CAPÍTULO QUATRO

EQUILÍBRIO, ESTABILIDADE, REVERSIBILIDADE E REGRA DAS FASES

ÍNDICE DO CAPÍTULO

1. EQUILÍBRIO E ESTABILIDADE 3

2. ENERGIA LIVRE 5

3. TRANSFORMAÇÕES REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS 8

4. SOLUÇÕES SÓLIDAS 10

4.1. ENTROPIA DE CONFIGURAÇÃO 10
4.2. ENTALPIA DA MISTURA 11
4.3. ENERGIA LIVRE DA MISTURA 12

5. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE FASES 16

5.1 SISTEMAS COM LINHAS DE SOLVUS SIMPLES 18
5.2. CASO EM QUE UM DOS MEMBROS SOFRE TRANSFORMAÇÃO POLIMÓRFICA... 18
5.3. CASO EM QUE AMBOS OS MEMBROS SOFREM TRANSFORMAÇÕES POLIMÓRFICAS 22

6. A REGRA DAS FASES DE J. W. GIBBS 24

7. USO DAS CURVAS DE ENERGIA LIVRE PARA INTERPRETAR DESVIOS DO EQUILÍBRIO 29

7.1. TRANSFORMAÇÕES ALTERNATIVAS EM REGIME METASTÁVEL 29
7.2. EFEITO DO TAMANHO DO GRÃO 30

8. TRANSFORMAÇÕES ORDEM-DESORDEM 31

1. EQUILÍBRIO E ESTABILIDADE

Nos capítulos anteriores descrevemos o estado em que vários minerais se encontram a alta temperatura e notámos que, em muitos deles, outros estados podem tornar-se mais estáveis a baixa temperatura.

Uma outra maneira de pôr a questão consiste em afirmar que, a alta temperatura, uma certa configuração pode ser termodinamicamente favorável, isto é, ter uma máxima probabilidade de ocorrência, enquanto, a baixa temperatura, a configuração mais provável pode ser outra.

No Capítulo Dois, relacionámos esta probabilidade com a **energia livre**, *F*, que tem um mínimo quando a probabilidade tem um máximo. Vimos então também o modo como a **energia livre** se liga com a **energia interna**, *E*, e com a **energia entrópica**, *-T.S*.

Deste modo, o estado mais estável de um mineral será o de mais baixa energia livre, e, em princípio, é para esse estado - dependente, como vimos, das condições externas, nomeadamente a temperatura - que tendem as transformações sofridas pelos minerais quando as condições externas se modificam.

No entanto, notámos também, que nem sempre esse estado mais estável, ou mais provável, é efectivamente atingido: podem existir transformações capazes de diminuir a energia livre do mineral, mas a lentidão da sua cinética pode fazer com que o mineral permaneça sob uma estrutura "instável".

Ora, devemos distinguir **dois tipos de "instabilidade"** cujo significado é muito diferente: a instabilidade propriamente dita e a metastabilidade:

- na **instabilidade propriamente dita**, existem estados infinitesimalmente vizinhos do estado considerado cuja energia livre é mais baixa; nada impede, portanto, em princípio, o mineral de se encaminhar progressivamente para eles, a não ser uma eventual lentidão extrema da transformação.
- na **metastabilidade**, todos os estados vizinhos do estado considerado têm energia livre mais alta que ele, embora exista, a "distância" mais ou menos considerável, um estado de energia livre ainda mais baixa; nada obriga, portanto, em princípio o mineral a encaminhar-se para esse estado mais estável.

A metastabilidade corresponde, portanto, a um mínimo da energia livre - e, nesse sentido, **é uma forma de estabilidade e não de instabilidade** - mas apenas a um **mínimo local**, no sentido de que existe, para as condições exteriores consideradas, um outro mínimo de valor mais baixo, ou **mínimo absoluto**, que corresponde à estabilidade máxima.

Não há, portanto, a correspondência tão simples e directa entre o conceito de **probabilidade de um estado** e o conceito de **estabilidade desse estado** como poderia parecer inferir-se do que ficou apontado no Capítulo Dois.

Com efeito, **o conceito de probabilidade é, por assim dizer, um conceito local ou imediato**, porque se refere apenas ao estado considerado. Pelo contrário, **o conceito de estabilidade é um conceito global**, no sentido de que se refere não apenas ao estado considerado, mas à relação desse estado com os de todos os seus vizinhos.

É possível que, neste momento, o leitor comece a sentir-se um pouco perturbado com a frequência com que é invocada aqui a ideia de *"vizinhança"* ou de *"distância"* entre estados.

Com efeito, é necessário ter em consideração que, em geral, a passagem de um estado estrutural a outro não é directa e imediata, mas passa forçosamente por uma sucessão de estados intermédios, e é nesse sentido que se fala em "vizinhança" de um estado, como o conjunto de estados aos quais o sistema pode passar directamente a partir do estado considerado.

É importante, também, considerar que **o conjunto de estados possíveis de um sistema não é, em geral, estritamente ordenável em termos desta relação de vizinhança**, isto é, os estados não podem, em geral, seriar-se em uma sucessão linear de uns a outros, porque haverá, em geral, vários caminhos possíveis, ou mesmo uma infinidade de caminhos possíveis, para passar de um estado a outro. Por outras palavras: o **espaço dos estados** é (necessariamente, dada a própria complexidade do conceito de estado) um espaço multidimensional.

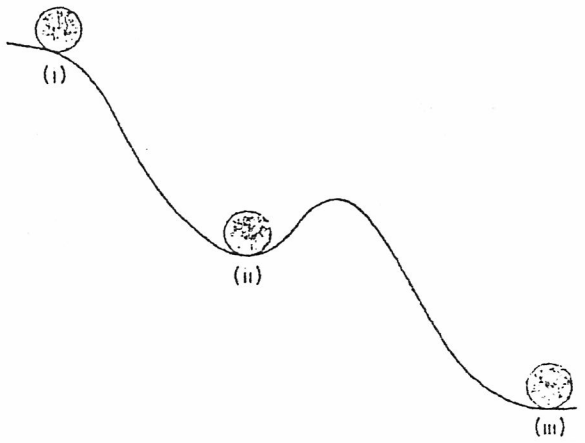


FIG. 1 Estados estável, metastável e instável

É apenas por comodidade de visualização - mas à custa de grande perda de rigor e de riqueza de conceitos - que frequentemente se representam relações de vizinhança entre estados em termos de uma "coordenada de transformação" suposta escalar, como se faz na figura ; na realidade, o conjunto de estados possíveis constitui, em geral, em termos da relação de vizinhança, um espaço multidimensional, frequentemente de dimensionalidade tão alta que não é possível qualquer visualização.

O conceito de **estado estável**, como o ponto do espaço de estados em que a energia livre, função do estado, atinge um mínimo, significa que, quando é dado um pequeno acréscimo de energia ao sistema, este pode afastar-se um pouco da posição de equilíbrio ("subindo" as "encostas" vizinhas) mas voltará a ele logo que se liberte essa energia (quanto mais não seja, sob a forma de energia cinética, caso em que o sistema entrará a descrever uma série de oscilações em torno da posição de equilíbrio).

No caso particular da **metastabilidade**, existe um valor desse acréscimo de energia (ΔF^*) a partir do qual o sistema ultrapassa a "crista" vizinha que separa o estado metastável de um outro estado mais estável e o sistema, ou parte dele, pode, portanto, encaminhar-se para este novo estado. Com efeito, assim acontecerá em geral, até porque esta energia cedida do exterior ou adquirida acidentalmente (**energia de activação**) é rapidamente devolvida, e com juros ($\Delta F^* + \Delta F$), pela **energia de transformação**, de modo que a agitação das partículas do sistema aumenta e, com ela, aumenta a probabilidade de transformação em novos estados vizinhos cada vez mais estáveis.

A importância física do conceito de energia de activação de um sistema liga-se com o facto de existir sempre - a todas as temperaturas que não o zero absoluto - **um estado de flutuação constante da agitação térmica** na estrutura cristalina; com efeito, essa agitação - embora descrita como caótica ou aleatória - tem, no caso da rede cristalina, **carácter em larga medida colectivo**, na medida em que as partículas se encontram ligadas entre si por forças significativas; resultam então, através da acção dessas forças, constantes trocas de energia entre as diversas regiões da estrutura; em consequência, originam-se **flutuações** mais ou menos substanciais dos níveis de energia livre dessas diferentes regiões e, acidentalmente, pode suceder que,

- mesmo sem acréscimo da energia total do sistema, por mero acidente estatístico, em uma dada região esse nível de energia seja suficiente para vencer a barreira de potencial e então
- essa região mover-se-á para o estado de equilíbrio mais estável;
- em consequência, libertar-se-á uma quantidade suplementar de energia que, transmitindo-se às regiões vizinhas, irá ajudá-las a superar a barreira de potencial, originando nova libertação de energia, e assim sucessivamente.

É este o processo que atrás chamamos de **nucleação**.

É, portanto, possível que um sistema salte espontaneamente a barreira de potencial de um estado metastável sem que lhe seja fornecida do exterior qualquer energia de activação; é esta possibilidade de **transição espontânea** que por vezes nos faz pensar no estado metastável como um estado instável, que efectivamente não é.

Obviamente, essa transição espontânea será tanto mais improvável - e, portanto, levará em geral tanto mais tempo a realizar-se - quanto mais alta for a barreira de potencial do estado metastável e menor for o estado de agitação térmica da rede.

Estas considerações mostram

i) porque é que **os sistemas se instalam mais facilmente em situações de equilíbrio metastável durante processos de arrefecimento que durante processos de aquecimento**; com efeito, durante um processo de arrefecimento, a energia média de vibração das partículas (sujeita ao roubo constante que constitui o próprio arrefecimento) tende a decrescer rapidamente, dificultando a formação de flutuações energéticas que permitam a ultrapassagem da barreira de potencial, enquanto no aquecimento sucede precisamente o inverso;

ii) porque é que, **uma vez instalado o sistema em um estado metastável, se pode tornar relativamente mais difícil passar a novo estado mais estável**: cedida boa parte da sua energia às regiões vizinhas, torna-se mais improvável que, por nova flutuação aleatória, venha a acumular-se na mesma região energia suficiente para saltar a nova barreira de potencial.

2. ENERGIA LIVRE

A energia livre,

$F = E - T.S$,

que definimos atrás é o que se chama a **energia livre de HELMHOLTZ** e foi construída considerando apenas o efeito de variação da temperatura.

Quando, porém, temos que considerar também os efeitos da pressão, devemos generalizar esta expressão para incluir a **energia elástica**, P.V, obtendo

$$G = E + P.V - T.S = H - T.S$$

que se chama a **energia livre de GIBBS**; a

$$H = E + P.V$$

chamamos a **entalpia**.

Nos sólidos à pressão atmosférica o termo de energia elástica, $P.V$, é em geral desprezável em face dos outros dois, a **energia interna**, E, e a **energia entrópica**, $T.S$, pelo que a energia livre de HELMHOLTZ pode constituir aproximação suficiente. Por este facto, é frequente a tendência para a identificação de F com G e de E com H, o que, não sendo uma prática muito corrente, está virtualmente consagrado pelo uso. Neste texto, usaremos sempre as entidades mais gerais (G, H), considerando implicitamente, quando for o caso, que o termo $P.V$ da energia elástica pode ser desprezado.

A diferencial dG da energia livre de GIBBS, G, escrita nesta forma é

$dG = V.dP - S.dT$

de onde resultam

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V.\beta \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_p}{T} \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V.\alpha$$

em que

C_p = calor específico (isobárico)

α = dilatação térmica (isobárica)

β = compressibilidade (isotérmica)

De acordo com a definição de EHRENFEST (*1933*) a ordem de uma transformação define-se em termos da ordem da mais baixa derivada das funções de estado em ordem à temperatura que é função descontínua da temperatura. Assim, uma transformação de primeira ordem tem descontinuidades em S e/ou V à temperatura e pressão críticas, enquanto uma transformação de segunda ordem

tem descontinuidades em C_p, α, e/ou β, mas é contínua em H, S e V. As formas destes parâmetros são as representadas nas colunas I e II da figura seguinte.

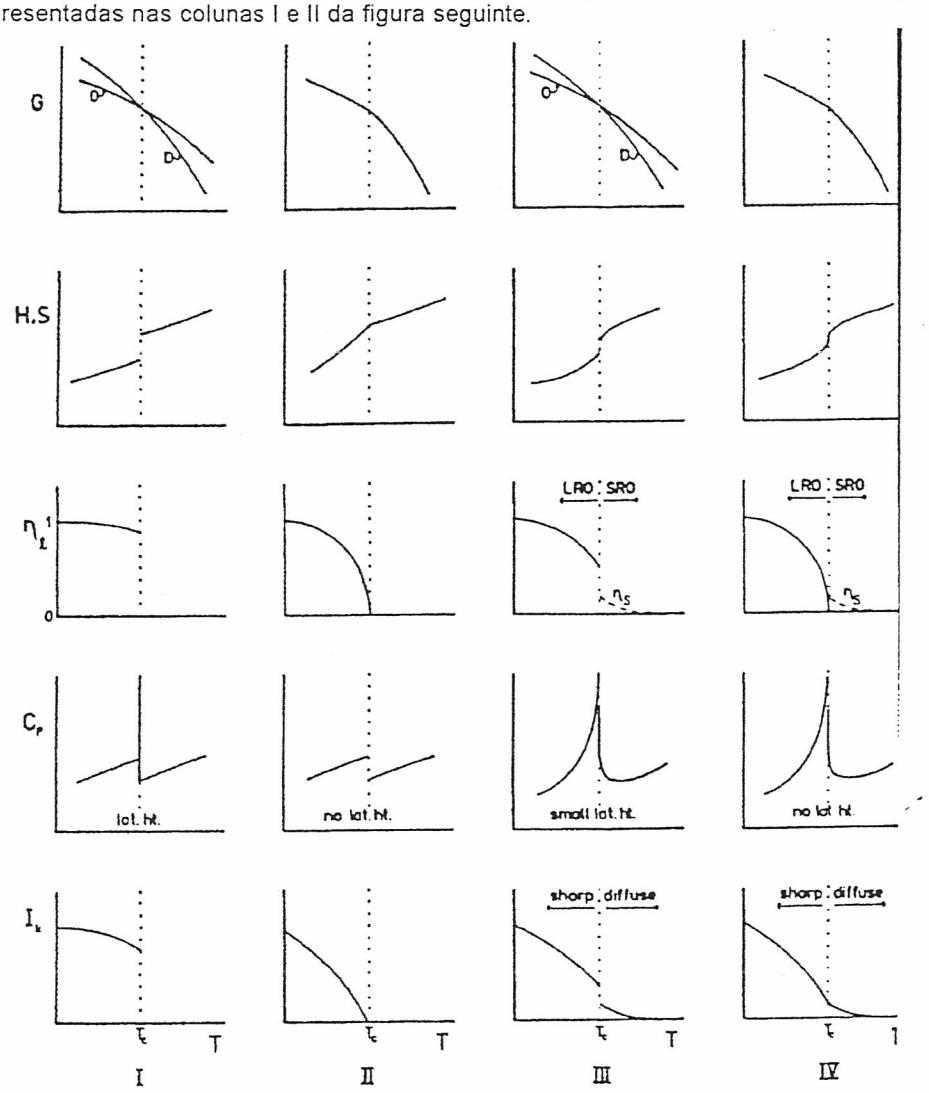


Fig. 2 - Forma esquemática da variação dos principais parâmetros termodinâmicos ao atravessas uma transformação de fase:
(I) primeira ordem; (II) segunda ordem segundo LANDAU
(III) transformação λ de primeira ordem; (IV) idem de segunda ordem.
I_p = intensidade integrada das reflexões da super-rede

LANDAU & LIFSCHITZ (1958) forneceram uma base teórica suplementar para esta concepção ao descrever a transformação em termos de um **parâmetro de ordem a longa distância**, η_l que passa continuamente por zero quando T passa por T_c em uma transformação de segunda ordem. Porém, na prática, este tipo de abordagem falha precisamente nas vizinhanças de T_c porque se baseia naquilo que chamamos a **aproximação do campo médio** (que supõe que o campo de forças sobre cada partícula é uniforme no espaço); ora, esta aproximação falha precisamente nas vizinhanças de um ponto crítico por ignorar os efeitos da **ordem a curta distância**, que sofre importantes flutuações precisamente em torno desse ponto. Assim, na prática, as transformações de segunda ordem com ΔC_p mensurável são muito raras; no seu lugar aparecem as chamadas **transformações λ**, em que C_p apresenta um ponto anguloso de tangente vertical (cúspide). Estas transformações λ podem, também, ser de primeira ou de segunda ordem, como se mostra nas colunas III e IV da figura.

Um caso típico de transformação λ é a transição Quartzo α - Quartzo β que estudámos no Capítulo anterior.

O dado experimental que carreia mais informação sobre o parâmetro de ordem é a intensidade das reflexões de raios X nos planos da super-rede resultante do ordenamento: as reflexões bem definidas relacionam-se com a ordem a longa distância (a temperaturas abaixo da crítica) e as difusas com a ordem a curta distância (testemunho da ordem preexistente no caso do aquecimento e de um preordenamento no arrefecimento).

Duas observações importantes devem fazer-se aqui:

I) por razões óbvias, ligadas com a necessidade de caracterizar regiões arbitrariamente pequenas do meio em estudo, estas diversas "energias" livres não são, na realidade. grandezas **extensivas** (isto é, proporcionais à quantidade de matéria a que se referem, como são as energias propriamente ditas), mas sim **intensivas**, exprimindo-se, em geral, em termos de unidades de energia por mole ou por unidade de massa, isto é, como **densidades de energia**;

ii) como todas as energias e as suas densidades, também estas são **definidas a menos de uma constante**, pelo que dispomos sempre da liberdade de as referir (como diferenças) a um estado arbitrário conveniente, dito **estado de referência**, que deve sempre ser cuidadosamente especificado, a fim de evitar confusões. Por este facto, na leitura destas diversas fórmulas, todas as grandezas devem interpretar-se como acréscimos ou excessos em relação a um dado estado de referência.

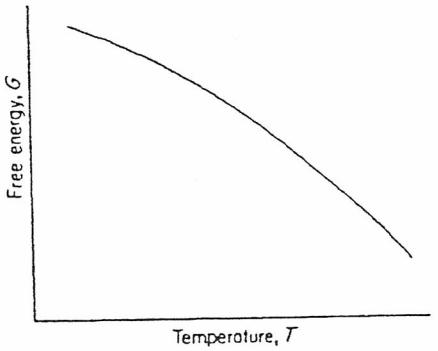


FIG. 3 - Forma genérica da variação de G de uma fase única com a temperatura

No zero absoluto de temperatura, *0 °K = - 273°C*, o termo *-T.S* anula-se e é *G = H*. **No zero absoluto, será, portanto, a fase de mais baixa entalpia aquela que será mais estável.**

Com a elevação de temperatura acima do zero absoluto, a energia interna aumenta, mas a energia entrópica diminui mais rapidamente ainda; com efeito, a todas as temperaturas é

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S < 0$$

visto que *S* é, por definição, uma quantidade positiva.

O tipo mais simples de transformação de fase em que estamos interessados é a **transição polimórfica**.

Para que uma transformação polimórfica se dê é necessário que as curvas *G = f(T)* para as duas fases se intersectem a uma certa temperatura T_c, dita **temperatura de transformação**, como se mostra na figura seguinte. A temperaturas acima de T_c, a fase *B* tem menor energia livre e é, portanto, mais estável, enquanto a temperaturas inferiores a T_c é a fase *A* que tem menor energia livre e é, portanto, mais estável.

Em condições ideais, isto é, de **transformação reversível** face a uma variação infinitamente lenta da temperatura, à temperatura de transformação, T_c, a fase *B* deve transformar-se na fase *A* durante o arrefecimento, e a fase *A* deve transformar-se na fase *B* durante o aquecimento.

Uma tal transformação é acompanhada de uma **variação abrupta da entalpia**, como se vê pelo raciocínio seguinte: à temperatura de transformação, a energia livre das duas fases é, por definição, igual; logo,

$$H_A - T_c \,.\, S_A = H_B - T_c \,.\, S_B$$

isto é

$$\Delta H = H_A - H_B = T_c \,.\, (S_A - S_B) = - T_c \,.\, \Delta S$$

Esta variação de entalpia à temperatura de transformação é o **calor latente de transformação** e liga-se, claramente, com a mudança estrutural, visto que é dada pelo termo $-T_c..\Delta S$, que, por definição, se liga directamente com a organização espacial do material.

Por isso, se o estado de referência considerado for o estado de equilíbrio imediatamente acima da temperatura de transformação, a entalpia adquire o sentido de um **calor sensível**.

O declive da curva $G = f(T)$ é

$$\frac{dG}{dT} = -S$$

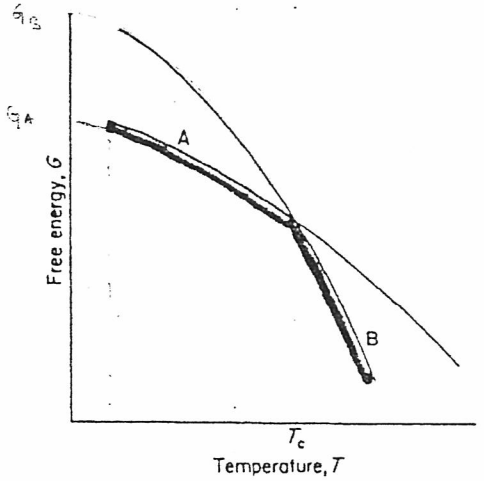
e, dado que, para que uma curva $G = f(T)$ cruze a outra, é necessário que tenham, nesse ponto, declives diferentes, isto é,

$$S_A < S_B$$

e, portanto,

$$H_A < H_B,$$

o que significa que **a estrutura estável a mais alta temperatura deve ter maior entropia e maior entalpia,** isto é, deve ser simultaneamente mais energética e mais desorganizada, **que a estrutura de mais baixa temperatura.**



A → Estrutura mais estáv. a baixa temperatura
B → Estrutura mais estáv. a alta temperatur.

FIG. 4 - Curvas G = f(T) para duas formas polimórficas A e B de um mineral. T_c é a temperatura de transformação A ↔ B

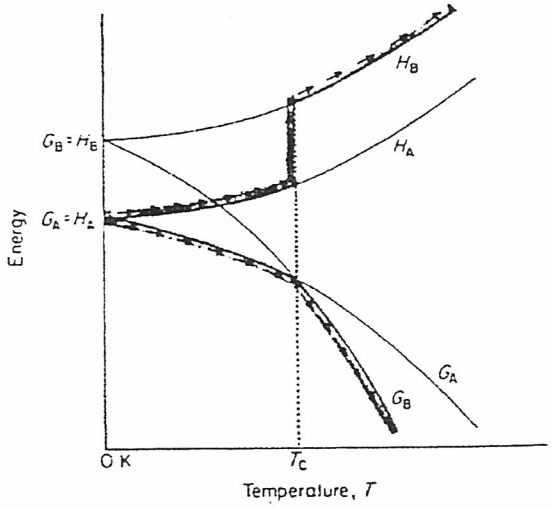


FIG. 5 - Variação da entalpia, H, e da energia livre, G, para dois polimorfos, em função da temperatura

3. TRANSFORMAÇÕES REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS

Para as duas fases indicadas na figura, a Termodinâmica exige que, por arrefecimento, a fase *B* se transforme na fase *A* à temperatura T_c.

Ora, nos sólidos cristalinos, a mobilidade dos átomos é em geral demasiado pequena para que a cinética consiga sempre acompanhar as exigências termodinâmicas e este facto produz desvios mais ou menos intensos em relação ao comportamento ideal. Em ge-

ral, será necessário um certo grau de **sobrearrefecimento**, ΔT, antes que a transformação se realize; em alguns casos ΔT pode ser uma fracção de grau, mas noutros pode ser de muitas centenas de graus, dependendo do tipo de transformação estrutural envolvida na transformação $A \leftrightarrow B$.

Na figura seguinte põem-se em contraste estes dois tipos de comportamento, ideal e real.

O leitor concluirá facilmente que na transformação inversa (por aquecimento) se torna igualmente necessário um certo grau de **sobreaquecimento**; porém, face às considerações do parágrafo 1., concluirá sem dificuldade que, **para uma mesma transformação, o sobreaquecimento será em geral muito menor que o sobrearrefecimento.**

Quando uma transformação por arrefecimento se dá exactamente à temperatura T_c prevista pela Termodinâmica diz-se que é **reversível** porque o seu trajecto é exactamente o mesmo no aquecimento e no arrefecimento. Quando existe um sobrearrefecimento, a transformação diz-se **irreversível** porque terá lugar a temperaturas diferentes no aquecimento e no arrefecimento.

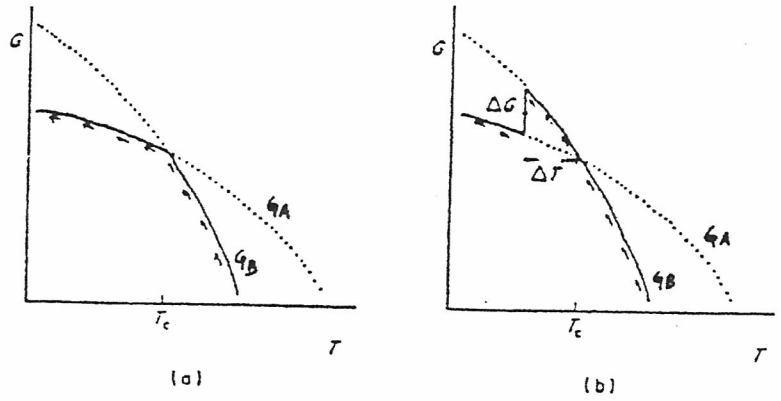


FIG. 6 - a) Transformação reversível da fase B em fase A por arrefecimento e por aquecimento em condições de equilíbrio.
b) Transformação irreversível da fase B em fase A por arrefecimento em condições de desequilíbrio, obrigando a um sobrearrefecimento T_1.

Diz-se também que estas transformações se dão **em condições de desequilíbrio** porque a energia livre não se conserva no valor mínimo durante todo o processo.

Nas transformações irreversíveis, o sobreaquecimento e o sobrearrefecimento são determinados pela cinética e dependem fundamentalmente, para uma dada reacção, da velocidade da variação da temperatura.

O efeito do sobrearrefecimento é o de fornecer uma força motora, ΔG, para a transformação.

Quando T decresce, também G cresce, de modo que **se pode esperar que a transformação se dê tanto mais rapidamente quanto maior for o sobrearrefecimento.**

Porém, dado que a mobilidade atómica diminui muito rapidamente quando a temperatura desce, pode suceder que o efeito do aumento de ΔG seja anulado, ou mesmo ultrapassado, pelo aumento da lentidão da cinética. Por isso sucede com frequência que, **acima de uma determinada velocidade de arrefecimento, a transformação pode ficar indefinidamente suspensa em um estado metastável** (este efeito foi já descrito na Capítulo Dois, a propósito das curvas TTT).

Nas transformações por aquecimento não pode, evidentemente, suceder o mesmo e **um aumento do sobreaquecimento produz sempre um aumento da velocidade da reacção**, isto é, a transformação acaba sempre por produzir-se (excepto nos casos extremos em que o sobreaquecimento seja tão grande que se atinja a temperatura de uma outra transformação de ainda mais alta temperatura).

Estes desvios do comportamento ideal que se descreveram para um simples processo de transformação polimórfica ocorrem em todos os tipos de transformações mineralógicas.

4. SOLUÇÕES SÓLIDAS

Nos capítulos anteriores vimos que uma das características mais comuns dos minerais a alta temperatura é a existência de **soluções sólidas** ou, como se chamavam no tempo de MITSCHERLICH, **misturas isomorfas.**

Estudaremos agora o comportamento das soluções sólidas no arrefecimento e, para isso, desenvolveremos para elas um modelo termodinâmico muito simples.

No estudo da termodinâmica das soluções sólidas a questão central é a das **variações da energia livre associadas à mistura em diversas proporções de dois membros extremos de um par isomorfo.**

Consideraremos em separado dois aspectos: a **variação de entalpia** e a **variação da entropia** associadas à mistura; a **variação da energia livre** por mistura será então calculada por meio de

$$\Delta G_{mist} = \Delta H_{mist} - T \,.\, \Delta S_{mist}$$

Em uma solução sólida perfeita entre dois membros extremos de uma série isomorfa, ambos os minerais terão a mesma estrutura e células de dimensões muito próximas, de modo que uma troca de átomos imponha pequenas tensões à estrutura.

Designaremos os pares de átomos permutáveis por *A* e *B*. Nas soluções sólidas verdadeiras *A* e *B* encontrar-se-ão distribuídos aleatoriamente nos sítios da rede cristalina.

4.1. ENTROPIA DE CONFIGURAÇÃO

Suponhamos que haja um total de *N* sítios idênticos na rede cristalina e um total de *N* átomos para repartir entre eles. Se o número de átomos de *A* for *x.N*, então o número de átomos de *B* será necessariamente *(1-x).N*, em que *x* é um qualquer número compreendido entre *0* e *1*.

O número de modos como *x* átomos de *A* e *(1-x)* átomos de *B* se podem distribuir entre os *N* sítios é uma medida da **entropia de configuração da mistura** (ΔS).

Dado que o número de arranjos possíveis é de

$$n = \frac{N!}{(x.N)!.[(1-x).N]!}$$

a entropia de configuração é

$$\Delta S_{mist} = k.\log_e(n) = k.\log_e\left\{\frac{N!}{(x.N)!.[(1-x).N]!}\right\}$$

expressão que pode ser simplificada em termos de cálculo pela fórmula de STIRLING, segundo a qual

$$\log_e(n!) \sim N.\log_e(N) - N;$$

resulta, pois,

$$S_{mist} = -N \,.\, k \,.\{ x.\log_e(x) + (1-x) \,.\, \log_e(1-x)\}$$

Se considerarmos um mole de sítios atómicos, *N* será o **número de AVOGADRO** ($1.023 \,.\, 10^{23}$), a **constante de BOLTZMANN** $k = 1.38.10^{-23}\ JK^{-1}$, e, portanto, $N.k = 1.98\ JK^{-1}mol^{-1} = R$ (constante dos gases).

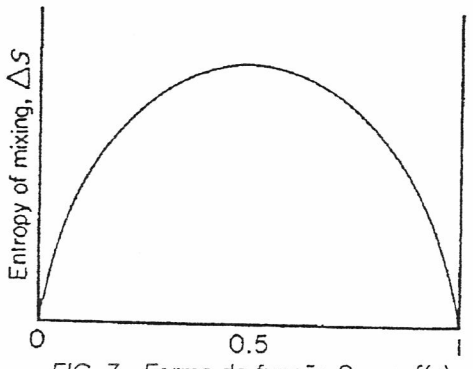


FIG. 7 - Forma da função $S_{mist} = f(x)$

A curva representativa da função $\Delta S_{mist} = f(x)$ é, portanto, simétrica em torno de $x = 0.5$, que é um máximo de valor $\Delta S_{mistmax} = 0.693 .N . k$ e tem a forma da figura.

Note-se que ΔS_{mist} **é sempre positivo** porque tanto x como $(1-x)$ são menores que a unidade.

Este valor de ΔS_{mist} é, portanto a variação da entropia de configuração devida ao **efeito da mistura**, considerando nulas as entropias de configuração dos membros extremos puros e, portanto, perfeitamente ordenados. O termo $-T. S_{mist}$ da energia livre é, portanto, sempre negativo.

4.2. ENTALPIA DA MISTURA

Consideremos agora a variação da entalpia do nosso mineral resultante da mistura dos dois tipos de átomos, *A* e *B*.

Usaremos um modelo altamente simplificado, em que se admite que:

a) **a energia interna de uma composição intermédia que contém átomos *A* e *B* resulta inteiramente da interacção de cada átomo com cada um dos seus vizinhos mais próximos** e que

b) **a interacção entre cada par de átomos vizinhos é independente da natureza e número dos outros vizinhos de cada um deles**, o que significa que poderemos calcular as energias de interacção de cada par e somá-las para obter a energia total da configuração. Matematicamente, isto corresponde a fazer uma hipótese muito forte de **linearidade (aditividade)** o que pode, em certos casos, constituir apenas uma primeira aproximação grosseira, mas que serve os nossos fins imediatos.

Para este modelo linear da energia interna temos que distinguir três tipos de energia de interacção, correspondentes aos três tipos de pares possíveis:

- V_{AA}, correspondente à interacção de dois átomos *A* vizinhos,
- V_{BB}, correspondente à interacção de dois átomos *B* vizinhos e
- V_{AB}, correspondente à interacção de dois átomos *A* e *B* vizinhos.

Para calcular a energia interna da mistura, temos que conhecer o número de pares de cada tipo, o que implica conhecer o número de átomos *A* e *B* presentes, $x.N$ e $(1-x).N$, respectivamente) e o número total de vizinhos imediatos de cada átomo.

Em uma solução sólida perfeita, isto é, de distribuição totalmente aleatória, cujo número de coordenação seja Z, será $Z.x$ o número médio de átomos *A* vizinhos de qualquer átomo dado (não importando, obviamente, a sua natureza, visto que a mistura é aleatória) e $Z.(1-x)$ o número de átomos *B* vizinhos de qualquer átomo dado.

O número dos pares de cada tipo será, portanto,

$$n_{AA} = \frac{1}{2}.x.N.Z.x = \frac{1}{2}.N.Z.x^2$$

$$n_{BB} = \frac{1}{2}.(1-x).N.Z.(1-x) = \frac{1}{2}.N.Z.(1-x)^2$$

$$n_{AB} = x.N.Z.(1.x) = N.Z.x.(1-x)$$

De acordo com a nossa hipótese de aditividade simples das energias, teremos

$$H = \frac{1}{2}.Z.N.\left[x^2.V_{AA} + (1-x)^2.V_{BB} + 2.x.(1-x).V_{AB}\right] =$$

$$= \frac{1}{2}.Z.N.\left[x.V_{AA} + (1-x).V_{BB} + x.(1-x).\left(2.V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}\right)\right]$$

Ora, os dois primeiros termos representam, obviamente, **a energia de configuração dos dois termos extremos quando separados**, de modo que a **entalpia de mistura** é

$\Delta H_{mist} = ½ . Z . N . x . (1-x) . (2 . V_{AB} - V_{AA} - V_{BB})$

O sinal desta entalpia de mistura é, obviamente, o elemento crucial da nossa discussão.

a) Quando

$V_{AB} = (V_{AA} + V_{BB,})/2$,

o que significa que a substituição das ligações *A-A* e *B-B* por ligações *A-B* não implica alteração da energia da estrutura, é

$\Delta H_{mist} = 0$

e estamos no caso dito da **solução sólida ideal**, porque **a energia interna é independente da composição**. A baixas temperaturas ($T \cong 0$, de tal forma que o termo entálpico domina a energia livre) todas as configurações são possíveis e igualmente prováveis, isto é, a solução sólida persiste.

b) Quando

$V_{AB} < (V_{AA} + V_{BB})/2$,

o que significa que a substituição de *A-A* e *B-B* por *A-B* diminui a energia da estrutura, é

$\Delta H_{mist} < 0$,

o que indica uma tendência para o máximo número de ligações *A-B*, isto é, existe a baixa temperatura uma **tendência para um estado de mistura ordenada**.

c) Quando

$V_{AB} > (V_{AA} + V_{BB})/2$,

é

$\Delta H_{mist} > 0$,

o que corresponde a uma situação que analisaremos em pormenor mais adiante, mas que o leitor não terá dificuldade em, por exclusão de partes, adivinhar que corresponde ao caso da **exsolução**.

4.3. ENERGIA LIVRE DA MISTURA

Combinando agora as expressões da entalpia e do termo entrópico, obtemos a **variação da energia livre** da estrutura em função da composição:

$$G(x) = H_{mist} - T.S_{mist} =$$

$$= \tfrac{1}{2}.Z.N.x.(1-x).\left(2.V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}\right) - R.T.\left[x.\log_e(x) + (1-x).\log_e(1-x)\right]$$

Esta variação deve agora somar-se aos valores de base para obter a **energia livre total**.

Ora, dado que as estruturas dos membros extremos são, por hipótese, isomorfas, as suas entropias de configuração devem ser idênticas e, como tal, afectam igualmente todas as composições; a constante correspondente pode, portanto, ser descontada. O mesmo não se passa, porém, em geral com as entalpias que, não devendo, em princípio, ser muito diferentes para os dois membros extremos, dada a analogia das estruturas, nada obriga a que sejam rigorosamente iguais.

Como é óbvio, **as entalpias dos membros extremos** são

$H_{AA} = ½ \,.\, Z \,.\, N \,.\, x \,.\, V_{AA}$

$H_{BB} = ½ \,.\, Z \,.\, N \,.\, (1\text{-}x) \,.\, V_{BB}$

pelo que estes termos terão que ser adicionados a ΔG_{mist}, para obter G_{mist}:

$$G_{mist} = H_{AA} + H_{BB} + \Delta G_{mist} =$$

$$= \tfrac{1}{2}.Z.N.x.V_{AA} + \tfrac{1}{2}.Z.N.(1-x).V_{BB} + \tfrac{1}{2}.Z.N.x.(1-x).\left(2.V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}\right) -$$

$$- R.T.\left[x.\log_e(x) + (1-x).\log_e(1-x)\right] =$$

$$= \tfrac{1}{2}.Z.N.\left[x.V_{AA} + (1-x).V_{BB} + x.(1-x).\left(2.V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}\right)\right] -$$

$$- R.T.\left[x.\log_e(x) + (1-x).\log_e(1-x)\right]$$

O comportamento desta função é complexo, mas o seu aspecto mais interessante de momento depende substancialmente da diferença dos declives das duas curvas a baixas concentrações:

$$\left[\frac{dH}{dx}\right]_{x=0} = N.Z.(V_{AB} - V_{BB}) \qquad \left[\frac{dH}{dx}\right]_{x=1} = -N.Z.(V_{AB} - V_{AA})$$

$$\left[\frac{dS_{mist}}{dx}\right]_{x=0} = \left[\frac{dG_{mist}}{dx}\right]_{x=0} = -\infty \qquad \left[\frac{dS_{mist}}{dx}\right]_{x=1} = \left[\frac{dG_{mist}}{dx}\right]_{x=1} = +\infty$$

Para valores de *x* próximos de *0* e de *1*, a inclinação de ΔS_{mist} é infinita, de modo que, nestas regiões, **o comportamento da energia livre é dominado pelo termo entrópico e é sempre substancialmente reduzida por uma pequena concentração de um segundo componente na rede.**

Isto significa que, **mesmo quando não há isomorfismo, isto é, quando não há condições para a formação de soluções sólidas, as redes cristalinas têm sempre uma certa quantidade de impurezas, mesmo que mínima, que, aumentando a entropia, lhe abaixam a energia livre, tornando-a mais estável.**

Este é, sem dúvida, um resultado notável que, embora estando de acordo com a experiência, parece chocar o nosso "bom senso"; no entanto, trata-se claramente de um resultado teoricamente necessário e que costuma designar-se por **princípio da omnipresença**, segundo o qual, **todo o mineral tem, mesmo que em quantidades mínimas, um pouco de cada um dos elementos da tabela periódica.**

A figura mostra esquematicamente esta situação.

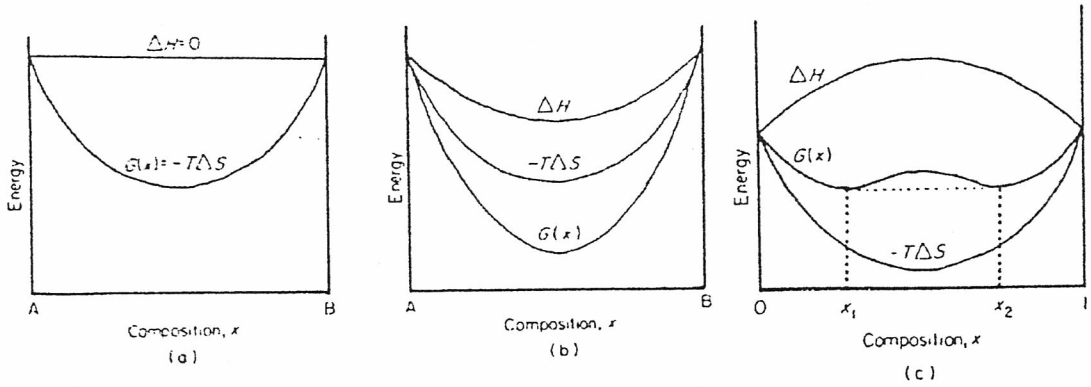


FIG. 8 - A energia livre de mistura em função da composição, nos três casos possíveis: (a) $H_{mist} = 0$; (b) $H_{mist} < 0$; (c) $H_{mist} > 0$

Nos dois primeiros casos, ($H_{mist} \leq 0$) a energia livre da solução sólida é sempre igual ou menor que a dos membros extremos separados e a solução sólida será sempre estável e permanecerá homogénea qualquer que seja a sua composição. No segundo caso, porém, a solução sólida não será ideal, porque haverá uma atracção maior entre átomos diferentes que entre átomos idênticos, mas o comportamento é ainda qualitativamente semelhante.

Note-se, no entanto, que devido a uma eventual diferença dos valores de H_{AA} e H_{BB}, o diagrama pode aparecer inclinado, de modo que a composição a que corresponde a energia mínima pode não ser exactamente como se vê na figura com *A:B = 1:1*.

Como vimos atrás, em casos extremos deste segundo caso, a atracção *A-B* pode mesmo ser tão alta que conduza a formar-se um composto ordenado em que os átomos *A* e *B* alternam de posição na estrutura. Poderia, portanto, pensar-se que a análise que fizemos sugere que **não há uma diferença qualitativa entre composto e solução sólida, mas apenas uma diferença quantitativa** o que, uma vez mais, parece contrariar as nossas noções adquiridas, mas corresponde a um conceito hoje solidamente firmado.

Com efeito, por exemplo, os metalurgistas há muito tempo que o sabem e, por isso, usam o termo **"liga metálica"** para designar indiscriminadamente metais, soluções sólidas e compostos intermetálicos.

Porém, deve encarar-se esta conclusão com alguma reserva porque, **precisamente nestes casos, a hipótese de linearidade do nosso modelo falha e o modelo deixa de ser válido na zona central do diagrama, exactamente aquela em que se formaria o**

composto ordenado. Nestes casos extremos, a formação do composto ordenado reduziria ainda mais substancialmente a entropia de mistura e o gráfico deixaria de ser regular.

O leitor pensará, neste caso, as hipóteses de partida do modelo que devem ser postas em causa para se obter um melhor ajustamento à realidade.

No terceiro caso, $\Delta H_{mist} > 0$, os átomos diferentes atraem--se muito menos entre si que os idênticos. A curva $G(x)$ deixa de ser regular e surge uma zona de composições intermédias em que a energia livre é maior que a das composições próximas dos extremos. Isto significa, evidentemente, que nessa zona intermédia existe uma tendência para a exsolução.

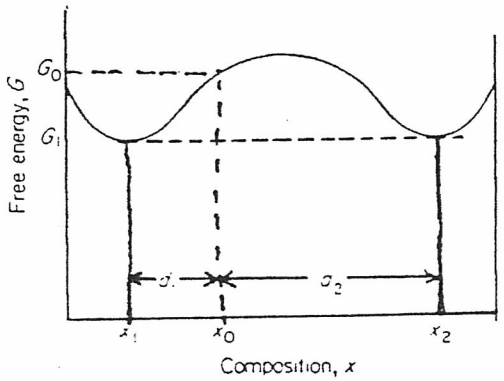


FIG. 9 - Forma da curva G(x) de uma solução sólida a baixa temperatura no caso $H_{mist} > 0$.

Para valores da composição entre *0* e x_1 a solução sólida é homogénea porque a curva $G(x)$ tem a concavidade para cima de modo que a energia livre de uma mistura de fases $x = 0$ com $x = x_1$ (representada por uma recta, devido à linearidade da energia das simples misturas) será sempre superior à da solução sólida; o mesmo se passa para o intervalo entre x_2 e *1*.

Porém, para valores da composição entre x_1 e x_2 a energia livre da estrutura homogénea pode ser reduzida se se der exsolução de duas fases de composição x_1 e x_2. Com efeito, a tangente comum às duas ansas da curva $G(x)$, que é a combinação linear de $G(x_1)$ com $G(x_2)$, define a energia livre da mistura em várias proporções das fases x_1 e x_2; encontrando-se esta tangente sempre abaixo da curva $G(x)$, concluímos que **uma tal combinação de duas fases homogéneas diferentes é mais estável que a fase homogénea única.**

O leitor notará como este último raciocínio torna mais claro porquê **as estruturas estáveis de composição entre x_1 e x_2 são simples e homogéneas**: o segmento de recta que une $G(0)$ a $G(x_1)$ e que representaria misturas de fases homogéneas, uma de *A* puro e outra de composição x_1, encontra-se sempre acima de $G(x)$, o que significa que tais misturas são menos estáveis que a solução sólida homogénea de composição global idêntica.

Note-se também que **não são necessariamente as composições de energia livre estritamente mínima aquelas que asseguram a mínima energia da combinação**. Com efeito, se as entalpias das substâncias puras forem diferentes, o diagrama fica inclinado e a tangente comum às duas ansas não as toca nos seus mínimos.

A proporção entre as quantidades X_1 e X_2 das fases x_1 e x_2 formadas pelo processo de exsolução depende da composição global x_0 e pode ser calculada pela **regra da alavanca** ou **regra dos segmentos inversos**, resultante directamente da hipótese de linearidade:

$$\frac{X_1}{X_2} = \frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1}$$

O leitor é convidado a justificar esta regra de cálculo através do princípio de conservação da massa e a verificar que respeita a hipótese da aditividade das energias livres.

Deste modo podemos estabelecer quais as composições e proporções das fases mais estáveis a uma dada temperatura.

O efeito de uma variação de temperatura é, essencialmente, o de fazer variar o termo entrópico $-T.\Delta S_{mist}$ e, portanto, a forma geral da curva $G(x)$.

A altas temperaturas o termo entrópico é dominante e a curva $G(x)$ **tem sempre a concavidade voltada para cima**; logo, **a solução sólida homogénea é estável, qualquer que seja a sua composição.**

À medida que a temperatura desce, o termo entrópico diminui e acaba por se deixar dominar pelo termo entálpico salvo nas composições próximas dos extremos; haverá, portanto, uma região de composições intermédias em que tende a produzir-se exsolução.

O nosso modelo simplificado põe, portanto, em evidência um princípio geral que ficou já ilustrado no capítulo anterior: **se uma solução sólida estável a alta temperatura tende a exsolver-se a temperaturas mais baixas** (devido a incompatibilidade dos raios dos iões susbtitutivos), **a extensão das soluções sólidas estáveis diminui com a temperatura**. Fisicamente, o fenómeno foi então interpretado em termos da diminuição das vibrações atómicas, com o consequente "esmagamento" dos sítios intersticiais e o aumento da intolerância às substituições.

O modelo mostra que o fenómeno tem um sentido mais geral (visto que nele não foi feito apelo ao conceito de sítio intersticial em uma estrutura mais ou menos rigidamente organizada) e descreve-o em termos abstractos, termodinâmicos.

Esta situação é muito típica da **complementaridade metodológica e conceptual entre modelos atomísticos** (como os do Capítulo anterior) **e modelos fenomenológicos** (como o deste Capítulo), situação que já tinha sido enunciada atrás.

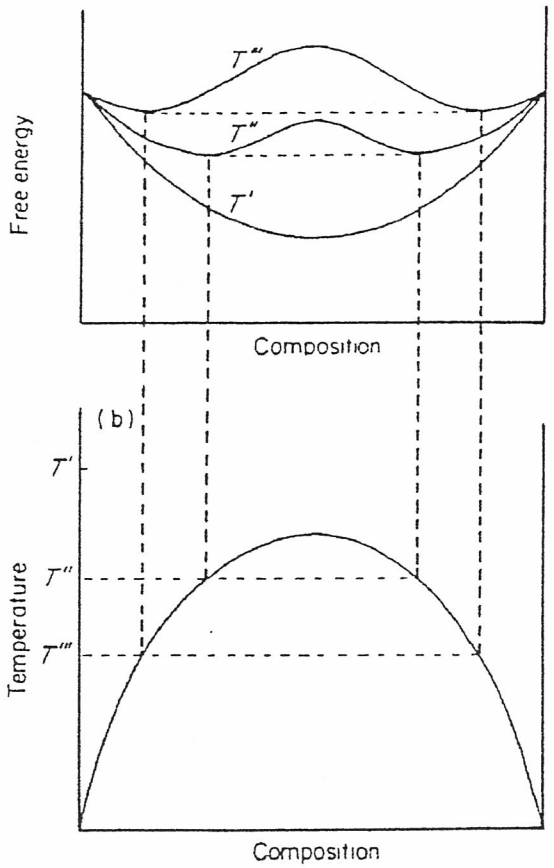


FIG. 10 a) curvas G(x) para soluções sólidas com $\Delta H_{mist} > 0$ *para três temperaturas* $T' > T'' > T'''$
b) diagrama de equilíbrio de fases para o sistema representado em a)
Quanto mais a temperatura desce, tanto mais extremas são as composições em que o termo entrópico domina o entálpico, cada vez são mais diluídas as soluções estáveis; logo, tanto mais extensa é a região de insolubilidade.

5. DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO DE FASES

As formas das curvas de energia livre a várias temperaturas definem os limites de composição das **regiões em que são estáveis duas fases distintas** a essas temperaturas. Como se mostrou no diagrama anterior, é possível traçar os limites destes **campos bifásicos** em função da temperatura; o lugar geométrico desses limites é o que se chama o **solvus** ou **linha de solubilidade** em um **diagrama de equilíbrio de fases.**

Um diagrama de equilíbrio de fases traçado desta maneira representa a situação ideal em que é dado ao sistema um tempo suficiente para que atinja o seu estado final ou estado de equilíbrio; daí o seu nome; porém, não representa necessariamente uma situação concreta, devido aos efeitos, já enunciados, da cinética.

Para demonstrar a sequência de processos ideais em um sistema com um solvus simples, consideremos as transformações que sofre uma fase única de composição C_0, estável a uma dada temperatura T_0 durante um arrefecimento suficientemente lento.

Desde a temperatura T_0 até à temperatura T_1, o estado estável do sistema é a estrutura de **solução sólida monofásica**; nada de especial sucede, portanto, neste intervalo de temperaturas salvo, naturalmente, um certo amortecimento das vibrações atómicas.

À temperatura T_1, porém, estamos na entrada de um **campo bifásico**: a solução sólida de composição C_0 encontra-se em equilíbrio com uma quantidade infinitesimal de outra solução sólida de composição C_1, como mostra a linha tracejada. Dado que, a esta temperatura, as energias livres dos dois sólidos são iguais, não há força motora para produzir transformação em C_0.

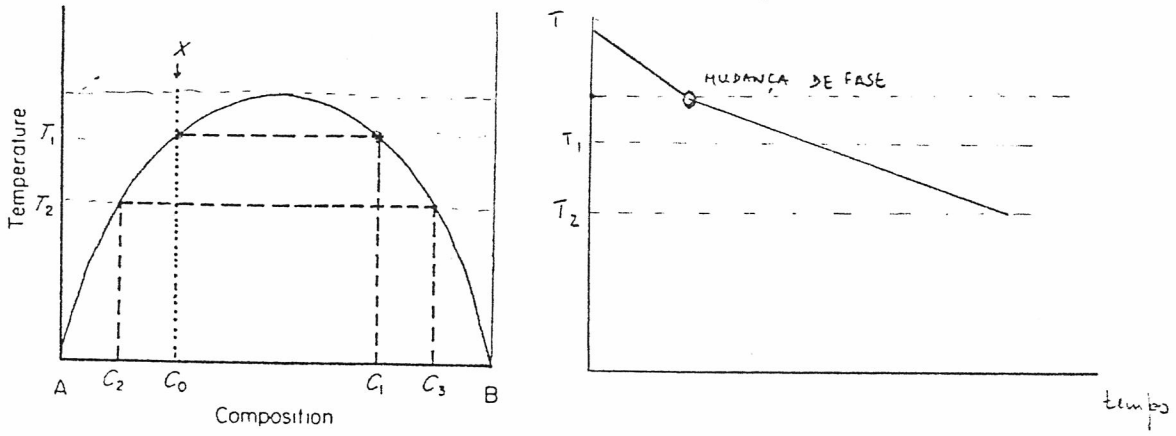


FIG. 11 a) diagrama de fases e b) diagrama de arrefecimento para um sistema com solvus simples

Porém, a uma temperatura T_2 ligeiramente mais baixa, uma pequena quantidade

$$\frac{C_0 - C_2}{C_3 - C_2}$$

de material de composição C_3 vai exsolver-se da composição inicial, empobrecendo-a em *B* e fazendo-a tomar a composição C_2.

À medida que o arrefecimento progride, as duas fases ajustam continuamente a sua composição mediante a necessária troca de átomos por difusão, de modo que a qualquer temperatura as composições das duas soluções sólidas coexistentes são dadas pelas linhas horizontais tracejadas, chamadas **linhas de equilíbrio** e também conhecidas pela designação inglesa de *"tie-lines"*.

Às temperaturas mais baixas, a mistura de fases em equilíbrio será formada por cristais de *A* quase puro e de *B* quase puro, em proporções determinadas, como sempre, pela regra da alavanca.

No diagrama da direita pode observar-se o aspecto de um **diagrama de arrefecimento** (evolução da temperatura ao longo do tempo, supondo um arrefecimento constante, isto é, uma perda de calor para um ambiente mantido a temperatura constante).

O tramo T_0-T_1 apresenta o decrescimento exponencial característico de um material de calor específico constante que perde calor (e, portanto, arrefece) proporcionalmente à diferença da sua temperatura para a temperatura constante do ambiente.

A diminuição brusca da velocidade de arrefecimento ocorrente à temperatura T_1 denuncia o início da libertação da energia livre correspondente à exsolução (**calor latente de transformação**).

A aplicação deste tipo de **técnicas de análise térmica** em conjugação com o **estudo microscópico** de amostras de diversas composições mantidas durante longo tempo a várias temperaturas e depois arrefecidas bruscamente para "congelar" as transformações permite construir por via experimental um diagrama de equilíbrio de fases sem conhecimento prévio das curvas de energia livre G(x), que só são acessíveis a partir de modelos cuja validade em cada caso concreto só pode ser estabelecida a posteriori.

Esta é a situação ideal, tal como a termodinâmica a prevê.

Porém, na prática tal situação raramente se verifica nos sólidos e uma crítica cuidadosa do raciocínio teórico acima feito mostra bem porquê.

Em primeiro lugar, à temperatura T_2 deveria ter-se formado uma pequena quantidade de uma segunda fase de composição C_3; porém, dado que a composição desta segunda fase é consideravelmente diferente da composição C_0 da fase de que provém, as dimensões da sua célula devem também ser diferentes, embora as duas estruturas sejam topologicamente idênticas (com efeito, isto deve ser assim por causa da diferença dos raios iónicos de *A* e de *B*, a qual se supôs originalmente ser a própria causa da exsolução).

Então, **a formação de uma pequena região com célula unitária de dimensões diferentes dentro da matriz da fase envolvente impõe certamente tensões consideráveis na interface entre as duas regiões; essa tensão representa uma energia interna cuja existência pode tender a suprimir a formação da nova fase.**

Para compensar esta travagem, torna-se necessário um aumento da **força motora da transformação**, o que acontecerá automaticamente por efeito do **sobrearrefecimento** resultante da própria travagem. Isto significa já que

- estamos fora das condições de equilíbrio pressupostas pelo próprio diagrama de equilíbrio de fases e que
- as temperaturas a que efectivamente se dão as transformações vão diferir mais ou menos significativamente das temperaturas teóricas previstas.

Isto significa, por sua vez, **uma causa de erro na construção experimental dos diagramas de equilíbrio** que em geral terão as temperaturas de transformação mais ou menos severamente subestimadas; no entanto, significa também uma aproximação às condições reais.

Por outro lado, este tipo de erro pode facilmente compensar-se, pelo menos parcialmente, **procedendo à análise térmica não só por arrefecimento mas também por aquecimento.**

Em segundo lugar, a formação de uma nova fase com composição C_3 exige a difusão de quantidades consideráveis do componente *B* para o local onde a nova fase nucleou. Dado que a difusão nos sólidos é geralmente muito lenta - e em certos minerais é mesmo extremamente lenta -, as temperaturas têm que ser mantidas constantes durante largos intervalos de tempo para que seja atingida a composição de equilíbrio.

Isto significa também que **a determinação de diagramas de equilíbrio via análise térmica tende a ser um processo extremamente moroso e que exige instrumentação complexa para controlo da temperatura do ambiente.**

Tanto os processos de nucleação como de difusão são, portanto, função não só da temperatura, mas também do tempo (ou da velocidade de arrefecimento), de modo que, a menos que a escala de tempo dos acontecimentos de arrefecimento seja virtualmente infinita, uma descrição adequada do comportamento real do sistema deverá incluir também o factor tempo.

Por este facto, **os diagramas de equilíbrio, por si, têm uma utilidade limitada na descrição do comportamento real dos minerais.** O seu principal interesse reside em **indicarem a tendência ideal dos acontecimentos**, o que pode ser importante para a apreciação do significado dos processos reais. Por outras palavras, constituem um padrão de referência comum para os diversos comportamentos reais possíveis.

5.1 SISTEMAS COM LINHAS DE SOLVUS SIMPLES

Um **solvus simples**, como o da figura anterior, ocorre em um sistema cujos membros extremos têm o mesmo tipo de estrutura e resulta da substituição de catiões semelhantes no mesmo tipo de sítios.

Neste caso, as entalpias dos membros extremos não são muito diferentes e $V_{AB} = V_{BA}$, de modo que, no seu conjunto, os diagramas energia livre vs. composição, e com eles os diagramas de equilíbrio de fases, não serão demasiado assimétricos.

Considerando que a geração de um solvus simples dependeu da validade de um modelo de simples interacção linear entre vizinhos mais próximos, poderá esperar-se que em muitos sistemas ocorram desvios mais ou menos drásticos em relação a esta situação simples.

Um exemplo de um sistema binário com um solvus razoavelmente simétrico é o sistema **cassiterite-rútilo** (respectivamente, SnO_2 e TiO_2), minerais que têm estruturas semelhantes e em que a substituição $Si^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$ tem lugar em sítios de coordenação octaédrica; a semelhança dos raios iónicos (*0.71 Å* para o Sn^{4+} e *0.68 Å* para o Ti^{4+}, diferença que não excede *4.4%*) permite a formação de uma solução sólida completa a temperaturas superiores a cerca de *1430°C* e de um solvus bastante simétrico a temperaturas inferiores.

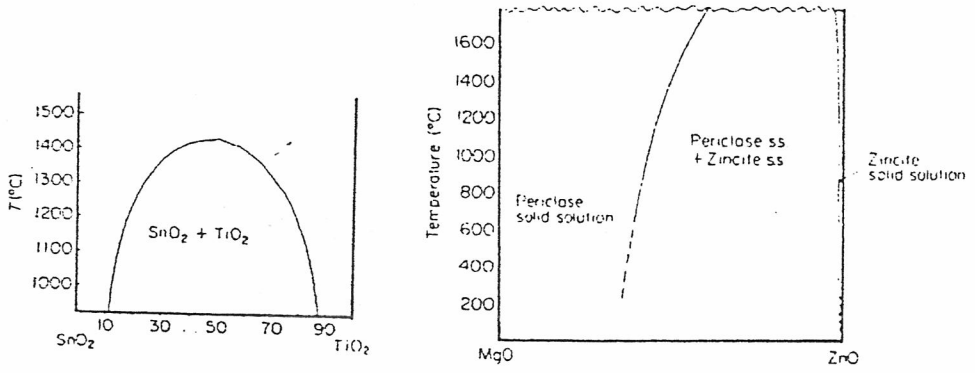


FIG. 12 - Diagramas de equilíbrio de fases na região subsolidus para os sistemas cassiterite-rútilo e periclase-zincite

Um caso bastante extremo deste tipo de desvios é o sistema **periclase-zincite** (respectivamente *MgO* e *ZnO*, raios iónicos respectivamente *0.66* e *0.74*, com uma diferença superior a *12%*): enquanto que o *Zn* pode entrar com certa facilidade na estrutura da periclase, que é do tipo *NaCl*, só é possível uma substituição muito limitada do *Mg* na estrutura da zincite, que é do tipo wurtzite. Isto causa uma grande assimetria no solvus *MgO-ZnO*.

5.2. CASO EM QUE UM DOS MEMBROS SOFRE TRANSFORMAÇÃO POLIMÓRFICA

Até ao momento, considerámos apenas sistemas simples cujos membros extremos, *A* e *B*, têm estruturas semelhantes e em que a extensão da solução sólida entre eles diminui uniformemente com a temperatura (o caso do exemplo anterior, periclase-zincite, já não respeitava inteiramente estas hipóteses, porque a estrutura dos membros extremos não era idêntica).

Encaremos agora uma situação mais complexa, em que um dos membros extremos sofre uma transformação polimórfica a uma certa temperatura T_c.

- acima de T_c, notaremos os polimorfo de alta temperatura por A_a e o de baixa temperatura, formado abaixo de T_c, por A_b.
- a alta temperatura existe solubilidade sólida completa entre A_a e o outro membro extremo, *B*.

As consequências da transformação estrutural de A_a em A_b são duplas:

- em primeiro lugar, **uma única função** *G(x)* **deixa de ser suficiente para caracterizar o sistema;**

- em segundo lugar, **a solubilidade entre** A_a **e** *B* **não será igual à solubilidade entre** A_b **e** *B,* **devido à diferença de estruturas.**

Consideremos as curvas *G(x)* esquemáticas da figura seguinte: há duas curvas, uma para a solução sólida A_a-*B* e outra para a solução sólida A_b-*B*. Admitiremos que a solução sólida A_a-*B* é completa a alta temperatura, mas limitada a temperaturas mais baixas e que a solubilidade entre A_b e *B* é muito menor.

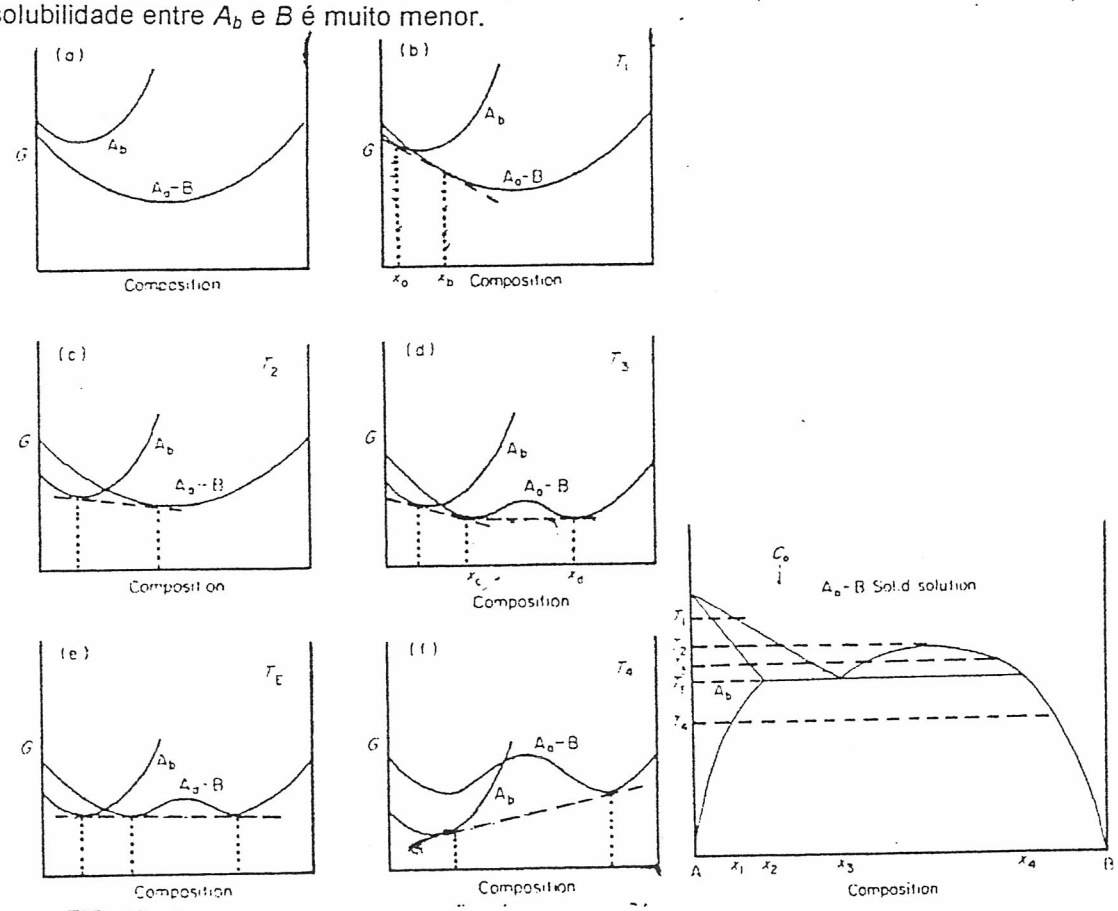


FIG. 13 - Sucessão de curvas G(x) para as duas fases A_a *e* A_b *a diferentes temperaturas* $T_0 > T_c > T_1 > T_2 > T_3 > T_E > T_4$ *e diagrama de equilíbrio de fases associado.*

A temperaturas T_0 acima de T_c, a curva *G(x)* de A_a-*B* anda sempre abaixo da correspondente a A_b-*B*, isto é, A_a-*B* é estável em toda a gama de composições [note-se a diferença de formas das duas curvas, indicativa de solubilidades diferentes].

Quando a temperatura diminui para $T_1 < T_c$, a posição relativa das duas curvas muda: a curva *G(x)* de A_b-*B* está agora abaixo da de A_a-*B*, indicando que A_b é agora mais estável.

As configurações estáveis podem ser determinadas traçando a tangente comum às duas curvas:

- entre *0* e x_1 é estável A_b-*B*,
- entre x_1 e x_2 é estável uma mistura de A_b-*B* com A_a-*B* e
- entre x_2 e *1* é estável A_a-*B*.

Podemos assim começar a construção do diagrama de fases, como se mostra.

Quando a temperatura desce sucessivamente para T_2 e T_3, a curva *G(x)* de A_b-*B* continua a descer relativamente à de A_a-*B*, o que tem por efeito uma rotação da tangente, que leva os pontos de tangência para regiões mais próximas do centro do diagrama e se traduz no diagrama de fases em **um aumento do campo bifásico, aumentando a solubilidade de** *B* **em** A_b **e diminuindo em** A_a; note-se, porém, que *B* continua muito mais solúvel em A_a que em A_b, como seria de esperar.

Esta **região bifásica** em um sistema binário dotado de uma transformação polimórfica chama-se **intervalo de inversão**, visto que se chama **inversão** à transformação de A_a em A_b . Note-se que, no caso do sistema binário se trata, efectivamente, de **um intervalo de temperaturas** (variável aliás com a composição) **e não de uma temperatura única de transformação**, T_c, como sucederia em um sistema unário (isto é, com um só componente, A).

O efeito do solvus normal na solução sólida A_a-B é, como anteriormente, uma mudança de concavidade na sua curva $G(x)$ abaixo da temperatura máxima de solvus e a produção de uma nova região bifásica entre as composições x_3 e x_4.

A uma certa temperatura T_E bem definida, uma tangente comum toca as duas curvas $G(x)$ em **três pontos distintos**, o que significa que **a esta temperatura coexistem três fases** de composição x_E', x_E e x_E'' em equilíbrio.

Este é um fenómeno que se verifica apenas a esta temperatura singular.

Com efeito, o diagrama de fases mostra que **a todas as outras temperaturas apenas coexistem, quando muito, duas fases.** É a combinação dos efeitos da existência de um intervalo de inversão com um solvus que produz este efeito peculiar. O ponto (x_E, T_E) chama-se **ponto eutectóide**, a linha x_E'-x_E'' chama-se **linha (isotérmica) eutectóide** e a temperatura T_E chama-se **temperatura eutectóide.**

A uma temperatura $T_4 < T_E$, os pontos de energia mínima encontram-se mais distantes e continuam a afastar-se à medida que a temperatura desce, produzindo um **intervalo de imiscibilidade** ou **campo bifásico** cada vez mais largo devido à diminuição progressiva de solubilidade de B tanto em A_a como em A_b.

Note-se que a novidade introduzida pela transformação politrópica, ou inversão de fases $A_a \leftrightarrow A_b$, foi a **existência de um intervalo de inversão**, que não existia nos diagramas com solvus simples. O **aparecimento do ponto eutéctico** foi uma consequência inevitável da interferência do intervalo de inversão com o intervalo de imiscibilidade do solvus normal.

No exemplo da figura, a curva de energia livre A_b cruzou a curva de energia livre A_a-B antes de esta mostrar os primeiros sinais de tendência para a exsolução. O leitor construirá o diagrama de fases correspondente ao caso oposto.

Vimos como os diagramas de equilíbrio de fases se deduzem dos diagramas de energia livre e estes, por sua vez, se deduzem de modelos dos processos de transformação. Vimos também, em linhas muito gerais, como os diagramas de equilíbrio de fases se podem obter experimentalmente, via análise térmica, dos processos de aquecimento e arrefecimento. Vamos agora ver qual o tipo de informação que contêm os diagramas de fases e o modo como neles pode ser lida.

Para isso, consideremos no diagrama de fases da figura anterior uma mistura de composição C_0 situada no campo monofásico A_a-B. A estas temperaturas, a estrutura do mineral é homogénea, a menos da existência de um **grão cristalino** que, a rigor, deve ser o maior possível para minimizar o efeito da energia de fronteira. A granularidade cristalina do material a esta temperatura depende essencialmente da sua história térmica anterior - que não aprofundaremos -, mas é certo que **o grão tende a aumentar de dimensões com a duração da permanência do material neste campo.**

Iniciado o arrefecimento, nada de especial se passa até ser atingida a temperatura T_2 à qual, em condições ideais, se deveria formar uma pequena quantidade de fase A_b-B de composição x_1. Isto envolve transformações tanto de estrutura como de composição e sabemos já quais as barreiras cinéticas à sua realização. Observaremos apenas que, **a dar-se tal transformação, é natural que se inicie sobretudo junto das fronteiras do grão ou em outros locais de imperfeição da rede cristalina onde a energia livre seja mais alta;** com efeito, nestes locais a necessidade de sobrearrefecimento é menor porque já existe uma força motora maior para activar a transformação; no entanto, não é seguro que, precisamente nesses sítios, as barreiras cinéticas não sejam também maiores.

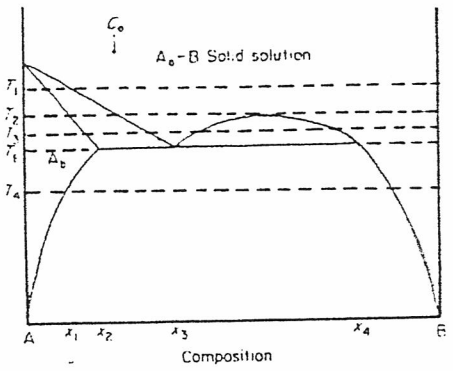


Fig. 14 - Curva de arrefecimento com intervalo de inversão e reacção eutectóide

Seja como for, a tendência é para se formarem estruturas de exsolução que podem revestir aspectos variados: lamelas de A_b-B orientadas em relação com direcções cristalográficas privilegiadas do mineral hospedeiro, A_a-B (como no exemplo da figura), gotículas mais ou menos alinhadas, etc. A morfologia concreta destas estruturas de exsolução depende da natureza das estruturas em presença e só poderá ser discutida mais tarde.

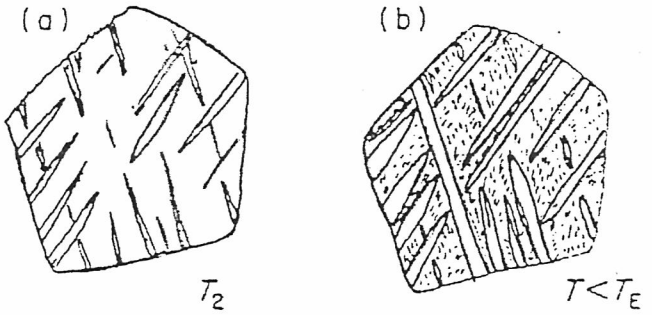


FIG. 15 - Forma geral das microstruturas de equilíbrio formadas por arrefecimento de uma fase inicialmente homogénea e sujeita a transformações de inversão e insolubilização: a) acima da temperatura eutéctica b) abaixo da temperatura eutéctica

A quantidade de fase A_b-B irá progressivamente aumentando à custa de A_a-B; simultaneamente, tanto A_a-B como A_b-B irão enriquecendo em B.

Este tramo da curva de arrefecimento em análise térmica terá menor inclinação que o do arrefecimento da fase única, devido à libertação progressiva do calor de transformação (excesso de energia livre).

Este resultado (ambas as fases enriquecerem em B) pode parecer estranho mas, pensando bem, não tem nada de impossível, como o leitor certamente não deixará, certamente, de concluir por si mesmo.

Sugestão para o caso de eventual dificuldade: a fase A_b-B, que se encontra em crescimento, é muito mais rica em A que em B.

À temperatura eutectóide, T_E, a solução sólida residual A_a-B, cuja quantidade foi decrescendo continuamente e tem agora a composição x_E, torna-se bruscamente instável e decompõe-se em duas fases: uma A_b-B, de composição x_E' (aliás idêntica à que tem actualmente a fase exsolvida durante o intervalo de inversão) e outra A_a-B, de composição x_E'', bruscamente enriquecida de modo muito substancial em B.

Esta é a **reacção eutectóide** que a análise térmica denunciará claramente por **um patamar na curva de arrefecimento**; esse patamar (constância de temperatura) manter-se-á até que desapareça completamente a fase A_a-B de composição x_E. A razão deste facto qualitativamente novo prende-se, obviamente, com a libertação de um calor de transformação; a necessidade termodinâmica da isotermia só poderá ser explicada um pouco mais adiante.

Texturalmente, a reacção eutectóide traduz-se pela formação abrupta (em termos de temperatura, que não necessariamente em termos de tempo) de **estruturas de exsolução** naquilo que anteriormente era a fase A_a-B residual. Também aqui a morfologia destas estru-

turas de exsolução pode ser muito variada mas, por razões óbvias, não será em geral topologicamente muito diferente da exsolução no intervalo de inversão; metricamente, porém, há uma diferença substancial: **a escala desta nova estrutura será substancialmente menor**, visto que a exsolução se dá agora dentro do que era um grão residual da estrutura pré-eutectóide. Estas **texturas a duas escalas** são muito típicas deste tipo de diagramas de equilíbrio.

A temperaturas sub-eutectóides, as transformações são, no caso do diagrama esquemático da figura 12, menores: a fase A_a-B irá empobrecendo progressivamente em B e a fase A_b-B irá empobrecendo progressivamente em A, podendo verificar-se alguma modificação da quantidade relativa das duas fases.

Este é o comportamento e a textura que devem esperar-se do arrefecimento em condições de equilíbrio de sistemas mineralógicos com este tipo de diagrama de equilíbrio.

Como é evidente, porém, se as condições de arrefecimento (sobretudo a sua velocidade) não permitirem a manutenção de condições de equilíbrio, o comportamento e a textura resultante poderão ser mais ou menos substancialmente diferentes destas. A previsão do comportamento e da textura resultante no arrefecimento exige uma análise exaustiva da natureza e mecanismos de todas as transformações possíveis e da sua viabilidade às diferentes velocidades de arrefecimento. Como veremos, a textura final pode, nestes casos, ter muito pouco que ver com a textura de equilíbrio.

O leitor procurará interpretar o diagrama de fases em termos de um processo de arrefecimento para as composições globais C_1 e C_2, utilizando exactamente o mesmo tipo de raciocínio.

5.3. CASO EM QUE AMBOS OS MEMBROS SOFREM TRANSFORMAÇÕES POLIMÓRFICAS

Quando ambos os membros extremos sofrem transformações polimórficas, ocorrem intervalos de inversão em ambos os extremos do diagrama de equilíbrio, visto que **existem três curvas** $G(x)$ **diferentes**, uma para a solução sólida de alta temperatura A_a-B_a e duas outras para as soluções sólidas A_b-B_a e A_a-B_b. A figura mostra posições relativas possíveis destas curvas e o aspecto genérico do diagrama de equilíbrio resultante.

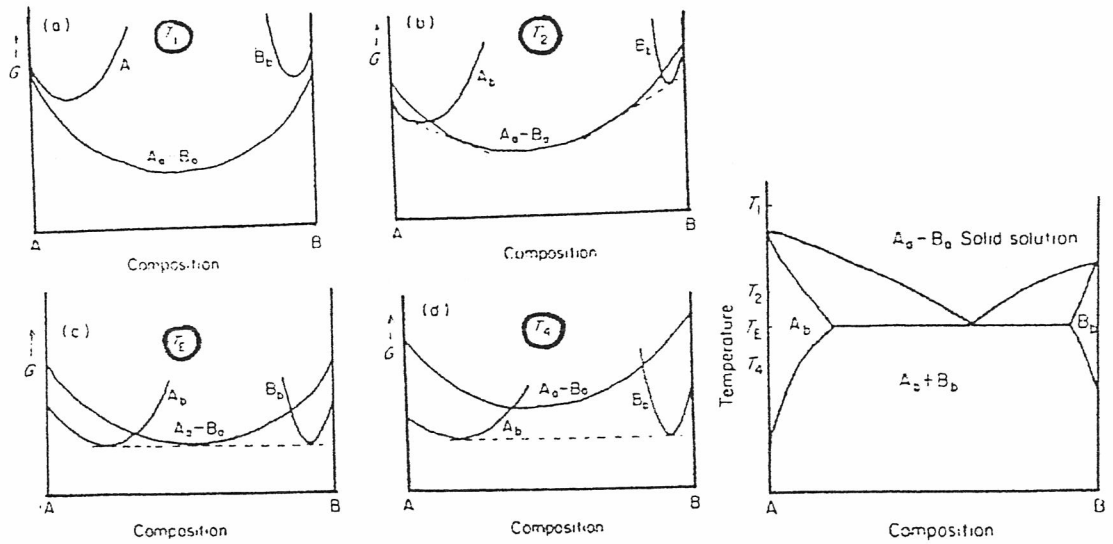


FIG.16 - Sequência de curvas G(x) e diagrama de equilíbrio correspondente no caso de transformações polimórficas em ambos os membros extremos

O leitor pensará cuidadosamente os possíveis efeitos, sob condições de equilíbrio, de uma tendência para a exsolução a baixas temperaturas em A_a-B_a, isto é, de existência de um máximo na curva $G(x)$ respectiva e na posição e efeitos possíveis de uma curva $G(x)$ para a solução sólida A_b-B_b. Investigará também possíveis alterações nas texturas de equilíbrio nestes novos casos.

Os feldspatos alcalinos fornecem um exemplo mineralógico de diagrama de equilíbrio de fases em que ambos os membros extremos sofrem transformações polimórficas.

A altas temperaturas, os membros extremos, **albite monoclínica** e **sanidina** são isostruturais e existe solubilidade completa entre eles.

Como se descreveu no capítulo anterior, o comportamento dos feldspatos alcalinos durante o arrefecimento envolve dois factores: em primeiro lugar, o esmagamento da estrutura de tetraedros *Al,Si* em torno do pequeno átomo de sódio nos feldspatos sódicos conduz à formação de uma estrutura triclínica; na albite pura esta transformação verifica-se a alta temperatura *(ca. 1100° C)*); à medida que existe mais *K* em substituição de *Na* na estrutura monoclínica, esta temperatura de inversão desce e, naturalmente, surge um intervalo de inversão. Em segundo lugar, o ordenamento de *Al* e *Si* nos feldspatos sódicos ocorre já na estrutura triclínica; porém, nos feldspatos potássicos não há esmagamento comparável dos sítios *K*, de modo que o ordenamento *Al,Si* ocorre ainda dentro da forma monoclínica e conduz a uma redução da simetria para triclínica *(ca. 500° C)*

Note-se que, logo que o feldspato sódico decai para a simetria triclínica, a extensão da solução sólida com o feldspato potássico diminui drasticamente, dado que na forma triclínica o sítio *Na* esmagado já não admite o átomo *K*, que tem muito maiores dimensões.

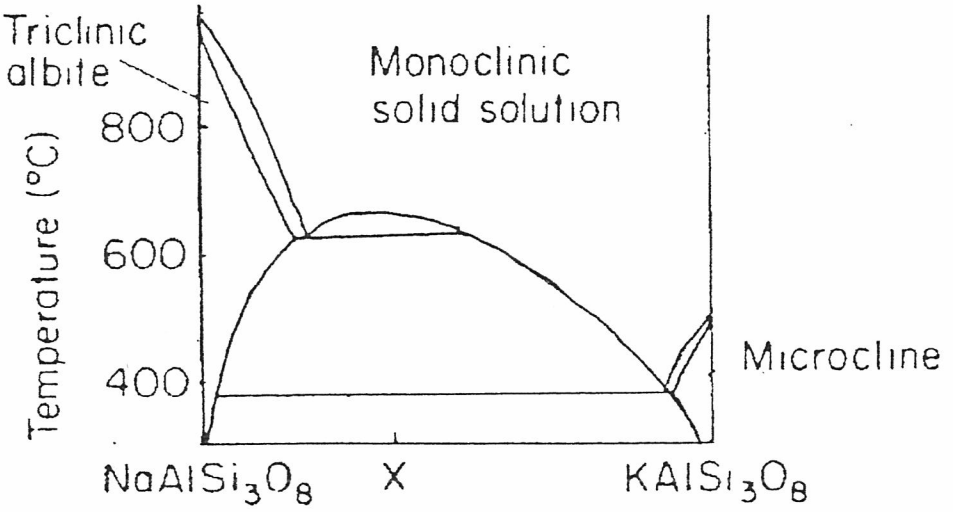


FIG. 16 - Diagrama de equilíbrio de fases para os feldspatos alcalinos na zona subsolidus
O leitor esboçará as curvas de energia livre de diferentes temperaturas
que geram este tipo de diagrama

A microstrutura, ou distribuição espacial das fases, resultante do arrefecimento da solução sólida de alta temperatura depende, em primeiro lugar, da composição global (isto é, da proporção *Na:K*) e, em segundo lugar, do ponto até onde se mantêm condições de equilíbrio durante o arrefecimento, isto é, da velocidade de arrefecimento.

Sob condições de equilíbrio, o diagrama indica claramente que, para uma composição *X*, o primeiro processo que ocorre é a segregação de átomos de *Na* e *K* para formar um intercrescimento de duas fases isostruturais.

A mais baixas temperaturas, as regiões ricas em *Na* invertem-se para a simetria triclínica, produzindo uma **microstrutura eutectóide.**

Finalmente, as regiões mais ricas em K invertem-se também (não por esmagamento, mas por reordenamento) e a microstrutura final reflectirá as relações temporais e espaciais entre estes dois processos.

Quando se tomam em consideração os efeitos de velocidades de arrefecimento finitas, podem deduzir-se texturas muito complexas que só podem ser interpretadas mediante a consideração simultânea das tendências indicadas pelo diagrama de equilíbrio de fases e dos obstáculos cinéticos à sua concretização resultantes da natureza e mecanismos das transformações envolvidas. Tais texturas podem, no entanto, ser extremamente úteis como indicadores das condições geológicas em que ocorreu o processo de arrefecimento.

6. A REGRA DAS FASES DE J. W. GIBBS

Para podermos prosseguir a nossa análise do equilíbrio dos sistemas mineralógicos torna-se agora necessário forjar novas e mais poderosas ferramentas. Para isso, porém, precisamos voltar um pouco atrás e reanalisar alguns conceitos que já começaram a tornar-se-nos familiares, mas que não explorámos em profundidade, com vista a teorizar um pouco sobre eles.

Retomemos, em primeiro lugar, o **diagrama pressão-temperatura** para os polimorfos da sílica, do Capítulo Dois.

Este é, também um diagrama de equilíbrio, no sentido de que nele se demarcam os campos de condições de estabilidade das diferentes fases (polimorfos).

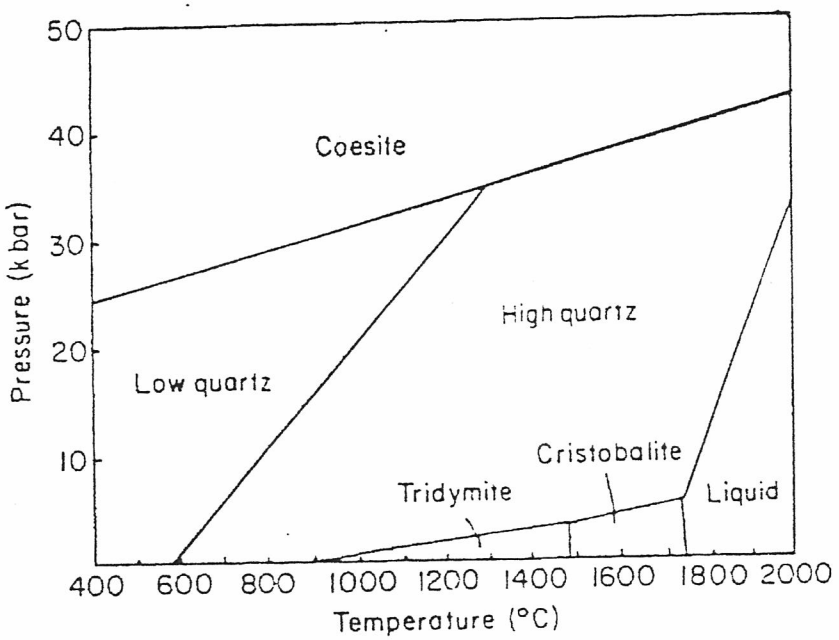


FIG.18 - Diagrama de equilíbrio de fases para a sílica pura

Uma observação mais cuidada desse diagrama mostrar-nos-á um certo número de regularidades geométricas interessantes e um pouco intrigantes:

- em primeiro lugar as **áreas** assinaladas com **"quartzo baixo", "quartzo alto", "tridimite", "cristobalite",** etc. são claramente **domínios monofásicos** e em que todos os pontos gozam da propriedade interessante de que pequenas variações arbitrárias de pressão e/ou de temperatura não afectam a natureza da única fase estável nas condições especificadas; são, como costumamos dizer, **domínios bivariantes**, isto é, **com dois graus de liberdade**, o que, aliás, resulta perfeitamente óbvio do seu carácter bidimensional.

- pelo contrário, sobre as **linhas** que separam essas áreas, são estáveis **duas fases coexistentes** (por exemplo, "quartzo alfa + quartzo beta" sobre a linha que separa o campo "quartzo alfa" do do campo "quartzo beta") e essas linhas são obviamente **domínios monovariantes**; com efeito, variações arbitrárias de pressão e/ou de temperatura em torno de um dos seus pontos atiram necessariamente para fora deles e, portanto, para um domínio monofásico; neste sentido, poderemos arbitrar uma qualquer pequena variação de pressão (ou de temperatura) mas, para permanecermos no domínio bifásico, teremos que, simultaneamente, produzir uma variação de temperatura (ou de pressão) bem definida pelas próprias condições de equilíbrio.

- finalmente, os **pontos** onde convergem três dessas linhas monovariantes e bifásicas, são claramente **domínios invariantes** (no sentido de que qualquer variação de pressão e/ou de temperatura, ou qualquer combinação de variações de pressão e temperatura, nos atira para fora dele) e **nele são estáveis três fases coexistentes**.

Esta regularidade, traduzida no esquema:

Número de graus de liberdade (V)	Número de fases coexistentes (F)	SOMA (F+V)
2	1	3
1	2	3
0	3	3

não é, certamente, fruto do acaso e exige uma explicação.

Vejamos agora o que acontece em diagramas de equilíbrio como os que estudámos nos parágrafos anteriores do presente capítulo (por exemplo, o último, o da figura 16, relativo aòs feldspatos alcalinos): notemos desde já que **são diagramas de equilíbrio** ao mesmo título que o anterior (no sentido de que neles se demarcam os campos de condições de estabilidade das diferentes fases) mas com duas diferenças importantes:

- em primeiro lugar, nestes diagramas figura uma variável, a **composição**, que não figurava nos anteriores; este facto resulta de, nos diagramas para uma substância pura, como era o caso da sílica, não ser necessária a especificação de um eixo de composições, porque a composição de uma substância pura é invariável; pelo contrário, no segundo caso, essa especificação é necessária a dois títulos distintos: por um lado porque existe uma infinidade de composições globais possíveis para os sistemas do tipo do que estamos a analisar; por outro lado, porque, mesmo no caso de uma composição especificada, existe uma infinidade de composições possíveis para cada uma das fases possíveis e a correspondente infinidade de proporções entre essas fases, de acordo com a regra da alavanca;

- em segundo lugar, a **pressão** não figura nestes últimos diagramas, quando é óbvio que ela desempenha um papel importante (por exemplo, no esmagamento dos sítios intersticiais); uma rápida revisão do modo como a eles chegámos a partir do nosso modelo simplificado de solução sólida mostrará claramente que implicitamente supusemos a pressão constante; isto significa que **estes diagramas temperatura-composição devem ser interpretados como cortes bidimensionais de diagramas tridimensionais de equilíbrio de fases pressão-temperatura-composição**. Dado que não fizemos qualquer suposição específica quanto ao valor da pressão a que se refere cada um destes últimos diagramas, teremos obviamente que concluir que será uma qualquer, embora obviamente com um valor bem definido (mas não especificado).

E que se passa quanto ao número de graus de liberdade e ao número de possíveis fases coexistentes?

As **áreas** destes diagramas, onde pode existir apenas uma fase: $F = 1$ (como os **campos monofásicos** "feldspato alcalino monoclínico", "albite triclínica" e "microclina") são, obviamente, **secções bidimensionais de volumes** e, portanto, domínios **trivariantes**: V = 3; a soma vale agora $F + V = 4$.

As **áreas** destes diagramas, onde **podem coexistir duas fases**: $F = 2$ (como os dois intervalos de inversão "feldspato alcalino monoclínico + albite triclínica" e "feldspato alcalino monoclínico + microclina" e os três solvus "feldspato alcalino monoclínico rico em sódio + feldspato alcalino rico em potássio", "feldspato alcalino monoclínico + albite triclínica" e "albite triclínica + microclina") são claramente também **cortes bidimensionais de volumes**, mas (ATENÇÃO !) são **domínios bivariantes**: $V = 2$ porque neles, à pressão do diagrama e a uma temperatura fixada arbitrariamente, **a composição das fases é inteiramente fixada pela intersecção da isotérmica correspondente com as linhas limites**; a proporção das fases resulta também fixada pela regra da alavanca, como vimos, logo a variância é apenas de dois. Idênticos raciocínios poderiam ser aplicados a pares arbitrários pressão-composição e temperatura-composição.

As **linhas** desses diagramas, onde **podem coexistir três fases** (como as linhas eutectóides "albite triclínica + feldspato alcalino rico em sódio + feldspato alcalino rico em potássio" e "albite triclínica + feldspato alcalino monoclínico + microclina") são, obviamente, **secções unidimensionais de áreas**, mas são claramente apenas **domínios monovariantes**: $V = 1$, porque as linhas são horizontais (**isotérmicas eutectóides**), não admitindo, portanto, qualquer variação de temperatura e tanto as composições das fases em equilíbrio como as suas proporções são rigidamente fixadas.

Note-se que é esta monovariância que, a um valor fixado da pressão, faz com que a curva de arrefecimento apresente um patamar a esta temperatura eutectóide, isto é, que não admita variação de temperatura enquanto as três fases coexistirem, o que responde a uma questão atrás deixada em suspenso.

Por outro lado, note-se que estas linhas eutectóides têm um carácter substancialmente diferente do das outras linhas do diagrama.

Este raciocínio relativo ao par arbitrário pressão-composição pode (como no caso anterior, mas de modo talvez ligeiramente menos óbvio) estender-se aos pares pressão-temperatura e temperatura-composição.

Porém, será que existe uma **pressão (invariante) eutectóide**, tal como existe uma **temperatura (invariante) eutectóide** ?

Finalmente, neste diagrama não ocorrem **pontos de invariância** com quatro fases coexistentes em equilíbrio porque, como se compreenderá, estes correspondem a uma escolha muito particular da pressão, escolha que, como se sublinhou, não foi feita no desenvolvimento do modelo, mas tais pontos existirão em geral nos diagramas pressão-temperatura-composição.

Em suma, temos

Número de graus de liberdade (V)	Número de fases coexistentes (F)	SOMA (F+V)
3	1	4
2	2	4
1	3	4
0	4	4

E a que poderá atribuir-se esta pequena diferença (apenas quantitativa) entre comportamentos tão semelhantes ? Obviamente, só poderá atribuir-se ao facto de este sistema ser mais complexo que o anterior. Com efeito, **este sistema tem dois componentes independentes** (feldspato sódico e feldspato potássico, respectivamente) **enquanto o anterior tinha apenas um** (a sílica).

Na realidade, a expressão mais geral deste tipo de regularidades foi posta em evidência pela primeira vez pelo químico-físico americano J. W. GIBBS (1839-1903), sob a forma da sua célebre **regra das fases**; com efeito, mediante uma contagem muito cuidadosa do número de variáveis termodinâmicas de um problema geral deste tipo e do número de equações termodinâmicas do equilíbrio entre fases, GIBBS pode mostrar que

$$F + V = C + 2$$

em que

F = **número de fases**, isto é, o número de **regiões multiplamente conexas, homogéneas e fisicamente separáveis** que constituem o sistema (no caso presente, cada fase coincide com uma espécie mineralógica)

V = **número de graus de liberdade**, ou **variância**, do sistema, isto é, o número de **parâmetros** (pressão, temperatura, composições das fases) **que podem ser variados arbitrariamente, ao menos infinitesimalmente, sem alteração do número e natureza das fases em equilíbrio**;

C = **número de componentes independentes**, isto é número mínimo de **unidades químicas** (elementos, radicais, iões ou moléculas) **variáveis independentemente e necessários para especificar a composição da totalidade das fases do sistema.**

O número de componentes independentes pode variar para sistemas diferentes constituídos pelos mesmos elementos.

Por exemplo, oxigénio e hidrogénio podem constituir dois componentes independentes de um sistema se a sua proporção de combinação em cada fase não for inequivocamente definida, ou um componente apenas se tivermos a certeza de que ocorrem sempre combinados na mesma proporção, como na molécula da água, H_2O.

O número de graus de liberdade especificado pela regra das fases para um sistema é, portanto, dependente do número de componentes independentes que se escolhe, isto é, das razões de componentes que se considera que podem variar significativamente dentro das condições em que o sistema é estudado. A dificuldade na definição sem ambiguidade do número de componentes independentes que deve considerar-se na descrição de um sistema pode tornar-se especialmente grave quando o sistema inclui soluções sólidas de miscibilidade limitada.

Devido a esta **dificuldade de definição inequívoca *a priori* do tipo de modificações consideradas aceitáveis para um sistema**, a regra das fases tem uma aplicabilidade limitada aos sistemas naturais.

Não pode, por exemplo, ser utilizada para prever o número de fases que pode esperar-se em uma assamblagem mineral complexa, porque o número de fases depende do modo como são escolhidos os componentes independentes.

O que a regra das fases faz é especificar, para um número de fases observado e para um número de componentes provável (estimado a partir da composição química das fases e de algum possível conhecimento do seu comportamento), **o número provável de graus de liberdade.**

Se este número for menor que zero (muitas fases e poucos componentes), é virtualmente certo que o sistema não estava em equilíbrio quando se formaram as espécies minerais constituintes.

Se este número for de zero ou um, a assamblagem pode ter estado em equilíbrio no momento da formação; mais provavelmente, porém, não o estaria (a não ser que seja sabido que se trata de assamblagem muito rara), dado que as assamblagens minerais que constituem as rochas são quase certamente estáveis em uma gama mais ou menos larga de pressões e temperaturas (com efeito, se assim na fosse, a probabilidade de uma tal assamblagem seria muito baixa e não constituiria, certamente, uma ocorrência comum como, por definição, deve ser uma rocha).

Finalmente, se o número de graus de liberdade for de dois ou mais, o sistema esteve muito provavelmente em estado em equilíbrio, salvo se o número de componentes independentes tiver sido grosseiramente sobrestimado.

A regra das fases funciona assim como um critério razoavelmente segura de falta de equilíbrio em uma assamblagem mineral; porém, como critério de equilíbrio, tende a ser permissiva.

Assim, por exemplo, para o sistema cujo diagrama de equilíbrio é o da figura 15, apenas duas fases podem coexistir estavelmente abaixo de T_E; se, devido a lentidão da cinética, alguma porção de solução sólida A_a-B_a ainda persistisse, coexistindo com A_b e B_b, abaixo desta temperatura, criar-se-ia uma situação em que

$$F\,(=3) + V = C\,(=2) + 2$$

isto é,

$$V = 1$$

quando o campo de fases é obrigatoriamente bivariante; esta situação denunciaria inequivocamente a falta de equilíbrio.

Em certas situações particulares, tornam-se convenientes certas modificações na regra das fases.

Assim, por exemplo, se outras variáveis além da pressão e da temperatura (por exemplo, campos eléctricos ou magnéticos, ou forças de superfície) forem importantes para determinar o estado de um sistema, a constante numérica deverá ser maior que dois:

$$F + V = C + n \qquad (n > 2)$$

Em ambientes em que uma variável (a pressão, por exemplo, à superfície da Terra) possa ser considerada como essencialmente constante, a constante aditiva deverá ser reduzida de uma unidade:

$$F + V = C + 1$$

Dado que, como se disse, as assamblagens minerais frequentes na natureza devem ter sido estáveis em uma gama mais ou menos extensa de condições de pressão e temperatura, V **deve ter tido um valor mínimo de 2**; logo, **o número de fases não deve ter sido**

menor que o número de componentes, se houve condições de equilíbrio durante a sua formação:

$F =< C$

ou

$F_{max} = C$

Esta afirmação é correntemente conhecida por **regra das fases petrográficas** .

Uma variante da regra das fases petrográficas pode ser útil no caso de sistemas em que alguns dos componentes (por exemplo, água, dióxido de carbono) são **fixos** e outros são livres de entrar e sair do sistema; estes últimos, ditos componentes **móveis**, têm potenciais químicos determinados pelo ambiente envolvente do sistema em questão, de modo que não desempenham qualquer papel na determinação do número máximo de fases em equilíbrio; neste caso, a regra das fases escrever-se-á

$F_{max} = C - C_m$

em que C_m é o número de componentes móveis.

Estas diferentes variantes da regra das fases não são, obviamente, (ao contrário da formulação de GIBBS) equações termodinâmicas no sentido clássico, dado que pressupõem conhecimentos específicos sobre pormenores do processo que deu origem à assamblagem, mas são úteis para marcar as características particulares de cada processo.

O Homem tem uma tendência inata (e, aliás, biologicamente útil quando não exagerada) para ligar significados rígidos e unidimensionais aos conceitos que cria. Esse facto explica que interpretações demasiado estreitas da regra das fases tenham frequentemente estado na origem de dificuldades ou de erros na sua aplicação ou, pelo contrário, a dúvidas sobre a sua aplicabilidade. Por isso, antes de passarmos a outros assuntos mais concretos, convém deixar na sua perspectiva correcta a regra das fases, enquanto regra fundamental da Química-Física das formações rochosas:

(1) **As mais fortes hipóteses subjacentes à dedução da regra das fases são:**

- a de que a temperatura e a pressão são os únicos factores externos potencialmente variáveis de modo relevante para o equilíbrio considerado;

- a de que estes dois factores relevantes são constantes em todo o volume do sistema;

- a de que todas as unidades espaciais coexistentes têm o carácter termodinâmico de fases, o que implica, entre outras coisas, que efeitos de superfície e fases *in statu nascendi* não foram consideradas; com efeito, só fases definidas neste sentido podem ser termodinamicamente estáveis, dado que a existência de uma multiplicidade de grãos de uma mesma fase implica a existência de energias interfaciais extra e, portanto, de condições de metastabilidade.

A teoria deduz-se, assim, de hipóteses altamente idealizadas que (tais como, por exemplo, a hipótese das estruturas idealmente ordenadas dos cristais) são, a rigor, inatingíveis quando não praticamente contraditórias, mas isso não constitui razão suficiente para afirmar que a regra das fases não é aplicável à natureza; com efeito, tais afirmações têm sido repetidamente desmentidas pelos frequentes sucessos verificados quando se utiliza a regra das fases tanto para a interpretação de fenómenos observados como para a previsão de fenómenos ainda desconhecidos.

Por exemplo, **o conceito termodinâmico de fase que, a rigor, implica a extensão espacial indefinida de cada fase, é praticamente irrealizável de modo exacto mas pode, em termos práticos, constituir uma aproximação razoável se a granularidade for suficientemente grosseira para que o termo de energia de superfície seja desprezável face ao valor dos restantes termos energéticos relevantes para o equilíbrio.**

(2) A própria natureza do raciocínio que conduziu GIBBS à formulação da sua regra mostra claramente que **a regra das fases não pode, em geral, ser invertida.**

Por exemplo, $C + 2$ fases estarão em equilíbrio se, e só se, existir uma pressão, uma temperatura e $C + 2$ composições que satisfaçam as equações termodinâmicas do equilíbrio. Se existe, ou

não, solução de tal sistema em cada caso particular, depende da natureza das fases e não pode ser previsto na generalidade. O mais que se pode concluir a priori é que tal possibilidade (existência de *C* + 2 fases em equilíbrio) não é de todo disparatada mas será certamente muito improvável se for sabido que a coexistência de tais fases é facto comum nas rochas. Daí a nossa preferência pela regra das fases petrogénicas sobre a formulação original de GIBBS e tradicional nos tratados de Química-Física.

(3) A regra das fases foi deduzida sob condições de validade muito gerais, mas não absolutas, de modo que são sempre, em princípio, concebíveis situações particulares ou circunstâncias fortuitas que a invalidem pontualmente. Tais situações ou circunstâncias serão, porém, extremamente improváveis nas **rochas**, que são formações frequentes de características estáveis ([1]); já o mesmo se não poderá afirmar com igual convicção para entidades raras ou anómalas como são, por exemplo, os **jazigos minerais**.

Por exemplo, poderá suceder que, em determinadas condições, certas das equações do equilíbrio entre fases, cuja contagem determina o número de variáveis indeterminadas, ou graus de liberdade, não sejam independentes das restantes, por ocorrência de valores particulares dos seus coeficientes; neste caso, o número de graus de liberdade nessas circunstâncias particulares será maior que o previsto na generalidade.

(4) **O ponto crucial na aplicação da regra das fases a qualquer situação concreta é a escolha correcta de *C*, o número de componentes independentes.**

Um número de fases maior que o previsto por uma dada aplicação da regra das fases não significa necessariamente um desvio do equilíbrio: pode simplesmente significar que as relações supostas entre fases não são as que efectivamente se verificaram no momento da génese da assamblagem mineralógica.

A existência de fases em equilíbrio em número substancialmente inferior ao máximo previsto pela regra das fases petrogénicas é mesmo um facto frequente resultante, por exemplo, da existência de relações privilegiadas (reacções químicas, por exemplo) entre certos elementos ou compostos, relações essas que ignorámos ou descurámos. Neste sentido, a regra das fases pode, quando bem utilizada, constituir tanto um **instrumento crítico** (isto é, epistemológico) como um **instrumento de criação de pistas para novos conhecimentos** (isto é, heurístico).

7. USO DAS CURVAS DE ENERGIA LIVRE PARA INTERPRETAR DESVIOS DO EQUILÍBRIO

Veremos agora sobre alguns exemplos particularmente significativos o modo como as curvas *G(x)* podem ser muito úteis como guias na compreensão do comportamento de sistemas fora do equilíbrio.

7.1. TRANSFORMAÇÕES ALTERNATIVAS EM REGIME METASTÁVEL

Consideremos como primeiro exemplo o caso da figura seguinte, que é essencialmente idêntico ao da figura 16. A assamblagem de equilíbrio à temperatura t_4 considerada neste diagrama é, como vimos, uma mistura bifásica de A_bB_b de composição x_1 com A_bB_b de composição x_2. .

Uma fase de alta temperatura, a solução sólida A_aB_b de composição X não é, a esta temperatura T_4, estável face a esta assamblagem e se, por razões cinéticas, tiver persistido até esta temperatura, irá comportar-se de um de vários modos possíveis:

i) o comportamento mais estável envolve a decomposição da fase X nas fases x_1 e x_2, mas uma tal transformação pode exigir considerável rearranjo dos átomos, devido às grandes diferenças estruturais e composicionais implicadas; a redução de energia livre produzida por este processo de transformação será G_1.

([1]) É deste tipo de considerações de estabilidade que resultam, na definição do conceito de rocha, as condições de elevada frequência de ocorrência e em grandes massas: **trata-se de assegurar que sejam formações típicas de equilíbrios naturais e não meros acidentes.**

ii) um comportamento alternativo que implica menor redução de energia livre mas também, provavelmente, um menos extenso rearranjo de átomos (dadas as menores diferenças de composição e a mudança de estrutura de uma das fases apenas) é a decomposição de X em A_bB_a de composição x_3 e A_aB_a de composição x_4. Estas composições são definidas por uma outra tangente, que não a mais baixa, às curvas $G(x)$ das duas fases. A redução de energia livre por este processo será $G_2 < G_1$.. O facto importante a observar é o de que, **embora a redução da energia livre e, portanto, a força motora desta transformação seja menor que a da anterior, a sua cinética será provavelmente mais favorável porque a extensão da transformação é menor.**

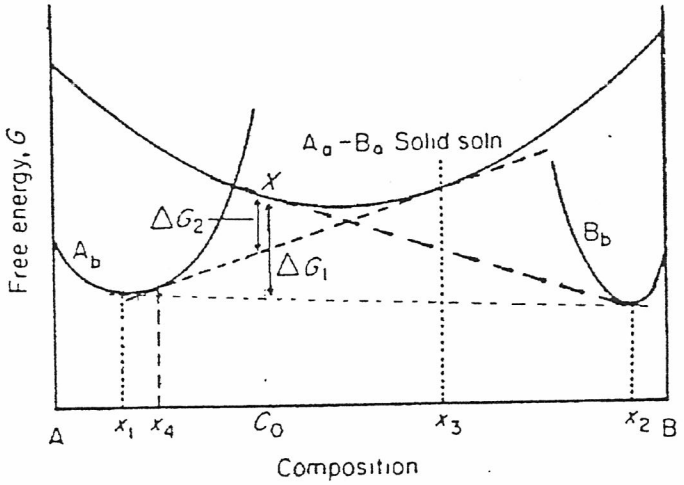


FIG. 19 - Curvas de energia livre para a temperatura T_4 do diagrama da figura 15

Esta circunstância não é fácil de apreciar no diagrama de equilíbrio apenas; daí, o interesse de, ao olhar o diagrama de equilíbrio, se pensar nas curvas de energia livre que lhe estão obrigatoriamente associadas.

iii) uma outra alternativa ainda é a decomposição de X em A_aB_a de composição x_5 e A_aB_b de composição x_6; **esta transformação tem uma força motora menor ainda, mas uma cinética provavelmente ainda mais favorável.**

O leitor procurará deduzir os diagramas de fases correspondentes aos equilíbrios metastáveis especificados por estes dois comportamentos alternativos.

Qual das três alternativas o sistema tomará é facto que não pode ser determinado a partir destes diagramas apenas. porque depende da natureza concreta das transformações envolvidas e, portanto, das respectivas cinéticas, assim como das condições do próprio arrefecimento. Porém, um facto é certo: **se tomar alguma das alternativas menos estáveis, o sistema irá encontrar-se em um estado metastável do qual poderá, em princípio, a todo o tempo, mover-se para o estado mais estável.**

7.2. EFEITO DO TAMANHO DO GRÃO

Consideremos uma situação semelhante à anterior, mas em que a fase A_aB_b se exsolve sob a forma de grãos cristalinos de muito pequenas dimensões. O efeito da finura das partículas exsolvidas é o de introduzir na energia livre $G(x)$ um termo apreciável de energia de superfície o que, por sua vez, produz uma rotação da tangente de equilíbrio e um deslocamento para a direita do ponto de tangência situado mais à esquerda. Isto significa, por sua vez, uma maior solubilidade de B_b em A_b e um abaixamento mais ou menos significativo da temperatura eutéctica.

Neste caso, tal, aliás, como no caso anterior, o diagrama de fases é, obviamente, um diagrama de equilíbrio metastável, no sentido de que o equilíbrio estável corresponde apenas ao caso em que as regiões ocupadas pelas fases conduzem ao mínimo estrito da energia interfacial.

Embora, em muitos casos, efeitos destes tipos que acabámos de descrever possam parecer de importância secundária, o exemplo demonstra com grande nitidez o facto extremamente importante de **a morfologia das espécies minerais ter reflexos sobre o comportamento termodinâmico do sistema e não ser apenas sua consequência**; por outro lado, aponta também para o facto importante de **as fases menos estáveis terem maior extensão de solubilidade que as mais estáveis** (como sucede com as partículas finas, neste caso).

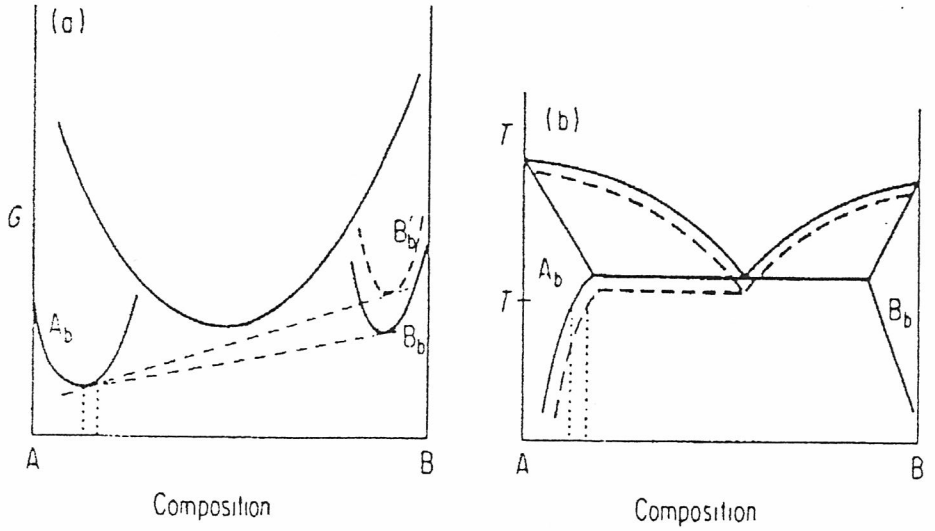


FIG. 20 - Curvas de energia livre para o caso de exsolução sob a forma de partículas muito finas e efeito sobre o diagrama de fases (que é agora um diagrama de pseudo-equilíbrio): variação de solubilidade e abaixamento da temperatura eutectóide

8. TRANSFORMAÇÕES ORDEM-DESORDEM

Na nossa dedução da forma das curvas de energia livre de soluções sólidas, consideramos três casos distintos:

i) $H_{mist} > 0$,

ii) $H_{mist} = 0$

e

iii) $H_{mist} < 0$.

As curvas $G(x)$ discutidas atrás resultam da primeira situação, $H_{mist} > 0$, isto do caso de os dois componentes tenderem a separar-se durante o arrefecimento. A segunda situação descreve uma solução sólida perfeita que permanece desordenada no arrefecimento.

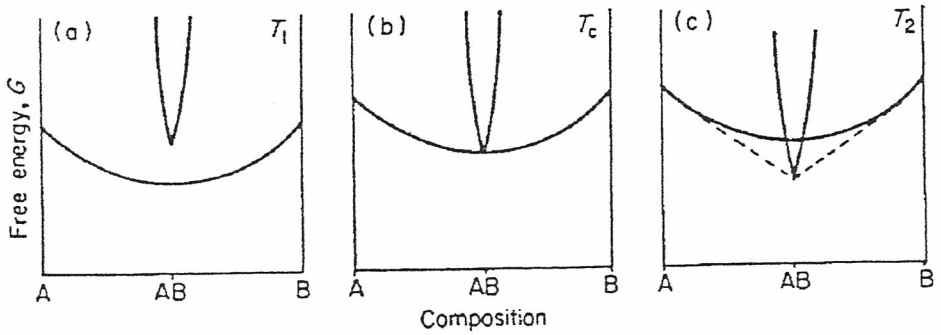


FIG. 21 - Sucessão de curvas de energia livre no caso Hmist >> 0, de formação de um composto ordenado A-B e diagrama de fases correspondente.

A terceira condição, $H_{mist} < 0$ corresponde ao caso de *A* e *B* se atraírem com tendência para a formação de pares *A-B;* quando H_{mist} é muito grande esta tendência conduz à formação de um composto ordenado e o modelo que utilizámos para deduzir as curvas $G(x)$

não é já aplicável: **a ordenação reduz substancialmente o termo de entropia e a hipótese original de uma pura entropia de mistura deixa de ser válida.**

Os tipos de estruturas ordenadas que podem produzir-se a partir de uma solução sólida homogénea dependem tanto da estrutura como da composição da forma de alta temperatura. Em termos gerais, se considerarmos de novo o nosso sistema *A-B* e considerarmos que se forma um composto ordenado a baixa temperatura, poderemos facilmente imaginar uma série de curvas G(x) para a solução sólida desordenada e para o composto ordenado, como se mostra na figura.

Acima da temperatura T_o de ordenação, existe apenas a solução sólida desordenada; abaixo desta temperatura surge um estreito campo monofásico correspondente a uma pequena solubilidade de átomos *A* e *B* no composto ordenado; este campo será obrigatoriamente separado do campo da solução sólida desordenada por campos bifásicos cujos limites são os definidos pelas tangentes comuns às duas curvas *G(x)*.

No caso da figura, supôs-se a formação de um composto do tipo *AB*, que é o caso mais simples, mas existem muitas situações em que se formam compostos do tipo A_xB_y..

CAPÍTULO CINCO

MECANISMOS DE TRANSFORMAÇÃO

MECANISMOS DE TRANSFORMAÇÃO

ÍNDICE DO CAPÍTULO

1. TIPOS DE TRANSFORMAÇÕES 3

1.1. TRANSFORMAÇÕES CONTÍNUAS E DESCONTINUAS 3
1.2. TRANSFORMAÇÕES RECONSTRUTIVAS E DESLOCATIVAS 4
1.3. TRANSFORMAÇÕES DE PRIMEIRA E DE SEGUNDA ORDEM 5

2. ESTUDO EXPERIMENTAL DE TRANSFORMAÇÕES DE FASE 5

3. CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES: METASTABILIDADE E COMPORTAMENTOS ALTERNATIVOS 7

3.1. TRIDIMITE-QUARTZO 7
3.2. CRISTOBALITE-TRIDIMITE 8
3.3. ARAGONITE-CALCITE 8
3.4. DIAMANTE-GRAFITE 9

4. CRISTALIZAÇÃO METASTÁVEL 10

5. PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO 11

5.1. NUCLEAÇÃO HOMOGÉNEA 12
5.2. NUCLEAÇÃO HETEROGÉNEA E DEFEITOS RETICULARES 14
5.2.1. DEFEITOS PONTUAIS 15
5.2.2. DEFEITOS LINEARES 17
5.2.3. FRONTEIRAS INTERGRANULARES 22
5.3. SOLVUS DE EQUILÍBRIO E SOLVUS COERENTE 22
5.4. CRESCIMENTO DOS PRECIPITADOS 23

6. PROCESSOS CONTÍNUOS 26

7. FASES DE TRANSIÇÃO 29

8. TRANSFORMAÇÕES ORDEM-DESORDEM 30

8.1. ASPECTOS CRISTALOGRÁFICOS DO ORDENAMENTO 31
8.2. DOMÍNIOS ORDENADOS 33
8.2.1 VARIANTES DE ORIENTAÇÃO 33
8.2.2. VARIANTES DE TRANSLAÇÃO 33
8.2.3. FRONTEIRAS ANTIFÁSICAS CONSERVATIVAS E NÃO CONSERVATIVAS 34
8.2.4. ORDENAMENTO E NÃO-ESTEQUIOMETRIA 35
8.2.5. GRAU DE ORDEM 36
8.2.6. PROCESSOS DE ORDENAMENTO CONTÍNUOS E DESCONTÍNUOS 37
8.2.7. O ORDENAMENTO COMO COMPORTAMENTO METASTÁVEL ALTERNATIVO 39

1. TIPOS DE TRANSFORMAÇÕES

Existem vários modos de descrever o grau ou intensidade de alteração química e/ou estrutural ligado a uma transformação; esses modos ligam-se também com os tipos de mecanismos mediante os quais uma fase sólida se transforma em outra.

Por **mecanismo** entendemos aqui, no sentido fenomenológico do termo, as relações entre fases-mães e fases-filhas: dimensões espaciais, distribuição e relações cristalográficas, como manifestações visíveis de um processo atomístico.

Estudaremos agora alguma coisa sobre esses mecanismos, definindo inicialmente certas categorias muito vastas que se aplicam tanto às transformações polimórficas como às que envolvem separação de fases ou exsolução.

1.1. TRANSFORMAÇÕES CONTÍNUAS E DESCONTINUAS

No primeiro capítulo levantámos a questão de como uma liga desordenada *AB* se transforma em um composto ordenado *AB* ou se exsolve em duas regiões de composição *A* e *B*. Apontámos então que, para os estados iniciais da transformação existem duas possibilidades:

- ou se formam partículas discretas do produto final no interior da fase desordenada,
- ou, alternativamente, ocorrem processos graduais em toda a fase-mãe ordenada até ser atingido o produto final.

O primeiro destes mecanismos implica **transformações de grande intensidade mas pequena extensão**, isto é, formam-se pequenas regiões de fase-filha que contrastam fortemente em estrutura e composição com a fase-mãe. Assim, em um dado estado intermédio do processo, a amostra contém regiões que já sofreram transformação completa e outras que ainda não a sofreram de todo. Por outro lado, a descontinuidade não se verifica apenas no espaço: também no tempo, a formação de núcleos da fase-filha ocorre abruptamente, em momentos bem definidos. Obviamente, está implícito neste mecanismo uma qualquer forma de **processo de nucleação, em que uma interface perfeitamente definida separa cada núcleo da matriz.** Chamaremos **descontínuas** às transformações deste tipo, quer envolvam modificação de composições quer não.

Uma **transformação contínua**, pelo contrário, ocorre simultaneamente e de modo aproximadamente idêntico em toda a matriz por meio de um mecanismo que produz flutuações graduais (no tempo e no espaço) da composição ou do grau de ordem. Assim, **a transformação é pequena em grau, mas atinge grande extensão**. A semelhança química e estrutural entre a fase-mãe e as fases-filhas em cada momento implica que nunca se formam interfaces nítidas, não havendo, portanto, processos de nucleação. No que segue, veremos em pormenor como e porquê **tais flutuações dentro da estrutura-mãe são fortemente controladas pela simetria e as propriedades elásticas desta**. Interessa-nos, porém, de momento destacar apenas o facto de **qualquer flutuação ser, nestas condições, necessariamente periódica no espaço**, de modo que, nos estados iniciais da transformação, falaremos muitas vezes em **modulação da composição e/ou do grau de ordenamento da fase-mãe**. Enquanto tais modulações permanecerem directamente ligadas à estrutura da fase-mãe (isto é, enquanto se não formarem interfaces definidas) não deveremos, a rigor, falar em novas fases, mas apenas em **modulações da fase original**. É perfeitamente claro que a continuidade espacial destas flutuações é, evidentemente, um efeito de coerência espacial resultante das interacções mútuas dos componentes da rede.

A distinção entre transformação contínua e descontínua é mais fácil de visualizar no caso de uma transformação que envolve variação de composição: na figura, C_o é a composição inicial da fase-mãe antes de uma transformação por exsolução e C_a e C_b são as composições de equilíbrio das fases finais; o diagrama superior mostra um processo de nucleação e crescimento descontínuo, enquanto o diagrama inferior mostra o estabelecimento e desenvolvimento subsequente de uma flutuação composicional. Note-se que **os estados finais podem ser rigorosamente idênticos em ambos os casos, de modo que se torna necessário possuir alguma informação sobre a natureza dos estados intermédios a fim de poder decidir qual dos mecanismos operou em cada caso concreto.**

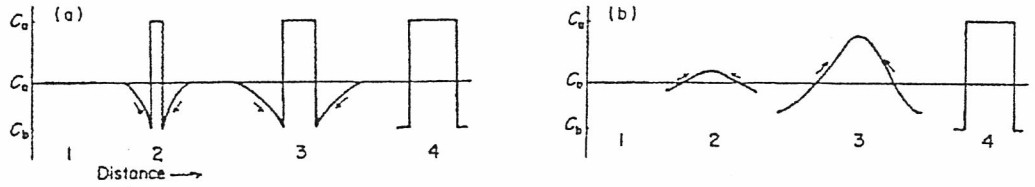


Fig. 1 Processos de exsolução descontínua (a) e contínua (b); note-se a identidade dos estados inicial e final.

Note-se também desde já que no processo descontínuo o crescimento tem lugar por difusão do material das regiões em que ocorre sob alta concentração para as de baixa concentração (como indicam as setas); é o que se chama **difusão descendente**. Pelo contrário, nas transformações contínuas, a **difusão é ascendente**, o que parece paradoxal. Adiante estudaremos com o devido pormenor este aspecto estranho das transformações contínuas.

Para uma transformação ordem-desordem poderia desenhar-se um diagrama em tudo semelhante, excepto pelo facto de em ordenadas se colocar uma qualquer medida da ordem. As transformações tipicamente estruturais, porém, não podem descrever-se com a mesma simplicidade.

1.2. TRANSFORMAÇÕES RECONSTRUTIVAS E DESLOCATIVAS

Vamos agora estudar um esquema de classificação das transformações estruturais proposto por M. J. BUERGER, que se baseia nas diferenças estruturais entre as fases envolvidas na transformação e, em particular, nos tipos de ligações (primárias ou secundárias) que se quebram durante a transformação.

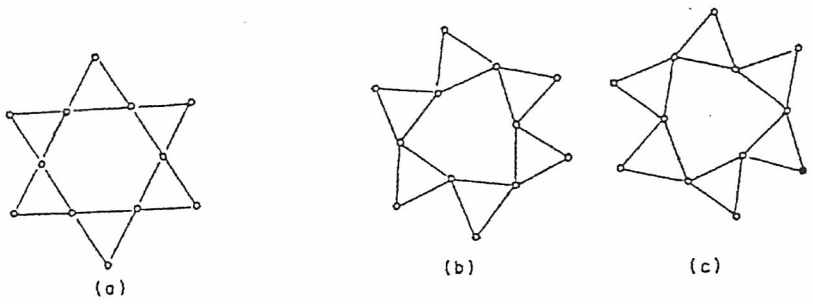


Fig. 2 - (a) Estrutura de alta temperatura, não distorcida, do quartzo de alta, em que os círculos representam tetraedros SiO_4 ; (b) e (c) duas alternativas equivalentes para o quartzo de baixa, formadas por distorção da estrutura de alta relacionadas entre si por simetria mediante rotação de 180°

As duas estruturas que se transformam uma na outra podem ser tão intimamente relacionadas que não seja necessário quebrar ligações primárias para que a transformação ocorra, como se mostra na figura.

Neste caso, uma das estruturas constitui uma forma distorcida da outra e a transformação diz-se **deslocativa** e as relações entre as formas mãe e filha são puras relações de forma, que se reflectem na simetria.

Um segundo tipo de transformação tem lugar quando as duas estruturas diferem tanto entre si que, para a transformação ocorrer, se torna necessária a quebra de certas ligações primárias e a reconstrução de pelo menos algumas das unidades estruturais a fim de gerar a nova forma; por isso, tais transformações dizem-se **reconstrutivas**. Neste caso, as duas estruturas não apresentam apenas relação elementar de simetria.

A quebra de ligações de coordenação primária nas transformações reconstrutivas exige importante energia de activação e, assim, cria uma barreira à transformação; obviamente, tais transformações serão, em geral, preguiçosas. As transformações deslocativas, pelo contrário, são em geral rápidas e parecem não envolver barreiras de energia de activação significativas.

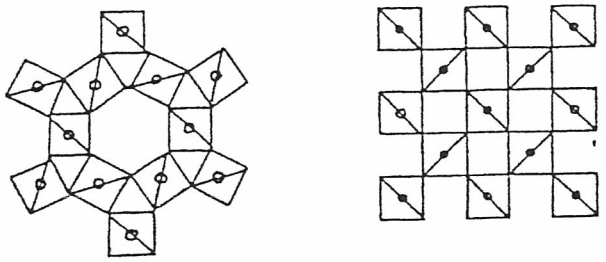


Fig. 3 Transformação polimórfica entre duas estruturas formadas por unidades estruturais idênticas, mas exigindo um processo reconstrutivo

Pelo menos em um sentido, a relação entre os dois esquemas classificativos é óbvia: **uma transformação reconstrutiva envolve necessariamente um processo de nucleação e coincide, portanto, com uma transformação descontínua**; não é, porém, igualmente óbvia a equivalência entre uma transformação deslocativa e uma transformação contínua, embora seja razoavelmente claro que ambas se encontram no mesmo outro extremo do espectro dos mecanismos de transformação.

É importante notar que, ao fazer estas distinções, estamos a definir dois tipos extremos, um tanto caricaturais, de comportamento, sendo certo que nem todas as transformações reais se deixarão pacificamente arrumar em prateleiras tão diferentes; esta distinção (tal como, por exemplo, a distinção entre os diferentes tipos de ligação química) tem mais valor didáctico que científico.

1.3. TRANSFORMAÇÕES DE PRIMEIRA E DE SEGUNDA ORDEM

Finalmente, abordaremos uma outra classificação das transformações estruturais baseada na Termodinâmica; porém, não entraremos em pormenores de natureza matemática.

Chamamos **transformações de primeira ordem** àquelas em que a primeira derivada em ordem à temperatura da energia livre apresenta uma descontinuidade à temperatura de transformação; ocorrerão, assim, descontinuidades da entropia e do volume, assim como da entalpia, que aparecem como **calor latente de transformação**.

Nas **transformações de segunda ordem**, a primeira derivada é contínua, mas a segunda derivada apresenta descontinuidade à temperatura de transformação; **o calor específico é então uma das grandezas termodinâmicas que apresenta descontinuidade.**

Embora esta classificação seja difícil de utilizar na prática dada a dificuldade em obter dados termodinâmicos significativos para os minerais, ela torna-se interessante por comparação com as anteriores. Assim, **verifica-se frequente coincidência entre as transformações de primeira ordem e as transformações estruturais reconstrutivas**; analogamente, **a maior parte das transformações de segunda ordem é de natureza deslocativa e contínua.**

A grande razão por que nos interessa esta classificação das transformações é o facto de existir um procedimento matemático pelo qual podemos relacionar a ordem termodinâmica de uma transformação com o grau de semelhança estrutural entre formas polimórficas: comparando os elementos de simetria da forma de alta temperatura com os da de baixa temperatura podemos decidir se é ou não possível uma transformação se segunda ordem entre elas; reciprocamente, podemos prever a simetria das estruturas resultantes de uma dada estrutura de baixa temperatura mediante transformações de segunda ordem.

2. ESTUDO EXPERIMENTAL DE TRANSFORMAÇÕES DE FASE

O mecanismo da transformação de fases pode ser estudado observando o processo de transformação no microscópio electrónico e determinando a natureza das interfaces entre os produtos e as fases-mães. Em certos casos de transformações rápidas, estas podem mesmo observar-se dinamicamente em um microscópio dotado de platina de aquecimento controlado.

O caso da transformação quartzo alto - quartzo baixo é um destes casos e demonstra a elegância do estudo ao microscópio electrónico de transmissão, pondo simultaneamente em evidência um certo número de características importantes destes processos e fornecendo algumas perspectivas novas e ricas sobre o problema das relações entre transformações contínuas e transformações deslocativas.

Na Fig.2, *(a)* é uma ilustração esquemática da estrutura do quartzo de alta, mostrando apenas os átomos *Si* no centro dos tetraedros SiO_4: a estrutura tem um eixo senário de simetria rotativa normal ao plano do desenho e, portanto, o quartzo de alta é hexagonal. O quartzo de baixa é uma distorção da estrutura do quartzo de alta, como se mostra nas duas possibilidades igualmente prováveis *(b)* e *(c);* existe agora apenas um eixo ternário de simetria rotativa normal ao plano do desenho, e o quartzo baixo é, portanto, trigonal.

Ao arrefecer um cristal único de quartzo alto, poderia esperar-se que o produto final fosse formado por iguais proporções das duas variantes trigonais, esquerda e direita, e efectivamente assim acontece. A simples relação de simetria entre as duas formas define-as como pares de macla, que, no caso do quartzo, se chama **macla do Delfinado.**

No Capítulo Dois (§ 5.1.2.) descrevemos uma situação comparável de desordem estrutural; poderá, então, o quartzo alto ser uma média temporal/espacial das duas formas alternativas de baixa temperatura ? A observação ao microscópio electrónico resolve facilmente esta questão: na figura, o extremo esquerdo da amostra encontra-se a temperatura ligeiramente inferior à temperatura de transformação *(573°C),* enquanto o extremo direito se encontra ligeiramente acima dela. A região de transição, no centro, é formada por uma fina maclagem do Delfinado, claramente associada à transformação.

O facto importante é o de o quartzo de baixa, que inicialmente não possuía maclagem, desenvolver maclagem grosseira em todos os pontos que atingiram a temperatura de transformação; à medida que a temperatura sobe, a maclagem torna-se progressivamente mais fina até deixar de poder observar-se com a amplificação utilizada.

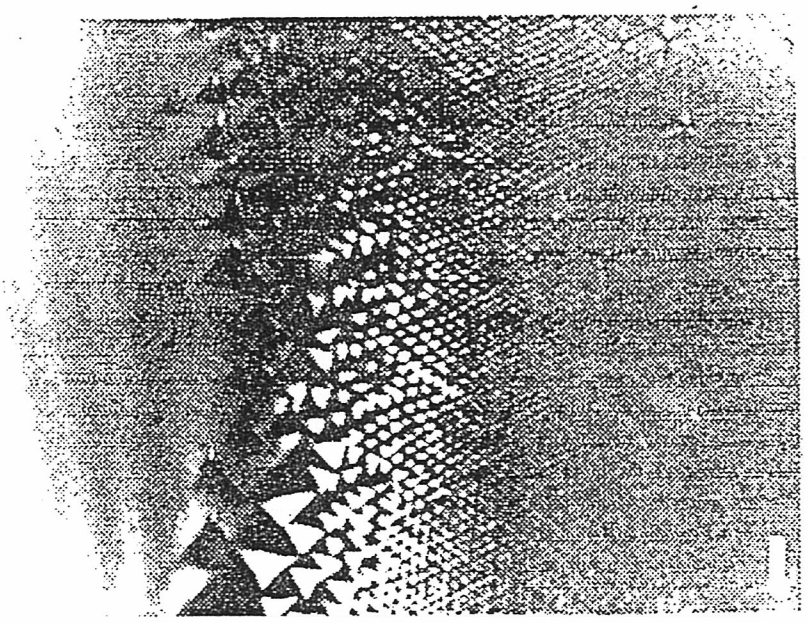


Fig. 4 Transformação quartzo alto - quartzo baixo no microscópio electrónico de transmissão; a barra vertical dá a escala: 0.2 micra

Microfotografias em diferentes instantes, enquanto o estado do processo se mantém basicamente o mesmo, mostram que um certo número de domínios que em um dos instantes aparecem negros, no instante seguinte aparecem brancos, e vice-versa, de modo aparentemente aleatório.

Inversamente, por arrefecimento de quartzo de alta, desenvolver-se-ia quartzo de baixa maclado em uma escala que dependeria da velocidade de arrefecimento.

A interpretação que damos a estas observações é a seguinte: **a forma de alta temperatura é efectivamente uma média espacial/ temporal de estruturas micromacladas segundo a lei do Delfinado** (se fosse apenas uma média espacial, o quartzo alfa não constituiria uma fase físico-quimicamente bem definida e não haveria, portanto, de acordo com a

regra das fases, uma temperatura de transição bem definida). Devemos, portanto, imaginar domínios submicroscópicos que oscilam entre as duas variantes com pequena ou nula correlação espacial entre as oscilações. À medida que a temperatura diminui, a frequência destas oscilações diminui rapidamente, anulando-se abaixo da temperatura de transição e "congelando" regiões com uma ou outra das formas alternativas possíveis. Quando o arrefecimento é lento, as oscilações tornam-se espacialmente correlatas em regiões cada vez mais extensas, resultando em uma estrutura de maclagem mais grosseira na forma de baixa temperatura.

Considerada nestes termos, **a transformação quartzo alto - quartzo baixo é uma transformação deslocativa de um estado de desordem estrutural em um estado de ordem estrutural, por um processo contínuo.**

Note-se que, embora esta seja a interpretação mais correntemente aceite para os factos descritos, não é necessariamente a única possível e não há, portanto, a certeza absoluta de que seja inteiramente correcta.

Por outro lado, o facto de haver muitos minerais que sofrem transformações deslocativas não deve, porém, levar-nos a supor que sejam todas produzidas por este tipo de mecanismo.

3. CINÉTICA DAS TRANSFORMAÇÕES: METASTABILIDADE E COMPORTAMENTOS ALTERNATIVOS

A importância prática da determinação da natureza ou ordem de uma transformação reside na importante relação existente entre a intensidade, ou grau, de uma transformação e a respectiva cinética.

No capítulo anterior, propusemos a ideia de uma **histerese de transformação** que ocorre quando uma transformação se realiza a temperaturas diferentes no aquecimento e no arrefecimento. Isto sucede devido à necessidade de uma força motora ΔG necessária para a transformação se desencadear e a grandeza da histerese aparece assim associada à intensidade da transformação estrutural envolvida. Por exemplo, para um processo reconstrutivo, a histerese pode ser muito grande e no caso extremo a transformação pode não se dar no arrefecimento; inversamente, a histerese pode não ser grande em uma transformação deslocativa.

Ilustraremos este ponto com alguns exemplos concretos.

3.1. TRIDIMITE-QUARTZO

A tridimite é uma espécie mineral estável no intervalo 1470-867°C. **A transformação tridimite-quartzo é um processo reconstrutivo** tal que, a não ser para velocidades de arrefecimento extremamente baixas, o quartzo não se forma devido à alta energia de activação do processo: a estrutura da tridimite persiste até cerca de 150°C, temperatura à qual ocorre uma distorção da estrutura, formando-se tridimite baixa.

A transformação entre tridimites é um processo deslocativo e as duas estruturas estão intimamente relacionadas, não havendo, portanto, significativas barreiras cinéticas ao processo. Note-se, porém, que **a tridimite baixa não é uma fase estável** e representa apenas uma maneira cineticamente mais favorável de reduzir a energia livre da tridimite alta fora do seu campo de estabilidade, quando perdeu a oportunidade da transformação termodinamicamente mais favorável de se transformar em quartzo.

Este tipo de comportamento chama-se **comportamento metastável alternativo** e corresponde a transformações que ocorrem sob condições em que a transformação termodinâmica ideal é impedida por razões puramente cinéticas. A fase metastável assim formada não tem, em geral, qualquer campo de estabilidade termodinâmica, em condições nenhumas.

Dois pontos devem ser particularmente sublinhados no que diz respeito a este comportamento.

Em primeiro lugar, **a redução de energia livre produzida pela transformação em fase metastável diminui ainda mais a força motora para a transformação na fase termodinamicamente estável, o que torna ainda mais improvável que esta alguma vez se forme.** A existência de transformações contínuas em um sistema implica muitas vezes (mas não sempre) a existência de processos descontínuos que se verificariam sob outras circuns-

tâncias, em particular sob menor velocidade de arrefecimento; **o processo contínuo constitui, nestes casos, comportamento metastável alternativo.** Este facto liga-se obviamente com a natureza termodinamicamente anómala da difusão ascendente que lhe está associada.

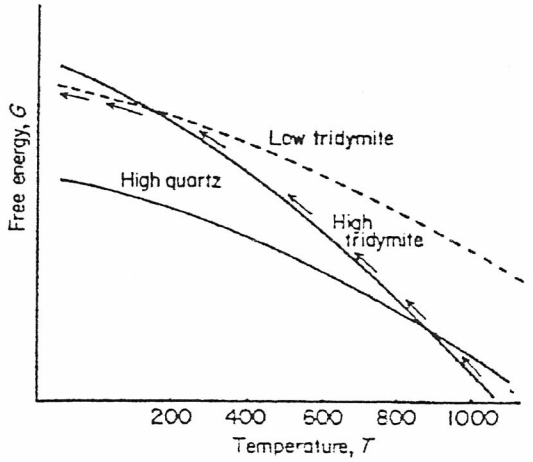


Fig. 5 Curvas esquemáticas de energia livre para a tridimite alta, o quartzo alto e a tridimite baixa, mostrando a instabilidade termodinâmica desta

Em segundo lugar, **a fase metastável forma-se apenas no arrefecimento, como se compreende facilmente observando as curvas de energia livre deste exemplo; este facto constitui frequentemente um critério de reconhecimento de comportamentos metastáveis alternativos.** A relação recíproca, porém, não é necessariamente verdadeira.

3.2. CRISTOBALITE-TRIDIMITE

A transformação da forma superior de SiO_2, a cristobalite, em tridimite constitui um outro exemplo de situação em que intervém um comportamento metastável alternativo: a cristobalite só é estável acima de *1470°C* e abaixo desta temperatura devia transformar-se em tridimite. Porém, trata-se também de uma **transformação reconstrutiva** que envolve grande energia de activação; a alternativa consiste na transformação em cristobalite baixa a cerca de 270°C. As curvas de energia livre têm forma semelhante às do diagrama anterior e o leitor pode experimentar esboçá-las sobre um prolongamento daquele diagrama.

O uso destas ideias na interpretação da génese das rochas contendo cristobalite e tridimite é, obviamente tentador. Porém, há que ter grande cuidado porque **estas espécies, como muitas outras, podem também formar-se fora dos seus campos de equilíbrio.**

3.3. ARAGONITE-CALCITE

A persistência de uma forma polimórfica metastável ocorre com frequência no carbonato de cálcio, $CaCO_3$. A **aragonite**, que se pode formar como forma estável no metamorfismo a altas pressões e baixas temperaturas é termodinamicamente instável com respeito à **calcite** nas condições normais do ambiente exógeno. Em rochas metamórficas formadas sob alta pressão mas hoje expostas à atmosfera e à hidrosfera, porém, a aragonite persiste mesmo após longos intervalos de tempo durante os quais a reequilibragem poderia ter ocorrido. **Na ausência de água durante a descompressão** (circunstância em que o rearranjo é muito lento), **pode supor-se que a aragonite arranja algum comportamento alternativo**, embora se desconheçam ainda os pormenores desse processo; com efeito, experiências laboratoriais mostram que **em presença da água** (circunstâncias em que a transformação em calcite é mais rápida) **a aragonite geologicamente mais antiga se transforma em calcite muito mais lentamente que a aragonite mais recente nas mesmas condições**; a interpretação óbvia desta observação é a de que um reajuste estrutural de natureza ainda desconhecida reduziu a força motora da transformação da aragonite em calcite, dando origem a um retardamento da cinética.

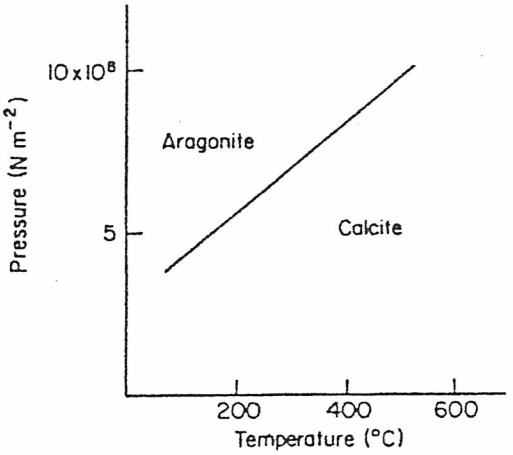


Fig. 6 Diagrama P-T de equilíbrio para o $CaCO_3$

A transformação aragonite-calcite a seco é lenta devido à sua alta energia de activação; durante a descompressão a partir de um estado inicial metamórfico de alta pressão e baixa temperatura, a energia térmica é insuficiente para vencer a barreira de energia de activação.

A aragonite é um outro exemplo de espécie mineral que também pode formar-se fora do seu campo de estabilidade, de modo que a interpretação da sua presença em rochas tem sempre que fazer-se com grande cuidado.

3.4. DIAMANTE-GRAFITE

O caso mais conhecido de persistência metastável de um polimorfo é o do **diamante**. As regiões de estabilidade dos dois polimorfos do carbono, diamante e **grafite**, são as esquematizadas na figura.

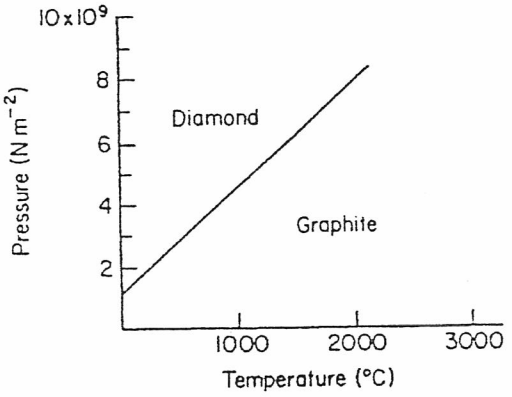


Fig. 7 Relações de equilíbrio entre o diamante e a grafite

Na natureza, o diamante forma-se em rochas de grande profundidade a temperaturas de cerca de *1200°C* e pressões de cerca de $5x10^9$ $N.m^{-2}$. Em condições exógenas o diamante parece altamente estável e a sua transformação em grafite (a forma termodinamicamente estável nessas condições) não é detectável à escala da vida da humanidade.

Porém, este é um caso inteiramente diferente dos anteriores: a simplicidade da estrutura do diamante elimina quase com certeza a possibilidade de existência de um comportamento metastável alternativo; com efeito, quanto mais simples é uma estrutura tanto mais improvável é a existência de modificações metastáveis de baixa temperatura e, portanto, de comportamentos alternativos.

4. CRISTALIZAÇÃO METASTÁVEL

Depois de discutirmos a persistência metastável de fases mineralógicas fora do seu campo de estabilidade é conveniente abordar de passagem a questão da formação de fases fora dos seu campo de estabilidade.

Vimos nos exemplos simples de comportamento metastável alternativo que, quando a fase-mãe de uma transformação potencial se encontra em um estado altamente metastável, a natureza do produto formado pode depender de outros factores que não a minimização da energia livre. Este princípio pode ser estendido a mais vastos problemas de cristalização de fases metastáveis em condições naturais.

Um exemplo é o do **vidro de sílica** que pode recristalizar em **cristobalite** mesmo no intervalo de temperaturas em que é estável o **quartzo de baixa**. Isto sucede porque a diferença de energia livre entre a fase-mãe, sílica amorfa, e as várias formas cristalinas é grande e a força motora de todas as transformações é grande; nestas condições, apenas a cinética determinará qual das transformações efectivamente se dá, visto que todas elas diminuem a energia livre. **Sucede geralmente que é precisamente a transformação que menos reduz a energia livre, isto é, que tem menor força motora, aquela que tem cinética mais favorável, visto que menor diferença de energia livre significa, em geral, maior semelhança estrutural entre fases.**

A figura seguinte mostra como podem cristalizar vários polimorfos a partir de uma mesma fase-mãe altamente instável.

Neste contexto deve também notar-se que factores tais como o tamanho do grão podem fornecer importante contribuição para a energia livre da fase-mãe e para a cinética da transformação.

A cristalização a partir de uma suspensão coloidal altamente metastável é, aparentemente, um fenómeno frequente na formação de filões. Assim, a forma desordenada de alta temperatura do feldspato potássico, a sanidina, pode encontrar-se em filões de baixa temperatura. Do mesmo modo, a aragonite é frequente em filões associados a calcários, assim como em fontes termais e em cavidades de dissolução kársica.

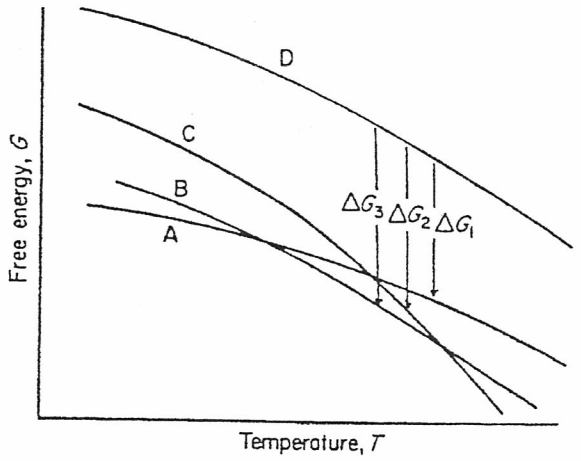


Fig. 8 Curvas G(T), mostrando a semelhança das variações de energia livre envolvidas nas diferentes transformações possíveis de uma mesma fase-mãe altamente metastável

O princípio geral de que **em qualquer transformação ou reacção é a sequência de fases cineticamente mais favorável que se forma, em vez daquela que produz a maior diminuição de energia livre** é conhecido desde há muito tempo pelos químicos sob o nome de **regra dos degraus de OSTWALD.**

Com efeito, sendo a energia de activação de cada degrau do processo menor que a da formação directa da fase mais estável, visto que cada degrau representa um menor desvio estrutural do anterior que o estado final do inicial, é a sucessão dos degraus que se verifica, e não a transição directa. No entanto, não pode esquecer-se que o produto final de uma tal sequência pode não ser a fase absolutamente mais estável e que, em muitos casos, é a própria formação da sequência que inibe a formação desta mediante a diminuição da força motora da transformação.

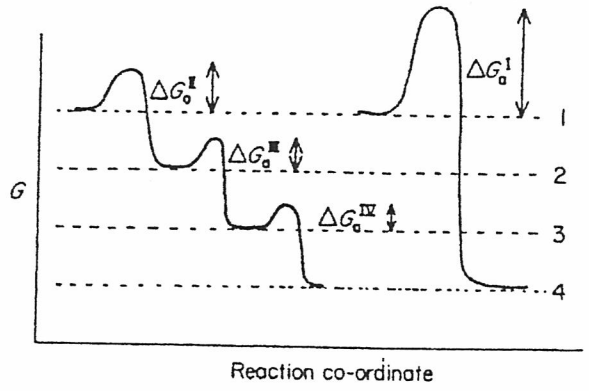


Fig. 9 Ilustração da regra dos degraus de Ostwald: a transformação através de uma sequência de degraus envolve em geral menores energias de activação

5. PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO

O mecanismo de uma transformação descontínua envolve a formação de pequenos grãos da nova fase na matriz da estrutura-mãe. A força motora de uma tal transformação resulta de, abaixo da temperatura de transformação, T_c, a nova fase ter menor energia livre que a fase-mãe. No tratamento que segue, deduziremos algumas expressões simples que ilustram de modo esquemático os factores que afectam o mecanismo de nucleação.

Consideremos a formação de pequenos grãos esféricos de fase *A* dentro de uma matriz de fase-mãe, *B*. À temperatura T_c a energia livre de ambas as fases é a mesma, de modo que $\Delta G_v = 0$. Abaixo dessa temperatura, ΔG_v é negativo e existe uma força motora para a transformação de *B* em *A*. Esta força motora é contrariada por dois termos positivos de energia livre que acompanham a criação de uma interface entre a fase nova e a matriz: um é o termo de energia de superfície, por unidade da área de interface, e o segundo um termo de energia de deformação, por unidade de volume da nova fase formada:

$$\Delta G(r) = \Delta G_{volume} + \Delta G_{superficie} + \Delta G_{deformação} =$$

$$= \frac{4}{3}.\pi.r^3.G_V + 4.\pi.r^2.\sigma + \frac{4}{3}.\pi.r^3.\varepsilon$$

em que

G_V = energia livre por unidade de volume

σ = energia superficial específica = tensão superficial

ε = energia específica de deformação.

Esta função tem um máximo no ponto em que

$$\frac{d\Delta G(r)}{dr} = 4.\pi.r^2\left(G_V + \varepsilon\right) + 8.\pi.r.\sigma = 0$$

isto é, para um núcleo de raio crítico

$$r_c = -\frac{2.\sigma}{G_V + \varepsilon}$$

Quando o raio é inferior a este valor, um aumento de tamanho produz um aumento de energia livre porque os termos positivos de superfície e de deformação predominam; uma tal partícula, chama-se um **germe** e será, portanto, instável, tendendo a desaparecer; **só partículas de raio maior que r_c , que chamamos núcleos, têm, portanto, condições para crescer.**

Por outro lado, a barreira de energia de activação, ΔG^* é dada por

$$\Delta G^* = \frac{16}{3}.\pi.\frac{\sigma^3}{\left(G_V + \varepsilon\right)^2}$$

Estamos, além disso, interessados no modo como r_c e G^* dependem da temperatura; dado que G_s e G_d são praticamente independentes da temperatura, o termo que controla o processo será a dependência de G_v da temperatura.

Dado que à temperatura de transformação, T_c, G_v é nulo e se torna negativo para $T < T_c$, poderemos demonstrar que

$$r_c \propto \frac{1}{T_c - T}$$

$$\Delta G^* \propto \frac{1}{(T_c - T)^2}$$

Em termos físicos, podemos imaginar que, **às temperaturas sob as quais a mobilidade atómica é apreciável, ocorrem constantemente rearranjos locais de átomos em consequência da agitação térmica.** Dentro do campo de estabilidade da fase-mãe, *B*, as regiões ordenadas fortuitamente produzidas por este mecanismo aleatório têm apenas uma existência transitória e rapidamente se dissipam, sendo, eventualmente substituídas por outras em outros pontos do cristal. Porém, logo que a temperatura desce abaixo de T_c, entrando no campo de estabilidade da fase *A*, tais flutuações tornam-se mais importantes e são fontes potenciais de embriões de *A*. Assim, a formação de um núcleo cristalino viável, isto é, capaz de crescer, depende do acontecimento aleatório de um embrião adquirir suficiente energia térmica para vencer a barreira de energia de activação ΔG^* e atingir o tamanho crítico.

Ora, as equações acima mostram que **quanto maior for o sobrearrefecimento** $T = T_c - T$, **tanto menor é a flutuação de energia térmica necessária para criar um núcleo crítico e menor é o diâmetro deste.** Dado que à temperatura de transformação, T_c, tanto r_c como ΔG^* são infinitos e, portanto, a nucleação é impossível, concluímos que, **para que uma transformação descontínua se dê, se torna termodinamicamente necessário um certo grau de sobrearrefecimento.**

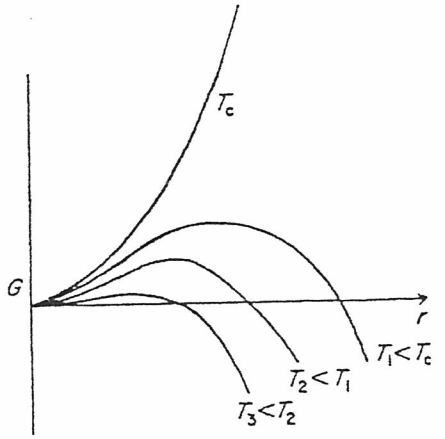


Fig. 10 - Gráficos de $\Delta G(r)$ para diferentes temperaturas

Consideremos agora alguns dos factores que afectam a grandeza da energia de superfície e da energia de deformação: a natureza do sítio de nucleação e a relação entre as estruturas das fases.

5.1. NUCLEAÇÃO HOMOGÉNEA

A **nucleação homogénea** tem lugar em regiões do cristal em que a estrutura é perfeita, isto é, onde não existem defeitos reticulares como vazios, deslocações e fronteiras intergranulares. A teoria desenvolvida atrás supõe, na realidade, que é este o caso e constituiu já uma introdução ao problema. Neste caso, a relação das estruturas das duas fases determina a natureza da interface entre elas: se as duas fases têm estruturas semelhantes, a nova fase pode orientar-se na matriz de modo a que haja boa harmonia entre os retículos de ambos os lados da interface; pelo contrário, se as duas estruturas são muito diferentes, pode ser impossível conseguir boa continuidade estrutural através da interface. O grau de concordância reticular entre os dois lados da interface é descrito pelo termo **coerência**.

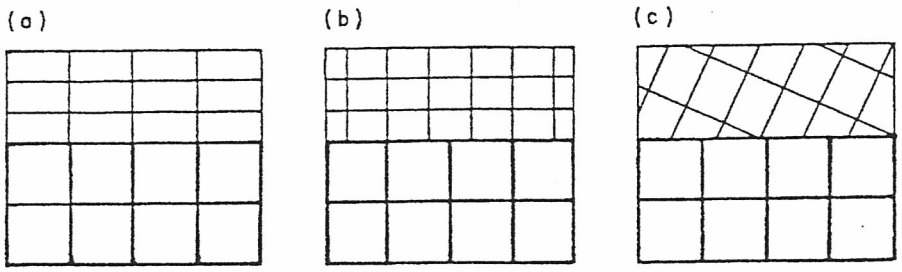


Fig. 11 - Ilustração dos termos coerente, semi-coerente e incoerente quando referidos às relações entre as estruturas de ambos os lados de uma interface

As interfaces com boa coerência têm menores energias interfaciais que as que a não têm; portanto, **um núcleo coerente terá menor energia de activação para a nucleação que um núcleo semi-coerente ou incoerente.**

Dado que, na sua maior parte, os minerais são anisótropos (isto é, a sua estrutura não apresenta as mesmas características em diferentes direcções do espaço) algumas das interfaces entre a nova fase e a matriz terão menor energia interfacial que outras; **a nova fase tenderá então a crescer de modo a que, para um dado volume, a energia interfacial total seja minimizada através do crescimento das interfaces de energia mínima;** o resultado é frequentemente a formação de **morfologias e orientações típicas e definidas para as fases exsolvidas ou transformadas.**

São mesmo frequentes os casos em que a exsolução conduz à formação de lamelas da nova fase com orientações bem definidas em relação ao retículo da matriz. Isto indica invariavelmente que tais lamelas se formaram originalmente com alto grau de coerência.

Porém, a energia interfacial não é o único elemento a ter em consideração na análise deste problema; com efeito, um elevado grau de coerência entre dois retículos um tanto diferentes pode em geral obter-se à custa de uma certa deformação de ambos na vizinhança da interface; isto significa que **se pode obter uma energia interfacial diminuída à custa de um aumento de energia de deformação.**

O leitor pensará nas consequências deste facto em termos do conceito de tamanho crítico do núcleo.

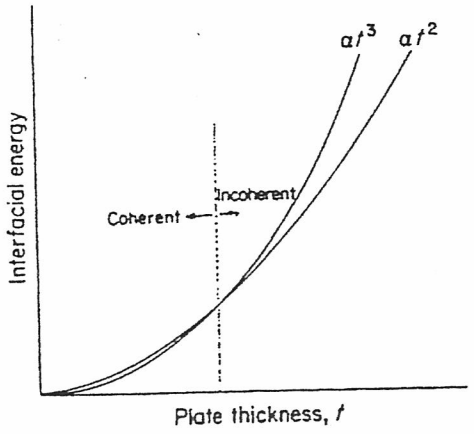


Fig. 12 Curvas de energia interfacial para lamelas coerentes e incoerentes de espessura t.

De supusermos uma lamela que cresce conservando-se semelhante a si mesma, isto é, conservando a relação entre o raio, r, e a espessura, t, pode com facilidade demonstrar-se que a energia de superfície é proporcional a t^2, enquanto a energia de deformação é proporcional a t^3. Em um precipitado coerente, a energia de superfície é desprezável e para um precipitado incoerente a energia de deformação é desprezável; isto significa que **a energia que inibe a nucleação é proporcional a t^3 para um núcleo coerente e proporcional**

a t^2 **para um incoerente**. Como se mostra na figura, a função t^3 é menor que t^2 para pequenos valores de t de modo que pode esperar-se que, **nos estado iniciais da formação do precipitado seja termodinamicamente mais provável uma interface coerente;** a espessura à qual se perde a coerência e um precipitado coerente se torna mais estável depende obviamente da diferença das estruturas, assim como das respectivas constantes elásticas.

5.2. NUCLEAÇÃO HETEROGÉNEA E DEFEITOS RETICULARES

Quando a diferença de estruturas entre a matriz e o precipitado é muito grande, a energia de activação para a nucleação homogénea é sempre grande, mesmo quando minimizada pelo desenvolvimento de faces de menor energia superficial ou por crescimento ao longo de direcções menos rígidas da matriz; assim, tornar-se-ão necessários grandes sobrearrefecimentos para que a nucleação ocorra; porém, o abaixamento de temperatura diminuirá a mobilidade atómica diminuindo ainda mais a probabilidade de flutuações aleatórias capazes de produzir um núcleo viável, isto é, de tamanho superior ao crítico.

Uma maneira de vencer este aparente impasse é **a nucleação dar-se nos pontos em que a energia da matriz é mais alta, isto é, nos seus defeitos estruturais** (vazios, impurezas, inclusões, deslocações) **ou nas fronteiras intergranulares,** processo que se chama de **nucleação heterogénea.** Com efeito, quando a nucleação ocorre sobre um defeito, este é parcial ou totalmente obliterado e a sua energia fica disponível para ajudar a vencer a barreira de energia de activação. Nestas condições, a nucleação heterogénea exige menor energia de activação e, portanto, menor grau de sobrearrefecimento. A temperaturas próximas da temperatura teórica de transformação, este pode mesmo ser o único mecanismo de nucleação possível; a temperaturas mais baixas poderão ocorrer concorrentemente processos homogéneos e heterogéneos.

A importância dos defeitos cristalinos sobre as propriedades dos cristais é, na realidade, muito mais extensa que a simples influência sobre a nucleação, embora seja esta a que nos interessa sobretudo neste momento.

Com efeito, as propriedades dos cristais podem classificar-se em dois tipos fundamentais:

- **propriedades intrínsecas**, que estão ligadas com a estrutura reticular do cristal e com a sua simetria (piezoelectricidade, ferroelectricidade, birrefringência, tensores das constantes dieléctricas e elásticas, etc.);

- **propriedades extrínsecas**, que estão ligadas aos defeitos, qualquer que seja a sua natureza, da estrutura cristalina (comportamento mecânico sob cargas elevadas e/ou prolongadas, propriedades de difusão e reactividade química, fotocondutividade e luminescência. centros de cor, condutividade dos isolantes e dos semicondutores, etc.)

Uma vez mais, esta distinção não é radical: as propriedades intrínsecas são, elas próprias, muitas vezes mais ou menos severamente modificadas pela presença de defeitos (por exemplo, as condutividades térmica e eléctrica dos metais, os fenómenos de nucleação e crescimento cristalino, a susceptibilidade magnètica, etc.).

Os defeitos cristalinos classificam-se, em geral, segundo as dimensões dos volumes que os envolvem:

- **defeitos de dimensão zero**, isto é, cujas dimensões são da ordem das distâncias interatómicas, entre os quais se distinguem os **defeitos pontuais** (lacunas, intersticiais, átomos de impurezas, etc.), que, por razões termodinâmicas que o leitor já compreende muito bem, estão sempre presentes, e os **defeitos electrónicos** (electrões extra, "buracos" positivos, etc.) ou as suas associações;

- **defeitos de dimensão um** ou **lineares**, que são, essencialmente, as **deslocações**;

- **defeitos a duas dimensões** (defeitos de empilhamento, superfícies de maclagem, fronteiras dos grãos);

- **defeitos a três dimensões** (oscilações colectivas devidas à inevitável agitação térmica, precipitados, compósitos multifásicos).

5.2.1. DEFEITOS PONTUAIS

Os defeitos pontuais mais simples são

- as **lacunas**, isto é, as ausências de átomos ou iões dos sítios da rede em que deveriam normalmente encontrar-se (Fig. 13a);

- os **intersticiais**, átomos ou iões normais na rede mas colocados em interstícios como supranumerários e que podem encontrar-se sob duas formas estáveis, o **intersticial verdadeiro** (Fig. 13b) e o **intersticial dissociado** (Fig. 13c), quando dois átomos se encontram de um lado e doutro de uma posição reticular normal;

e

- os **átomos ou iões de impurezas**, de natureza estranhas aos constituintes normais da rede e que podem encontrar-se em posição **substitutiva** ou **intersticial**.

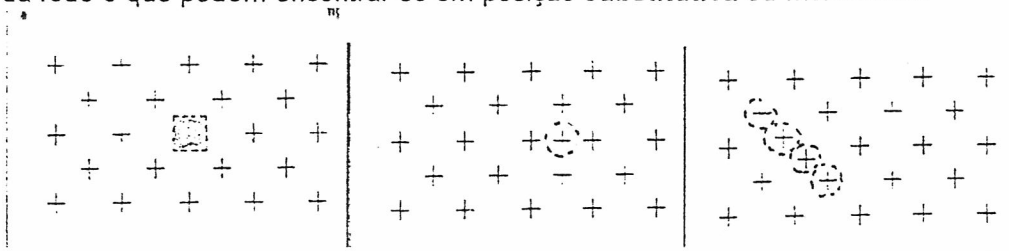


Fig. 13 - Defeitos pontuais: (a) lacuna; (b) intersticial verdadeiro; (c) intersticial dissociado

As posições que um intersticial pode ocupar dependem, naturalmente, da estrutura do cristal: por exemplo, em um metal de estrutura cúbica de faces centradas, pode ocupar os interstícios tetraédricos ou octaédricos correspondentes ao empilhamento compacto; no cloreto de sódio os sítios tetraédricos do empilhamento dos aniões cloreto estão vazios, porque os catiões sódio ocupam apenas os interstícios octaédricos.

Em um sólido com ligações covalentes, de constante dieléctrica elevada, como são os semicondutores, a criação de uma lacuna exige a ruptura de ligações que, então, passam a aceitar electrões suplementares mais facilmente que o cristal perfeito, dando origem a um **aceitador de electrões** (semicondutor *n)*; pelo contrário, os electrões externos dos átomos intersticiais encontram-se muito fracamente ligados e dão à substância a característica de um **dador de electrões** (semicondutor *p*).

Quando se trata de um cristal de um composto, a formação de um defeito pontual deve conservar a estequiometria e, muito especialmente, no caso dos cristais iónicos, a neutralidade global tem que ser respeitada. Assim, distinguem-se no caso de um composto MX:

- os **defeitos de SCHOTTKY**, nos quais existe um número igual de lacunas de iões M^+ e de iões X^- (Fig. 14 a); este tipo de defeito é particularmente frequente nos haletos alcalinos, formando-se, em geral, a partir da superfície do cristal, quer de uma superfície livre, quer de uma superfície intercristalina ou do degrau de uma deslocação (*q. v.*). Um átomo ou ião vizinho da superfície abandona o cristal, deixando um sítio desocupado (isto é, uma lacuna superficial) que, por razões de estabilização, se propaga para o interior do cristal mediante o salto (devido à agitação térmica) para a posição vaga de um outro átomo.

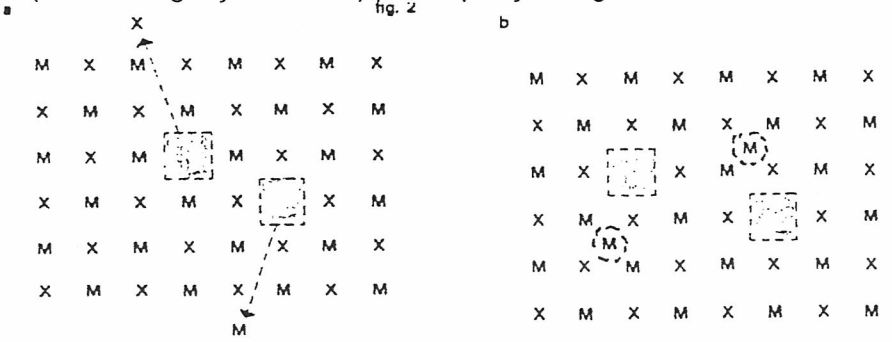


Fig. 14 (a) defeito de SCHOTTKY; (b) defeito de FRENKEL

- os **defeitos de FRENKEL**, ou sítios intersticiais ocupados por iões M^+ (ou X^-) com formação de um número igual de lacunas de iões M^+ (ou X^-) (Fig. 14 b); este tipo de defeitos forma-se espontaneamente no interior do cristal

Em um cristal de uma dada espécie, os defeitos são, em geral, todos do mesmo tipo, porque a sua natureza depende dos tipos de ligações químicas dominantes e dos raios iónicos dos diferentes constituintes: se os raios de dias espécies de iões forem da mesma ordem de grandeza e as forças repulsivas muito grandes, não se produzirão defeitos de FRENKEL (caso citado dos haletos alcalinos); no caso contrário, formar-se-ão estes, de preferência aos de SCHOTTKY.

Por outro lado, os cristais não são nunca quimicamente puros, por razões de estabilização entrópica: um cristal de silício com teor em impurezas de 10^{-6} contém 5.10^{16} átomos estranhos por centímetro cúbico. Os átomos das impurezas podem ocupar quer um sítio normal da rede (substituição), quer uma posição intersticial. No primeiro caso, ocuparão, em geral, a posição do elemento cuja electronegatividade seja mais próxima da sua própria.

A produção de defeitos pontuais é acompanhada de variações de volume: a presença de uma lacuna ou de um intersticial arrasta, respectivamente, uma contracção ou uma dilatação das malhas vizinhas que se repercute em todo o cristal (o deslocamento dos átomos vizinhos de um defeito é de apenas algumas unidades percentuais da distância interatómica normal no caso das lacunas mas pode atingir 20% no caso dos intersticiais). Resulta então uma variação média Δv do volume v da malha cristalina, volume esse que pode ser medido por difractometria de raios X.

Para arrancar um átomo ou ião da sua posição normal e colocá-lo em posição intersticial, é necessário fornecer-lhe uma certa energia (alguns electrões-volt em um cristal covalente ou metálico, algumas dezenas em um cristal iónico: $1eV = 1{,}6x10^{-19}$ J porque $1e = 1{,}6x10^{-19}$ C). Porém, como o átomo em posição intersticial tem um grande número de posições possíveis, resulta uma certa desordem e, daí, um aumento de entropia que pode compensar o aumento da entalpia; se o resultado líquido for uma diminuição da energia livre, a criação do defeito será termodinamicamente provável e o seu efeito será o de estabilizar a rede cristalina.

Para um sistema que evolui a volume V constante ou a pressão P constante, o estado mais estável é o que corresponde, respectivamente, a um mínimo da energia livre de HELMHOLZ,

$F = E - T.S$,

ou de GIBBS,

$G = E + P.V - T.S$.

A criação de n lacunas em um cristal com N sitios atómicos normalmente ocupados pode fazer-se de

$$W = \frac{N!}{(N-n)!.n!}$$

de modo que, sendo E_f a energia de formação de uma lacuna, substituindo, na expressão da energia livre,

$E = n.E_f$

e

$S = k.\log_e(W)$

pelo seu valor em termos de N e n, e procurando o valor de n para o qual a energia livre é mínima, obtemos

$$c = \frac{n}{N} = e^{\left(-\frac{E_f}{k.T}\right)}$$

No equilíbrio termodinâmico à temperatura T haverá, portanto, necessariamente, uma certa concentração finita, c, de defeitos pontuais e todos os átomos passam, portanto, uma parte do seu tempo em posição intersticial, sendo o número médio de interstícios em cada instante dado por esta expressão.

Nos casos dos defeitos de SCHOTTKY e de FRENKEL, obtêm-se os resultados análogos

$$n_{SCHOTTKY} = N.e^{\left(-\frac{E_f}{2k.T}\right)}$$

$$n_{FRENKEL} = \sqrt{N.N'}.e^{\left(-\frac{E_f}{2k.T}\right)}$$

em que N e N' são, respectivamente, os números de sítios possíveis para uma lacuna e um intersticial.

Para energias de formação de $1\ eV$, obtêm-se, assim, concentrações de defeitos da ordem de $4x10^{-18}$ à temperatura ordinária e de $6x10^{-6}$ a $1000°K = 727°C$.

As concentrações observadas experimentalmente são, na realidade, mais elevadas (cerca de 1000 vezes para os defeitos de SCHOTTKY e de 10 para os de FRENKEL). A razão de tais divergências resulta, naturalmente, do simplismo das hipóteses em que repousa este cálculo; em particular, há outras causas de variação da entropia aquando da produção de um defeito. Uma parte impor-

tante diz respeito à modificação das frequências próprias da agitação térmica dos átomos que rodeiam o defeito. Tomando em consideração este facto, a concentração em defeitos é dada por uma expressão do tipo

$$c = e^{\left(-\frac{\Delta S_f}{k}\right)} . e^{\left(-\frac{E_f}{k.T}\right)}$$

em que ΔS_f é a variação de entropia para além da devida exclusivamente à desordem atómica.

Em um cristal isolante perfeito, todos os electrões estão, em princípio, no seu estado de energia mínima. No entanto, pelas mesmas razões que explicam a desordem atómica, existe sempre uma certa **desordem electrónica**, de modo que um certo número de electrões ocupa no "equilíbrio" estados de energia superior. Convém então distinguir:

- **os estados não-associados a imperfeições atómicas**, em que o electrão pode encontrar-se em um estado excitado e encontrar-se, ou não, móvel devido à acção de um campo eléctrico aplicado, conforme este for mais ou menos forte; no caso da mobilidade, ao abandonar a sua posição, deixará um "buraco" positivo; os estados excitados inferiores podem ser considerados como "pares electrão-buraco" e são chamados **excitões**. A condutividade dos semicondutores é controlada pela presença de electrões ou de buracos móveis devidos à presença de impurezas (*"dopantes"*) introduzidas intencionalmente no fabrico dos cristais.

- **os estados associados a imperfeições atómicas,** em que um electrão pode libertar-se em uma imperfeição que, nesse caso, fica excitada; um electrão livre ou um buraco positivo podem ser "armadilhados" por uma imperfeição atómica para formar um centro que é, em geral, um centro de cor (*cf.* Capítulo Um). Uma lacuna de um ião negativo possui uma carga positiva e pode atrair um electrão (Fig. 15 a). O centro assim formado comporta-se como um átomo de hidrogénio e o electrão pode ocupar níveis de energia excitados; se a diferença de energia entre o nível fundamental e o primeiro excitado corresponder a um comprimento de onda do domínio do visível, o centro pode absorver a luz desse comprimento de onda, passando ao estado excitado e reemiti-la ao regressar ao estado fundamental. Este mecanismo encontra-se na origem de muitos fenómenos de **alocromatismo** nos minerais e costuma designar-se por **centro F** (do alemão *Farbe* = cor). Com efeito, o alocromatismo de um mineral tanto pode ser devido à presença de iões naturalmente corados (caso dos sais rosados de manganésio, azuis de cobre, verdes de níquel, etc.) como à presença de centros de cor.

Existem, porém, outros tipos de centros de cor: por exemplo, os **centros V** (Fig. 15 b) derivados da associação de uma lacuna de ião positivo e de um buraco positivo, os **centros H** (Fig. 15 c), derivados da associação de um anião intersticial e de um buraco positivo, os **centros Z**, derivados da associação de um ião estranho de valência diferente com um electrão, etc.

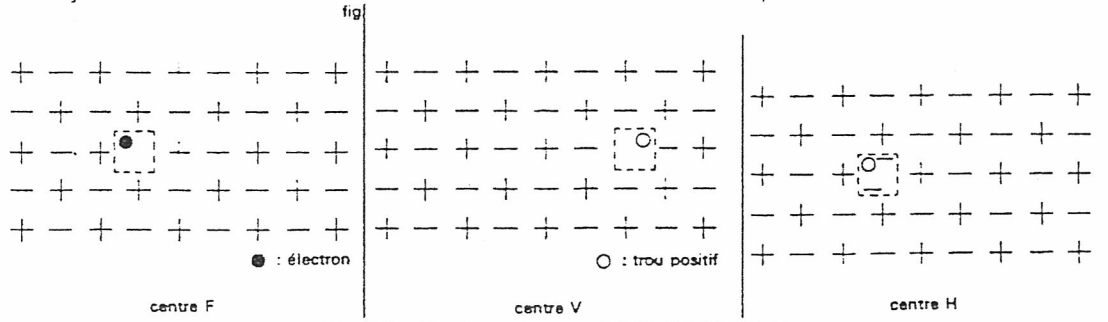


Fig. 15 - Centros de cor: (a) F, (b) V, (c) H

5.2.2. DEFEITOS LINEARES

Os **defeitos lineares** correspondem a translações múltiplas de uma distância interatómica de porções intracristalinas, ao longo de superfícies de descontinuidade; o traço destas superfícies na superfície do cristal aparece sob a forma de **linhas de deslizamento**; este tipo de defeito, designado por **deslocação**, tem a faculdade de mover-se quando o cristal é colocado num campo de esforços anisótropos, o que se reveste de grande importância nos mecanismos de deformação plástica sin-metamórfica.

O conceito de deslocação foi introduzido pela primeira vez em teoria da elasticidade dos meios contínuos por VOLTERRA em 1907 e foi retomado em 1934, independentemente, por W. H. BRAGG, TAYLOR, OROWAN e POLANYI no contexto dos meios discretos e triplamente periódicos, em todos os casos com o objectivo de interpretar os fenómenos de deslizamento observados na deformação plástica dos materiais.

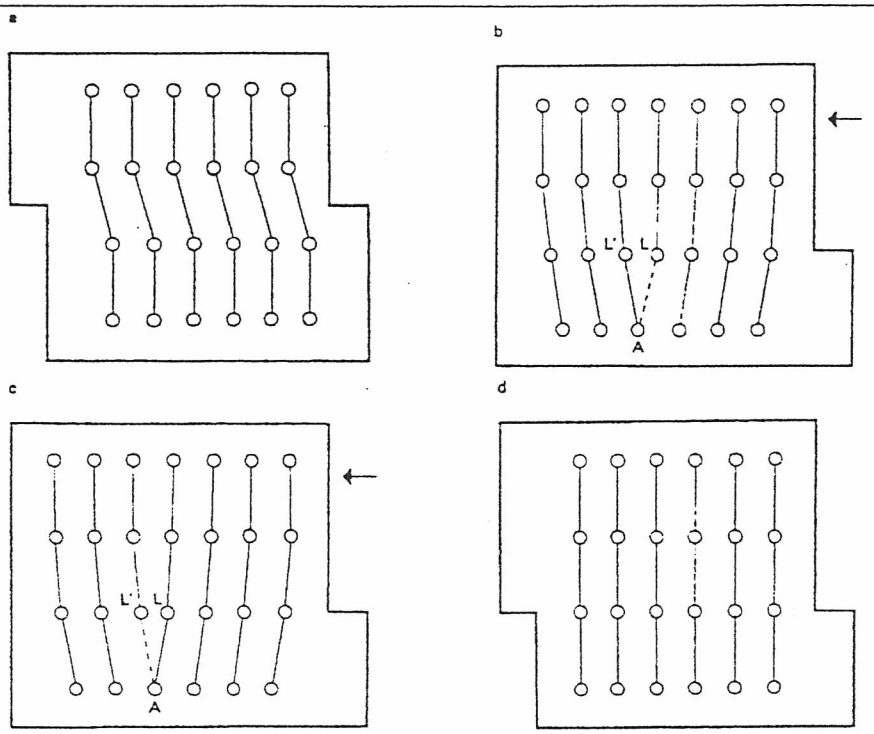


Fig. 16 - Deslizamentos:
(a) deslizamento simultâneo de uma parte de um cristal em relação à outra
(b) deslizamento progressivo por meio de uma linha de deslocação (em L)
(c) deslizamento progressivo por meio de uma linha de deslocação (em L')
(d) estado do cristal após a passagem de uma linha de deslocação

Sabemos já que o deslizamento simultâneo (*Fig. 16a*) é um mecanismo altamente improvável em um cristal real,

i) dada a existência generalizada de defeitos, que necessariamente perturbam o processo;

ii) dada a necessidade da existência, no instante do deslizamento, de átomos em posição instável em todo um plano reticular, o que torna altamente implausível uma "cicatrização" da fractura.

Suponhamos, porém, que no interior de um cristal exista um plano reticular incompleto, terminado por uma fiada *L* (*Fig. 16b*): a repartição das ligações entre átomos vizinhos (*L* e *L'*) é instável, de modo que, sob a influência de um esforço exterior de orientação conveniente, produzir-se-á um rearranjo das ligações (*Fig. 16c*) e o plano incompleto passa a ser o que acaba na fiada *L'*; tudo se passa como se a situação "plano incompleto tivesse migrado de uma distância interatómica. Se continuar a exercer-se o mesmo esforço sobre o cristal, esta situação instável atravessará todo o cristal até emergir por uma face: uma das partes do cristal terá deslizado em relação à outra de um comprimento igual a uma distância interatómica mas, contrariamente à hipótese do deslizamento simultâneo o deslizamento foi progressivo e o número de átomos em posição instável em cada instante foi sempre francamente minoritário. A fiada que termina um plano incompleto diz-se, por esta razão, uma **deslocação**.

Para criar um defeito deste tipo, podemos imaginar a operação conceptual seguinte: faça-se um corte parcial no interior do meio (*Fig. 17a*), desloquemos um dos lábios da fissura em relação ao outro de um dado segmento (um múltiplo da distância reticular ao longo da direcção correspondente) e voltemos a colar o material.

Se a translação se fizer no plano do corte, a operação no seu conjunto não implica acréscimo nem decréscimo de material, apenas deformação (*Fig. 17b*).

Pelo contrário, se a translação não for paralela ao corte (*Figs. 17c* e *d*), terá que haver acrescentamento de matéria para repor a continuidade do meio. A linha do fundo do corte é a **linha de deslocação** e o vector translação $\vec{b}$ é o seu **vector de BURGERS**. O defeito assim criado é caracterizado pela linha *L* e o vector $\vec{b}$, e é independente da superfície escolhida para fazer o corte.

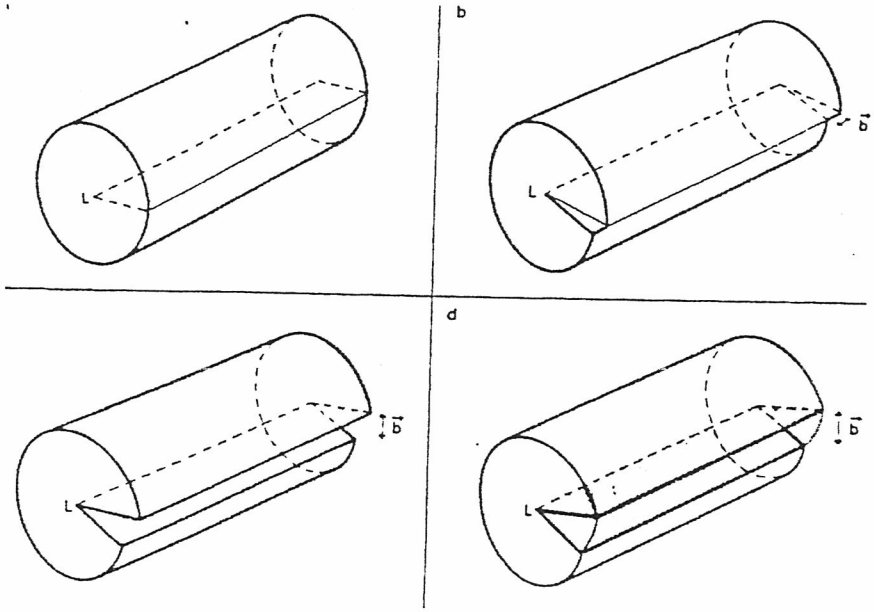


Fig. 17 - Criação de uma linha de deslocação

Para se obter o vector de BURGERS de uma deslocação, pode fazer-se a seguinte construção geométrica:

- compare-se o cristal real contendo a deslocação a um cristal ideal da mesma espécie: longe da linha de deslocação, o cristal real encontrar-se-á deformado, mas suficientemente pouco para que seja possível estabelecer uma correspondência biunívoca entre os nodos da sua rede e os do cristal ideal;
- considere-se um circuito fechado construído no cristal real sobre os nodos da rede sempre a uma distância da linha de deslocação que permita tal correspondência;
- trace-se, no cristal ideal um circuito fechado correspondente;
- e o circuito fechado considerado no cristal real envolve uma linha de deslocação, o circuito homólogo no cristal ideal não fecha e o vector que une as suas extremidades é, precisamente, o vector de BURGERS da deslocação.

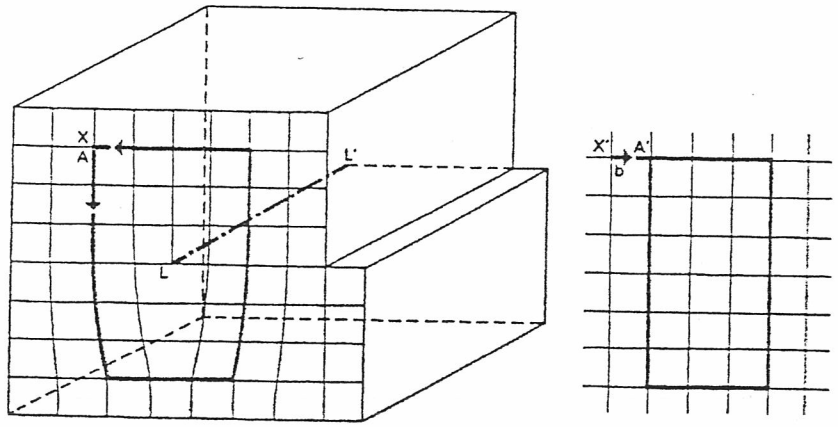


Fig. 18 - Circuitos de BURGERS

Uma linha de deslocação pode deformar-se no cristal, mas o seu vector de BURGERS permanecerá constante.

Se várias linhas de deslocação se encontram em um ponto, chamado **nodo**, a soma geométrica dos seus vectores de BURGERS é nula.

No caso mais geral, a forma da linha de deslocação e o ângulo entre ela e o vector de BURGERS são arbitrários; dois casos particulares são, porém, importantes:

- a **deslocação em cunha**, em que o vector de BURGERS é perpendicular à linha de deslocação;
- a **deslocação em parafuso** ou **helicoidal**, em que o vector de BURGERS é paralela à linha de deslocação.

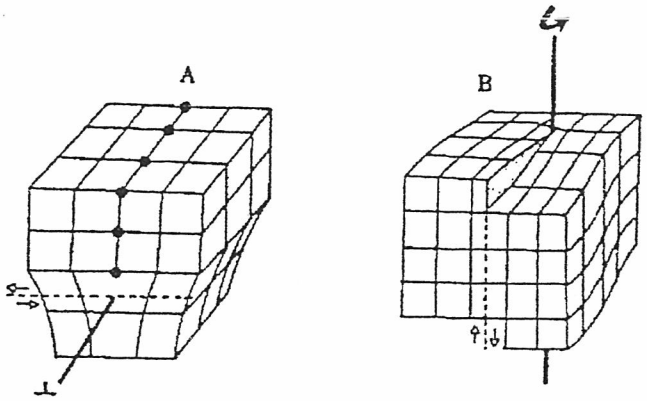


Fig. 19 - Deslocação em cunha (a) e helicoidal (b)

A deslocações e, em particular, as deslocações helicoidais, desempenham um papel importante não só na deformação, mas também na nucleação e no crescimento dos cristais.

Uma linha de deslocação pode sofrer dois tipos de movimentos:

- se o vector de BURGERS for paralelo à superfície gerada pela linha de deslocação no seu movimento, estamos em presença de um **deslizamento** da linha sob a acção de uma tensão aplicada; se a superfície for plana, é um **plano de deslizamento**: as duas partes do cristal de um lado e outro da superfície varrida deslizaram uma em relação à outra segundo uma translação equipolente ao vector de BURGERS; no caso da deslocação em cunha (*Fig. 16*), o plano de deslizamento é paralelo à linha e ao vector de BURGERS; no caso da deslocação helicoidal é qualquer plano que passa pela linha;
- se a superfície varrida pela linha de deslocação não for paralela ao vector de BURGERS, diz-se que o movimento é **não-conservativo**, ou que se efectua por **difusão;** consideremos, neste caso, por exemplo, um deslocamento da linha de deslocação em cunha perpendicularmente ao vector de BURGERS (esse movimento chama-se **subida**): a linha tem que mover-se mo semi-plano reticular que ela própria limita; em um material concreto, isso só se consegue mediante a acreção ou a supressão de uma fiada inteira de átomos; ora, na prática, uma fiada inteira de átomos não pode mover-se de uma vez só: cada átomo (ou lacuna) virá colocar-se, por difusão, em uma descontinuidade (chamada **degrau**) da linha de deslocação. Como se compreende, este tipo de movimento só pode dar-se a temperaturas suficientemente elevadas para que a mobilidade dos defeitos pontuais seja grande.

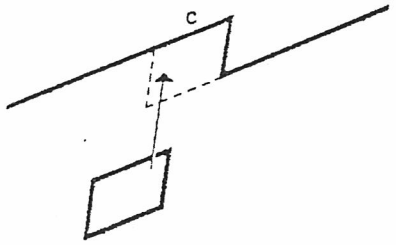


Fig. 20 - Degrau sobre uma linha de deslocação

Notemos que as deslocações constituem armadilhas para as lacunas e os intersticiais pelo que a sua presença (mesmo sem movimento) pode modificar, por exemplo, a condutividade eléctrica mediante frenagem dos portadores de carga.

O estudo elástico de uma linha de deslocação mostra que as tensões desenvolvidas em torno dela são proporcionais a

$$\frac{\mu . b^2}{4 . \pi . r}$$

em que:

- μ é o módulo de corte
- r é a distância à linha de deslocação;
- $\bar{b}$ é o vector de BURGERS;

de modo que a energia por unidade de comprimento de uma linha de deslocação é proporcional a

$$\frac{\mu . b^2}{4 . \pi}$$

Toda a deslocação tende a colocar-se no seu estado de energia mínima; para isso:

- coloca-se de modo a que o seu comprimento seja o menor possível;
- dissocia-se em duas deslocações de vectores de BURGERS diferentes; se o balanço energético for favorável a esta transformação, a energia antes da dissociação é proporcional a

$$\frac{\mu}{4 . \pi} . b^2 = \frac{\mu}{4 . \pi} . \left(\vec{b}_1 + \vec{b}_2\right)^2$$

e, depois da dissociação, é proporcional a

$$\frac{\mu}{4 . \pi} . \left(b_1^2 + b_2^2\right)$$

em que $\vec{b} , \vec{b}_1 , \vec{b}_2$ são os vectores de BURGERS das deslocações original e dissociadas.

Deste modo, podemos facilmente prever quais são os vectores de BURGERS das deslocações estáveis em qualquer tipo de rede cristalina: são as translações mais curtas da rede (nas redes cúbica de faces centradas e cúbica centrada no corpo serão *(1 1 0)* e *(1 1 1)*, respectivamente).

A orientação dos planos de deslizamento mais favoráveis é, porém, menos perfeitamente definida: serão em geral os planos reticulares mais densos: *{1 1 1}* nas redes cúbicas de faces centradas, *{1 1 0}*, *{1 1 2}* ou *{1 2 3}* nas redes cúbicas centradas no corpo.

Como vimos, o vector de BURGERS tem que ser uma translação da rede, a fim de que os planos reticulares possam concordar de um em outro lado do corte imaginado para representar a criação da deslocação.

Ora, em uma estrutura obtida por empilhamento de camadas sucessivas pode suceder que a concordância se faça sem exigir grande energia para uma translação diferente de um vector da rede, conduzindo simplesmente a um defeito de empilhamento. Uma tal deslocação diz-se **imperfeita** ou **parcial**.

Consideremos, por exemplo, as estruturas cúbicas de faces centradas que podem interpretar-se como empilhamentos de planos *(1 1 1)* em que os átomos ocupam sucessivamente os sítios *ABCABC...* (*Fig. 21a*).

Pode produzir-se um erro no empilhamento das camadas a que não corresponda um grande acréscimo de energia, sob a condição de os átomos não ocuparem sítios idênticos em duas camadas sucessivas; pode, assim, obter-se um empilhamento *ABCBCAB...* Um tal empilhamento pode ser considerado como correspondente à simples omissão de uma camada normal. O vector de BURGERS será *1/6 (1 1 2)* e a deslocação imperfeita dir-se-á **deslocação de SCHOCLEY** (*Fig. 21b*).

Um outro empilhamento defeituoso pode obter-se a partir de um empilhamento normal retirando apenas metade de uma camada: o vector de BURGERS é então *1/3)(1 1 1)* e é normal ao plano do defeito (*Fig. 21 c*) e a deslocação imperfeita dir-se-á **deslocação de FRANK**.

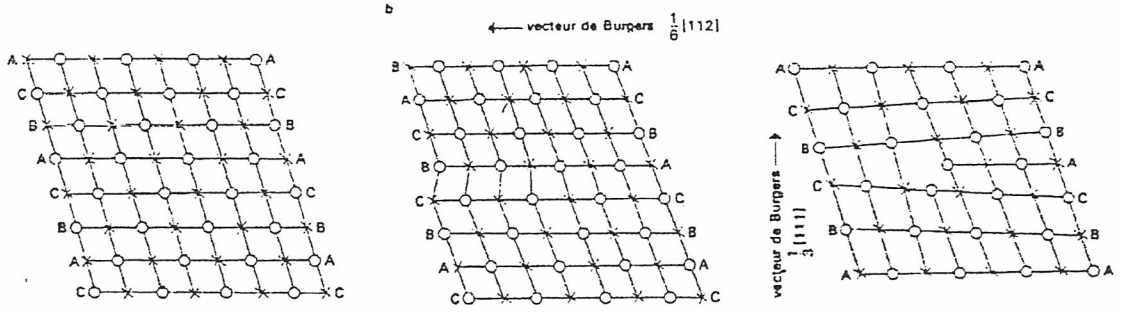


Fig. 21 - Deslocações imperfeitas: (b) deslocação de SCHOCKLEY; (c) deslocação de FRANK

As deslocações em cunha e helicoidais combinam-se frequentemente entre si para dar "lentículas" móveis de deslocação dentro do cristal; quando os cristais são levados a temperaturas da ordem de 2/3 da temperatura absoluta de fusão ou quando são submetidos a esforços mecânicos significativos, verifica-se uma alta deformabilidade plástica e este fenómeno é acompanhado por movimento das lentículas de deslocação para as fronteiras dos cristais. Este fenómeno é fundamental porque testemunha uma tendência para o retorno ao equilíbrio, por diminuição da energia livre, libertando nas interfaces dos grãos as tensões

elásticas residuais armazenadas nos deslocações. O movimento dos deslocações para as periferias dos grãos, traduz-se pelo aparecimento de irregularidades nestas em forma de degraus ou pela fragmentação dos grãos em sub-grãos e desenvolvimento de microtexturas metastáveis poligonais; estes tipos de estruturas são frequentemente obliterados pela nucleação heterogénea de novas fases ou por fenómenos de crescimento cristalino.

Este efeito permite explicar alguns tipos de texturas em rochas previamente deformadas e mais tarde sujeitas a metamorfismo essencialmente térmico (microtexturas de recozido em comeanas) ou em rochas que sofreram metamorfismo dinamotérmico. As rochas magmáticas implantadas a grande profundidade em ambientes de acentuado esforço tectónico podem também apresentar "reelaboração" textural em consequência de fenómenos deste tipo.

5.2.3. FRONTEIRAS INTERGRANULARES

As fronteiras intergranulares constituem também, como vimos, imperfeições cristalinas no sentido de que nelas, como nos defeitos, se concentram tensões e, portanto, energias; neste sentido são correntemente sede de instalação de processos de nucleação heterogénea. Podem desenvolver-se tanto nos limites correspondentes a faces cristalográficas (caso dos grão idiomórficos ou automórficos) ou em contactos intercristalinos irregulares (caso dos grãos xenomórficos), ou ainda a fracturas transcristalinas ou intercristalinas; estas fracturas correspondem geralmente a processos tardios em relação à génese do grão, quer, a alta temperatura, por combinações toscamente planares de deslocações, quer, a baixas temperaturas, por roturas frágeis da rede cristalina.

Tal como os deslocações, as fronteiras dos grãos são susceptíveis de se moverem quer quando se modifica a temperatura de equilíbrio do sistema, quer quando se sujeita este a esforços anisótropos. Esta possibilidade corresponde também a uma busca de reequilíbrio e à instauração de uma situação de mínima energia livre, relativamente estável ou metastável.

5.3. SOLVUS DE EQUILÍBRIO E SOLVUS COERENTE

Tendo assim discutido brevemente os problemas da nucleação de novas fases, estamos em condições de introduzir as primeiras modificações simples nos diagramas teóricos de equilíbrio de fases (as primeiras modificações foram introduzidas atrás, no § 7.2. do Capítulo anterior, quando explicitámos o efeito sobre o diagrama de equilíbrio do tamanho do grão).

Na figura seguinte, apresenta-se uma linha de solvus deduzida das posições dos mínimos das curvas *G(x)* a diferentes temperaturas, para uma solução sólida com entalpia de mistura positiva. Um tal solvus chama-se um **solvus de equilíbrio**.

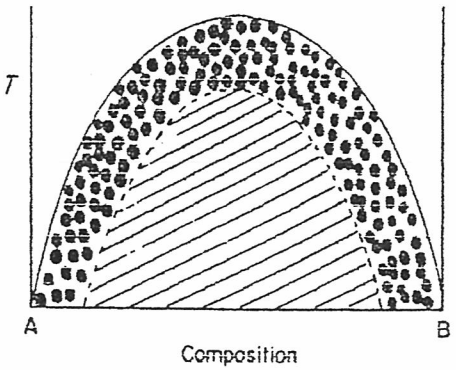


Fig. 22 - Solvus de equilíbrio (a cheio) e coerente (a tracejado) para uma solução sólida cujos membros extremos têm estruturas idênticas

Dado, porém, que uma nucleação homogénea implica necessariamente um sobrearrefecimento mais ou menos importante, o solvus real aparece deslocado para baixo (segundo o sentido das temperaturas decrescentes) em relação a este. Um tal solvus relativo a processos de nucleação homogénea diz-se um **solvus coerente**.

Dado que a nucleação heterogénea implica sobrearrefecimentos muito menos intensos, o respectivo **solvus heterogéneo** será, em geral, muito próximo do solvus de equilíbrio.

Deste modo, a zona tracejada do diagrama de equilíbrio é tal que nela podem ocorrer tanto nucleação heterogénea como homogénea; na zona pontilhada apenas pode ocorrer nucleação heterogénea, se para ela existirem condições adequadas.

5.4. CRESCIMENTO DOS PRECIPITADOS

Uma vez conseguida a nucleação, a diminuição de energia livre associada à formação da nova fase fornece a força motora necessária ao crescimento desta, o qual pode ser considerado como um avanço da interface em direcção ao interior da matriz original. No caso de um processo de exsolução, o crescimento do precipitado implica a migração de várias espécies atómicas de e para a interface, isto é, depende das velocidades de difusão através da matriz. Porém, depende também da natureza da interface, e é isso que nos interessa neste momento.

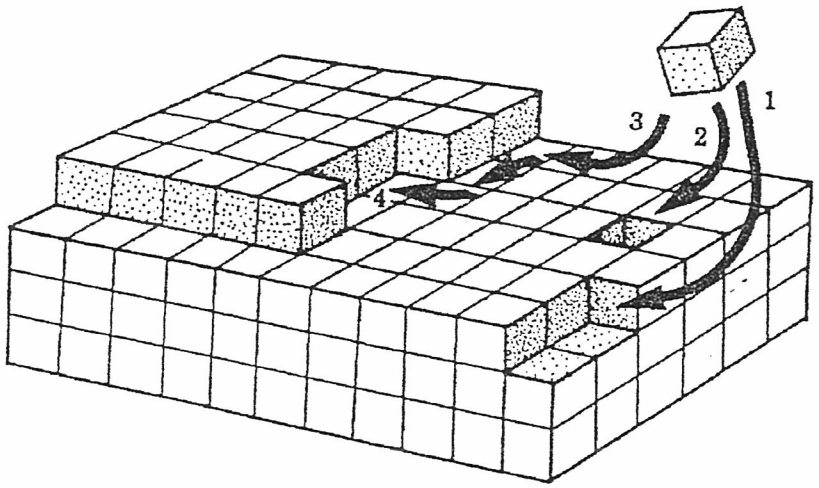


Fig. 23 - Mecanismos de difusão e crescimento cristalino camada a camada

Uma fronteira incoerente não representa, por si, um sério obstáculo estrutural ao crescimento, no sentido de que os átomos difundidos podem vir juntar-se à interface em virtualmente qualquer posição, a migração da interface dependerá fundamentalmente das velocidades de difusão. O crescimento da fase precipitada far-se-á então por um simples e irregular mecanismo de acreção, como se representa na figura, camada a camada. Este tipo de crescimento tem muito de semelhante ao crescimento de uma fase sólida a partir de um fluido (a incoerência da interface desempenha, no nosso caso, um papel semelhante ao da falta de estrutura definida no fluido).

Porém, **se, através da interface, houver uma continuidade estrutural mais ou menos definida, como sucede se ela for coerente ou semi-coerente, ela constituirá uma barreira à sua própria movimentação**. Por isso, os pequenos precipitados tendem a crescer ao longo do comprimento das suas interfaces coerentes ou semi-coerentes, formando finas lamelas. O problema do espessamento dessas lamelas é frequentemente superado pela formação de degraus nas suas interfaces, se estas forem semi-coerentes; neste caso, os degraus coincidirão com deslocações na rede da matriz, como mostra a figura. A interface crescerá então lateralmente, por migração lateral dos degraus e isso corresponderá efectivamente a um espessamento da lamela. Tais degraus, teoricamente inferidos desde há muito tempo, têm, desde o advento da microscopia electrónica de transmissão, sido observados em muitos minerais e correspondem frequentemente a secções de deslocações helicoidais, os únicos que fornecem a possibilidade de um crescimento indefinido segundo a normal à faceta, como facilmente se conclui.

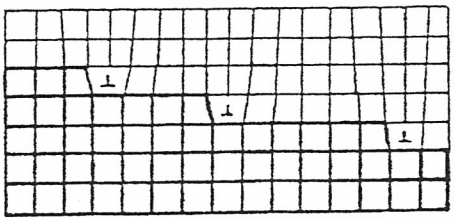


Fig. 24 - Interface semi-çoerente, em degraus, entre duas fases

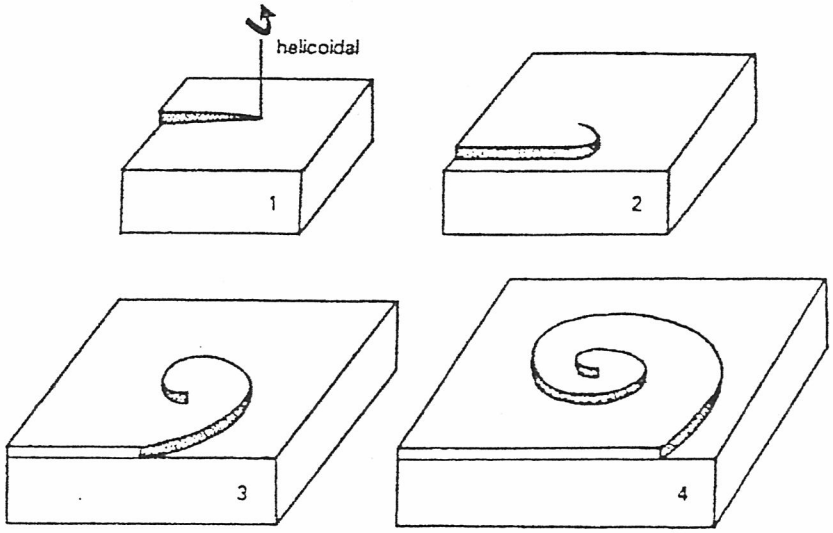


Fig. 25 - Crescimento cristalino em espiral a partir de um deslocação helicoidal

Este tipo de crescimento helicoidal parece pouco vulgar na blastogénese dos minerais das rochas metamórficas, o que pode, provavelmente, explicar-se pelo facto de muitos dos minerais de neoformação terem estruturas altamente incompatíveis com as da matriz, não dando, portanto, origem à formação de facetas semi-coerentes, do tipo das que postulámos neste mecanismo; **pelo contrário, parece frequente na cristalogénese dos minerais magmáticos e hidrotermais;** no caso de minerais primários, isto é, precipitados directamente a partir do fluido, tal crescimento depende da instalação no próprio cristal de um deslocação helicoidal; no caso dos minerais secundários, isto é, formados por precipitação a partir de uma fase sólida preexistente, pode o crescimento fazer-se a partir de um deslocação na matriz, eventualmente ele próprio responsável pela nucleação heterogénea.

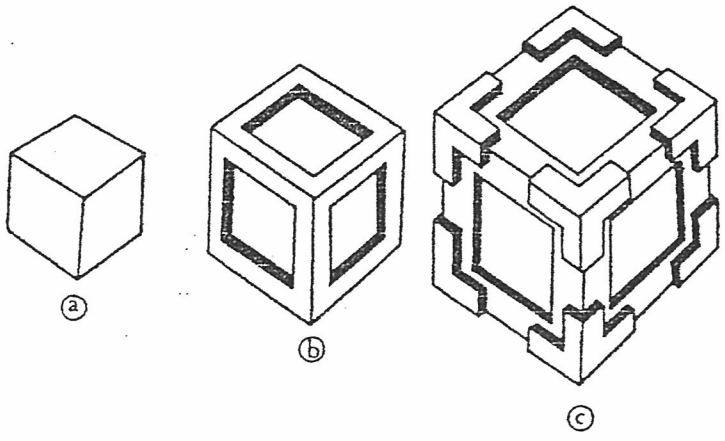


Fig. 26 - Crescimento vértice-aresta

Como se compreende, o crescimento de uma nova fase, dependendo da difusão de e para a interface, depende substancialmente dos gradientes de concentração existentes na matriz. Ora, estes são mais intensos junto das arestas que junto das faces, e mais intensos junto dos vértices que junto das arestas. Este facto pode explicar, por exemplo, a morfologia particular de alguns cristais tais como as características "tremonhas" do NaCl dos evaporitos. Este tipo de crescimento pode, também, encontrar explicação no facto de **vértices e arestas serem locais privilegiados de nucleação**, visto que neles as uniões entre átomos encontram-se ainda mais insaturadas que na superfície das faces, o que lhes confere energia particularmente elevada. Este **crescimento vértice-aresta** verifica-se com frequência na cristalização a partir de fluidos, mas também no crescimento de precipitados a partir de fases sólidas preexistentes (caso de ligas metálicas simples e de rochas, sobretudo mono- e bimineralicas).

Um outro tipo de crescimento ocorre ainda quando, devido a uma cristalização rápida (descida brusca de temperatura, sobressaturação intensa), a interface é incapaz de evacuar rapidamente o calor latente de cristalização. Em resposta à necessidade que tem o novo mineral de eliminar este calor latente o mais longe possível da zona interfacial de crescimento, ele encontra formas de crescimento com grande superfície específica: o **crescimento dendrítico** é o resultado típico.

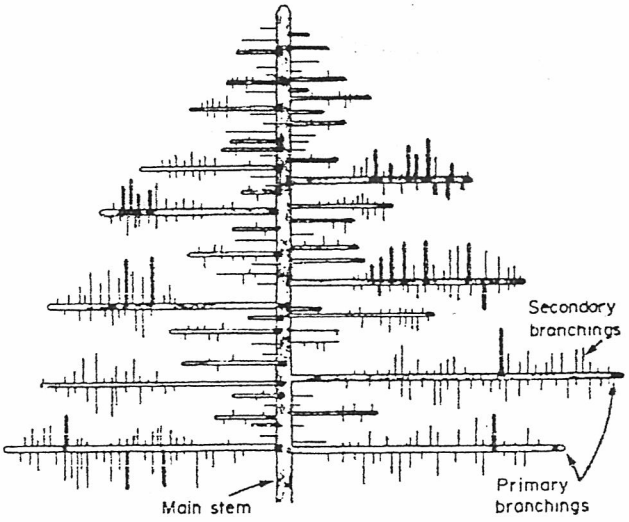


Fig. 27 - Dendrite típica bidimensional

Em certos casos, o crescimento dendrítico pode ser interpretado como um simples exagero do fenómeno de crescimento vértice-aresta, o que não retira, evidentemente, o valor ao mecanismo invocado como resposta à evacuação do calor de cristalização.

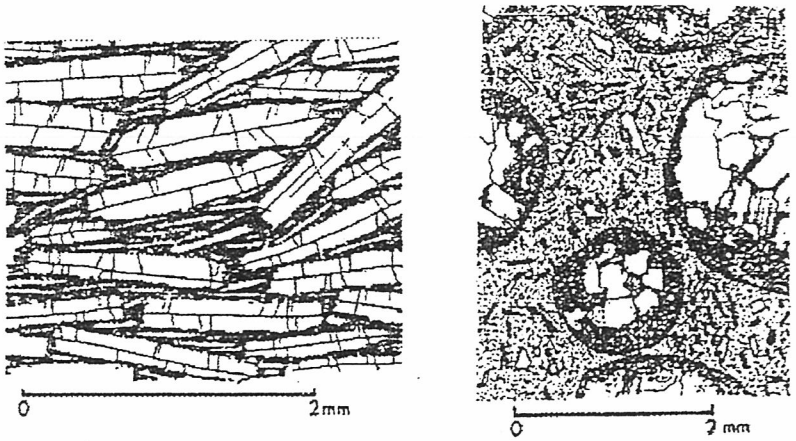


Fig. 28 - (a) textura microlítica (albite) em um traquito;
os micrólitos têm aspecto esquelético e estão embebidos em uma matriz de vidro basáltico;
(b) Textura microlítica vacuolar de um espilito (escoada lávica submarina):
os micrólitos de albite esquelética da matriz resultaram de recristalização de um vidro basáltico por acção das águas oceânicas de infiltração.

Tem também sido proposto um mecanismo de crescimento dendrítico a partir do estado sólido para explicar no todo ou em parte a forma e repartição espacial de inclusões em certos aluminossilicatos, como sucede com as **inclusões grafitosas da variedade "quiastolite" da andalusite.**

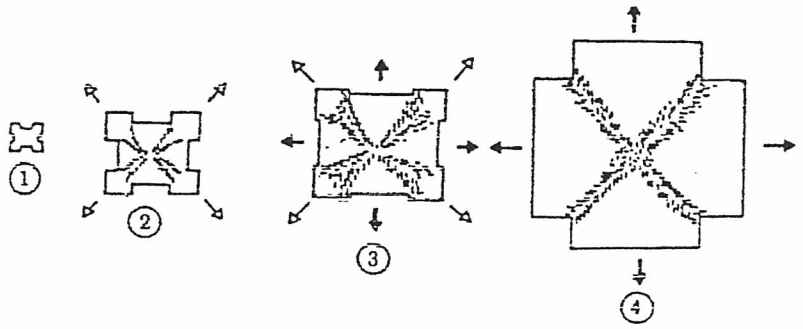


Fig 29 - Modelo hipotético relativo ao crescimento "dendrítico" de quiastolites

Se a nucleação ocorre uniformemente em toda a matriz, é provável a formação de um elevado número de precipitados; estes poderão ir crescendo por um ou vários dos mecanismos descritos até que a concentração do soluto na matriz atinja um nível de equilíbrio. Poderia esperar-se que, a partir desse momento, o processo de cristalização tivesse terminado, com a microstrutura formada por uma densa rede de precipitado na matriz.

Porém, não é este, em geral, o caso, porque, se o número de grãos de precipitado for muito grande existe uma grande área interfacial; a energia livre do sistema pode então ainda ser abaixada mediante um crescimento do grão. Com efeito, se a temperatura se mantiver a níveis em que a difusão atómica seja apreciável, o crescimento do grão ocorrerá por difusão do soluto a partir das partículas menores (as que têm maior superfície específica e que, portanto, mais contribuem para a energia interfacial total) em direcção às maiores; assim, as partículas maiores com mais baixa densidade de energia crescem à custa das menores, de maior densidade de energia.

6. PROCESSOS CONTÍNUOS

O processo mediante o qual uma fase sólida homogénea se decompõe de modo contínuo em regiões de composição diferente implica a aparição na matriz de **ondas de composição sinusoidais simultaneamente em toda a estrutura**; sob condições favoráveis, tais ondas ou modulações de composição poderão crescer tanto em comprimento de onda como em amplitude até que os festos e os talvegues se tornem em fases discretas.

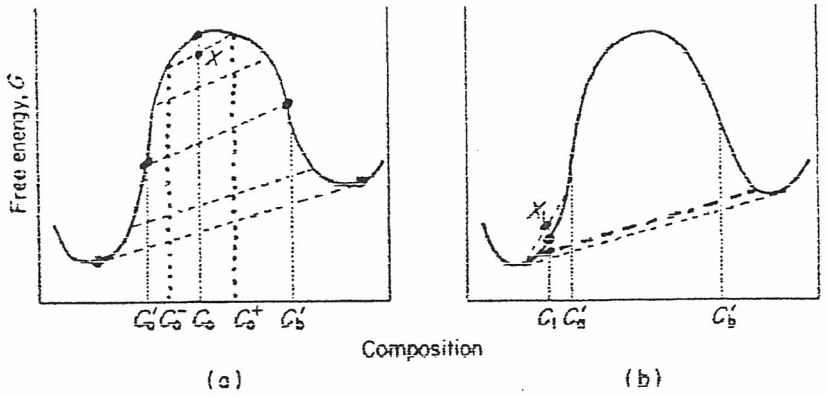


Fig 30 - Curvas G(x) para a de composição de (a) uma fase de composição C_o situada entre os pontos de inflexão da curva e (b) uma fase de composição C_1 situada fora do intervalo entre os pontos de inflexão

O diagrama inferior da Fig. 1 deste Capítulo dá deste processo uma representação pictórica. As modulações que se desenvolvem deste modo têm uma escala muito fina, tipi-

camente da ordem de *50* a *500 Å* e, portanto, só se tornaram observáveis com o advento da microscopia electrónica.

O mecanismo da decomposição contínua compreende-se facilmente face ao diagrama *G(x)* de uma solução sólida com entalpia de mistura positiva no qual, por arrefecimento, se forma uma **lacuna de miscibilidade,** como se viu no capítulo anterior. Na figura acima, os dois mínimos correspondem aos **limites de solubilidade.** Entre esses mínimos, a solução sólida não é estável: a mistura de fases em equilíbrio é, como se sabe, determinada pela tangente comum aos dois ramos da curva, com os pontos de tangência a definirem as suas composições e a regra da alavanca a definir as respectivas proporções.

Além dos mínimos, tais que

$dG/dx = 0$,

a curva *G(x)* tem dois outros pontos importantes: os **pontos de inflexão**, em que

$d^2G/dx^2 = 0$,

marcados C_a' e C_b' na figura. Entre estes dois pontos, a curva tem a concavidade voltada para baixo, enquanto entre os pontos de inflexão e os mínimos tem a concavidade voltada para cima. A diferença fundamental de comportamento entre estes dois tipos de regiões definidas pelo sinal da concavidade (e, portanto, da segunda derivada, d^2G/dx^2) pode apreciar-se considerando o comportamento de uma fase homogénea de composição C_o situada entre os pontos de inflexão na zona de concavidade negativa e comparando-o com o de uma fase homogénea de composição C_1 na zona de concavidade positiva.

Se na fase C_o se desenvolverem flutuações de composição que resultem na formação de regiões de composição $C_o + dC$ e $C_o - dC$, a nova energia do sistema será dada pela média pesada das energias livres dessas duas composições, isto é, pelo ponto *X* da figura. Este corresponde, obviamente a uma diminuição da energia livre do sistema, de modo que quaisquer separações a partir da composição inicial C_0 ocorrerão espontaneamente e, uma vez verificadas, não se inverterão, porque isso corresponderia a um aumento da energia livre. Prolongando o raciocínio nos mesmos termos, compreende-se porque é que flutuações aleatórias de composição conduzem espontaneamente à configuração de equilíbrio, de energia livre mínima.

Pelo contrário, para uma composição C_1 na zona de concavidade positiva, qualquer flutuação elevará a energia livre para X_1, o que significa que a solução sólida homogénea é estável e a flutuação se atenua espontaneamente. Com efeito, para se obter uma redução de energia livre a partir desta composição torna-se necessária a formação de uma fase de composição situada muito mais à direita, no outro ramo da curva *G(x),* mas a formação de uma flutuação com tão larga diferença de composições implica a formação de uma interface entre esta nova região e a matriz, isto é, um processo descontínuo ou de nucleação. Em suma, a partir desta composição C_1 é ainda possível atingir-se o estado de equilíbrio, mas apenas por um mecanismo totalmente diferente, o da nucleação.

Assim, do mesmo modo que o lugar geométrico dos mínimos de *G(x)* define o **solvus de equilíbrio**, o lugar geométrico dos pontos de inflexão define uma curva dita **solvus contínuo** que limita a região de composições e temperaturas em que a decomposição contínua é termodinamicamente possível, sem excluir, obviamente, a possibilidade termodinâmica de decomposição por nucleação (demonstre !).

A vantagem do processo contínuo sobre o de nucleação resulta do facto de a diminuição de energia livre associada a pequenas variações de composição ser menor que a associada à formação de um núcleo. Deste modo, os processos de exsolução contínua constituem um caso de transformação favorecida pela cinética e não pela termodinâmica; trata-se, portanto, nos termos da definição atrás, de um comportamento metastável alternativo.

Porém, o desenvolvimento de modulações contínuas de composição implica a coexistência de regiões inteiramente coerentes de composições químicas ligeiramente diferentes e, portanto, também com parâmetros reticulares ligeiramente diferentes; ora, uma tal coexistência obriga a deformações do retículo que correspondem a acumulações de energia de deformação que, naturalmente, se opõem à decomposição contínua porque, em vez de diminuírem a energia livre, a aumentam. O efeito final é, portanto, o de deprimir o solvus contínuo para temperaturas mais baixas, isto é, exigir um certo grau de sobrearrefecimento para vencer a barreira de energia de activação correspondente; a linha de solvus correspondente chama-se **solvus contínuo coerente.** Em muitos casos de minerais das rochas e dos minérios, a barreira de energia de activação para a nucleação é substancialmente maior que para

a decomposição contínua, de modo que o abaixamento do solvus contínuo coerente é menor que o do solvus homogéneo e o resultado é um diagrama como o da figura.

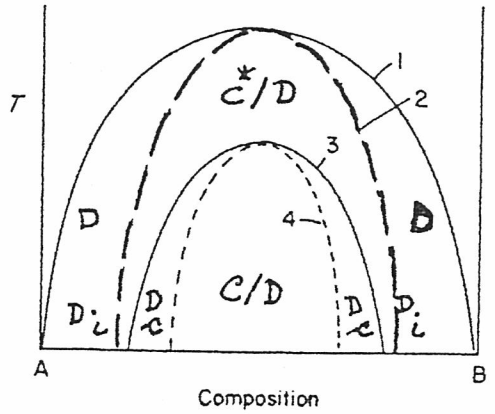


Fig. 31 - Diagrama de fases mostrando as posições relativas de (1) solvus de equilíbrio, (2) solvus contínuo, (3) solvus homogéneo, (4) solvus contínuo coerente.

Um outro efeito da energia de deformação é o de controlar a direcção em que as modulações podem crescer: as modulações que ocorrem segundo direcções mais "macias" do cristal são energeticamente mais favorecidas, isto é, têm menores barreiras de energia de activação.

Porém, é igualmente óbvio que o desenvolvimento destas ondulações composicionais ao longo de um plano de simetria da matriz é energeticamente mais favorável que ao longo de outras direcções. Assim, em matrizes cúbicas, podem desenvolver-se três conjuntos de modulações relativamente independentes.

A hipótese termodinâmica que conduziu à obtenção de uma curva *G(x)* com mínimos e pontos de inflexão foi, como o leitor estará recordado, a da existência de uma **entalpia de mistura positiva**, isto é, de uma tendência dos átomos semelhantes para se agruparem. Se, porém, tais agrupamentos representarem variações espaciais de composição importantes e rápidas, surgirá no processo um termo adicional de **energia de gradiente**, que aumenta quando diminui o comprimento de onda da modulação e/ou quando aumenta a sua amplitude. Tais modulações só serão, portanto, possíveis com um sobrearrefecimento suficiente para que o termo ΔG compense a energia de gradiente; além disso, mesmo nestas condições, **a energia de gradiente impõe um limite inferior aos comprimentos de onda possíveis**. Por outro lado, o termo de energia de deformação é independente do comprimento de onda, mas aumenta com o quadrado da amplitude das modulações, de modo que, **para pequenos sobrearrefecimentos, só existirão modulações de pequena amplitude.** O resultado final é que, **a temperaturas próximas do solvus contínuo** (isto é, correspondentes a pequenos valores negativos da energia livre) **só podem formar-se modulações de grande comprimento de onda e pequena amplitude.** As distâncias de migração atómica serão então grandes e, se as velocidades de difusão forem pequenas, as modulações levarão muito tempo a desenvolver-se.

Sob sobrearrefecimentos maiores, tornam-se possíveis menores comprimentos de onda e maiores amplitudes. À medida que aumenta a amplitude (e, portanto, aumenta também a energia de deformação), torna-se termodinamicamente vantajosa a diminuição da energia de deformação por perda local da coerência. Esta, por sua vez, implica a quebra de ligações químicas na interface e a nucleação de deslocações. A partir do momento em que tal aconteça, o processo passa a desenvolver-se como se se tratasse de um mecanismo de nucleação; assim, a exsolução pode constituir o ponto de partida para uma nucleação maciça.

O ponto do sobrearrefecimento em que ocorre a perda de coerência depende em larga medida da variação das dimensões da malha com a composição, bem como da natureza da ligação química. Deste ponto de vista, existe grande diferença de comportamento entre os sulfuretos (que têm empacotamentos densos e ligações parcialmente metálicas) e os silicatos: **nos sulfuretos, a perda de coerência tende a ocorrer muito mais cedo; nos silicatos, muito mais tarde, podendo mesmo ficar indefinidamente adiada.**

A nossa dedução do solvus contínuo baseou-se no facto de existir uma curva *G(x)* contínua desde *x = 0* até *x = 1*, isto é, na hipótese de as estruturas das fases em vias de separação serem semelhantes entre si e diferirem apenas na composição. Isto **limita os sistemas mineralógicos em que pode ocorrer decomposição contínua aqueles casos que têm solvus simples e estruturas muito semelhantes dos membros extremos**. Muitos sistemas mineralógicos satisfazem efectivamente a este requisito na medida em que são soluções sólidas baseadas na variação da ocupação pelos catiões dos interstícios de uma rede que é comum a todos os termos extremos; assim o desenvolvimento de modulações contínuas implica apenas o movimento dos catiões dentro de um esqueleto aniónico que se mantém contínuo em todo o cristal. Deste modo, muitos minerais possuem condições verdadeiramente ideais para a decomposição contínua.

Um outro factor que favorece o desenvolvimento de modulações contínuas como alternativa metastável a processos de nucleação é o facto de muitos minerais que não sofreram deformação mecânica apreciável conterem relativamente poucos defeitos estruturais; com efeito, as longas escalas das suas histórias térmicas, de milhões de anos, deram-lhes em geral muita oportunidade para recozerem os seus defeitos, o que dificulta a nucleação heterogénea. Por outro lado, embora a nucleação homogénea continue a ser uma possibilidade, trata-se de um processo energeticamente difícil em comparação com os mecanismos contínuos. Assim, **minerais com largas bandas de solubilidade isostrutural são candidatos natos a exsolução contínua.**

7. FASES DE TRANSIÇÃO

A figura mostra uma parte de um diagrama de equilíbrio em que as fases *A* e *B* têm diferentes estruturas cristalinas e, portanto, muito pequena solubilidade mútua.

Dada a diferença de composições e estruturas das duas fases extremas, a decomposição contínua está obviamente fora de questão. Uma fase com a composição C_o indicada deveria, portanto, de acordo com o diagrama de fases, nuclear partículas de fase *B* quando a temperatura diminui; porém, dado que *B* é estruturalmente muito diferente de *A*, este processo terá elevada energia de activação e, portanto, a modalidade de nucleação homogénea será altamente improvável; a nucleação heterogénea, por seu lado, seria possível se a velocidade de arrefecimento fosse suficientemente baixa e se houvesse na matriz condições para isso; porém, como vimos, esta última condição muito raramente é cumprida pelos minerais. Nestas circunstâncias, poderia supor-se que a única saída é a persistência metastável a baixas temperaturas de uma solução sólida homogénea de composição C_o.. Resulta então a regra geral de que **a nucleação homogénea de fases incoerentes é altamente improvável**. Pelas mesmas razões, **a decomposição contínua também não tem condições para dar-se**.

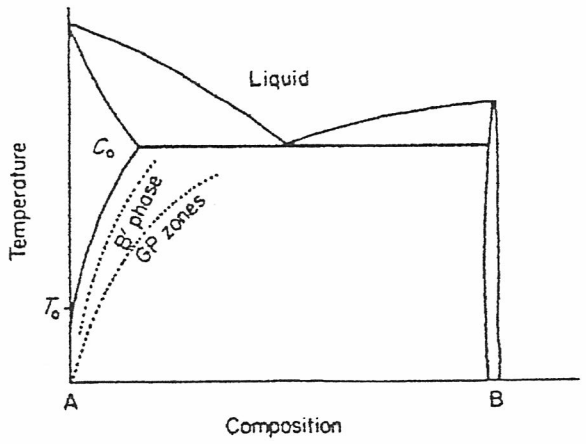


Fig. 32 - Diagrama de fases para um sistema com reduzida solubilidade no estado sólido

Neste tipo de situação aparentemente irredutível existe, porém, um comportamento metastável alternativo tão frequente que merece aqui uma menção: é a **formação de fases de transição, metastáveis, de estrutura mais próxima da da matriz que a fase de equi-**

líbrio, *B*. Estas estruturas de transição serão frequentemente coerentes ou semi-coerentes com a matriz, permitindo, portanto, um abaixamento da energia de activação da nucleação.

As fases coerentes formadas deste modo têm frequentemente a forma de delgadíssimas lamelas de composição semelhante à da fase de equilíbrio mas de estrutura semelhante à da matriz; na realidade, podem descrever-se como zonas de forte concentração de átomos de *B* que, por influência do campo cristalino da matriz adoptam a estrutura desta; sendo coerentes, estas fases nucleam em geral de modo homogéneo; estes precipitados inteiramente coerentes constituem o que correntemente se chamam **zonas GP** por terem sido observadas por difracção de raios X e interpretadas pela primeira vez por GUINIER e PRESTON nos anos 30.

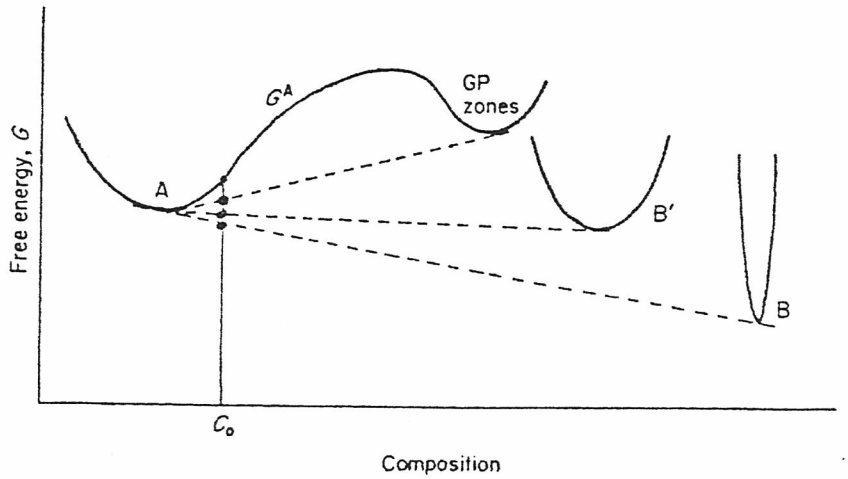


Fig. 33 - Curvas G(x) ilustrando a redução de energia livre associada à formação de zonas GP, da fase de transição B' e à fase de equilíbrio, B

Além disso, e nucleando heterogeneamente sobre as fronteiras de zonas GP, podem agora formar-se precipitados semi-coerentes, chamados *B'*, eventualmente com composição não muito diferente da das zonas GP, mas com estruturas já mais próximas das de equilíbrio; **as zonas GP funcionam assim como pólos de nucleação no lugar dos defeitos que são relativamente raros nas redes dos minerais não deformados mecanicamente.**

Finalmente, pode mesmo acontecer que sobre a fronteira das zonas B' se torne possível, por sua vez, a nucleação semi-coerente da fase de equilíbrio, B.

As zonas GP produzem uma redução relativamente pequena da energia livre mas, pelas razões apontadas **constituem o primeiro passo no sentido da estabilidade,** de acordo com a **regra de OSTWALD;** em seguida, as fases B' proporcionam novo decréscimo da energia livre e podem criar condições cinéticas favoráveis à formação da fase estável.

Em situações favoráveis, pode mesmo suceder que um efeito de recozido permita a crescimento do grão da fase estável à custa destas entidades metastáveis de transição. Embora se não encontre demonstrado, não é impossível que, por exemplo, a variedade de quartzo chamado aventurina (caracterizado pela inclusão de finas lamelas de hematite) possa ter uma origem deste tipo.

8. TRANSFORMAÇÕES ORDEM-DESORDEM

O modelo termodinâmico simples desenvolvido no Capítulo anterior mostrou-nos a possibilidade genérica de dois tipos de comportamento no arrefecimento de uma estrutura de alta temperatura, na dependência da tendência que os átomos em presença possam ter para se agrupar; se for este o caso (isto é, se ΔH for positivo), o resultado é a separação de fases que foi discutida nos parágrafos anteriores do presente Capítulo. Tratemos agora o caso da tendência dos átomos para se agruparem em parelhas diferentes, isto é, o caso de ΔH negativo, com a consequente tendência para o ordenamento, concentrando-nos especialmente nas estruturas e microstruturas resultantes da transformação ordem-desordem, em relação com os efeitos cinéticos.

8.1. ASPECTOS CRISTALOGRÁFICOS DO ORDENAMENTO

Grande numero de estruturas cristalinas pode ser considerada em termos de subestruturas formadas por um esqueleto de aniões ou de tetraedros silicato dentro das quais os catiões ocupam certos sítios intersticiais. Em grande parte dos sulfuretos comuns, por exemplo, os átomos de enxofre formam uma rede densamente empacotada enquanto os catiões se distribuem entre os sítios tetraédricos e octaédricos; nos silicatos, o arranjo dos tetraedros SiO_4 forma o esqueleto da estrutura, com os catiões a ocuparem alguns sítios intersticiais.

Ao descrever a desordem substitucional deste tipo de minerais, podemos considerar duas grandes categorias:

i) aqueles em que só os catiões intersticiais tomam parte no processo de ordenamento;

ii) aqueles aluminossilicatos em que ocorre ordenamento *Si-Al* dentro do próprio esqueleto; este caso é, obviamente, muito mais complexo que o anterior devido à necessidade de acopulamento dos ordenamentos para manter o equilíbrio local de cargas, por exemplo: $Si + Na \leftrightarrow Al + Ca$ nos feldspatos.

Na primeira categoria podemos ainda distinguir entre os casos em que a espécie desordenada ocupa sítios equivalentes na estrutura e aqueles em que o desordenamento se distribui entre sítios não-equivalentes. O primeiro caso representa-se na figura seguinte em que a rede quadrática representa a subestrutura que, neste caso, não desempenha papel algum na transformação ordem-deseordem; dentro dos quadrados encontram-se os sítios intersticiais todos topologicamente; no nosso exemplo, estes sítios intersticiais são ocupados por dois tipos de átomos, representados por círculos brancos e negros. No estado desordenado *(a)* existe igual probabilidade de que um sítio intersticial seja ocupado por um ou outro tipo de átomo e, por isso, cada sítio é marcado com um círculo cinzento; neste estado desordenado, os sítios mantêm, portanto, a sua equivalência cristalográfica e a célula unitária é a representada a tracejado.

Quando os átomos intersticiais se encontram completamente ordenados, os sítios intersticiais deixam de ser cristalograficamente equivalentes e a dimensão da célula repetitiva unitária aumenta. Esta estrutura ordenada constitui, portanto, uma **superestrutura**. Quando um ordenamento entre sítios topologicamente equivalentes, destruindo a equivalência cristalográfica entre sítios, reduz a simetria translacional da estrutura, forma-se uma **supercélula**, que é simplesmente um derivado da subcélula desordenada.

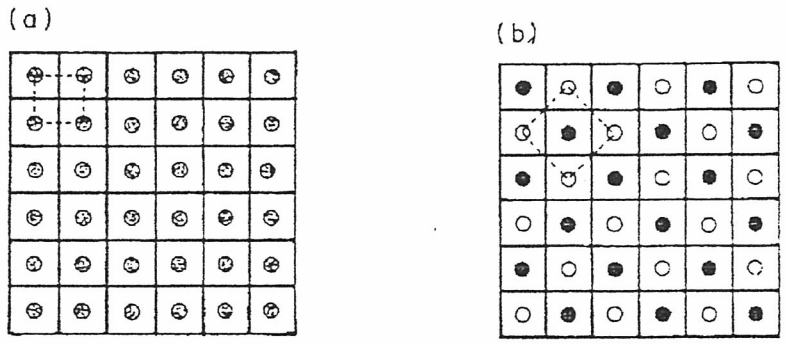


Fig. 34 - Processo de ordenamento entre sítios topologicamente equivalentes, conduzindo à formação de uma superestrutura na forma ordenada

Nos sulfuretos, em que o ordenamento de catiões tem lugar entre sítios intersticiais topologicamente equivalentes, formam-se superestruturas por arrefecimento. A existência de superestruturas mais ou menos complexas é, portanto, uma das características mais salientes da mineralogia dos sulfuretos de baixa temperatura.

No segundo caso, em que o ordenamento tem lugar entre sítios topologicamente não-equivalentes, o estado ordenado contém sítios quimicamente equivalentes mas topologicamente distintos; o ordenamento não produz, portanto, variação da simetria translacional e a célula repetitiva unitária permanece a mesma. Nesta circunstância, é possível ter lugar uma transformação ordem-desordem sem variação da simetria do mineral.

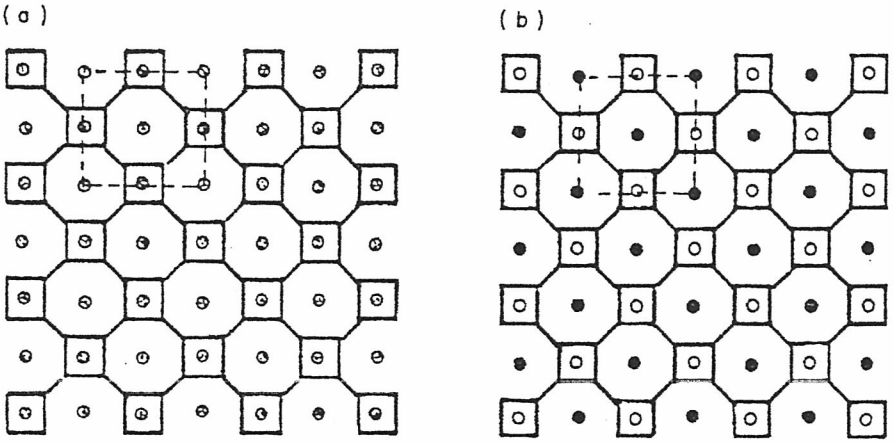


Fig. 35 - Processo de ordenamento entre sítios topologicamente não-equivalentes: a célula unitária não é afectada

Nas **ortopiroxenas**, em que existe uma possibilidade de ordenamento do *Mg* nos sítios M_1 e do Fe nos sítios M_2 , a partição dos catiões tem lugar continuamente ao longo de uma gama de temperaturas se mudanças estruturais que afectem a simetria. Como mostra o diagrama da figura, a simetria é determinada pela topologia estrutural e é independente da distribuição dos catiões.

Na segunda categoria, em que o ordenamento tem lugar dentro de um esqueleto estrutural, é fácil ver que a perda de equivalência cristalográfica dos sítios intersticiais nem sempre dará origem a diminuição da simetria translacional e à formação de supercélulas. A Fig. 29 ilustra esquematicamente este caso, omitindo, para simplificar, a distribuição dos catiões: em *(a)*, o esqueleto está desordenado e, por esse facto existem dois espelhos representados pelas linhas ponteadas; as posições relacionadas por esses espelhos são cristalograficamente equivalentes; no estado ordenado, essa equivalência desaparece, e com ela os espelhos, mas a dimensão da célula repetitiva unitária, representada pelas linhas tracejadas, é a mesma; em muitos casos deste tipo o ordenamento pode produzir pequenas distorções da estrutura, que raramente darão origem a quebras suplementares da simetria.

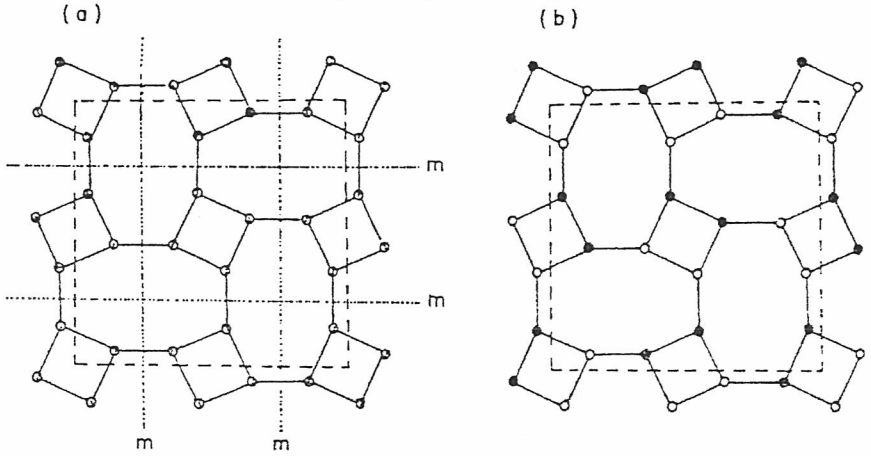


Fig. 36 - Ordenamento de átomos no esqueleto estrutural, com quebra de simetria mas sem alteração da célula unitária

Uma situação em princípio semelhante a esta é o ordenamento *Si-Al* no **feldspato potássico**, $KAlSi_3O_8$ *(Fig. 35)*, que resulta em perda de um espelho e de um eixo diádico de rotação, e, portanto, em uma mudança do sistema cristalográfico de monoclínico para triclínico; a célula unitária, porém, aparte a pequena distorção produzida pelo ordenamento em relação com as diferenças dos raios iónicos permanece substancialmente a mesma tanto na **sanidina** como na **microclina**.

8.2. DOMÍNIOS ORDENADOS

8.2.1 VARIANTES DE ORIENTAÇÃO

Quando o ordenamento dá origem a quebra de simetria pode, em geral, existir uma multiplicidade de variantes de orientação da nova estrutura. Por exemplo, na **pirrotite** a alta temperatura, os vazios são desordenados entre os interstícios octaédricos de uma estrutura de enxofre hexagonal densa; por arrefecimento, os vazios ordenam-se em camadas alternadas de catiões do modo representado na figura correspondente do Capítulo Três. O resultado é uma variação da simetria da célula unitária hexagonal para pseudo-ortorrômbica (pseudo porque, na realidade, existe uma pequena distorção que faz com que a verdadeira simetria seja monoclínica). A Fig. 30 mostra que há três variantes de orientação possíveis na formação da supercélula pseudo-ortorrômbica a partir da subcélula hexagonal (na realidade, há seis variantes, se se tomar em consideração a distorção monoclínica).

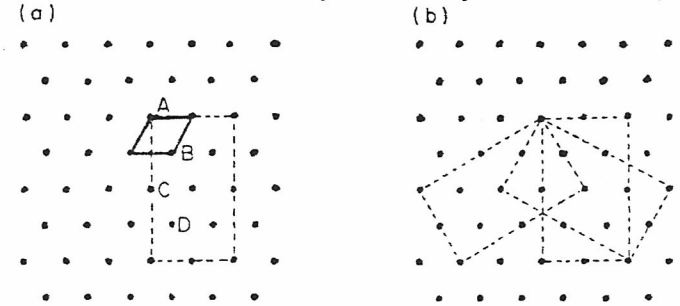


Fig. 37 - (a) Relação entre a célula unitária da forma hexagonal desordenada da pirrotite (a cheio) e a da forma ordenada pseudo-ortorrômbica (tracejado)r6t.

Se o reordenamento se processar por nucleação aleatoriamente distribuída pelo cristal de alta temperatura, então a probabilidade de se formar uma dada variante em certo ponto do cristal é de um em três e o resultado final a baixa temperatura é, portanto, uma estrutura constituída por domínios dentro dos quais nucleou e cresceu cada uma das variantes. Dado que as células unitárias dentro de cada domínio se relacionam umas com as outras por simples rotações, elas são equivalentes a **maclas** ou **geminações**, e as fronteiras entre domínios são **planos de macla**.

Os planos de macla podem ser coerentes ou semi-coerentes, dependendo do grau de distorção da fase-mãe; se a distorção for significativa, a energia de deformação associada ao plano de macla será elevada e a perda de coerência pode ser energeticamente vantajosa.

Nos casos em que existem variantes de orientação de uma forma de baixa temperatura, a formação destas **geminações de transformação** é uma consequência inevitável de um processo de nucleação aleatória, mas a formação deste tipo de estruturas não é exclusivo das transformações ordem-desordem, podendo ocorrer em qualquer transformação em que existam variantes de orientação. A **escala da maclagem** depende da **velocidade de nucleação**, a qual, por sua vez, depende da velocidade de arrefecimento. A escala da microstrutura maclada pode, portanto, fornecer informação sobre a história térmica do mineral.

Vimos, no caso da transformação quartzo alto - quartzo baixo um exemplo deste tipo de transformação e veremos outros casos mais adiante.

8.2.2. VARIANTES DE TRANSLAÇÃO

Porém, a questão dos domínios e das variantes é um pouco mais complexa que o que, por razões didácticas, temos vindo a sugerir: frequentemente existirão diversos modos segundo os quais uma estrutura ordenada pode formar-se dentro de uma dada variante de orientação, dependendo do número de possíveis origens a partir das quais se pode desenhar a célula unitária da estrutura ordenada dentro da variante de orientação. No caso da pirrotite, a situação é bastante complexa, porque há quatro **variantes de translação** possíveis dentro de cada **variante de orientação**, correspondentes a colocar a origem em cada uma das posições marcadas com *A, B, C, D* no esquema da Fig. 30. Este facto dá origem à formação

de uma estrutura de domínios muito complexa, com domínios relacionados tanto orientacional como translacionalmente.

Para esclarecer este ponto. escolhamos, portanto, um exemplo mais simples em que o processo de ordenamento não envolve a formação de variantes de orientação. A Fig. 31 *(a)* mostra a formação de regiões ordenadas nucleadas independentemente dentro de uma fase desordenada semelhante à da Fig. 27, excepto pelo facto de, por razões de simplicidade, se ter omitido o esqueleto. Neste caso existem duas variantes de translação, como se mostra em *(b)*, em que as duas regiões iniciais cresceram até se tocarem. Os dois domínios assim formados estão desfasados um do outro e relacionados por um vector idêntico ao vector da rede da estrutura desordenada. Estes domínios dizem-se **antifásicos** e as fronteiras que os delimitação dizem-se **antifásicas**.

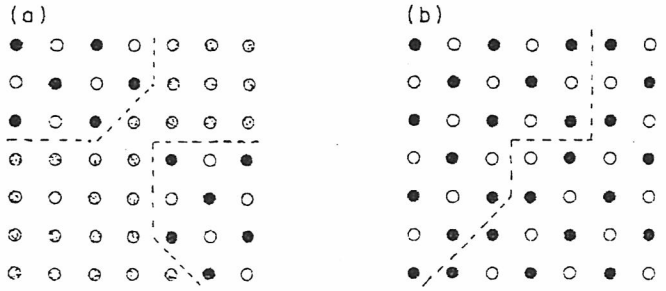


Fig. 38 - Formação de fronteiras antifásicas durante o crescimento de domínios ordenados nucleados independentemente

Note-se que a estrutura sobre a fronteira antifásica é desordenada e, portanto, a baixas temperaturas, dá origem a um termo de energia que é proporcional à área total da fronteira; por esse facto, existe, também neste caso, uma força motora para a diminuição da área de fronteira por um processo de **crescimento do grão**.

Domínios antifásicos podem formar-se em qualquer translação polimórfica em que ocorram variantes de translação. Note-se, porém, que, nos casos de ordenamento entre sítios topologicamente não-equivalentes, quando a célula unitária permanece invariável, como nas **ortopiroxenas** e nas **olivinas** não há possibilidade de formação de domínios antifásicos.

Dado que não existe diferença de orientação entre os domínios antifásicos, estes não podem ser detectados por microscopia óptica, mas apenas por microscopia electrónica.

O leitor meditará cuidadosamente esta afirmação e procurará identificar o que tem de diferente um feixe electrónico de um feixe fotónico que o torna sensível às variantes translacionais.

8.2.3. FRONTEIRAS ANTIFÁSICAS CONSERVATIVAS E NÃO CONSERVATIVAS

Quando o vector deslocamento que relaciona dois domínios antifásicos é paralelo à fronteira antifásica, esta não tem composição diferente das dos domínios que separa e diz-se **conservativa**; porém, quando esse vector se não encontra sobre o plano da fronteira, o efeito resultante é o mesmo que o da introdução de uma lamela de material que, em muitos casos, será de composição diferente da dos domínios vizinhos, pelo que a fronteira se diz **não-conservativa** e corresponde a uma energia mais elevada.

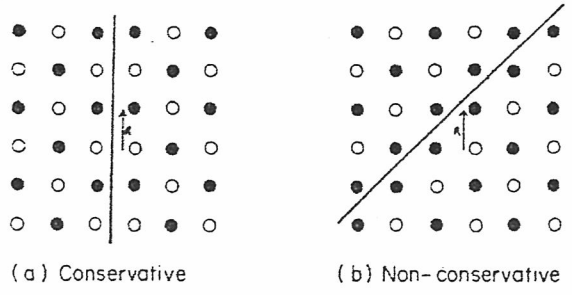


Fig. 39 - Fronteiras antifásicas conservativa e não-conservativa

8.2.4. ORDENAMENTO E NÃO-ESTEQUIOMETRIA

Em todos os exemplos de ordenamento que temos vindo a considerar até agora, temos admitido a existência de uma composição global com proporções simples dos dois catiões que sofrem ordenamento. Nas soluções sólidas, porém, existe uma larga gama de composições que, naturalmente, inclui composições que não correspondem às proporções estequiométricas simples que geralmente associamos aos compostos ordenados de baixa temperatura. Por exemplo, nas **pirrotites**, $Fe_{1-x}S_2$, a altas temperaturas o valor de x pode variar entre *0* e *0.125*.

No arrefecimento, o comportamento é controlado tanto pelo ΔH de mistura na solução sólida como pelas cinéticas relativas dos diferentes processos possíveis. Em termos gerais, a solução sólida não-estequiométrica pode tender quer a formar uma estrutura ordenada única ou uma mistura de estruturas, cada uma com o seu próprio padrão ordenado.

Consideremos, a título de exemplo, o caso de uma fase desordenada de composição global A_7B_5 dentro da solução sólida binária *A-B*. Na Fig. 33, esta fase é representada por 42 átomos negros *(A)* e 30 átomos brancos *(B)*. No estado desordenado, a probabilidade de um sítio ser ocupado por átomo negro é a mesma e vale 7/12. Embora se trate de um modelo grosseiramente simplificado, podemos imaginar cinco modos comportamentais distintos:

I) Os *AA* e os *BB* podem formar regiões separadas dos membros puros;

2) O ordenamento pode ocorrer de modo a acumular o excesso de átomos *A* em fronteiras antifásicas não-conservativas, o que implicaria uma distribuição regular destas pela estrutura ordenada;

3) Alternativamente, poderiam formar-se regiões de A puro coexistentes com a estrutura ordenada;

4) Os átomos A em excesso poderiam distribuir-se ordenadamente na estrutura, com o consequente crescimento da célula unitária;

5) Alternativamente, uma solução de compromisso poderia ser constituída por duas composições ordenadas e de proporções simples coexistentes em quantidades capazes de reconstituir a composição original; por exemplo:

$$6\,A_7B_5 \Rightarrow 6\,A_3B + 24\,AB$$

como se mostra na Fig. 33 *(c)* e como foi já discutido atrás ao propor que

$$Fe_{10}S_{11} \rightarrow Fe_9S_{10} + Fe_{11}S_{12},$$

como solução energeticamente mais vantajosa que o aparentemente mais simples ordenamento dos vazios em uma fase de composição $Fe_{10}S_{11}$

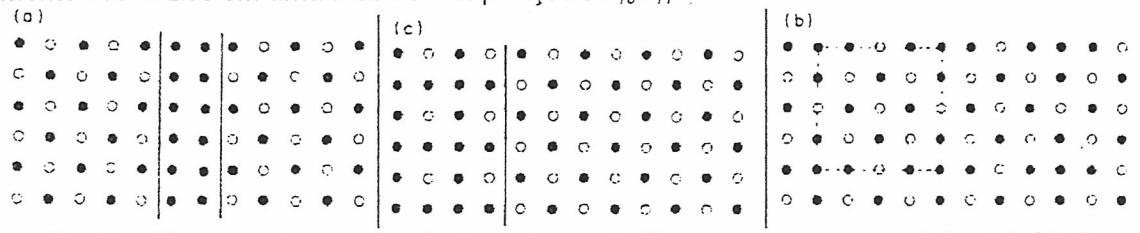


Fig. 40 - Diversos ordenamentos de duas classes de átomos com uma composição global A_7B_5

Estas cinco possibilidades baseiam-se apenas em considerações geométricas, de modo que a sua aplicabilidade a cada caso particular depende dos pormenores da própria estrutura e da flexibilidade que ela proporciona aos diferentes tipos de esquemas.

A questão da estabilidade dos vários tipos de arranjos é, obviamente, muito mais difícil de abordar visto que, como se disse, as estequiometrias simples conduzem a superestruturas ordenadas relativamente simples, mas a formação de compostos ordenados a partir de composições mais complexas pode exigir a formação de superestruturas extremamente grandes; assim, parece razoável supor que exista alguma relação entre a dimensão de uma superestrutura e a sua energia livre; com efeito, poderia argumentar-se, de modo caricaturalmente silogístico, que

I) dado que um composto estequiometricamente simples e ordenado tem, a baixa temperatura, uma energia livre menor que um composto desordenado;

ii) dado que as superestruturas sucessivamente maiores exigidas por desvios da estequiometria reduzem o *"grau de ordenamento"*;

iii) então a diferença de energia livre entre um composto desordenado e a superestrutura diminui à medida que a dimensão desta aumenta.

Nesta linha de raciocínio, poderíamos concluir que a possibilidade 4) ilustrada na Fig. 33 *(b)* corresponde sempre a uma estrutura de mais alta energia que a possibilidade 5) ilustrada na Fig. 33 *(c)*.

O problema só pode, porém, ser discutido em profundidade quando dispusermos de uma definição adequada do que consideramos o *"grau de ordenamento* de uma estrutura.

8.2.5. GRAU DE ORDEM

Até agora, com efeito, temos utilizado o temo *"grau de ordem"* de modo relativamente informal para representar a entropia de configuração e a noção genérica de que, quando dois tipos de átomos se distribuem em uma estrutura, existirão certos arranjos *"mais ordenados"* que outros. Estudaremos agora alguns modos de definir este *"grau de ordem"* de uma estrutura.

É fácil reconhecer uma estrutura completamente ordenada como a da Fig. 36 *(a)* pelo facto de todos os átomos se encontrarem nos sítios "certos". Nesta estrutura completamente ordenada há sítios α que contêm os N átomos negros e sítios β que contêm N átomos brancos. Se trocarmos átomos de modo a que haja alguns átomos negros nos sítios β, introduzimos um certo grau de desordem; com base neste raciocínio, podemos definir um **coeficiente de ordem** S como a diferença entre as proporções de átomos correcta e incorrectamente colocados em relação à estrutura completamente ordenada. Por exemplo, em uma estrutura parcialmente ordenada haverá $N\alpha$ sítios que podem ser ocupados por R $(< N)$ átomos negros e $N - R$ átomos brancos, de modo que os sítios β serão ocupados por $N - R$ átomos negros e R átomos bancos. A proporção de átomos correctamente colocados será $(2.R)/(2.N) = R/N$ e a proporção de átomos incorrectamente colocados será $2.(N-R)/(2.N) = (N-R)/N$. Então

$$S = \frac{2.R}{2.N} - \frac{2(N-R)}{2.N} = \frac{2.R-N}{N} = 2.\frac{R}{N} - 1$$

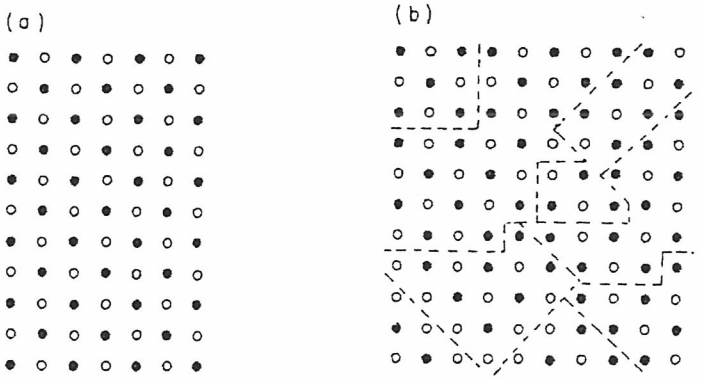


Fig. 41 - (a) estrutura completamente ordenada
(b) domínios ordenados separados por fronteiras antifásicas,
dando em resultado uma elevada ordem a curta distância, mas uma ordem reduzida a longa distância.

No caso da ordem perfeita é $R = N$, de modo que $S = 1$; no caso da desordem completa é $R=N/2$ (isto é, existe igual probabilidade de encontrar, em dado sítio, um átomo branco ou um átomo negro), de modo que $S = 0$. Este coeficiente S diz-se **coeficiente de ordem a longa distância**, porque toma em consideração a ocupação dos sítios em todo o cristal.

No entanto, no caso da Fig. 41 *(b)*, verifica-se que é completamente ordenada em pequenos domínios, mas que, tomando a totalidade do "cristal", se obtém um baixo valor do coeficiente de ordem a longa distância porque, ao atravessar as fronteiras, a identificação das posições "correctas" e "incorrectas" muda. Neste caso, temos um alto grau de **ordem a curta distância**, mas muito pouca ordem a longa distância.

O leitor verificará que, para o caso *(b)* da Fig. 41 há duas maneiras de definir o que é a "posição correcta" de um átomo; calculando o coeficiente de ordem a longa distância para as duas definições, verificará que tem o mesmo valor. Procurará estabelecer se esta conclusão é perfeitamente geral.

Especulará, em seguida, sobre as possíveis extensões deste exemplo ao caso tridimensional.

Tem frequentemente sido definido um **coeficiente de ordem a curta distância,** σ, com base na proporção de átomos que têm os **vizinhos mais próximos** correctos, de modo que no caso do nosso exemplo, a desordem só aparece nas fronteiras dos domínios.

Uma complicação suplementar surge sobre as fronteiras do cristal: devem, ou não, ser consideradas ordenadas pelo facto de não existirem certos vizinhos ?

Em certos minerais existem mais de duas espécies a ordenar. Por exemplo, as soluções sólidas dos sulfuretos de cobre-ferro têm átomos de cobre, átomos de ferro e vazios desornados nos sítios tetraédricos da estrutura densa dos átomos de enxofre e podem imaginar-se situações em que os vazios se encontrem totalmente ordenados na rede, enquanto o cobre e o ferro permanecem mais ou menos completamente desordenados; este é o caso de um estado de **ordem incompleta.**

O leitor especulará sobre a possibilidade de definir coeficientes de ordem para estes casos mais complexos.

8.2.6. PROCESSOS DE ORDENAMENTO CONTÍNUOS E DESCONTÍNUOS

A discussão feita atrás da diferença entre processos contínuos e descontínuos aplica-se aos processos de ordenamento do mesmo modo que às situações que envolvem separação de fases. Um ponto particularmente importante destacado nessa discussão foi o facto de, acima da temperatura de transformação, existirem flutuações de composição química em todo o cristal; a temperaturas inferiores à de transformação, existiam circunstâncias em que tais flutuações podiam desenvolver-se continuamente, enquanto em outras se tornava necessário o aparecimento de certas flutuações de tamanho supercrítico (núcleos) antes que a transformação pudesse progredir.

Os mesmos conceitos se aplicam às transformações ordem-desordem: acima da **temperatura de desordenamento,** não existe ordem a longa distância, mas a ordem a curta distância persiste em termos de **flutuações aleatórias do parâmetro de ordem.**

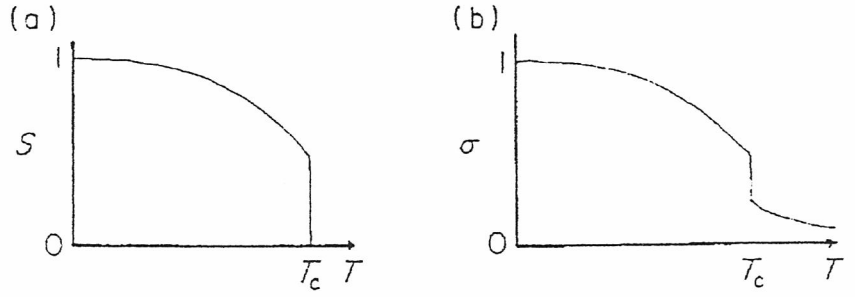


Fig. 42 - Variações (a) na ordem a longa distância (b) na ordem a curta distância em função da temperatura, para uma transformação descontínua

Quando a forma ordenada tem uma estrutura significativamente diferente da fase-mãe desordenada, o ordenamento processa-se necessariamente de forma descontínua a partir de núcleos, isto é, de pequenas regiões de material altamente ordenado. Na Fig. 35 mostram-se os efeitos de um processo deste tipo em termos de ordem a curta e a longa distância, em função da temperatura. Um tal processo de nucleação está, naturalmente, sujeito a todas as constrições que enunciamos para o caso da separação de fases, de tal modo que pode suceder que, sob arrefecimento relativamente rápido, a nucleação não chegue nunca a dar-se.

Sob condições fora do equilíbrio (isto é, com sobrearrefecimentos elevados) a forma desordenada pode tornar-se instável com respeito a certas flutuações periódicas da ordem que se desenvolvem de modo muito semelhante ao das flutuações de composição nas transformações contínuas, tais como as descrevemos atrás. Usamos o termo **ordenamento contínuo** para descrever este processo. A Fig. 36 dá um esquema da variação de energia livre em função do grau de ordem, com a temperatura como parâmetro. Acima da temperatura de ordenamento, T_c , qualquer grau de ordem implica um aumento da energia livre do

sistema e, por isso, o ordenamento não se dá; a temperaturas compreendidas entre T_c e T_s (a temperatura abaixo da qual se pode desenvolver um ordenamento contínuo) existe uma energia livre de activação, correspondente a um certo grau crítico de ordem (isto é, a uma nucleação); abaixo de T_s, o grau de ordem pode crescer continuamente a partir de zero, porque implica uma diminuição da energia livre.

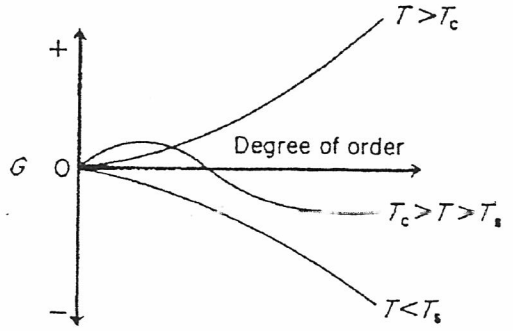


Fig. 43 - Variação da energia livre em função do grau de ordenamento
(a) a temperatura superior à teórica de ordenamento;
(b) a temperatura compreendida entre a teórica de ordenamento e a de ordenamento contínuo;
(c) abaixo da temperatura de ordenamento contínuo

No interior de uma flutuação periódica da ordem, os picos e os vales correspondem a variantes translacionais ou orientacionais alternativas da forma ordenada. Nas fases iniciais do processo, não existem interfaces nítidas entre as alternativas e, portanto, não podem definir-se fronteiras antifásicas ou de maclagem; se uma tal modulação continuar a desenvolver-se em amplitude e em comprimento de onda, é possível que, em última análise, a microstrutura resultante se torne indistinguível da que resultaria de uma nucleação muito densa que desse origem a uma fina estrutura geminada ou antifásica (quanto mais não seja porque a energia de deformação torna energeticamente vantajosa a perda de coerência). É, no entanto, provável que uma modulação de ordenamento "congele" quando a temperatura desce abaixo de determinado valor.

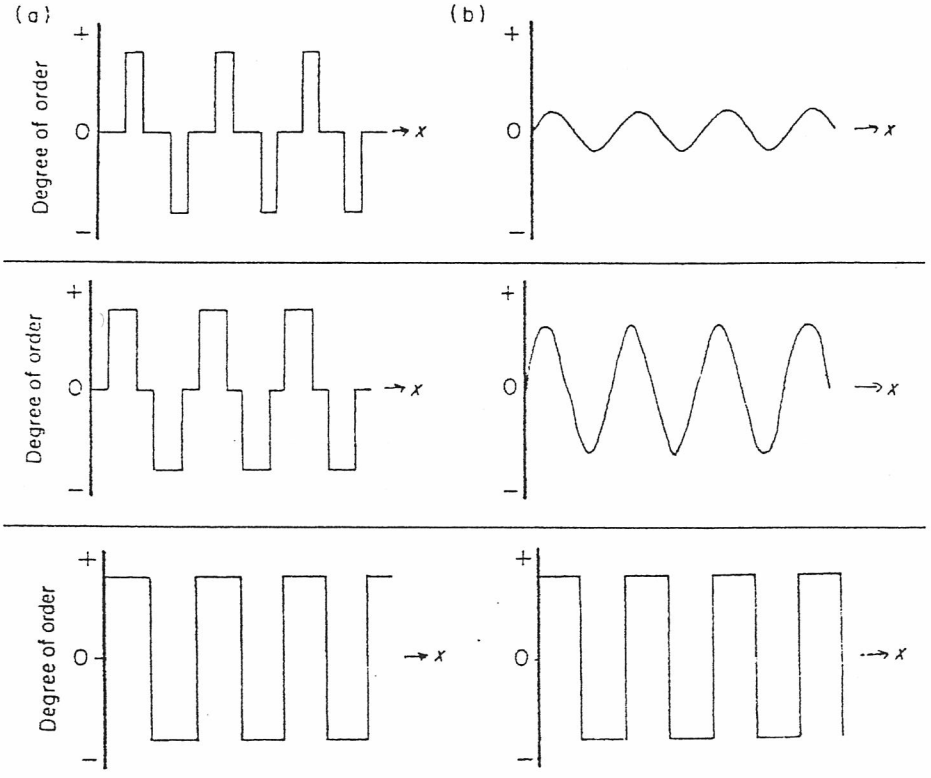


Fig. 44 - (a) ordenamento descontínuo, exigindo a formação de regiões completamente ordenadas na matriz desordenada;
(b) ordenamento contínuo formado por crescimento de uma modulação de ordem.

A Fig. 37 permite uma comparação entre os mecanismo de ordenamento contínuo e descontínuo (os sinais + e - nos graus de ordem representam simbolicamente duas variantes da forma ordenada). Quando só existem duas variantes, a microstrutura começa por aparecer como uma simples modulação e evolui para uma estrutura finamente lamelar (eventualmente em consequência de quebra de coerência). Quando existem mais que duas variantes possíveis, a microstrutura inicial tem uma aparência cruzada de tecido escocês ou de um quadro de VIEIRA DA SILVA. Um exemplo de uma estrutura cruzada grosseira é a da microclina em que a maclagem resulta do ordenamento *Si-Al* .

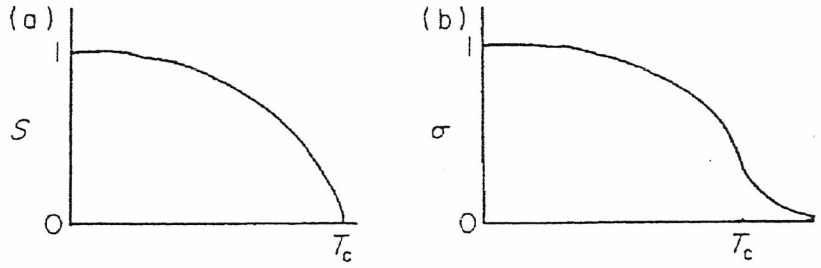


Fig. 45 - Variações da ordem (a) a longa distância (b) a curta distância em função da temperatura, para uma transformação contínua

O que acabámos de dizer refere-se aos casos em que processos de ordenamento descontínuos deviam, termodinamicamente, ocorrer no equilíbrio, enquanto os processos contínuos surgem como comportamentos metastáveis alternativos sob condições de desequilíbrio. Porém, nos casos em que a estrutura da forma ordenada é suficientemente semelhante à da forma ordenada, os processos contínuos podem ocorrer sobre o equilíbrio. A variação das ordens a curta e a longa distância são representadas na Fig. 38, que deve comparar-se com a Fig. 35. O ordenamento contínuo pode ocorrer a qualquer temperatura inferior a T_c , como mostra a *Fig. 45.*

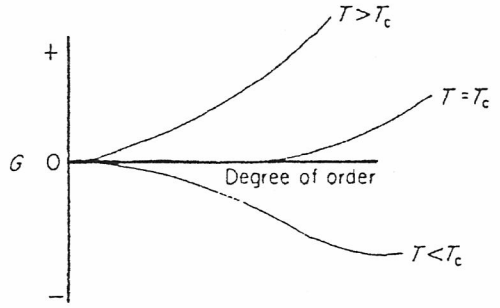


Fig. 46 - Variação da energia livre em função do grau de ordem para uma transformação contínua.

8.2.7. O ORDENAMENTO COMO COMPORTAMENTO METASTÁVEL ALTERNATIVO

Em toda a discussão que temos feito do ordenamento e da exsolução, supusemos que o nosso modelo termodinâmico simples define qual o processo que deve actuar, através do sinal da ΔH de mistura. O modelo foi, conceptualmente muito útil para tratar de situações de equilíbrio, em que o processo é determinado, de raiz, pela decisão de se o átomo *A* prefere, ou não, um átomo *B* como vizinho mais próximo. Sob condições de elevado desequilíbrio termodinâmico, este modelo torna-se, porém, grosseiramente impróprio para prever o comportamento provável no arrefecimento das soluções sólidas; este facto desagradável resulta, obviamente, de o modelo considerar apenas os efeitos dos vizinhos mais próximos, ignorando, portanto, os efeitos da distribuição global dos elementos do sistema. Ora, cada distribuição está associada a uma certa curva de energia livre e, sob condições de desequilíbrio termodinâmico, em que não tratamos apenas dos estados estáveis, mas de *todos* os estado, temos que considerar *todas* as distribuições e, portanto, *todas* as curvas e *todas* as posições dos seus mínimos de energia livre. Resulta então que, quando entramos em regiões de desequilíbrio, as distinções entre comportamentos de exsolução e de ordenamento deixam de poder distinguir-se claramente. Quanto maior for o desequilíbrio (isto é, o sobre-

arrefecimento), tanto maior será a energia livre da forma desordenada ou de alta temperatura relativamente à dos produtos estáveis. Em uma estrutura complexa, torna-se progressivamente mais provável, quando a temperatura desce, que as curvas de energia livre de outros estados metastáveis (quase certamente configurações parcialmente ordenadas) se encontrem abaixo da da forma desordenada. Se a transformação em uma destas formas ordenadas for cineticamente possível, então ela ocorrerá, de modo a diminuir a energia livre do sistema.

Demonstraremos este raciocínio genérico com um exemplo esquemático em que uma solução sólida se decompõe, sob condições de equilíbrio, nas fases extremas *A* e *B*, admitindo que ambas as fases extremas sofrem transformação polimórfica e que, portanto, já não existe uma curva de energia livre contínua e única entre elas. Na Fig. 40, a tangente aos dois mínimos *A* e *B* encontra-se abaixo da da solução sólida, mas suporemos que a energia de activação da transformação é alta e de que, no arrefecimento contínuo, o estado desordenado se mantém. Note-se que há outras curvas de energia livre, correspondentes a formas ordenadas em torno das composições *AB*, A_3B e A_7B_5, mas que, nesta fase do arrefecimento, se encontram acima da da solução sólida. Este exemplo foi escolhido deliberadamente simplificado mediante apenas a especificação de três destas curvas; no entanto, em casos reais, existirão em geral muitas mais.

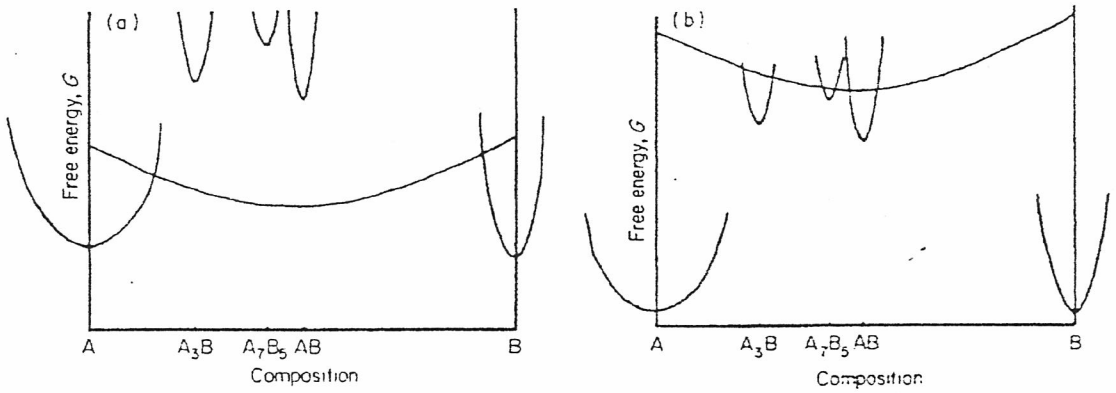


Fig. 47 - Energia livre a temperaturas (a) alta e (b) baixa , mostrando relações possíveis entre as energias livres de fases ordenadas intermédias e as das fases extremas

À medida que a temperatura desce, atinge-se um estado em que as curvas dos estados ordenados caem abaixo da curva da solução sólida *(b)*, o que representa a entrada em um regime em que se pode obter a formação aparentemente surpreendente de uma fase ordenada (ou parcialmente ordenada) como alternativa metastável à exsolução pura e simples; no entanto, se considerarmos que os processos de ordenamentos envolvidos envolvem, em geral, pequenas alterações estruturais e difusão a distâncias relativamente pequenas, concluiremos que, cineticamente, é mais provável a ordenação que a exsolução. Das posições relativas das curvas de energia livre, podemos antecipar uma sucessão complexa de transformações que têm lugar em uma solução sólida de composição A_7B_5 : inicialmente formar-se-á apenas uma fase ordenada com essa composição que, mais tarde, se decomporá em A_3B + *AB* e, finalmente, outras estruturas mais estáveis, conduzindo eventualmente à formação de assamblagens de equilíbrio. No entanto, notar-se-á que tal não será necessariamente o caso, dado que cada um destes degraus diminui a força motora das transformações subsequentes e que, em consequência do arrefecimento, a mobilidade dos átomos diminui cada vez mais.

Embora adiante venhamos a apresentar alguns exemplos deste tipo de comportamento metastável em vários minerais, devemos ter presentes que diagramas como o da Fig. 40 não devem ser tomados demasiado à letra, nem o ordenamento deve ser considerado cómo a alternativa geral à exsolução. A única regra geral que pode aceitar-se é a de que **um estado desordenado ou de alta temperatura tenderá, por arrefecimento, a diminuir a sua energia livre por qualquer processo que lhe seja acessível.** O que, em cada caso concreto, concretamente acontecerá depende das próprias estruturas em questão: **estruturas muito simples podem não ter alternativas à transformação teórica, enquanto que estruturas mais complexas terão, em geral, várias alternativas metastáveis acessíveis uma das quais, pelo menos, será geralmente cineticamente viável.** O mesmo argumento

genérico é aplicável a qualquer transformação no estado sólido que se dê sob condições de metastabilidade.