

Aplicabilidade da Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CD-CNT) à Cristalização de Polímeros

Sati Manrich*, Edgar D. Zanotto, Elias Hage Jr.

Resumo – Neste trabalho revisa-se os diferentes mecanismos de nucleação de cristais assim como a Teoria Clássica de Nucleação (CNT). É também apresentada a equação modificada da Teoria Clássica de Nucleação (CD-CNT), recentemente deduzida por Manrich e Zanotto, e analisa-se a possibilidade de se testar experimentalmente essa nova equação na nucleação de polímeros cristalizáveis.

Palavras-Chave – Nucleação; Nucleação Homogênea; Nucleação Heterogênea; Teoria Clássica de Nucleação; Cristalização de Polímeros

INTRODUÇÃO

Para qualquer material, seja metálico, cerâmico ou polimérico, o controle do processo de cristalização é muito importante na definição de suas propriedades e, conseqüentemente, na utilização do produto final. Esse controle só é possível tendo-se conhecimento da cinética de cristalização. A cristalização desses materiais compreende duas etapas distintas, a de nucleação e a de crescimento, com mecanismos e cinética característicos a cada sistema [1-3]. A etapa de nucleação é crucial já que o processo de cristalização só se desenvolve quando o seu início é propiciado.

A cinética de nucleação homogênea de vários materiais tem sido estudada utilizando-se a Teoria Clássica de Nucleação (CNT) [1-6]. Zanotto [7-10] tem publicado muitos artigos apresentando os resultados de um trabalho intensivo desenvolvido com vidros de silicatos, objetivando testar experimentalmente a eficiência dessa teoria. Este mesmo teste tem sido realizado por autores como Kiminami e Sahm [11], para os vidros de ligas metálicas não estequiométricas. Em todos esses trabalhos, foram detectadas discrepâncias entre os dados previstos pela CNT e aqueles obtidos experimentalmente, chegando em alguns

casos a ser de até 50 ordens de magnitude. Os autores do presente artigo não têm conhecimento de qualquer trabalho similar com polímeros, até este momento, mesmo após uma extensa pesquisa bibliográfica, incluindo uma feita pelo sistema computadorizado Dialog-Inspecc (Physical Abstracts) de janeiro/1986 a julho/1991.

Mais recentemente, Manrich e Zanotto [12] deduziram uma equação modificada da CNT, com o objetivo de se tentar melhorar esta teoria. A equação modificada de Manrich e Zanotto (CD-CNT) [12, 13] assim como uma análise crítica da possibilidade de se testar experimentalmente a CD-CNT também para os materiais poliméricos são apresentadas no presente artigo.

TEORIA

A cristalização ou a transformação de fases líquido-sólido envolve duas etapas: a de nucleação, caracterizada pelo aparecimento de pequenas regiões com arranjo ordenado de átomos (no caso de metais) ou moléculas (para outros materiais); e a de crescimento, onde estas regiões, após se estabilizarem como núcleos da nova fase, crescem formando cristais [1-3].

Sati Manrich*, Edgar D. Zanotto, Elias Hage Jr. - Universidade Federal de S. Carlos - SP. Fone: (0162) 74-8250 —DEMa —São Carlos - SP (enviar correspondência para *)

A nucleação primária pode ocorrer através de diferentes mecanismos, sendo dois deles os principais: Nucleação Homogênea e Nucleação Heterogênea. A Nucleação Homogênea ocorre em alguns materiais altamente puros, sendo que, sob condições específicas, o próprio movimento aleatório dos átomos ou moléculas resulta no ordenamento dos mesmos. Este processo de ordenamento na Nucleação Heterogênea, por outro lado, é catalisado pela presença de heterogeneidades, as quais podem ser as mais variadas possíveis.

NUCLEAÇÃO HOMOGÊNEA

Para qualquer material cristalizável, abaixo da temperatura de fusão a energia livre da fase cristalina é menor do que a do líquido. Essa diferença de energia (ΔG), que à temperatura de fusão de equilíbrio (T_m) é igual a zero, aumenta à medida que a temperatura diminui. Entretanto, $\Delta G=0$ à T_m ou $\Delta G<0$ a uma temperatura menor, não significa que o líquido amorfo irá se cristalizar, isto é, a cinética da transformação não é determinada apenas por ΔG . [1,2].

Nas transformações de fase não se pode considerar apenas a energia livre volumétrica associada a cada uma das fases. Há uma superfície interfacial sendo criada, neste caso especificamente, separando o cristal do meio amorfo que o rodeia. A energia livre associada a esta superfície deve ser adicionada para se obter a variação total de energia livre, ou seja, a barreira termodinâmica a ser suplantada na cristalização.

Portanto, se considerarmos a formação de um embrião esférico de raio r , como mostra a Figura 1, em que a composição química não varia, a barreira termodinâmica para essa transformação será o resultado da soma dos dois fatores, diminuição da energia livre volumétrica por unidade de volume (ΔG_v) e aumento da energia livre superficial específica σ .

$$W(r) = \left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

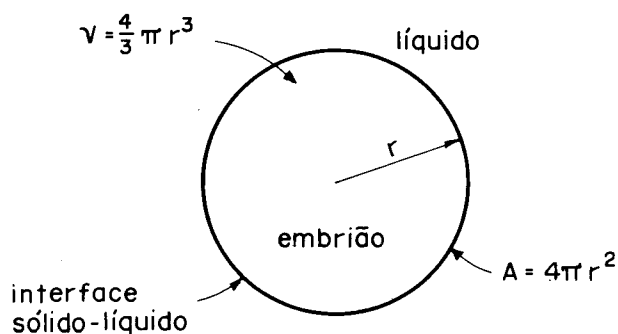


Fig. 1 – Embrião cristalino de raio r , formado a partir do resfriamento do líquido de mesma composição química.

A energia livre volumétrica da fase cristalina é sempre menor do que a fase matriz, líquida, portanto ΔG_v é sempre negativa e o 1º termo da Equação (1) diminui

sempre com r^3 . Já a energia livre superficial específica da interface embrião/matriz é sempre positiva e o 2º termo dessa mesma equação aumenta com r^2 . Desta forma, como resultado da soma dos dois termos, $W(r)$ aumenta inicialmente, atinge o valor máximo W^* em r^* (raio crítico) e então diminui com o aumento do tamanho do núcleo.

O raio crítico r^* é obtido considerando-se o seu valor para $W(r)$ máximo. Pelo gráfico da Figura 2, esse máximo corresponde ao ponto em que a derivada primeira de $W(r)$ é nula: $[dW(r)/dr]=0$. E o valor máximo da barreira termodinâmica, W^* , é obtido substituindo-se r por r^* , na Equação (1) [1-3, 12, 13].

Pela Figura 2, observa-se também que, para um embrião com $r < r^*$, qualquer crescimento posterior provocaria um aumento na barreira termodinâmica, de forma que este embrião acaba fundindo-se novamente. Neste caso, mesmo que a temperatura T seja menor do que a temperatura de fusão T_m , não há uma transformação efetiva da fase líquida para sólida, e o material permanece líquido, mas super-resfriado.

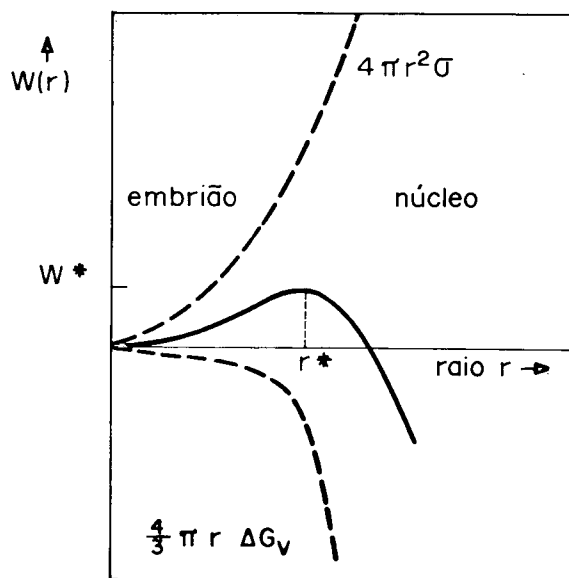


Fig. 2 – Variação da energia livre volumétrica, da energia livre superficial e da barreira termodinâmica com o tamanho do embrião.

O crescimento só é possível para embriões com tamanho mínimo igual àquele de raio crítico, uma vez que o seu crescimento propicia a diminuição no valor de $W(r)$. Somente então, o embrião é considerado como núcleo da nova fase.

O valor do raio crítico r^* varia com o super-resfriamento ($\Delta T = T_m - T$): quanto maior este, menor é o tamanho crítico do núcleo, já que maior é a diferença da energia livre volumétrica entre o líquido e o sólido. A Nucleação Homogênea ocorre quando o super-resfriamento é apenas o suficiente para permitir que o embrião supere o tamanho crítico, e assim promova a cristalização.

NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA

Na prática, a Nucleação Heterogênea sobre superfícies ocorre com muito maior frequência do que a Nucleação Homogênea. Tais superfícies podem ser as do recipiente que contém o líquido ou as de partículas de impurezas ou de materiais introduzidos deliberadamente [1-3].

Nestes casos, um raio de curvatura maior do que o raio crítico é possível com uma energia interfacial líquido-sólido bem menor do que aquela da nucleação homogênea. Conseqüentemente, a energia associada à formação desta superfície é também consideravelmente menor. Esta diferença é mostrada na Figura 3.

Portanto, a barreira termodinâmica é reduzida pela presença de superfícies facilmente "molhadas" pelo líquido e pelo sólido, sendo neste caso dada por:

$$W_{he}(r) = V \Delta G_v + A_{el} \sigma_{el} + \pi r^2 \sigma_{ie} - \pi r^2 \sigma_{il} \quad (2)$$

onde V é o volume do embrião (núcleo), A_{el} a área da superfície na interface embrião-líquido, r o raio do embrião e σ_{el} , σ_{ie} e σ_{il} são as tensões superficiais nas interfaces embrião-líquido, embrião-impureza e impureza-líquido, respectivamente.

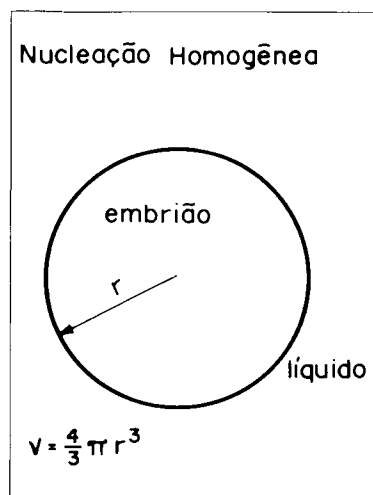


Fig. 3—Um embrião cristalino que se forma sobre a superfície de uma impureza atinge o raio crítico com menores quantidades de átomos ou moléculas, assim como com menor aumento de energia livre superficial.

Como $\sigma_{el} \cos \theta = \sigma_{il} - \sigma_{ie}$, então

$$W_{he}(r) = V \Delta G_v + A_{el} \sigma_{el} - \pi r^2 \cos \theta \sigma_{il} \quad (3)$$

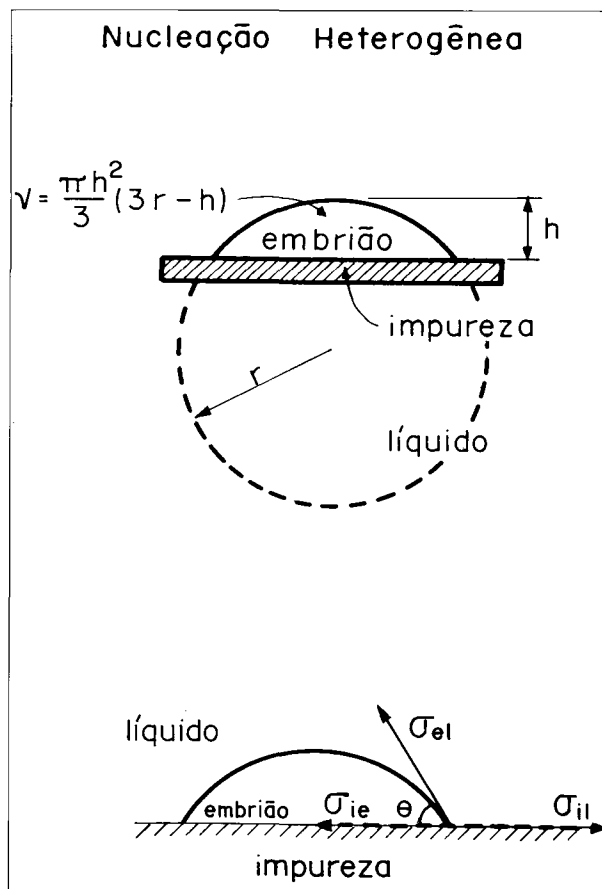
Na nucleação heterogênea, o valor de σ_{el} é bem menor do que σ na nucleação homogênea, de forma que o tamanho crítico do núcleo é também menor. Além disso, como se pode verificar na Figura 3, um número muito menor de átomos ou moléculas são necessários para a formação de uma partícula sólida (núcleo) com tamanho mínimo para o crescimento. Assim, a nucleação heterogênea ocorre mais facilmente e com menores super-resfriamentos.

VELOCIDADES DE NUCLEAÇÃO

A taxa de nucleação é definida como o número de núcleos formados por unidade de volume e por unidade de tempo. Essa taxa é expressa por uma relação do tipo da Equação de Arrhenius:

$$I = A \exp(-E/kt) \quad (4)$$

onde A é o fator pré-exponencial, E a energia de ativação para a transformação líquido-sólido, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.



A velocidade de nucleação depende não só da formação de núcleos estáveis como também da habilidade dos átomos ou moléculas de se rearranjarem ou saltarem através da interface líquido-sólido. Portanto, na Equação (4), a energia de ativação E é uma combinação de W^* , a barreira termodinâmica para a formação do núcleo de raio crítico e ΔG_D , a barreira cinética para a nucleação, ou seja, a energia de ativação para o transporte através da interface núcleo-matriz [1-10], ficando:

$$I = N \nu (n_S^*/n^*) (W^*/3\pi kT)^{1/2} \exp [-(W^* + \Delta G_D)/kT] \quad (5)$$

onde N é o número de moléculas da fase cristalina por unidade de volume, ν é a frequência de vibração, n_S^* é o número de moléculas na superfície de um núcleo crítico, n^* é o número de moléculas no núcleo crítico. Sendo v o volume molecular do material em transformação, $N \approx v^{-1}$. Os demais termos foram definidos anteriormente.

Tipicamente, $(n_S^*/n^*) (W^*/3\pi kT)^{1/2}$ fica entre uma e duas potências de dez, de forma que a Equação (5) pode ser simplificada, com suficiente precisão, para:

$$I = 2N \nu \exp [-(\Delta G_D + W^*)/kT] \quad (6)$$

No caso de polímeros, a energia de ativação para difusão ΔG_D pode ser obtida através de sua relação com a energia de ativação para fluxo viscoso ΔG_η , a qual é dada pela Equação de Williams Landel Ferry [3]:

$$(\Delta G_\eta/kT) = 2,07 \times 10^3 / (C + T - T_g) \quad (7)$$

onde C é uma constante que depende do polímero e T_g é a temperatura de transição vítrea. O valor de C é 75 para o poliestireno isotático, 130 para a policaprolactama e 51,6 para o polietileno.

Essa energia de ativação ΔG_D tem sido também obtida em vários artigos publicados [7-12], assumindo que o rearranjo molecular na nucleação pode ser descrito pelo coeficiente de difusão D , e então relacionando este com a viscosidade η , através da Equação de Stokes-Einstein:

$$D = \nu \lambda^2 \exp(-\Delta G_D / kT) \quad (8)$$

$$D = kT/3\pi\lambda\eta \quad (9)$$

onde λ é a distância do salto, da ordem de dimensões atômicas. Normalmente, $\lambda = v^{1/3}$.

Finalmente, combinando as equações (6), (8) e (9), a taxa de nucleação será dada por:

$$I = (2NkT/3\pi\lambda^3\eta) \exp(-W^*/kT) \quad (10)$$

TEORIA CLASSICA DE NUCLEAÇÃO (CNT)

Pela CNT, a energia livre superficial σ é constante e independente tanto da temperatura quanto do tamanho do

núcleo [1, 2, 7-12]. Além disso, a CNT assume que σ é igual àquela apresentada por um cristal de tamanho infinito, portanto, $\sigma = \sigma_\infty$. A tensão σ_∞ é dada pela relação empírica:

$$\sigma_\infty = \alpha \Delta H_f / N_A v^{2/3} \quad (11)$$

onde α é um coeficiente de proporcionalidade determinado experimentalmente, ΔH_f a entalpia de fusão, N_A o número de Avogadro, e v o volume molecular.

Considerando que a energia de ativação para difusão é similar à de fluxo viscoso, e que $\sigma = \sigma_\infty$, a Equação (10) pode ser escrita na forma:

$$I_{CNT} = (A/\eta) \exp(-W^*/kT) \quad (12)$$

sendo

$$A = [2Nv^{1/3}(kT\sigma_\infty)^{1/2}]/(3\pi\lambda^3) \quad (13)$$

onde todos os termos foram definidos anteriormente.

Pela Teoria Clássica de Nucleação, o raio crítico r^* , onde o valor de $W(r)$ é máximo, é dado por:

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{4\pi\Delta G_v r^3}{3} + 4\pi\sigma_\infty r^2 \right) = 0 \quad (14)$$

$$4\pi\Delta G_v r^2 + 8\pi\sigma_\infty r = 0 \quad (15)$$

$$r^* = -2\sigma_\infty/\Delta G_v \quad (16)$$

A barreira termodinâmica W^* para a formação do núcleo de tamanho crítico é obtida substituindo-se por $-2\sigma_\infty/\Delta G_v$ na Equação (1).

$$W^* = (16\pi\sigma_\infty^3)/(3\Delta G_v^2) \quad (17)$$

TEORIA CLASSICA DE NUCLEAÇÃO MODIFICADA "CURVATURE DEPENDENT-CLASSICAL NUCLEATION THEORY" (CD-CNT)

Esta modificação da Teoria Clássica de Nucleação foi feita por Manrich e Zanotto [12], de uma forma simples mas bastante original, considerando-se a energia livre interfacial σ não mais uma constante e sim, uma variável dependente do tamanho da superfície interfacial, isto é, do tamanho do núcleo, $\sigma = \sigma(r)$. Assumiu-se que a variação de poder ser descrita pela Equação de Tolman [14]. Tolman havia concluído em seu artigo que quanto menor o tamanho do núcleo, menor a tensão superficial associada a ele. A seguinte expressão foi derivada, relacionando $\sigma(r)$ de um núcleo de raio r com $\sigma(r)$ de um núcleo de tamanho infinito, ambos à mesma temperatura T [14]:

$$\log \frac{\sigma(r)}{\sigma_\infty} = \int_0^r \frac{[2\delta/r] [1+(\delta/r)+(1/3)(\delta^2/r^2)] dr}{1+[2\delta/r][1+(\delta/r)+(1/3)(\delta^2/r^2)]} \quad (18)$$

onde 2δ é a distância do salto através da interface núcleo-matriz.

Quando δ é suficientemente pequeno, $\delta \ll r$, de modo que δ/r e $\delta^2/3r^2$ seja desprezível, a Equação (18) pode ser simplificada para:

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right)^{-1} \quad (19)$$

Substituindo-se σ e σ_∞ por $\sigma(r)$, nas Equações (1) e (13), temos as expressões correspondentes da barreira termodinâmica e da pré-exponencial, respectivamente, na Teoria Modificada CD-CNT:

$$W'(r) = \frac{4\pi\Delta G_v r^3}{3} + \frac{4\pi\sigma_\infty r^2}{r+2\delta} \quad (20)$$

$$A' = \{2Nv^{1/3}[kT\sigma_\infty r/(r+2\delta)]^{1/2}\}/(3\pi\lambda^3) \quad (21)$$

Novamente, como na CNT, o raio crítico é determinado no ponto de máximo no valor de $W'(r)$, ou seja, $[dW'(r)/dr] = 0$

$$\frac{dW'(r)}{dr} = 4\pi\Delta G_v r^2 + 4\pi\sigma_\infty \left[\frac{3r}{(r+2\delta)} - \frac{r^3}{(r+2\delta)^2} \right] = 0$$

$$= [4\pi\Delta G_v r^2 (r+2\delta)^2 + 4\pi\sigma_\infty (2r^3 + 6\delta r^2)](r+2\delta)^2 \quad (22)$$

$dW'(r)/dr = 0$, então

$$4\pi\Delta G_v r^4 + r^3 (8\pi 2\delta\Delta G_v + 8\pi\sigma_\infty) + r^2 (4\pi 4\delta^2\Delta G_v + 12\pi 2\delta\sigma_\infty) = 0 \quad (23)$$

$$r^2 [4\pi\Delta G_v r^2 + (8\pi 2\delta\Delta G_v + 8\pi\sigma_\infty)r + (4\pi 4\delta^2\Delta G_v + 12\pi 2\delta\sigma_\infty)] = 0 \quad (24)$$

Ao resolver a equação binomial acima, obtemos duas raízes. Entretanto, como o raio do núcleo é sempre um número positivo, então:

$$r^* = \frac{(-2\delta\Delta G_v - \sigma_\infty) - (\sigma_\infty^2 - 2\delta\Delta G_v\sigma_\infty)^{1/2}}{\Delta G_v} \quad (25)$$

Substituindo r nas Equações (20) e (21) pelo valor de r^* acima, a pré-exponencial A' e a barreira termodinâmica W'^* tornam-se:

$$A' = [2Nv^{1/3}(kTb)^{1/2} (a+b+c)^{1/2}]/3\pi\lambda^3(b+c)^{1/2} \quad (26)$$

onde $a = 2\delta\Delta G_v$, $b = \sigma_\infty$ e $c = (\sigma_\infty^2 - 2\delta\Delta G_v\sigma_\infty)^{1/2}$
 ou $c = (b^2 - ab)^{1/2}$
 $W'^* = H\{4b^4 + 5ab^3 + 2a^2b^2 + 5a^3b + c[-a^3 + 4b^3 + 7ab^2 + 6a^2b]\}$ (27)

onde
 $H = 4\pi/[3\Delta G_v^2 (b+c)]$ (28)

Finalmente, a taxa de nucleação homogênea dada pela Teoria Modificada CD-CNT é:

$$I_{CD-CNT} = \frac{A'}{\eta} \exp(-W'^*/kT) \quad (29)$$

cujos valores de A' e W'^* são obtidos através das Equações (26) e (27), respectivamente.

TESTES EXPERIMENTAIS DAS TEORIAS

Para se testar as estimativas teóricas, são necessários, primeiramente, dados experimentais das taxas de nucleação homogênea a várias temperaturas. Estes são obtidos fazendo-se cristalizações isotérmicas e contando-se o número de núcleos formados num determinado volume conhecido, em intervalos de tempo definidos.

Para as estimativas teóricas são necessários dados físicos e termodinâmicos do material a ser cristalizado que deverão ser conhecidos ou determinados com precisão. São eles: a viscosidade η e sua variação com a temperatura ou a constante C da Equação de Williams Landel Ferry, a entalpia de fusão ΔH_f , o volume molecular, a temperatura de fusão, a diferença de energia livre volumétrica do cristal e do líquido amorfo (ΔG_{c-g}) e a sua variação com a temperatura.

Com os dados acima, é possível se estimar teórica-

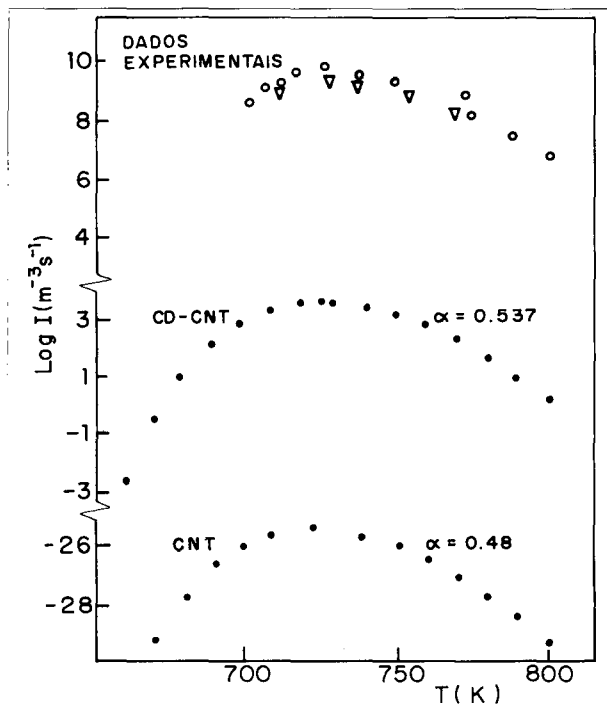


Fig. 4 – Curvas de taxa de nucleação versus temperatura obtidas teórica e experimentalmente, para o vidro $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ [12].

mente a taxa de nucleação, utilizando as Equações (12) e (29), segundo a Teoria Clássica de Nucleação e a Teoria Modificada, respectivamente. O resultado final, para ambos os casos, é uma curva com um ponto de máximo, ao plotar a velocidade de nucleação I versus temperatura absoluta T .

A curva de nucleação pode ser deslocada para a direita e para a esquerda, simplesmente variando o valor do fator de proporcionalidade α , da Equação (11). É neste momento que α é determinado. O seu valor é tomado como aquele que ajusta a curva teórica exatamente de forma que a sua temperatura de máxima taxa de nucleação coincida com aquela da curva determinada experimentalmente.

APLICABILIDADE DA TEORIA MODIFICADA EM POLÍMEROS

Com a correção rigorosa feita introduzindo $\sigma(r)$ na CNT, a estimativa teórica foi melhorada consideravelmente para 6 diferentes sistemas formadores de vidro. Isto foi verificado através de um trabalho feito no DEMa-UFSCar, mas ainda não publicado. Para tanto, inúmeros artigos publicados internacionalmente, de várias fontes bibliográficas, foram utilizados.

Tendo-se os dados experimentais e os dados termodinâmicos, tanto a equação da Teoria Clássica de Nucleação (CNT) quanto a da Teoria Modificada (CD-CNT) são totalmente aplicáveis para se analisar a nucleação de polímeros cristalizáveis. Resta verificar, através dos mesmos testes feitos com outros materiais, se as discrepâncias são uma constante entre os valores teóricos e os experimentais.

Conforme comentou-se no início do presente artigo, os autores desconhecem publicações de resultados experimentais de nucleação homogênea em polímeros. Isto se deve, provavelmente, em grande parte ao fato dos polímeros cristalizáveis apresentarem, em sua maioria, nucleação heterogênea. Entretanto, tiveram início recentemente, nos Laboratórios de Polímeros do DEMa-UFSCar, experimentos para determinação de taxas de nucleação no Poliuretano Acrilado, o qual tem todas as indicações de apresentar a nucleação no volume ou homogênea, além da superficial ou heterogênea.

Caso seja possível isolar as duas formas de nucleação, estaremos considerando com otimismo o fato de se poder testar a CD-CNT, pela primeira vez em polímeros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 – ASKELAND, D.R. — “The Science and Engineering of Materials”. Wadsworth, Inc., Belmont, USA, 1984. 762p.

- 2 – JASTRZEBSKI, Z.D. — “The Nature and Properties of Engineering Materials” - John Wiley & Sons, Inc., 2nd Ed., New York, 1976. 633p.
- 3 – WUNDERLICH, B. — “Macromolecular Physics. vol 2 - Crystal Nucleation, Growth, Annealing”. Academic Press, Inc., London, U.K., 1976. 461 p.
- 4 – FOKIN, V.M. & KALININA, A.M. & FILIPOVICH, V.N. - “Nucleation in Silicate Glasses and Effect of Preliminary Heat Treatment on it. J. Crystal Growth 52, 115-121, 1981.
- 5 – KIMINAMI, C.S. & ARAUJO, A.M. - “Cálculo das Taxas Críticas de Resfriamento para Amorfização de Metais”. Anais do X Congresso Bras. Eng. Mecânica, Rio de Janeiro, dezembro 1989.
- 6 – FOKIN, V.M. & KALININA, A.M. & FILIPOVICH, V.N. - “Steady - State and Non - Steady State Rates of Nucleation of $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ Crystals in a Glass of the Same Composition”. Translated from Fizika i Khimiya Stekla, vol.6, nº 1, pp.148-153, 1980.
- 7 – ZANOTTO, E.D. & JAMES, P.F. — “Experimental Tests of the Classical Nucleation Theory for Glasses. J. Non-Cryst. Solids, 74, 373-394, 1985.
- 8 – ZANOTTO, E.D. & JAMES, P.F. — “Experimental Tests of the General Theory of Transformation Kinetics, Homogeneous Nucleation in a $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ Glass”. J. Non-Cryst. Solids, 104, 70-72, 1988.
- 9 – ZANOTTO, E.D. & GALHARDI, A. — “Experimental Test of the General Theory of Transformation Kinetics: Homogeneous Nucleation in a $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ Glass. J. Non-Cryst. Solids, 104, 73-80, 1988.
- 10 – WEINBERG, M.C. & ZANOTTO, E.D. — “Re-examination of the Temperature Dependence of the Classical Nucleation Rate: Homogeneous Crystal Nucleation in Glass”. J. Non-Cryst. Solids, 108, 99-108, 1989.
- 11 – KIMINAMI, C.S. & SAHM, P.R. — “Kinetics of Crystal Nucleation and Growth in $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ Glass”. Acta Metall. 34(11), 2129-2137, 1986.
- 12 – MANRICH, S. & ZANOTTO, E.D. — “Nucleação Clássica incluindo a Variação da Energia Superficial com o Tamanho do Núcleo”. Anais do 9º CBECIMAT, Águas de São Pedro, S.P., dezembro 1990.
- 13 – WEINBERG, M.C. & ZANOTTO, E.D. & MANRICH, S. — “Classical Nucleation Theory with a Size Dependent Interfacial Tension: $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ Crystal Nucleation”. Trabalho apresentado no VIII International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, Cambridge, Inglaterra, 04-09/08/91.
- 14 – TOLMAN, R.C. — “The Effect of Droplet Size on Surface Tension”. J. Chem. Phys., 17(3): 333-337, 1949.