicato de lítio $Li_2SiO_3$

O silicato de lítio é um material estruturalmente relevante, pois, além de suas potenciais aplicações tecnológicas, é considerado um sistema modelo de vitrocerâmicos que apresentam cristalização homogênea (os cristais se formam por igual em todo o material) sob temperatura controlada. O cátion  $Li^+$ , com seu pequeno raio iônico e elevada mobilidade, atua como um modificador de rede eficiente, promovendo a quebra de ligações  $Si - O - Si$  e aumentando a mobilidade estrutural da matriz vítrea (Rohilla et al., 2022, p.121774). Essa característica contribui significativamente para a formação de núcleos cristalinos sob controle térmico e pressões elevadas. Em processos térmicos que ocorrem em condições de pressão atmosférica, a fase cristalina mais estável é o dissilicato de lítio (LS2), que apresenta composição  $Li_2Si_2O_3$  sendo estável até a temperatura de fusão. Buchner et al. (2014, p.112-116) estudaram a influência de altas pressões e temperaturas na nucleação (início da formação) de cristais no LS2. Ao fazer isso, observaram que, sob essas condições especiais, é possível formar polimorfismos, ou seja, diferentes estruturas cristalinas de mesma composição química. Um

exemplo disso é o metassilicato de lítio (LS) de composição  $Li_2SiO_3$ , que é uma outra fase cristalina diferente do LS2.

Isso é relevante pois ajuda a entender a cinética de nucleação-crescimento do material, isso é, como e com que rapidez esses núcleos se formam. Embora a estrutura amorfa não apresente ordenamento de longo alcance, ela mantém ligações químicas e distâncias Interatômicas que variam de acordo com as condições de formação, como pressão e temperatura. Em um estado amorfo mais aberto, com tetraedros de  $SiO_4$  pouco compactados, formar uma estrutura cristalina densa pode exigir mais rearranjos atômicos, ou seja, mais tempo e energia. Em contrapartida, se a estrutura amorfa já estiver densificada após sofrer alta pressão, por exemplo, ela pode estar mais próxima da estrutura de uma determinada fase cristalina, como o LS (Buchner; Radtke; Balzaretto, 2013). A conclusão, portanto, é que o tipo de estrutura amorfa favorece a nucleação de uma fase cristalina específica e saber qual forma amorfa pré-existente pode guiar qual cristal será formado depois.

No estudo, Buchner et al. (2014, p.112-116) viu que até 6 GPa a estrutura amorfa se deforma um pouco, mas mantém sua essência, e em 7,7 GPa, forma-se uma nova estrutura amorfa mais parecida com o LS. Então isso explica por que ao aquecer amostras densificadas a 7,7 GPa o que se cristaliza é o LS e não o LS2. A estrutura de partida influencia o caminho da cristalização, e isso é fundamental para controlar materiais vitrocerâmicos.

Assim como observado no sistema PS, as diferentes estruturas amorfas do sistema LS indicam que a transição para uma fase cristalina não ocorre de forma direta, mas pode passar por estados metaestáveis intermediários, o que remete à regra de Ostwald, segundo a qual a nucleação tende a ocorrer por fases de menor estabilidade antes de atingir a fase estável final. Além disso, o entendimento detalhado da relação entre a estrutura amorfa e a fase cristalina resultante possibilita o design racional de vitrocerâmicas com propriedades específicas, permitindo a seleção de parâmetros de pressão e temperatura ideais para se obter a fase desejada com controle fino da microestrutura resultante.

### 3 METODOLOGIA

De forma geral, este trabalho investigou a evolução de sistemas silicático em função de modificações de variáveis termodinâmicas. Para isso, foram realizadas análises Raman *in situ* sob altas pressões hidrostáticas em diferentes fases do metassilicato de chumbo (PS). Complementarmente, conduziram-se análises de difração de raios X *in situ* sob altas pressões hidrostáticas, obtidos no síncrotron, referentes à fase estável alamosita e à fase metaestável de baixa simetria do PS, com o objetivo de determinar a evolução dos parâmetros de rede cristalina e, conseqüentemente, de suas propriedades termodinâmicas.

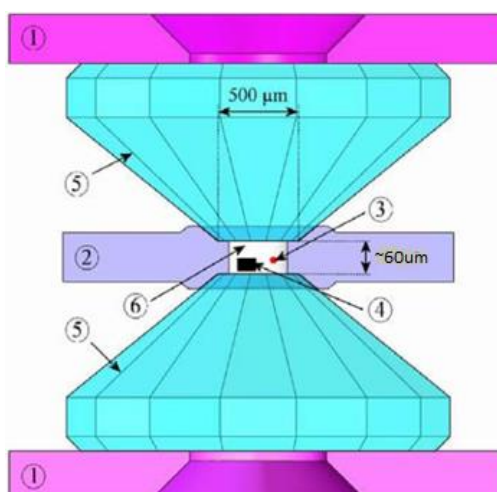
Além disso, também foi estudado o sistema silicato metassilicato de lítio (LS), precursor de materiais vitrocerâmicos, por meio de análises Raman em função da temperatura e do tempo. Essas análises visaram compreender a cinética dos processos de nucleação, crescimento e cristalização.

#### 3.1 $PbSiO_3$ : SOB ALTA PRESSÃO HIDROSTÁTICA

Utilizando espectroscopia Raman *in situ* para monitorar cristalizações isotérmicas controladas do PS, em trabalhos prévios realizados no Grupo de Espectroscopia Óptica e Espalhamento Raman (GEOER) da UFSCar, as condições ideais para estabilizar as fases metaestáveis hexagonal e a alamosita estável foram alcançadas. Para a síntese do vidro maciço de metassilicato de chumbo ( $PbSiO_3$ , PS), quantidades estequiométricas de dióxido de silício ( $SiO_2$ ) seco e tetróxido de chumbo ( $Pb_3O_4$ ) foram pesadas e homogêneas por moagem mecânica. A mistura obtida foi aquecida a aproximadamente 900 °C até fusão completa, sendo então submetida a um resfriamento ultrarrápido por meio da técnica padrão de *splat quenching*. A partir do vidro PS assim preparado, três fases cristalinas distintas (A-PS, H-PS e L-PS) puderam ser obtidas de forma seletiva por cristalização isotérmica em temperaturas específicas, conforme descrito na literatura (PENA et al., 2020, p. 120254). Esse controle experimental permitiu obter de forma reprodutível amostras em diferentes estados estruturais, o que possibilita a investigação detalhada da influência de variáveis termodinâmicas, como pressão e temperatura, em cada uma das fases desse sistema separadamente. Além disso, o acesso às fases metaestáveis permite compreender melhor os mecanismos de nucleação e crescimento que ocorrem durante o processo de cristalização, uma vez que essas fases intermediárias geralmente precedem a formação de estruturas mais estáveis.

As medidas Raman em altas pressões hidrostáticas foram realizadas no GEOER da UFSCar. O instrumento utilizado para aplicar pressões elevadas durante análises ópticas *in situ* foi uma célula de bigorna de diamante (*diamond anvil cell – DAC*), usualmente empregada em experimentos de Física de altas pressões devido à sua capacidade de alcançar pressões da ordem de dezenas de GPa com precisão. Seu desenho esquemático é apresentado na Figura 6, evidenciando os principais componentes e o princípio de funcionamento adotado neste estudo. A utilização da DAC é particularmente vantajosa em estudos espectroscópicos por permitir a análise direta de amostras sob compressão sem necessidade de perturbação térmica ou mecânica significativa, garantindo a fidelidade dos dados obtidos. Além disso, a geometria óptica da célula facilita o acoplamento com sistemas de laser e detectores, permitindo a coleta eficiente de espectros Raman mesmo sob condições extremas.

FIGURA 6: Esquema do princípio de funcionamento de uma célula de bigornas de diamante (DAC) utilizadas em medidas ópticas em função de altas pressões. Na figura há 1) suporte para base dos diamantes com acesso óptico 2) gaxeta metálica de vedação da câmara 3) esfera de rubi 4) amostra 5) bigornas de diamantes 6) meio transmissor de pressão.

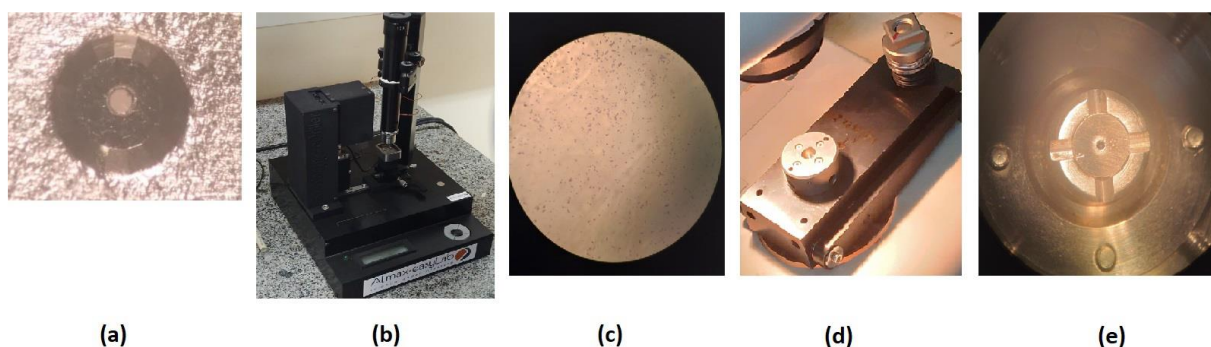


Fonte: SOUZA, Sérgio Michielon de *et al.* Estudo dos efeitos de altas pressões na liga nanoestruturada  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  produzida por mecano-síntese: [tese]. 2012.

Neste aparato, os diamantes que funcionam como bigornas têm suas superfícies lapidadas de forma a transmitir força para a câmara de pressão onde a amostra é posicionada. A face plana do diamante inferior é empurrada contra a face plana do diamante superior, que está fixada à base de um pistão. Essa configuração gera pressão sobre um conteúdo fluido confinado em uma região delimitada pelas faces dos diamantes e pelas paredes internas de um

furo feito na gaxeta, o qual atua como meio transmissor de pressão para a amostra. O furo na gaxeta deve estar rigorosamente centralizado em relação às faces dos diamantes (Figura 7 (a) e (e)). Nos experimentos apresentados, utilizou-se uma micro furadeira de eletroerosão (Figura 7 (b)) equipada com um eletrodo de carbeto de tungstênio para produzir furos com aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro e precisão micrométrica. Esse nível de precisão é necessário para garantir que o furo esteja corretamente centralizado na região pré-indentada, cujo diâmetro é equivalente ao da culeta dos diamantes, cerca de 500  $\mu\text{m}$ .

FIGURA 7: A Figura a) mostra o furo feito na gaxeta pré-indentada pela b) micro furadeira de eletroerosão da Almax easy Lab. Além disso, no painel a) é possível notar a área com as 16 faces do diamante utilizado para indentar a gaxeta a deixando com uma espessura de 66  $\mu\text{m}$ , espessura essa que originalmente era de 251  $\mu\text{m}$ . O painel c) mostra esferas de rubi vistas em microscópio. O painel d) mostra a DAC devidamente montada a seu sistema pressurizador e em e), a gaxeta devidamente posicionada na DAC.



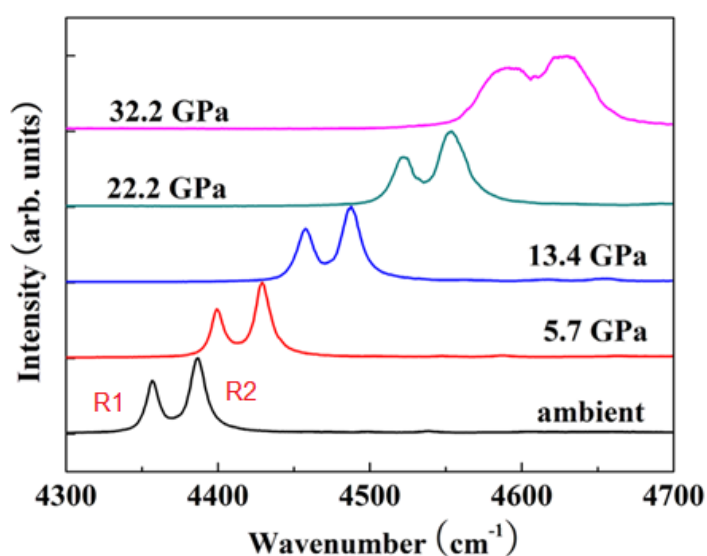
Fonte: Própria.

O líquido transmissor de pressão é selecionado com base em suas propriedades de compressibilidade e hidrostaticidade (Klotz et al., 2009, p. 075413). No experimento, foi utilizado um fluido composto por uma proporção volumétrica de quatro partes de metanol para uma parte de etanol como meio de transmissão de pressão. Devido às dimensões extremamente reduzidas da câmara de pressão, formada pela gaxeta e pelas faces das duas bigornas de diamante, a amostra do material a ser analisado apresenta dimensões típicas da ordem de 30  $\mu\text{m}$ . Além da amostra, é inserida na câmara uma esfera de rubi com diâmetro  $\leq 20 \mu\text{m}$  (Figura 7 (c)), utilizada como sensor de pressão. A determinação da pressão é realizada ao se focalizar o feixe laser sobre o rubi e medir sua fotoluminescência, cuja energia é altamente sensível à variação da pressão no cristal. Dessa forma, o deslocamento do pico luminescente ocorre em função do

aumento da pressão no interior da célula. A relação entre a variação de pressão e o deslocamento do pico de luminescência do rubi é, aproximadamente, de  $7 \text{ GPa/cm}^{-1}$  (Decker, 1971, p. 3239–3244). Como ilustração, esse efeito pode ser observado na Figura 8, em que os espectros de emissão do rubi, medidos em diferentes pressões no líquido iônico  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$  mostram um deslocamento sistemático das linhas  $R_1$  (pico localizado em menor número de onda) e  $R_2$  (pico ligeiramente deslocado para maiores números de onda) para regiões de maior energia conforme a pressão aumenta de ambiente até 32,2 GPa (Li et al., 2017, p. 3-10). Além do deslocamento, nota-se o alargamento progressivo dessas linhas em pressões mais altas, evidenciando a perda de hidrostacidade do meio e, portanto, a influência de tensões não uniformes no entorno do cristal. Trata-se de um exemplo claro da sensibilidade do rubi à variação de pressão e da utilidade da fotoluminescência como técnica de calibração em experimentos de alta pressão.

Após ser carregada, a DAC é acoplada a um espectrômetro Raman HR 800 LabRam Horiba (Figura 7 (e)), que opera com excitação por um laser de comprimento de onda de 488 nm e possui uma grade de difração com 1800 linhas/mm para dispersão do sinal. As condições experimentais foram ajustadas de modo a obter uma resolução espectral melhor que  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

FIGURA 8: Efeito da pressão sobre os espectros de emissão de fotoluminescência do rubi no líquido iônico  $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$ . Observa-se o deslocamento das linhas  $R_1$  e  $R_2$  para maiores números de onda conforme a pressão aumenta de ambiente até 32,2 GPa, evidenciando a sensibilidade do rubi à variação de pressão.



Fonte: LI, Haining; CHEN, Liucheng; ZHU, Xiang; WANG, Zheng; HUANG, Haijun; YANG, Kun; SU, Lei; YANG, Guoqiang; LI, Xiaodong. Ionic liquid: a good pressure transmitting medium. *Journal of Solution Chemistry*, [S. l.], v. 46, n. 1, p. 3-10, 2017.

### 3.2 $Li_2SiO_3$ : SOB ALTA TEMPERATURA

As amostras de metassilicato de lítio  $Li_2SiO_3$  (LS) estudadas foram produzidas por colaboradores do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) utilizando-se prensas de grandes volumes em que se pode submeter o material precursor a condições altas pressões e altas temperaturas, que são ideais para a nucleação e crescimento dessa fase (Buchner et al., 2019, p.522-531).

Inicialmente foi analisado a cinética de nucleação/cristalização do LS processado sob pressão hidrostática de 7,7 GPa e a temperatura de 500 °C. A amostra estudada deve estar majoritariamente na fase amorfa, com nucleações cristalinas iniciais. Buscou-se através de medidas Raman em função da temperatura investigar a influência da temperatura e tempo no processo de nucleação-crescimento cristalização LS. As amostras de LS logo após a produção em prensa quente, apresentam dimensões características de milímetros.

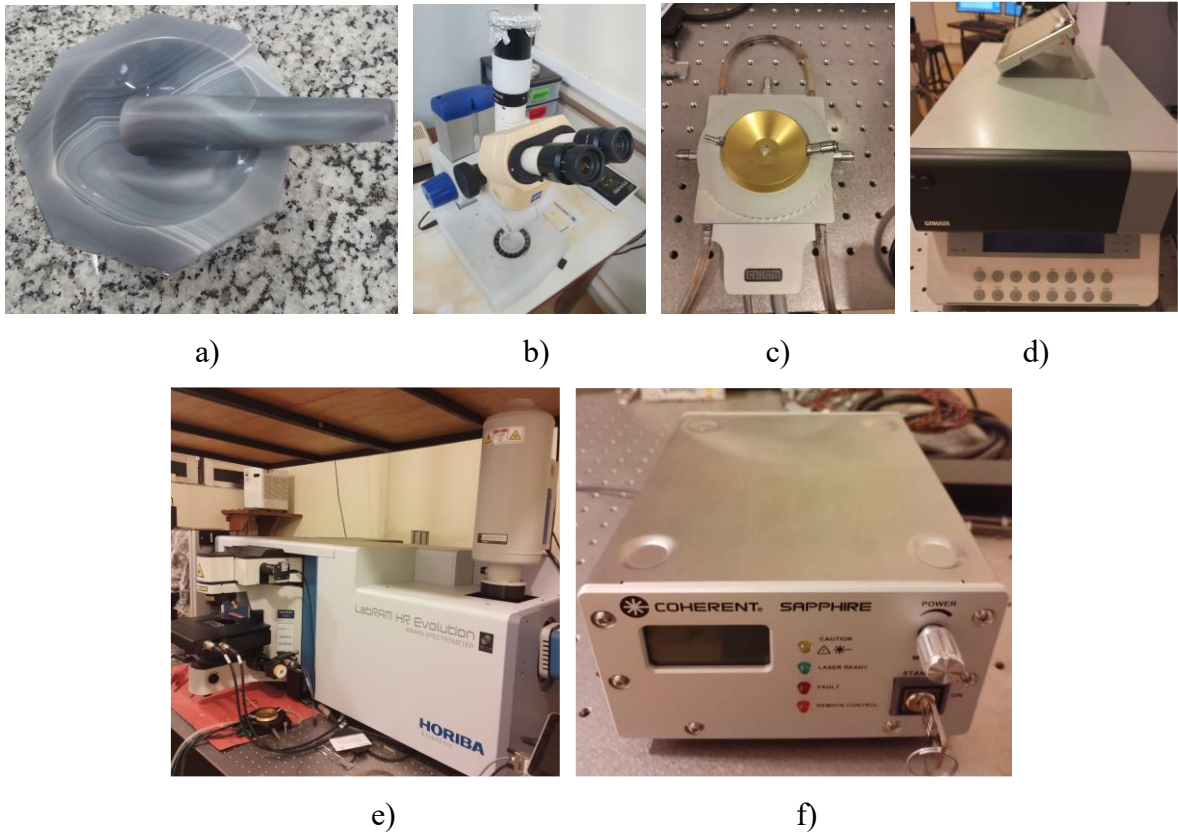
Para as análises Raman em função da temperatura, a amostra deve ser reduzida a dimensões na ordem de poucas centenas de microns, para que se tenha um bom controle de temperatura evitando que haja um gradiente de temperatura através da amostra. Esse processo foi feito usando um almofariz de ágata (Figura 8 (a)). Fragmentos de amostras são, então, selecionados utilizando um microscópio Estéreo Zeiss Stemi 2000-C (Figura 8 (b)). A amostra selecionada é, então, posicionada em um micro forno (hotstage) Linkan TS 1500 (Figura 8 (c) e (d)) que permite medidas em função da temperatura até 1500°C. O micro forno é, então, acoplado ao espectrômetro (Figura 8 (e)) onde são realizadas as medidas Raman em função da temperatura. Para essas medidas, utilizou-se um laser de estado sólido (Figura 8 (f)), de comprimento de onda 488 nm, onde se obteve a melhor resposta espectral. Nas configurações experimentais utilizadas os dados Raman apresentam resolução espectral de aproximadamente  $1\text{ cm}^{-1}$ , enquanto a incerteza de temperatura é aproximadamente 0,1 °C.

Montado o setup, inicia-se o processo de medição, começando pela aquisição do primeiro espectro em 20°C e incrementando a temperatura em passos de 15°C até 800°C. Tendo o cuidado de sempre esperar pelo menos 1 minuto para a temperatura estabilizar a cada medida. No espectrômetro, a cada temperatura, é realizada medidas em triplicatas para se obter uma boa precisão e reprodutibilidade do espectro obtido.

Em seguida foi investigado também a dependência temporal nesse processo de cristalização. Isso foi feito através de medidas Raman *in situ* em que se fixa a temperatura e se realiza medidas em intervalos de tempo crescente, utilizando o mesmo setup experimental

mencionado. Para isso, fixou-se a temperatura em  $500^{\circ}\text{C}$  e iniciou-se a aquisição do primeiro espectro (nomeado 0h) e realizando incrementos de 1h até que tivesse passado 14,8h.

FIGURA 8: Na figura a) almofariz de ágata, b) microscópio Estéreo Zeiss Stemi 2000-C, c) forno Linkan TS 1500, d) Sistema PID Linkan TMS 90 que é utilizado para controlar a temperatura no micro forno, e) espectrômetro Raman LabRAM HR800 Evolution e em f) laser de estado sólido Coherent Sapphire.



Fonte: Própria.

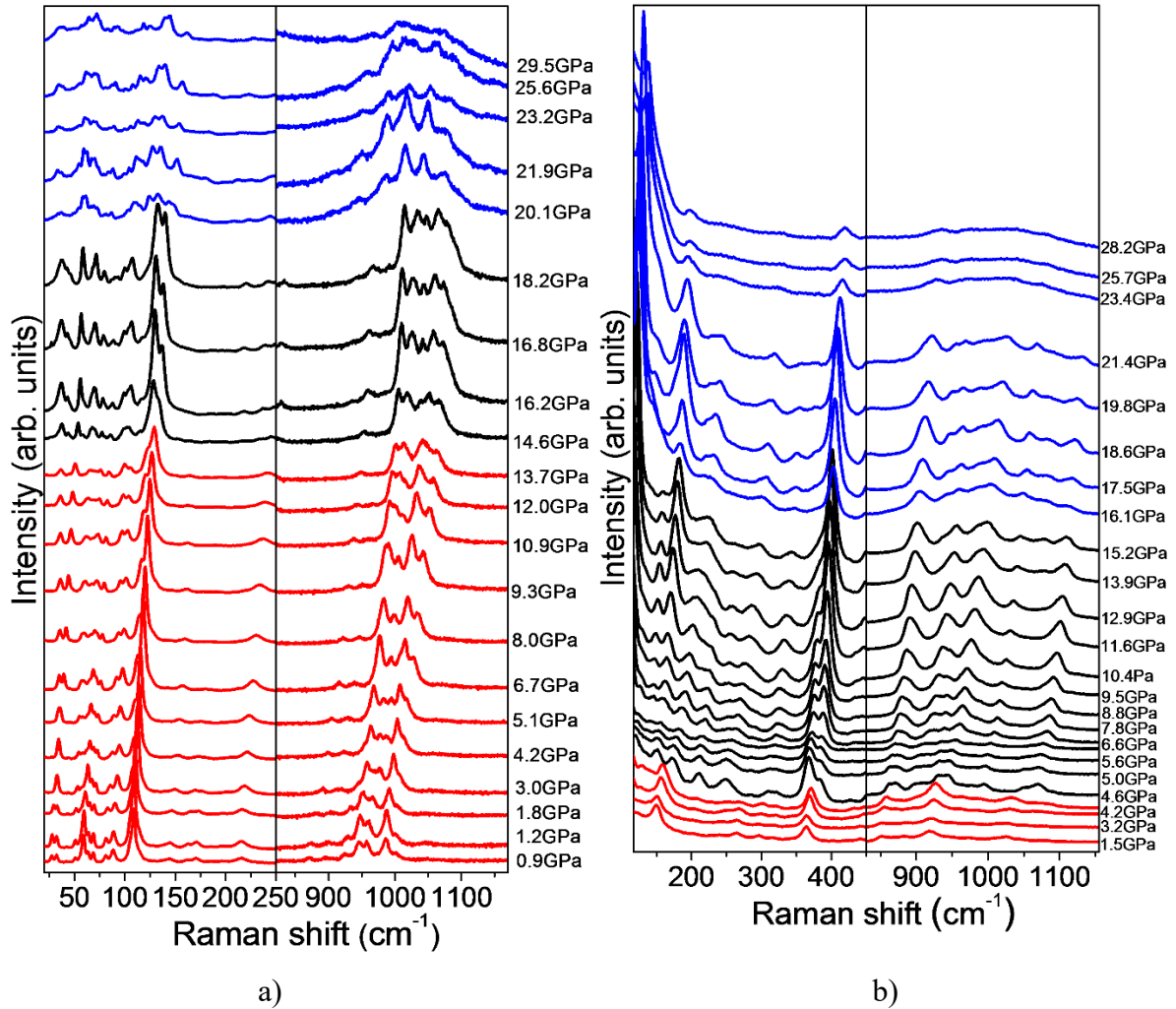
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho estão organizados em duas partes, correspondentes aos sistemas estudados: o metassilicato de chumbo (PS -  $PbSiO_3$ ) e o metassilicato de lítio (LS -  $Li_2SiO_3$ ). A análise experimental foi conduzida com base em espectroscopia Raman *in situ*, sob condições controladas de pressão hidrostática e temperatura, complementada por dados de difração de raios X *in situ*, sob altas pressões hidrostáticas na linha de luz EMA do Sirius/CNPEM. Esses métodos permitiram investigar a evolução estrutural das amostras em função das variáveis termodinâmicas. Os dados espectrais e estruturais analisados contribuíram para a compreensão das modificações nas ligações estruturais e químicas das fases estáveis e metaestáveis do sistema PS, bem como para o acompanhamento da evolução dos parâmetros de rede das fases cristalinas. Além disso, permitiram a análise da cinética dos processos de nucleação, crescimento e cristalização no sistema LS.

### 4.1 $PbSiO_3$ : ANÁLISE RAMAN E DRX EM ALTAS PRESSÕES

A Figura 9 destaca as duas regiões mais significativas do espectro Raman para a fase estável alamosita (A-PS) e metastável hexagonal (H-PS) do  $PbSiO_3$  em função de altas pressões. Os espectros Raman em função da pressão apresentados, são divididos em duas regiões espectrais, a de mais baixo número de onda, especificamente abaixo de  $200\text{ cm}^{-1}$ , onde estão as assinaturas Raman relacionadas às vibrações de  $Pb - O$  (Kacem et al., 2017, p.104-114; Worrell; Henshall, 1978, p.283-299; Ohno et al., 1991, p. 473-476), que apresentam frequências vibracionais reduzidas devido à massa atômica substancial do chumbo, e a outra de maior número de onda ( $800 - 1150\text{ cm}^{-1}$ ) onde estão as vibrações associadas às unidades de  $SiO_4$  (Matson; Sharma; Philpotts, 1983, p. 323-352; Nesbitt et al., 2021, p. 120040). Em silicatos, cada tetraedro de  $SiO_4$  pode ser conectado através de seus vértices a até quatro unidades tetraédricas adjacentes, com cada configuração correspondendo a um modo vibracional específico. Esses modos contribuem com bandas distintas para o espectro Raman em números de onda característicos. Variações nesses picos sob pressão, como deslocamentos ou mudanças nas intensidades relativas, são indícios de rearranjos estruturais no sistema silicato.

FIGURA 9: a) Espectro Raman em função de altas pressões para estrutura A-PS. As regiões espectrais de números de onda mais baixos, onde se localizam as vibrações relacionadas ao  $Pb - O$ , e de números de onda mais altos, correspondentes as vibrações do tipo  $SiO_4$ , são mostradas em detalhes. Em b) o espectro Raman em função de altas pressões para estrutura H-PS.



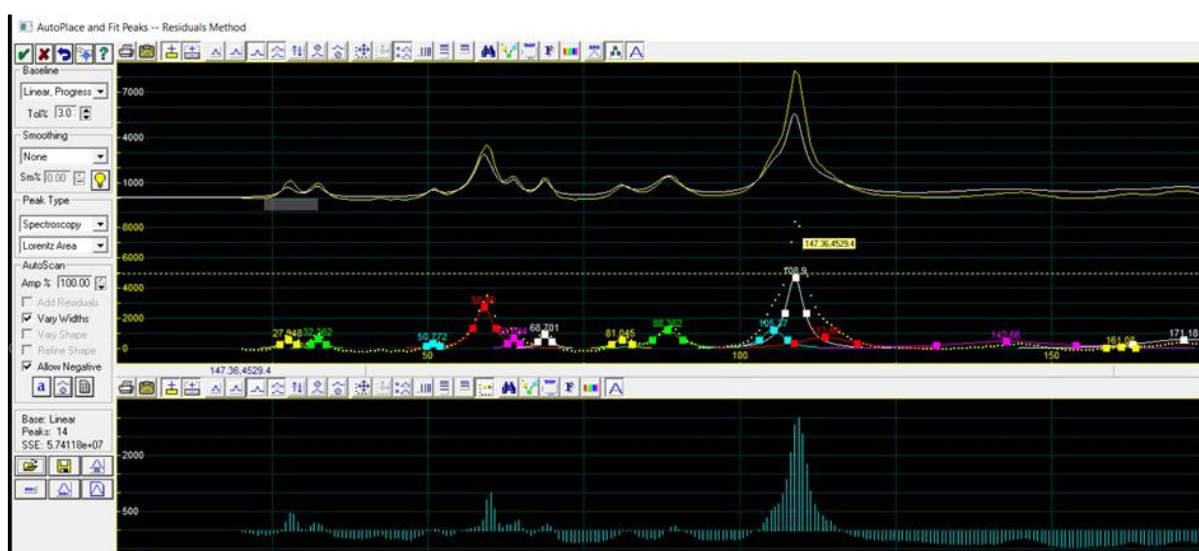
Fonte: Própria.

Inicialmente, foram realizadas análises quantitativas na região espectral correspondente aos menores números de onda. Para isso, utilizou-se o software PeakFit v4.12, dedicado a ajustes espectrais, com o qual foram efetuados ajustes de curvas teóricas aos dados experimentais obtidos nos experimentos Raman em função da pressão conduzidos no laboratório do Grupo de Espectroscopia Óptica e Espalhamento Raman (GEOER). No caso da fase estável A-PS, o intervalo espectral considerado (Raman Shift) foi de 20 a  $180 \text{ cm}^{-1}$ ; para a fase metaestável H-PS, o intervalo foi de 30 a  $180 \text{ cm}^{-1}$ . O primeiro passo consistiu no ajuste do espectro obtido em condições ambientes, utilizando funções lorentzianas para representar

cada pico experimental. Em seguida, o software variou os parâmetros desses picos, gerando um espectro teórico com base nos ajustes realizados, com o objetivo de minimizar o resíduo entre os dados teóricos e os experimentais, conforme ilustrado na Figura 10.

Esse processo foi repetido iterativamente até a obtenção do melhor ajuste possível. A métrica adotada para avaliar a qualidade do ajuste foi o  $\chi^2$  (qui-quadrado), calculado como a soma dos resíduos quadráticos entre o espectro experimental e o teórico.

FIGURA 10: Software Peakfit v4.12. Autofit por método dos resíduos. A curva em amarelo são os pontos experimentais, a curva em branco é a calculada e área hachurada em azul o resíduo.

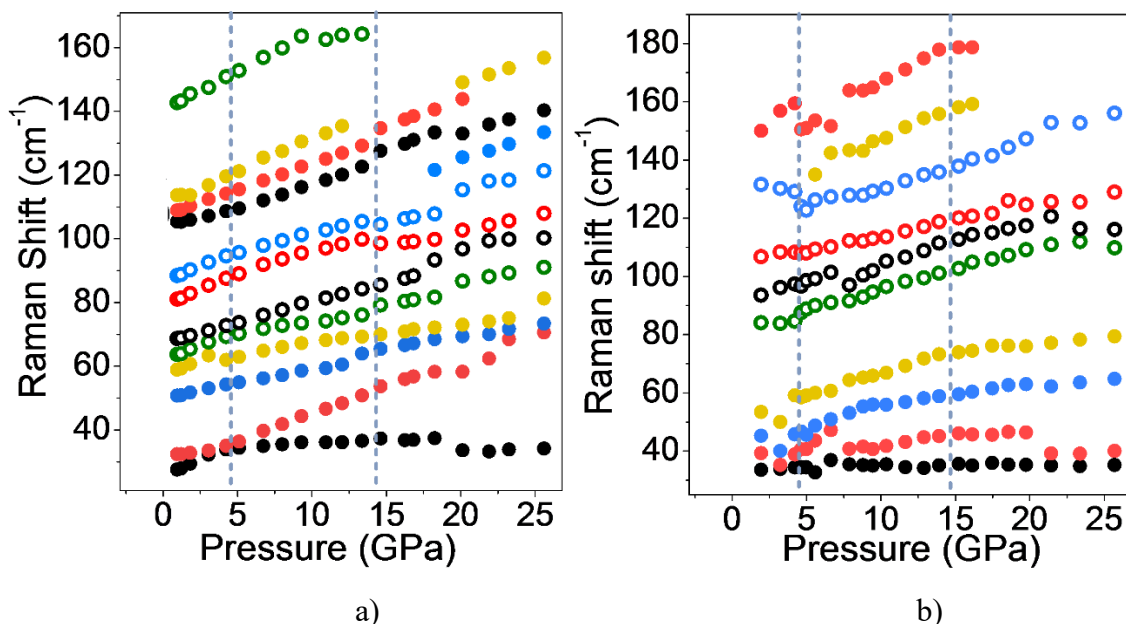


Fonte: Própria.

Durante esses procedimentos, foi dada atenção especial ao excesso de iterações computacionais. Embora qualquer espectro possa ser ajustado, desde que haja inicialmente picos suficientes, alguns dos picos teóricos incluídos no espectro podem não corresponder a contribuições espectrais reais. Isso ocorre porque a rotina computacional busca apenas minimizar o resíduo, sem considerar se os parâmetros matemáticos das curvas, como posição, intensidade e largura dos picos, possuem significado físico. Portanto, a cada ciclo de ajuste, torna-se fundamental realizar uma interpretação física dos resultados obtidos.

Uma vez que as posições dos picos Raman são determinadas para cada valor de pressão medido, foi possível construir o gráfico apresentado na Figura 11, o qual representa a evolução de cada modo vibracional Raman, na região de menores números de onda, em função da pressão.

FIGURA 11: Evolução dos picos em função da pressão na faixa de vibrações do Pb-O para a) fase A-PS e b) H-PS. As linhas tracejadas verticais indicam os pontos de inflexão ou descontinuidade da pressão.



Fonte: Própria

A maioria dos picos apresenta deslocamentos progressivos para maiores energias com o aumento da pressão, em virtude do endurecimento dos modos vibracionais causado pela compressão hidrostática. Nos dados referentes à estrutura hexagonal H-PS, observa-se de forma evidente a ocorrência de descontinuidades e/ou mudanças na inflexão da evolução dos modos vibracionais em torno de 5 GPa, fenômeno que também ocorre na estrutura alamosita A-PS. Considerando que essa região espectral corresponde às vibrações associadas às ligações Pb-O, tais alterações na evolução dos modos vibracionais podem ser interpretadas como indícios de modificações estruturais nessas ligações. Além disso, outras mudanças no comportamento dos modos vibracionais podem ser observadas em pressões superiores a 15 GPa para ambas as estruturas, manifestando-se pelo desaparecimento de picos ou por novas mudanças na inflexão das curvas.

Verdadeiramente, estudos recentes indicam que, em vidros silicatos, pressões superiores a 6 GPa podem provocar alterações estruturais significativas em regiões da estrutura que não envolvem diretamente as ligações Si-O, as quais normalmente compõem a base da rede vítrea. Os autores destacam que, em sistemas alumino-silicatos, tais níveis de pressão podem inclusive

induzir mudanças no número de coordenação dos átomos dos cátions compensadores, ou seja, na forma como esses átomos se ligam a outros elementos na estrutura. Essas transformações estruturais, em muitos casos, resultam em compressões permanentes do material, mesmo após o alívio da pressão aplicada (Lee et al., 2020, p. 2917–2924).

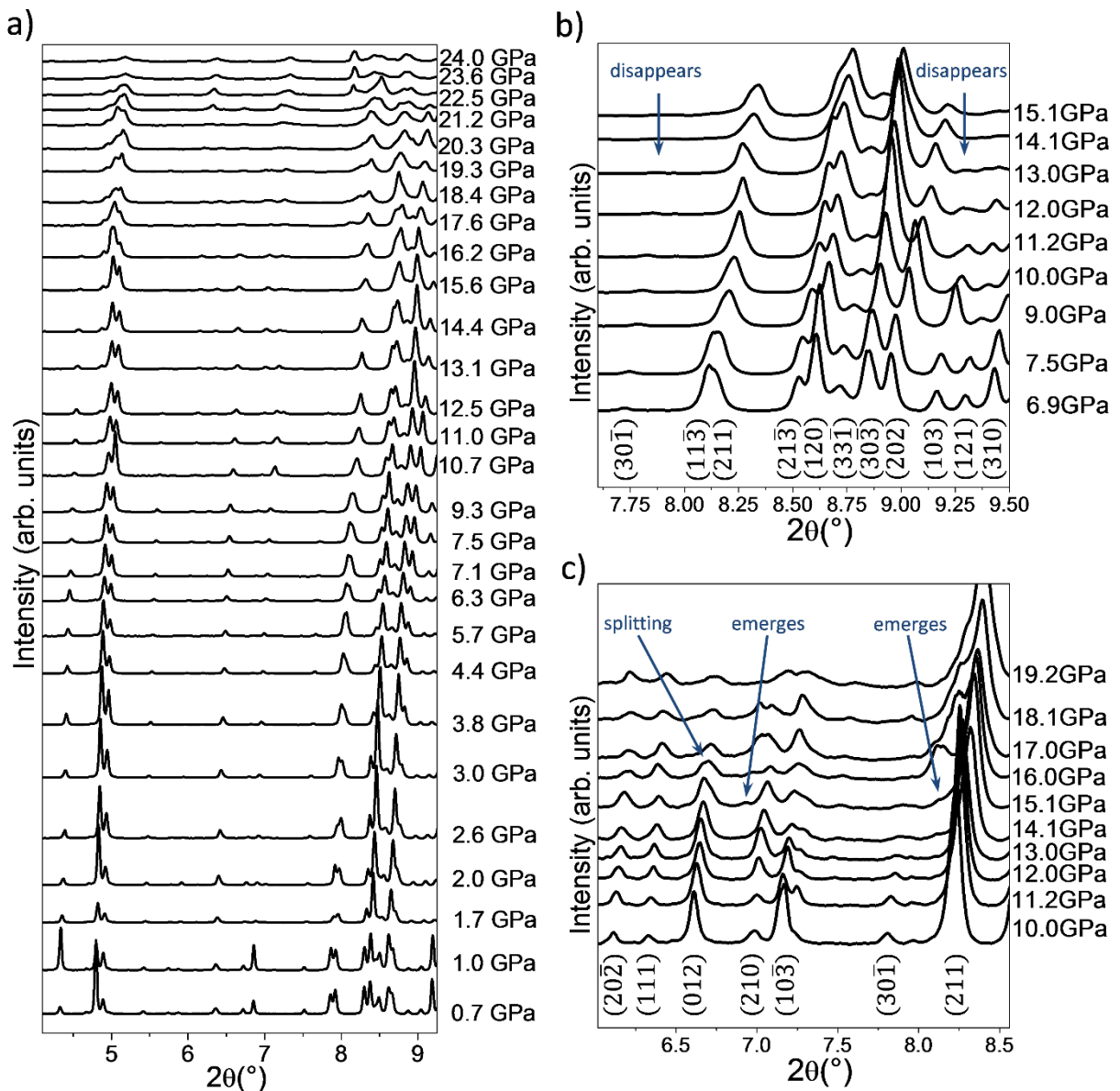
Além das análises espectroscópicas realizadas por Raman, a investigação da evolução estrutural do metassilicato de chumbo sob pressão foi complementada por medidas de difração de raios-X sob alta pressão (HP-XRD) nas fases do PS. A diferença entre as técnicas é que a espectroscopia Raman analisa vibrações locais, relacionadas às ligações químicas específicas dentro da estrutura, enquanto a difração de raios X investiga a organização de longo alcance dos átomos no retículo cristalino. Para essa caracterização, foi utilizado um feixe de raios-X com energia de 25 keV, o que corresponde a um comprimento de onda curto, adequado para a penetração eficiente através da DAC e para a obtenção de dados confiáveis em condições extremas. Essa alta energia permite observar reflexões de planos cristalográficos mesmo em baixos ângulos de difração, o que é particularmente útil na identificação dos picos de primeira ordens de difração.

Esses experimentos foram realizados no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), especificamente na linha de luz para Métodos de Análise em Condições Termodinâmicas Extremas (*Extreme condition Methods of Analysis* - EMA). Essa linha é dedicada ao estudo de materiais submetidos a condições extremas de temperatura, campo magnético e pressão, por meio de diferentes técnicas, como a própria difração de raios-X. Tais análises permitem investigar a evolução dos parâmetros de rede cristalina da estrutura. Para isso, é necessário determinar, com a maior precisão possível, as posições centrais dos picos presentes nos difratogramas obtidos para cada valor de pressão aplicado.

A Figura 12a) apresenta difratogramas selecionados da fase A-PS obtidos sob pressões hidrostáticas crescentes, evidenciando a elevada sensibilidade desses padrões frente à compressão aplicada até 24 GPa. Definiu-se como intervalo angular de interesse a faixa entre  $4,1^\circ$  e  $9,2^\circ$  em  $2\theta$ , a qual abrange os picos de reflexão de primeira ordem associados aos principais planos da estrutura monoclinica da fase A-PS. Mudanças qualitativas nos padrões de difração de raios-X, como deslocamentos abruptos nas posições dos picos e variações nas intensidades relativas, evidenciam transformações estruturais marcantes em pressões superiores a 14 GPa. Tais alterações estruturais ocorrem na mesma faixa de pressão em que se observam mudanças súbitas na evolução dos modos vibracionais. Conforme ilustrado na Figura 12b), para pressões acima de 14 GPa, os picos associados às reflexões dos planos (103) e  $(\bar{3}01)$  deixam de ser detectados. De maneira semelhante, a Figura 12c) mostra que, quando a pressão ultrapassa

15 GPa, o pico correspondente ao plano (012) se divide, acompanhado pelo aparecimento de dois novos picos, um posicionado à esquerda do pico (210) e outro à esquerda do pico (211). À medida que a pressão continua a aumentar, a ampliação da largura dos picos aponta para uma perda significativa da ordem estrutural de longo alcance, ainda dentro de um arranjo com simetria monoclinica, em pressões superiores a 15 GPa.

FIGURA 12: a) Padrões de difração de raios-X da fase A-PS de simetria monoclinica em função de altas pressões. b) Os picos de reflexão dos planos (103) e (30 $\bar{1}$ ) da estrutura da alamosita desaparecem para pressões  $P > 14$  GPa. c) Em  $P \geq 15$  GPa, o pico (012) se divide, e dois novos picos surgem a esquerda dos picos (210) e (211).



Fonte: Própria.

Esses resultados estão em concordância com as análises espectroscópicas de Raman sob alta pressão, que também indicam uma reorganização substancial da rede de silicatos e das ligações Pb-O próximas a 15 GPa. Isso reforça a hipótese de que, nesse intervalo de pressão, ocorrem modificações estruturais profundas no metassilicato de chumbo. Especificamente para o caso do metassilicato de chumbo, a fase mais estável, conhecida como alamosita, apresenta simetria monoclinica. A partir dos valores obtidos das posições dos picos em função da pressão, é possível calcular os parâmetros de rede da estrutura. No caso da estrutura monoclinica, esses parâmetros correspondem aos comprimentos dos vetores da célula unitária ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) e aos ângulos entre eles ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ). Os cálculos desses parâmetros estão atualmente em andamento.

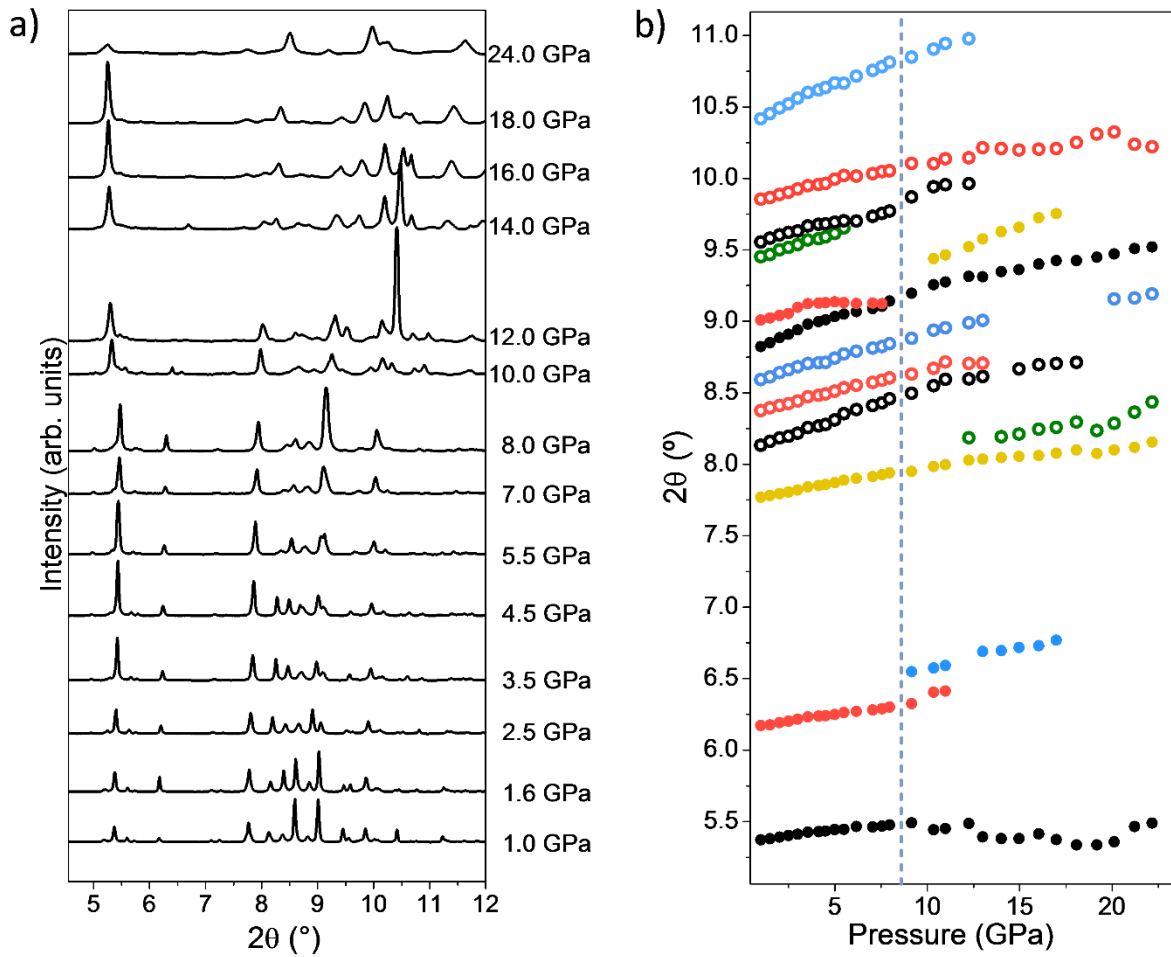
A Figura 13a) apresenta difratogramas selecionados da fase de simetria cristalina baixa (L-PS) obtidos sob pressões hidrostáticas crescentes. Para a fase L-PS, cuja simetria ainda não foi determinada, o intervalo angular de interesse é entre  $5,0^\circ$  e  $11,0^\circ$ . Esse procedimento foi realizado com base na prática previamente desenvolvida de ajustes utilizando o software PeakFit v4.12, por meio do qual foram efetuados os ajustes de curvas teóricas aos dados experimentais obtidos da intensidade em função da posição dos picos, determinando-se, assim, a posição dos picos nos difratogramas para cada valor de pressão. Nesta etapa, foi utilizada a função Voigt amp para o ajuste dos picos experimentais. Esse tipo de função matemática é resultado da convolução entre uma função gaussiana e uma lorentziana, o que permite que os picos Voigt sejam empregados na modelagem de fenômenos em que coexistem efeitos de alargamento com características tanto gaussianas quanto lorentzianas. O software, então, varia os parâmetros dos picos Voigt e calcula um espectro teórico correspondente, com o objetivo de minimizar o resíduo entre os dados teóricos e experimentais, conforme exemplificado na Figura 10.

Com as posições dos picos determinadas por meio da técnica de difração de raios-X para cada valor de pressão medido, foi possível elaborar o gráfico apresentado na Figura 13b), o qual mostra a evolução de cada ângulo de difração na região onde ocorrem a maior parte dos picos de difração de primeira ordem.

A evolução dos picos de difração mostra um comportamento praticamente contínuo até 8 GPa. Acima dessa pressão, tornam-se perceptíveis alterações estruturais significativas, como inflexões nas posições dos picos, divisão de reflexões e o desaparecimento de alguns picos. A partir de 10 GPa, observa-se um alargamento generalizado nos perfis da maioria dos picos de difração, indicando um aumento considerável no grau de desordem estrutural e, conseqüentemente, uma redução na ordem cristalina de longo alcance. Esses resultados evidenciam que a estrutura L-PS, caracterizada por baixa simetria, apresenta maior resistência

à aplicação de pressão no regime moderado, em comparação com as estruturas A-PS e H-PS, que sofrem transformações estruturais já por volta de 5 GPa.

FIGURA 13: a) Padrões de difração de raios-X da fase L-PS em função de altas pressões. b) Evolução dos picos de difração em função da pressão.



Fonte: Própria.

#### 4.2 $Li_2SiO_3$ : ANÁLISE RAMAN EM ALTAS TEMPERATURAS

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman permitem avaliar diretamente as mudanças estruturais no material metassilicato de lítio ao longo de dois processos distintos: variação de temperatura e variação de tempo, ambos monitorados *in situ*. Esses espectros refletem a organização atômica local por meio de bandas vibracionais características, que são sensíveis ao grau de ordem estrutural do material.

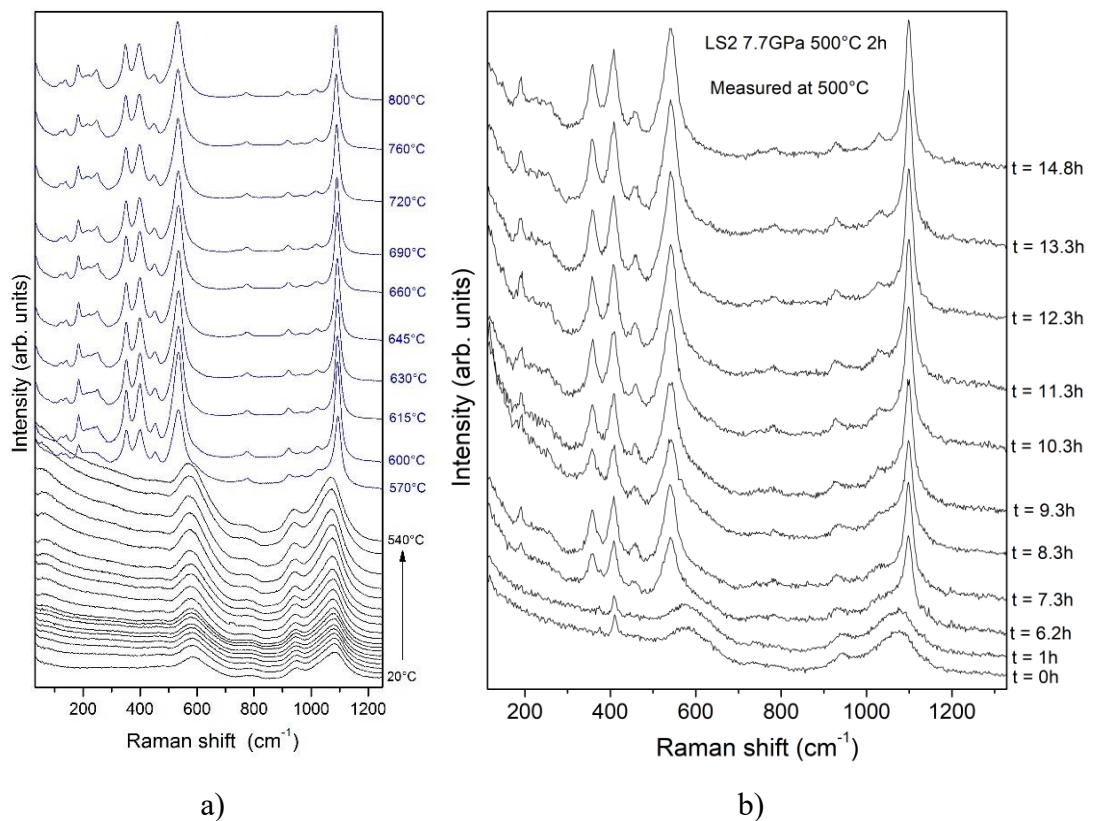
A Figura 14a) destaca uma seleção dos espectros Raman do LS em diferentes temperaturas. Na Figura 14a), observa-se que os espectros Raman obtidos para temperaturas até  $540^\circ C$  são dominados por bandas largas, o que é típico de materiais no estado amorfo (vítreo). Isso ocorre porque, nesse estado, não há uma estrutura cristalina de longo alcance definida. Os átomos estão organizados de forma desordenada, o que resulta em uma grande distribuição de ambientes vibracionais e, conseqüentemente, em bandas alargadas no espectro. A ausência de mudanças significativas nas formas e intensidades dessas bandas até essa temperatura indica que não ocorre cristalização em quantidade detectável até esse ponto. Isso sugere que a energia térmica fornecida é insuficiente para superar a barreira de nucleação. Contudo, a partir de  $570^\circ C$ , os espectros passam a exibir picos estreitos e bem definidos (espectros destacados em azul), característicos de uma estrutura cristalina. O surgimento desses picos indica que o material começa a desenvolver uma rede ordenada de átomos, ou seja, inicia-se a cristalização do LS. Esse comportamento demonstra que existe uma temperatura crítica acima da qual os processos de nucleação e crescimento de cristais tornam-se energeticamente favoráveis.

Na segunda parte do estudo, investigou-se a cinética de cristalização mantendo a temperatura constante em  $500^\circ C$ , utilizando também espectroscopia Raman *in situ*. Os espectros, ilustrados na Figura 14b), foram obtidos em intervalos regulares de tempo, desde 0 horas até 14,8 horas, a fim de observar se, em temperaturas abaixo da crítica observado anteriormente, a cristalização poderia ocorrer com o tempo como variável ativa. Os espectros iniciais (0h até aproximadamente 6h) são semelhantes aos obtidos em baixas temperaturas, apresentando bandas largas, ou seja, o material permanece em estado amorfo. Entretanto, a partir de 6,2 horas, essas bandas começam a se transformar em picos mais estreitos, indicando que mesmo a  $500^\circ C$ , abaixo da temperatura de transição térmica observada, a cristalização pode ocorrer desde que haja tempo suficiente para que a nucleação se estabeleça e os cristalitos cresçam. Isso está em concordância com o que afirma Zanotto e Mauto (2017, p.494-495) que diz que no limite de tempo infinito, o destino dos vidros é cristalizar.

Esse comportamento destaca a importância de se considerar não apenas a temperatura, mas também o tempo de tratamento térmico em processos de cristalização. Em termos termodinâmicos, a cristalização é favorecida por uma redução na energia livre do sistema, entretanto, a cinética (ou seja, o caminho pelo qual essa transformação ocorre) depende tanto da temperatura quanto do tempo disponível para que os núcleos se formem e cresçam.

Esse tipo de estudo é relevante do ponto de vista científico e tecnológico, pois muitos materiais vítreos são utilizados em aplicações que exigem controle preciso sobre a fração cristalina, como em vidros cerâmicos e dispositivos ópticos. Além disso, vale destacar que estudos *in situ*, como os realizados neste trabalho, são particularmente valiosos por permitirem o acompanhamento em tempo real das transformações estruturais. Até onde foi possível verificar, há poucos estudos na literatura que abordem a cinética nucleação e do crescimento-cristalização do metassilicato de lítio combinando simultaneamente variações de temperatura, e, principalmente, de tempo em condições controladas, o que reforça o ineditismo e a relevância deste trabalho.

FIGURA 14: a) Espectro Raman do LS em função da temperatura e b) espectro Raman em função do tempo para  $T = 500^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Própria.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram investigadas as transformações estruturais do metassilicato de chumbo ( $PbSiO_3$ ) e do metassilicato de lítio ( $Li_2SiO_3$ ) sob condições termodinâmicas extremas, com foco em altas pressões e temperaturas. As análises conduzidas por espectroscopia Raman e difração de raios X em altas pressões revelaram, no caso do  $PbSiO_3$ , evidências claras de alterações estruturais nas fases alamosita e hexagonal, expressas por deslocamentos sistemáticos dos picos vibracionais, descontinuidades e mudanças de inflexão a partir de aproximadamente 5 GPa, com intensificação dos efeitos a pressões superiores a 14–15 GPa. Também foi investigada uma fase metastável adicional do metassilicato de chumbo (L-PS), caracterizada por baixa simetria. Essa fase apresenta uma compressão contínua até cerca de 8 GPa, a partir da qual ocorre um aumento na desordem estrutural, acompanhado pela redução da cristalinidade de longo alcance. Destaca-se que essa transição ocorre em uma pressão inferior à das demais fases, nas quais a elevação significativa do desordem estrutural só é observada em pressões superiores a 14 GPa. Esses comportamentos, observados em ambas as técnicas, indicam modificações estruturais profundas, particularmente nas ligações Pb–O, e sugerem a ocorrência de transições de fase ou reorganizações internas da estrutura cristalina em função da compressão hidrostática. Esses resultados oferecem subsídios valiosos para ampliar o entendimento de outros sistemas de silicatos, ao mesmo tempo em que evidenciam o potencial da pressão como uma ferramenta eficaz para modular o processo de cristalização em múltiplas etapas, configurando-se como uma alternativa promissora aos métodos tradicionais baseados no controle térmico.

Já o metassilicato de lítio apresentou um comportamento cinético complexo frente a variações de temperatura e tempo, demonstrando que seu processo de cristalização pode ser induzido não apenas por um simples aumento da temperatura, mas também por sua manutenção em temperaturas intermediárias durante tempos prolongados. Esse comportamento evidencia mecanismos distintos de nucleação e crescimento cristalino, cuja compreensão é crucial para o desenvolvimento e controle de materiais vitrocerâmicos, especialmente em aplicações que demandam propriedades ópticas, térmicas ou mecânicas ajustáveis via controle da fração cristalina.

A integração dos resultados dos dois materiais revela uma importante conexão científica e tecnológica: os processos de transformação microestrutural induzidos por pressão (no  $PbSiO_3$ ) e por temperatura/tempo (no  $Li_2SiO_3$ ) compartilham fundamentos comuns relacionados à dinâmica de reorganização da rede estrutural dos silicatos, como mudanças nos

modos vibracionais, redistribuição da coordenação dos cátions, e quebra/reformulação de unidades  $SiO_4$ . Em ambos os casos, as condições extremas atuam como catalisadores de transições estruturais, sejam elas reversíveis ou permanentes, fornecendo um modelo físico valioso para compreender e controlar a transição vítrea-cristalina.

Além disso, esses estudos contribuem diretamente para o avanço no entendimento de processos de nucleação e crescimento cristalino em vitrocerâmicas, fornecendo dados experimentais *in situ*, em tempo real, sobre como as estruturas evoluem sob condições controladas. Isso é especialmente relevante, pois muitas formulações comerciais de vitrocerâmicas dependem de ajustes finos em parâmetros como taxa de crescimento, tempo de permanência em patamares térmicos e pressão aplicada para atingir características desejadas.

A combinação das técnicas Raman e DRX mostrou-se eficaz na identificação de transformações sutis e transições abruptas, evidenciando a relevância científica destas pesquisas. Como continuidade, a conclusão dos cálculos dos parâmetros de rede da fase monoclinica do  $PbSiO_3$ , bem como a aplicação de estudos análogos a outros silicatos de interesse tecnológico, poderá aprofundar ainda mais o entendimento da relação entre estrutura, propriedades e condições extremas em materiais vítreos e vitrocerâmicos. Além disso, a continuidade da análise na região espectral de maior número de onda ( $800 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ ), correspondente às vibrações internas das unidades tetraédricas  $SiO_4$ , é essencial para a compreensão completa dos mecanismos de reorganização da rede silicatada sob pressão.

## REFERÊNCIAS

A Review of Glass and Crystallizations of Glass-Ceramics. ResearchGate, 2025. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/figure/The-effect-of-temperature-on-the-nucleation-rate-and-crystal-growth-in-a-viscous-liquid\\_fig5\\_365618965](https://www.researchgate.net/figure/The-effect-of-temperature-on-the-nucleation-rate-and-crystal-growth-in-a-viscous-liquid_fig5_365618965)>. Acesso em: 08 dez. 2025.

ABO-MOSALLAM, H. A.; MAHDY, E. A. Crystallization behavior and properties of fluorcanasite–lithium disilicate glasses for potential use in dental application. *Ceramics International*, v. 45, n. 17, p. 21144–21149, 2019.

BEN KACEM, I. et al. Structure and properties of lead silicate glasses and melts. *Chemical Geology*, v. 461, p. 104–114, 2017.

BUCHNER, S. et al. Thermal stability of lithium metasilicate produced under high pressure from lithium disilicate glass. *International Journal of Applied Glass Science*, v. 10, n. 4, p. 522–531, 2019.

BUCHNER, S. et al. X-ray study of lithium disilicate glass: high pressure densification and polyamorphism. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 387, p. 112–116, 2014.

BUCHNER, S.; RADTKE, C.; BALZARETTI, N. M. Densification of lithium disilicate under high pressure investigated by XPS. [S. l.: s. n.], 2013.

DECKER, D. L. High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. *Journal of Applied Physics*, v. 42, n. 8, p. 3239–3244, 1971.

FENG, X. et al. Dispersion controlled highly nonlinear fibers for all-optical processing at telecoms wavelengths. *Optical Fiber Technology*, v. 16, n. 6, p. 378–391, 2010.

GEBAUER, D.; CÖLFEN, H. Prenucleation clusters and non-classical nucleation. *Nano Today*, v. 6, n. 6, p. 564–568, nov. 2011.

GELLER, R. F.; CREAMER, A. S.; BUNTING, E. N. The system PbO–SiO<sub>2</sub>. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 13, p. 237–244, 1934.

HOLAND, W.; BEALL, G. H. *Glass-ceramic technology*. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.

KE, W.; SVARTÅS, T. M.; CHEN, D. A review of gas hydrate nucleation theories and growth models. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 61, p. 169–196, 2019.

KLOTZ, S. et al. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 7, p. 075413, 2009.

KOWADA, Y.; ELLIS, D. E. Application of the embedded cluster method to the electronic state of silicate glasses. *Advances in Quantum Chemistry*, v. 29, p. 233–251, 1998.

KRÜGER, S. et al. Nucleation kinetics of lithium metasilicate in ZrO<sub>2</sub>-bearing lithium disilicate glasses for dental application. *International Journal of Applied Glass Science*, v. 4, n. 1, p. 9–19, 2013.

LEE, S. K. et al. Pressure-induced structural changes in silicate glasses. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 11, p. 2917–2924, 2020.

LIANG, F. et al. Synthesis and study of lithium silicate glass-ceramic. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 28, p. 15405–15410, 2017.

LI, HAINING et al. Ionic liquid: a good pressure transmitting medium. *Journal of Solution Chemistry*, [S. l.], v. 46, n. 1, p. 3–10, 2017.

LIMA, L. F. de; ZORZI, J. E.; CRUZ, R. C. D. Basaltic glass-ceramic: a short review. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 61, p. 2–12, 2022.

MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D.; HAGE JR., E. Aplicabilidade da teoria clássica de nucleação modificada (CD-CNT) à cristalização de polímeros. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 15–20, jan./mar. 1992.

MATSON, D. W.; SHARMA, S. K.; PHILPOTTS, J. A. The structure of high-silica alkali-silicate glasses: a Raman spectroscopic investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 58, n. 2–3, p. 323–352, 1983.

MINERALOGICAL SOCIETY OF AMERICA. Quartz. *Mindat.org*, [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-93.html>.

NEUVILLE, D. et al. From glass to crystal. In: *Nucleation, growth and phase separation*. [S. l.]: [s. n.], 2017.

NESBITT, H. W. et al. Spectral resolution and Raman  $Q^3$  and  $Q^2$  cross sections in ~40 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$  glasses. *Chemical Geology*, v. 562, p. 120040, 2021.

OHNO, H. et al. Neutron irradiation effects of  $\text{PbO-SiO}_2$  glasses. *Journal of Nuclear Materials*, v. 179, p. 473–476, 1991.

OSMAN, A. M. et al. Studying the shielding properties of lead glass composites using neutrons and gamma rays. *Annals of Nuclear Energy*, v. 78, p. 146–151, 2015.

PENA, R. B. et al. In-situ Raman spectroscopy unveils metastable crystallization in lead metasilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 546, p. 120254, 2020.

QIAN, G. et al. Efficient 2  $\mu\text{m}$  emission in  $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  co-doped lead silicate glasses under different excitations. *Optical Materials*, v. 82, p. 147–153, 2018.

ROHILLA, R. et al. Effect of  $\text{Li}^+$  ions on structural, optical and nano-crystallization behaviour of  $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  glass system: biomedical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 593, p. 121774, 2022.

SANTEN, R. A. van. The Ostwald step rule. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 88, n. 24, p. 5768–5769, 1984.

SCHMELZER, J. W. et al. On the definition of the thermodynamic vitreous state. *International Journal of Applied Glass Science*, v. 1, p. 16–26, 2010.

SCHMELZER, J. W. P.; GUTZOW, I. S.; SCHMELZER Jr., J. Reconciling Gibbs and van der Waals: a new approach to nucleation theory. *Journal of Chemical Physics*, v. 112, p. 3820–3831, 2000.

SCHMELZER, J. W. P. et al. How do crystals form and grow in glass-forming liquids: Ostwald's rule of stages and beyond. *International Journal of Applied Glass Science*, v. 1, n. 1, p. 16–26, 2010.

SCHOENUNG, J. M. Lead compounds. In: SINGH, J. P.; MOHANTY, P. S. (eds.). *Ceramic and glass materials: structure, properties and processing*. New York: Springer, 2008. p. 151–167.

SOUZA, S. M. de et al. Estudo dos efeitos de altas pressões na liga nanoestruturada  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  produzida por mecano-síntese. [S. l.], 2012. Tese (Doutorado em Física) – Universidade [não informada].

WORRELL, C. A.; HENSHALL, T. Vibrational spectroscopic studies of some lead silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 29, n. 3, p. 283–299, 1978.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, p. 490–495, 2017.