

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**INVESTIGAÇÃO DOS ASPECTOS MICROSCÓPICOS DE
SOLOS FINOS QUE INFLUENCIAM NO COMPORTAMENTO
MECÂNICO**

LETÍCIA PEREIRA DE MORAIS

ORIENTADOR: MANOEL PORFÍRIO CORDÃO NETO, DSc

COORIENTADOR: ALESSANDRO TARANTINO, PhD

**TESE DE DOUTORADO EM GEOTECNIA
PUBLICAÇÃO: G.TD-180/2022**

BRASÍLIA/DF, NOVEMBRO DE 2022

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

**INVESTIGAÇÃO DOS ASPECTOS MICROSCÓPICOS DE
SOLOS FINOS QUE INFLUENCIAM NO COMPORTAMENTO
MECÂNICO**

LETÍCIA PEREIRA DE MORAIS

**TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
CIVIL E AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR.**

APROVADA POR:

MANOEL PORFÍRIO CORDÃO NETO, DSc. (UnB)
(ORIENTADOR)

ALESSANDRO TARANTINO, PhD (Univertisty of Strathclyde)
(COORIENTADOR)

MICHÉLE DAL TOÉ CASAGRANDE, DsC (UnB)
(EXAMINADOR INTERNO)

ANALICE FRANÇA LIMA AMORIM, DsC (UFPE)
(EXAMINADOR EXTERNO)

BERNARDO CAICEDO HORMAZA, PhD. (Universidad de Los Andes)
(EXAMINADOR EXTERNO)

DATA: BRASÍLIA/DF, 03 DE NOVEMBRO DE 2022

FICHA CATALOGRÁFICA

MORAIS, LETÍCIA PEREIRA DE

Investigação dos aspectos microscópicos de solos finos que influenciam no comportamento mecânico [Distrito Federal] 2022

xvi, 124p., 210x297mm (ENC/FT/UnB, Doutor, Geotecnia, 2022)

Tese de Doutorado - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental

- | | |
|------------------------------------|-------------------------|
| 1. Aspectos microscópicos de solos | 2. Caulinita |
| 3. Investigação experimental | 4. Mecânica estatística |
| I. ENC/FT/UNB | II. Título (série) |

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Morais, L. P. (2022). Investigação dos aspectos microscópicos de solos finos que influenciam no comportamento mecânico. Tese de Doutorado, Publicação G.TD- 180/2022, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 124p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Leticia Pereira de Moraes

TÍTULO DA TESE DE DOUTORADO: Investigação dos aspectos microscópicos de solos finos que influenciam no comportamento mecânico

GRAU / ANO: Doutor/2022

É concedida à Universidade de Brasília a permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese de doutorado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Leticia Pereira de Moraes

SMPW Qd. 17 conj 7 lote 6 casa B – Park way

71741-707- Brasília/DF- Brasil

leticia.12.morais@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a muitas pessoas que fizeram parte e contribuíram de várias formas para que essa tese chegasse ao final. Primeiramente ao meu orientador Manoel, por sua competência, e dedicação em ensinar e aprender. Suas habilidades em demonstrar de forma simples problemas complexos, tornaram a caminhada muito mais leve. Agradeço ainda a amizade, confiança, conselhos e advertências. Nesses muitos anos de trabalho, seu papel foi fundamental para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

A minha fantástica família, em quem posso me apoiar fortemente. Aos meus queridos pais que nunca deixaram me faltar nada e sempre me incentivaram em todas as minhas decisões. As minhas incríveis irmãs, meu apoio e fonte de tanta cumplicidade e em especial a minha irmã gêmea por estar sempre ao meu lado. Ao meu namorado, que me inspira, com sua tamanha dedicação e resiliência, obrigada por todo o amor e carinho.

Obrigada à Universidade de Brasília, à todos os funcionários, ao prof. André Assis, prof. Márcio Muniz, prof. José Camapum e a todos os professores de excelência do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia e que foram essenciais para o meu desenvolvimento e aprimoramento na geotecnia, desde a graduação, no mestrado e no doutorado. As minhas amigas Jordana, Ana e Gabriela, companheiras de café, sala de aula, discussões e idéias. A minha colega Nara, por todo auxílio e todos os demais colegas e técnicos do laboratório que auxiliaram e tornaram todo o desenvolvimento do trabalho possível.

Gostaria de agradecer a meu coorientador Alessandro Tarantino, por toda disponibilidade, suporte, conhecimento compartilhado, discussões e questionamentos que auxiliaram no entendimento de diversos pontos essenciais deste trabalho. Agradeço também a Bruna e demais colegas da Universidade de Strathclyde pelo intercâmbio de informações, experiências e ensinamentos e ao laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade de Strathclyde pela realização de ensaios de MIP.

Gostaria de agradecer ao prof. Bernardo Caicedo por me receber na Universidade de Los Andes e proporcionar a realização de ensaios de MIP. À Julieth e demais colegas do laboratório de mecânica dos solos pelo ensinamento e auxílio na utilização do MIP.

Gostaria de agradecer ao CNPq pelo financiamento, ao Laboratório de Furnas pela realização de ensaios de granulometria à laser, aos Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM-UnB), ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de alta Resolução (LabMic/UFG) e ao Laboratório de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Ambientais da UnB pela realização de ensaios de MEV.

Por último gostaria de agradecer a Deus, por guiar meu caminho e não me deixar desanimar diante de todos os percauços. Por iluminar minhas decisões e me dar sabedoria para chegar ao final desta longa, longa caminhada.

RESUMO

Os aspectos microscópicos dos solos finos estão diretamente relacionados ao comportamento desses solos. Dentre os principais aspectos pode-se citar as forças entre partículas e o arranjo das partículas. A compreensão desses aspectos irá proporcionar um melhor entendimento sobre diversos fenômenos e possibilitar análises geotécnicas mais precisas. Utilizando como material a caulinita, o presente trabalho teve como foco conhecer os principais aspectos microestruturais relacionados aos solos finos e sua correlação com o comportamento macroscópico. Primeiramente foram realizados dois estudos experimentais para conhecer os aspectos microscópicos da caulinita. No primeiro estudo experimental foi realizada a compactação da caulinita seguido da investigação dos aspectos microscópicos das amostras compactadas. Com o estudo foi possível realizar inferências sobre as principais forças de contato entre as partículas de caulinita. Foi observado que para elevados carregamentos as interações de van der Waals são predominantes e que o arranjo das partículas, sua orientação e as interações entre elas se alteram com o carregamento e a mudança do fluido intersticial. No segundo estudo experimental foram realizados ensaios de colapso da caulinita seguido da investigação de aspectos microscópicos das amostras após o colapso. A partir dos resultados foi possível observar a influência das forças entre as partículas de caulinita no arranjo e distribuição de orientação das partículas. Foi observado que o colapso utilizando hexametáfosfato é maior comparado a água destilada, assim como as tensões efetivas finais da amostra. Foi observado também que para os maiores colapsos o tamanho médio do poro é menor. Posteriormente, utilizando a mecânica-estatística e o princípio de maximização da entropia, foi deduzida uma formulação que correlacionou o aspecto microscópico de solo- distribuição de orientação de partículas- com a entropia e a compressibilidade.

PALAVRAS-CHAVE: Aspectos microscópicos de solos, Caulinita, Investigação experimental, Mecânica-estatística.

ABSTRACT

Microscopic features of fine-grained soils are directly related to their behavior. Among the main aspects can be mentioned the forces between particles and particle arrangement. The knowledge of these features will provide a better understanding of various phenomena and enable more accurate geotechnical analysis. Using kaolinite as material, the present work focused on understanding microscopic aspects of fine-grained soil and their correlation with macroscopic behavior. Firstly, two experimental studies were carried out to investigate the microscopic features of kaolinite. In the first, kaolinite clay was compacted followed by the investigation of microscopic aspects of the compacted samples. With the results was possible to make assumptions about the main contact forces between kaolinite particles, in which for high loadings the van der Waals interactions prevails. It was also observed that particle arrangement, orientation and interactions change with loading and the interstitial fluid. In the second experimental study, collapse tests of kaolinite were done followed by the investigation of microscopic features of the samples after collapse. From the results it was possible to observe the influence of the forces between kaolinite particles on particle arrangement and orientation distribution. The collapse and effective stress of samples saturated with hexametaphosphate were larger than samples saturated with distilled water. It was also observed that for samples with larger collapse the average pore size were smaller. Subsequently, using statistical mechanics and the principle of maximum entropy, a formulation was deduced to correlate the particle orientation distribution with the entropy of the system and the compressibility.

KEY WORDS: microscopic features of soils, kaolinite, Experimental tests, statistical mechanics

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	APRESENTAÇÃO	1
1.2	IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA	2
1.3	JUSTIFICATIVA	3
1.4	HIPÓTESE	3
1.5	OBJETIVOS	3
1.6	ESTRUTURA DO TRABALHO	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1	MINERALOGIA DA CAULINITA	6
2.1.1	FORÇAS DE VAN DER WAALS	10
2.1.2	FORÇAS DE COULOMB	12
2.2	DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS NA SUPERFÍCIE E INTERAÇÃO ENTRE PARTÍCULAS	15
2.3	FÁBRICA	21
2.4	INVESTIGAÇÃO DA MICROESTRUTURA	23
2.5	MICROESTRUTURA E COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS ARGILAS	27
2.6	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O ESTUDO	34
3	INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DAS FORÇAS ATRATIVAS QUE CONTROLAM AS INTERAÇÕES MICROMECAÑICAS ENTRE PARTÍCULAS DE CAULINITA	35
3.1	PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS	38
3.1.1	PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	39
3.1.2	INVESTIGAÇÃO DOS ASPECTOS MICROSCÓPICOS	42
3.2	RESULTADOS	44
3.3	DISCUSSÃO	51
3.4	COMENTÁRIOS GERAIS SOBRE O ESTUDO	60
4	INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DA INFLUÊNCIA DAS FORÇAS ENTRE PARTÍCULAS NA VARIAÇÃO DE VOLUME (COLAPSO) DE ARGILAS	62
4.1	PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS	64
4.1.1	PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	65
4.1.2	INVESTIGAÇÃO DOS ASPECTOS MICROSCÓPICOS	67
4.2	RESULTADOS	68
4.2.1	ENSAIO TIPO 1	70

4.2.2	ENSAIOS TIPO 2	80
4.3	DISCUSSÃO	82
4.4	CORRELAÇÃO ENTRE O CARREGAMENTO EXTERNO APLICADO E A DISTRIBUIÇÃO DE ORIENTAÇÃO DAS PARTÍCULAS	90
4.5	COMENTÁRIOS GERAIS SOBRE O ESTUDO	92
5	ABORDAGEM MECÂNICA-ESTATÍSTICA PARA O ESTUDO DOS ASPECTOS MICROSCÓPICOS DE ARGILA E SUA CORRELAÇÃO COM PROPRIEDADE MACROSCÓPICAS	94
5.1	ORIENTAÇÃO DAS PARTÍCULAS	97
5.2	MECÂNICA-ESTATÍSTICA E FORMULAÇÃO DO PROBLEMA	98
5.3	FORMULAÇÃO OBTIDA PELA PRINCÍPIO DE MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA AJUSTADA À DISTRIBUIÇÃO DE ORIENTAÇÃO DE PARTÍCULAS	102
5.4	RELAÇÃO ENTRE A DISTRIBUIÇÃO DE ORIENTAÇÃO DAS PARTÍCULAS E A COMPRESSIBILIDADE	105
5.5	COMENTÁRIOS GERAIS SOBRE O ESTUDO	108
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
6.1	CONCLUSÕES	109
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114
	APÊNDICE A- MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Interações de van der Waal

Tabela 2.2- Vertente CBSC

Tabela 2.3- Vertente VBSC

Tabela 3.1- Limites de Atterberg da caulinita

Tabela 3.2- Resumo das amostras dos ensaios de granulometria a laser

Tabela 3.3- Coeficientes de uniformidade e coeficiente de curvatura

Tabela 4.1- Relação dos ensaios Tipo 1

Tabela 4.2- Relação dos ensaios Tipo 2

Tabela 4.3- Parâmetros obtidos no adensamento

Tabela 4.4- - Cálculo do coeficiente C_p e C_c

Tabela 4.5- Orientação das partículas (DJERAN-MAIGRE et al.,1998)

Tabela 5.1- Estudos de orientação de partículas

Tabela 5.2- Dados da calibração

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1-(a) Tetraedro de sílica (b) Octaedro de alumina (c) Partícula de caulinita
- Figura 2.2- Partícula de caulinita e cargas de superfície (CHOUDHURY e BHARAT, 2018).
- Figura 2.3- Variação das terminações da caulinita em diferentes meios
- Figura 2.4- Forças entre partículas de caulinita de acordo com a distância entre elas (Modificado- YAO e ANANDARAJAH, 2003)
- Figura 2.5- Magnitude das interações entre faces e arestas da caulinita (a) Energia de interação (b) Força de interação (modificado- Bandera et al. (2021)).
- Figura 2.6- Momento de dipolo
- Figura 2.7- Dupla camada (Modificado-BUTT et al., 2003)
- Figura 2.8- Interação de repulsão entre duas partículas com cargas de superfície similares.
- Figura 2.9- Distribuição de cargas ao redor das partículas de caulinita. (a) Partícula de caulinita carregada segundo CBSC (pH ácido). (b) Partícula de caulinita carregada segundo CBSC (pH básico). (c) Partícula de caulinita carregada segundo VBSC (pH ácido). (d) Partícula de caulinita carregada segundo VBSC (pH básico).
- Figura 2.10- Teste de deposição/sedimentação de caulinita para meios com diferentes pH. (Modificada de WANG e SIU, 2006)
- Figura 2.11- Potencial da superfície e densidade de cargas na superfície das partículas de caulinita em função do pH (modificado- GUPTA e MILLER, 2010).
- Figura 2.12- Potencial da superfície e densidade de cargas nas arestas das partículas de caulinita em função do pH (modificado- LIU et al., 2014) Figura 2.12- Potencial da superfície e densidade de cargas nas arestas das partículas de caulinita em função do pH (modificado- LIU et al., 2014)
- Figura 2.13- Resultados do potencial zeta para vários minerais (Miller et al., 2007).
- Figura 2.14- Compressibilidade da caulinita em diferentes meios (modificado- PEDROTTI e TARANTINO, 2018)
- Figura 2.15- Resultados de Djeran-Maigre et al. (1998) da orientação das partículas da caulinita St. Austell para cada carregamento aplicado (modificado).

Figura 2.16 Imagem de MEV da caulinita com (a) pH 4 e (b) pH 7.8 em que os círculos azuis destacam as interações aresta-face e os triângulos vermelhos as interações face-face (Wang e Siu, 2006)

Figura 2.17- PSD de solos adensados com diferentes tensões e seco em estufa (modificado- DELAGE e LEFEBVRE, 1984)

Figura 2.18- Microfábrica da caulinita para diferentes concentrações de hexametáfosfato – eixos x,y,z (Sachan et al., 2013)

Figura 2.19- Efeito do HMP- (10^{-3} M) no potencial zeta da caulinita em pH 10 na presença de diversos sais, usando 0,001 M de NaCl em solução background (modificado- MA, 2012).

Figura 2.20- Imagem de altura topográfica obtida pelo AFM da face de sílica (GUPTA e MILLER, 2010)

Figura 2.21- Possíveis forças desenvolvidas entre as partículas de caulinita segundo a vertente CBSC.

Figura 2.22- Possíveis forças desenvolvidas entre as partículas de caulinita segundo a vertente VBSC

Figura 2.23- MIP das amostras Natural, Compactada e Lama (Borges, 2014)

Figura 2.24- Teste de Consolidação com caulina (a) Ensaio oedométrico, (b)MIP carregamento 90kPa e (c)MIP carregamento 11.000 kPa (Lopes, 2016).

Figura 2.25- PSD da caulinita para diferentes fluidos (a) tensão vertical de 70kPa e (b) tensão vertical 2220kPa (modificado- Pedrotti e Tarantino, 2018)

Figura 2.26- Ilustração do ensaio para determinação do potencial de colapso (Adaptado de Choudhury e Bharat, 2018)

Figura 2.27- Alteração da fábrica da caulinita compactada submetida a 400 kPa de tensão normal (a) antes do colapso- Arranjos Face-aresta e (b) Após o colapso- arranjo disperso (CHOUDHURY e BHARAT, 2018)

Figura 3.1- Potencial elétrico- CBSC (a) Representação das partículas de caulinita por discos (b) Variação do potencial elétrico com a distância em x normalizada (MORAIS et al., 2019)

Figura 3.2- Potencial elétrico- VBSC (a) Representação das partículas de caulinita por discos (b) Variação do Potencial elétrico com a distância em x normalizada (MORAIS et al., 2019)

Figura 3.3- Ensaio de sedimentação da caulinita

Figura 3.4- Ensaio de DRX da caulinita

Figura 3.5- Compactação estática com elevadas cargas (a) Molde, (b) metodologia do ensaio e (c) amostra compactada

Figura 3.6- Curva de Compactação Caulinita (modificado- KUHN, 2019).

Figura 3.7- Porosimetria de mercúrio

Figura 3.8- Granulometria a laser do pó da caulinita

Figura 3.9- Granulometria a laser da amostra compactada Proctor

Figura 3.10- Granulometria a laser da amostra compactada com 2MPa

Figura 3.11- Granulometria a laser da amostra compactada com 10 MPa (seca).

Figura 3.12- Granulometria a laser da amostra compactada com 100 MPa (seca)

Figura 3.13- Granulometria a laser da amostra compactada com 100 MPa e 10% de umidade (água destilada)

Figura 3.14- Granulometria a laser da amostra compactada com 100 MPa e 10% de dispersante (solução de hexametáfosfato de sódio)

Figura 3.15- Granulometria a laser das amostras compactadas com 2, 10, 50 e 100 MPa.

Figura 3.16- Granulometria a laser da amostra Proctor e das amostras compactadas estaticamente sem dispersante e sem ultrassom

Figura 3.17- Interações entre partículas de caulinita em diferentes meios.

Figura 3.18- Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura ampliação de 8000X da amostra de caulinita com compactação Proctor.

Figura 3.19- Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (a) Compactação estática 100 MPa seco com ampliação de 1500X (b) Compactação estática 100 MPa seco com ampliação de 8000X (c) Compactação estática 100 MPa 10% de água com ampliação de 1500X (d) Compactação estática 100 MPa 10% de água com ampliação de 8000X (e) Compactação estática 100MPa 10% de dispersante com ampliação de 1500x (f) Compactação estática 100MPa 10% de dispersante com ampliação de 8000x

Figura 3.20-- PSD das amostras compactadas estaticamente com 10 MPa, 10MPa (w) e 100 MPa (a) e (b)

Figura 4.1- Ensaio de sedimentação na caulinita com e sem hexametáfosfato de sódio.

Figura 4.2- Preparação do oedometro com caulinita

Figura 4.3- Ensaio oedométrico do pó seco de caulinita, inundado com água e inundando com dispersante.

Figura 4.4- Ensaio de compressão oedométrico com inundação por água destilada (a) índice de vazios x tensão vertical efetiva (b) deformação volumétrica x tensão vertical efetiva

Figura 4.5- Variação do potencial de colapso da inundação com água destilada e a tensão vertical efetiva.

Figura 4.6-- Porosimetria amostras inundadas com água destilada (a) Curva acumulada (b) PSD

Figura 4.7- Microscopia eletrônica de varredura das amostras inundadas com água destilada (a) Inundação tensão efetiva de 24 kPa (b) Inundação tensão efetiva de 50 kPa (c) Inundação tensão efetiva de 1600 kPa.

Figura 4.8- Ensaio de compressão oedométrico com inundação por dispersante (a) índice de vazios x tensão vertical efetiva (b) deformação volumétrica x tensão vertical efetiva

Figura 4.9- Variação do potencial de colapso da inundação com dispersante e a tensão vertical efetiva.

Figura 4.10- Porosimetria amostras inundadas com dispersante (a) Curva acumulada (b) PSD

Figura 4.11-Microscopia eletrônica de varredura das amostras inundadas com hexametáfosfato de sódio (a) Inundação tensão efetiva de 24 kPa (b) Inundação tensão efetiva de 50 kPa (c) Inundação tensão efetiva de 1600 kPa

Figura 4.12- Variação do colapso com a concentração de hexametáfosfato (a) Índice de vazios x tensão vertical (b) Deformação volumétrica x tensão vertical

Figura 4.13- Variação do Potencial de colapso com a concentração de Hexametáfosfato de sódio.

Figura 4.14- Variação do índice de vazios no equilíbrio com a constante dielétrica do fluido de inundação (Modificado- SRIDHARAN e RAO, 1973).

Figura 4.15- Comparação entre colapso volumétrico da inundação com água destilada e dispersante

Figura 4.16- Comparação dos ensaios de porometria das amostras inundadas com água destilada e solução de hexametáfosfato (a) Inundação da amostra na tensão de 24 kPa (b) Inundação da amostra na tensão de 50 kPa (c) Inundação da amostra na tensão de 1600 kPa

Figura 4.17- Modelo microscópico do colapso- arranjo das partículas (a) aplicação do carregamento sem inundação (b) aplicação do carregamento com inundação com água (c) aplicação do carregamento com inundação com dispersante.

Figura 4.18- Comparação ensaios de porosimetria com diferentes fluidos

Figura 4.19- Dados ajustados a partir de Djeran-Maigre et al. (1998). Função distribuição da orientação das partículas (POD).

Figura 4.20- Hipótese da orientação das partículas com o carregamento

Figura 5.1- Distribuição de partículas em níveis de energia

Figura 5.2 Trabalho disponível associado a orientação da partícula

Figura 5.3- Dados de ensaios oedométricos dos estudos de orientação

Figura 5.4- Distribuição de orientação Dejrán-Maigre et al. (1998) (pontos) e ajuste presente neste trabalho (linha contínua) (a) $n = 61\%$, $\sigma'_v = 100\text{kPa}$, (b) $n = 52\%$, $\sigma'_v = 1,000\text{kPa}$, (c) $n = 40\%$, $\sigma'_v = 8,000\text{kPa}$, and (d) $n = 32\%$, $\sigma'_v = 20,000\text{kPa}$.

Figura 5.5- Distribuição de orientação Chow et al. (2019) e ajuste no presente neste trabalho (a) $n = 61\%$, $\sigma'_v = 30\text{kPa}$, (b) $n = 59\%$, $\sigma'_v = 100\text{kPa}$, (c) $n = 55\%$, $\sigma'_v = 250\text{kPa}$.

Figura 5.6- Relação entre entropia, índice de vazios e tensão vertical.

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIÇÕES

<i>A</i>	forças elétricas atrativas totais dividida pela área total entre partículas.
AFM	Microscópio de força atômica
CBSC	Constant Basal Surface Charge - carga da superfície basal constante
<i>C_c</i>	coeficiente de curvatura
<i>C_c</i>	inclinação do trecho virgem da curva de adensamento
<i>C_e</i>	inclinação do trecho de recompressão da curva de adensamento
CEC	Capacidade de troca de cátions
CNU	coeficientes de uniformidade
COV	covariância
<i>C_p</i>	inclinação da curva acumulada PSD
<i>D</i>	diâmetro do poro.
<i>D₁₀</i>	diâmetro passante de 10% das partículas da curva granulométrica
<i>D₃₀</i>	diâmetro passante de 30% das partículas da curva granulométrica
<i>D₆₀</i>	diâmetro passante de 60% das partículas na curva granulométrica
DEM	Método dos elementos discretos
DLVO	Teoria de DeJarguin e Landau e Verwey e Overbeek
DRX	Difração de Raio X
<i>e</i>	unidade eletrônica de carga
<i>F</i>	força
<i>G_s</i>	densidade relativa
HMP	hexametáfosfato
<i>k</i>	constante de Boltzmann
<i>l</i>	diâmetro da partícula
LL	limite de liquidez
LP	limite de plasticidade
MET	Microscópio eletrônico de transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIP	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
<i>N</i>	número de partículas
<i>n</i>	concentração molar
<i>P</i>	pressão de injeção do Mercúrio
<i>p</i>	pressão
POD	Particle orientation distribution- Distribuição da orientação das partículas
PSD	Pore size distribution- Distribuição do tamanho dos poros
psi	pound force per square inch
<i>R</i>	forças elétricas repulsivas totais dividida pela área total entre partículas.
<i>S</i>	entropia
<i>s</i>	entropia média
<i>S_r</i>	saturação
<i>T</i>	temperatura absoluta
<i>U</i>	energia interna do sistema
<i>u</i>	potencial químico
<i>V</i>	volume
VBSC	Varying Basal Surface Charge
<i>w</i>	teor de umidade
<i>Z</i>	função de partição
Å	angstrom

a_m	fração da área total de contato entre os minerais
ε	constante dielétrica do meio
ε_i	nível de energia i
$\langle E \rangle$	energia média do sistema
e_{mip}	índice de vazios MIP
e_0	índice de vazios inicial.
F	força
h_0	altura inicial da amostra.
I_C	potencial de colapso
k	constante de Coulomb
k_B	constante de Boltzmann
N_i	partícula i
$P_r(\varepsilon_i)$	probabilidade de encontrar uma partícula com nível de energia igual a ε_i no sistema
θ	ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície
θ_i	orientação da partícula
r	distância radial ao ponto em que a força infinitesimal atua
σ	tensão total
σ'	tensão de contato entre minerais
σ'_y	tensão vertical efetiva
σ_m	tensão superficial do Mercúrio
$\bar{\sigma}a_m$	interação mineral-mineral
σ_{CBSB}	carga de superfície no modelo CBSC (ver item 2.2)
σ_{oct}	carga de superfície no modelo VBSC da face octaédrica
σ_{tet}	carga de superfície no modelo VBSC da face tetraédrica
u	energia interna média
v	valência dos cátions
v	volume médio ocupado por cada partícula
ψ	potencial de superfície
δ_{max}	deslocamento de um ponto até que ele atinja a posição normal ao carregamento
W	trabalho

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

A mecânica dos solos, ramo da engenharia civil desenvolvida no século XX a partir dos trabalhos de Terzaghi, se desenvolveu predominantemente considerando o solo como um meio contínuo. Na abordagem contínua o material é considerado como um meio homogêneo e os diversos aspectos relacionados ao fato de o solo ser formado por partículas são simplificados. Nesses estudos são utilizados conceitos como deformação, tensões totais e tensões efetivas. As diversas simplificações realizadas nas abordagens contínuas geram, entretanto, divergências do comportamento previsto para o real.

A necessidade de melhor representar as particularidades do comportamento de materiais geotécnicos fez com que as abordagens discretas para solos se desenvolvessem. Na abordagem discreta é necessário incorporar diversos aspectos relacionados a microestrutura dos solos, como a forma das partículas, arranjo das partículas e distribuição de poros. Para solos finos, a abordagem discreta necessita incorporar aspectos microestruturais adicionais, devido ao aumento da superfície específica das partículas de solos finos, muito superior à de solos granulares. Com isso, outros aspectos devem ser considerados como as forças elétricas entre partículas, as forças de dupla camada e as forças de van der Waals, por exemplo.

Uma questão que surge ao estudar os solos finos utilizando abordagens discretas é quais os principais aspectos microestruturais que devem ser considerados de forma a melhor representar o comportamento desses solos. Os aspectos microestruturais de solos tem sido estudado por diversos autores (BORGES, 2014; CORDÃO-NETO et al., 2017; CORDÃO-NETO et al., 2018; DABAT et al., 2020; DELAGE e LEFEBVRE, 1984; DJERAN-MAIGRE et al., 1998; GUPTA et al., 2011; HATTAB e FLEUREAU, 2010; MOORE e MITCHELL, 1974; MORAIS et al., 2019; OTÁLVARO CALLE, 2013; OTALVARO et al., 2016; QUEIROZ, 2015; SACHAN, 2008; SASANIAN; NEWSON, 2013; WENSRICH et al., 2017; ZULUAGA, 2016). Dentre os principais aspectos microestruturais de solos finos investigados na literatura podem-se citar o arranjo das partículas, a distribuição dos poros e as forças entre partículas. A compreensão desses aspectos desperta uma segunda questão relacionada ao estudo dos solos finos: como explicar o comportamento macroscópico desses solos a partir de interpretações da microestrutura? Tais entendimentos possibilitarão a melhor compreensão dos diversos fenômenos relacionados ao comportamento desses solos, como a resistência, a

compressibilidade e o colapso. Encontra-se na literatura trabalhos (BAYESTEH e MIRGHASEMI, 2015; DJERAN-MAIGRE et al., 1998; WENSRICH et al., 2017) que buscaram correlacionar aspectos microestruturais ao comportamento mecânico e hidráulico dos solos. Entretanto, os resultados ainda se encontram no nível acadêmico e existem poucas aplicações práticas na geotecnia. Dito isso, pode-se afirmar que existe uma necessidade de compreender os aspectos microestruturais de solos finos para avançar principalmente nas modelagens discretas desses materiais.

A orientação das partículas foi estudada por diversos autores (HATTAB & FLEUREAU, 2011; BAYESTEH & MIRGHASEMI, 2015; WENSRICH et al, 2017; CHOW et al., 2019; DABAT et al., 2020). Os estudos experimentais utilizaram principalmente a microscopia para observar a evolução da distribuição de orientação das partículas com o carregamento. O estudo da distribuição de orientação das partículas abrange, além do carregamento aplicado, outros aspectos microestruturais como as forças entre partículas e o fluido composicional conforme será apresentado ao longo deste trabalho. Assume-se que a distribuição de orientação das partículas é um candidato qualificado para se compreender o comportamento microscópico de solos finos e correlacionar com o comportamento macroscópico.

Por fim, entende-se que o estudo de solos finos utilizando métodos discretos é um problema que inclui muitas partículas e graus de liberdade. Buscou-se uma ferramenta que auxiliasse no trabalho e possibilita-se correlacionar variáveis microscópicas com variáveis macroscópicas. A mecânica-estatística foi a ferramenta escolhida tendo em vista que ela utiliza abordagens probabilísticas para incorporação das propriedades das inúmeras partículas do problema. Essa ferramenta já foi utilizada em diversas áreas da ciência (BAHRI et al., 2020; KUSMARTSEV, 2011) e tem se mostrado como uma ferramenta poderosa, capaz de expandir a aplicabilidade do conhecimento existente na área.

1.2 IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA

Como correlacionar os aspectos microestruturais com o comportamento macroscópico de solos finos?

1.3 JUSTIFICATIVA

Os modelos constitutivos, que descrevem o comportamento do material, utilizam observações macroscópicas para ajuste e definição das variáveis do modelo as quais, muitas vezes, carecem de significado físico. Além disso, o ajuste do modelo ao comportamento macroscópico apresenta, muitas vezes, erros significativos. A busca para melhor descrever o comportamento de materiais geotécnicos nas análises e projetos gerou a necessidade de compreender os aspectos microscópicos dos solos para a utilização de abordagens discretas.

A necessidade de melhores modelos para descrever o material, bem como de se conhecer os aspectos microscópicos que controlam o comportamento dos solos finos, levou a realização deste trabalho que busca ampliar o entendimento da correlação entre a macro e a microestrutura dos materiais geotécnicos, notadamente os de granulometria fina. Além disso, o entendimento da microestrutura irá possibilitar a incorporação desses aspectos em estudos de solos finos.

1.4 HIPÓTESE

As forças entre partículas de solos finos influenciam no arranjo das partículas e na distribuição de orientação de partículas, a qual, por sua vez, pode ser correlacionada com a compressibilidade dos solos.

1.5 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal identificar quais propriedades microscópicas que se relacionam com o comportamento macroscópicos dos solos finos. Além disso, este trabalho tem como objetivos específicos:

- Conhecer os principais aspectos microestruturais relacionados aos solos finos, como as forças de contato, arranjo das partículas, dentre outras;
- Compreender as forças de atração entre partículas de solos finos, realizando ensaios de compactação, com elevados carregamentos, seguidos de ensaios de granulometria;
- Compreender a correlação entre os aspectos microestruturais, como as forças entre partículas e o arranjo das partículas, e o comportamento mecânico de solos finos, utilizando para isso estudos de colapso;
- Deduzir uma formulação que consiga correlacionar aspectos microestruturais com aspectos macroestruturais, utilizando uma abordagem mecânica-estatística;

- Validar a formulação utilizando dados experimentais existentes da literatura de orientação de partículas;
- Apresentar uma correlação entre a orientação das partículas com a compressibilidade de solos finos.

1.6 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho é formado por estudos experimentais e teóricos e está estruturado da seguinte maneira:

No Capítulo 1 é apresentado o contexto geral da tese, definindo qual o problema que será explorado pelo estudo, a justificativa/motivação para a realização da tese, a hipótese gerada e os objetivos do trabalho. Além disso é apresentado a estrutura geral do trabalho e o conteúdo de cada capítulo.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica sobre os principais temas necessários para compreender o presente estudo. A tese tem como foco os aspectos microestruturais de solos finos, sendo apresentado sobre as principais forças entre partículas, a distribuição de cargas na superfície das partículas, arranjo das partículas, formas de investigação da microestrutura e a incorporação/correlação dos aspectos microestruturais com o comportamento mecânico dos solos finos.

No Capítulo 3 é apresentado um estudo experimental realizado para compreensão das forças de contato, principalmente das forças de van der Waals entre as partículas. Foram realizados ensaios de compactação estática com elevados carregamentos (até 100 MPa) que possibilitaram observar a alteração do arranjo das partículas, e conseqüentemente, a ativação e desativação de forças entre as partículas.

No Capítulo 4 é apresentado um estudo experimental que possibilitou a correlação das forças e a alteração do arranjo das partículas com o comportamento mecânico. Foi realizado ensaios de colapso alterando tanto o fluido utilizado (água destilada e solução hexametáfosfato), como a concentração do sal (solução de hexametáfosfato) que possibilitaram correlacionar as forças entre partículas e o arranjo entre partículas.

No Capítulo 5 é apresentado uma abordagem mecânica-estatística utilizando a variável de estado microestrutural capaz de correlacionar os aspectos microscópicos com o comportamento macroscópico. São utilizados dados da literatura de forma a validar a formulação deduzida a partir da maximização da entropia aplicada ao problema de geotecnia

para correlacionar a distribuição de orientação das partículas com aspectos e variáveis macroscópicas (índice de vazios/tensão de carregamento). Por fim, é apresentada a correlação entre a orientação das partículas e a compressibilidade de solos finos.

No Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões do trabalho bem como as propostas para pesquisas futuras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo serão abordados os principais temas para compreensão da tese. A tese aborda o entendimento da micromecânica das argilas e dentre os assuntos estudados estão as argilas e sua mineralogia, forças entre partículas de argila e configuração das partículas de argila. O foco do estudo foi na argila caulinita, amplamente estudada desde a década de 50. Além disso, foram estudados fenômenos que irão auxiliar na compreensão de características microestruturais a partir do comportamento macroestrutural, dentre eles destaca-se a compressibilidade de solos e o potencial de colapso.

2.1 MINERALOGIA DA CAULINITA

A caulinita é um argilomineral composto por duas unidades básicas: as folhas tetraédricas de sílica e as folhas octaédricas de alumina. As folhas tetraédricas de sílica são formadas por tetraedros com uma Sílica (Si^{+4}) no centro e quatro oxigênios (O^{-2}) nos vértices. As folhas octaédricas de alumina são formadas por octaedros com uma alumina (Al^{+3}) ou magnésio (Mg^{+2}) no centro e seis hidroxilas (OH^{-}) ou oxigênio nos vértices (Figura 2.1). A repetição alternada dessas folhas irá formar a caulinita, também chamada de arranjo 1:1 (Figura 2.1) com uma face de sílica, uma face de alumina. A ligação entre sucessivas camadas é feita por ligações de hidrogênio e forças de van der Waals (SRIDHARAN, 2014).

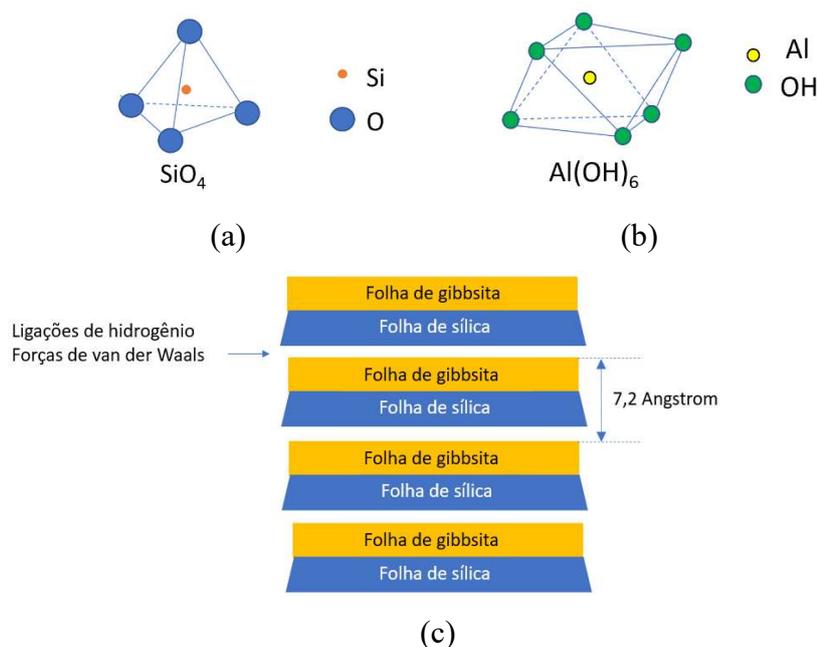


Figura 2.1-(a) Tetraedro de sílica (b) Octaedro de alumina (c) Partícula de caulinita

Lambe e Whitman (1969) afirmam que toda partícula de solo possui carga elétrica. A caulinita possui cargas na sua superfície que podem ter natureza estrutural. Santamarina et. al (2001) explicam que as faces de sílica apresentam terminações O^{2-} e as faces de alumina apresentam terminações OH^- , as quais são compartilhadas com outras partículas que formaria uma longa estrutura neutra. Entretanto, devido a existência dos limites laterais das partículas, surgem cargas não compensadas. Além disso, a substituição isomórfica de íons de maior valência pelos de menor valência (Si^{+4} por Al^{+3} ou Fe^{+3} na folha tetraédrica- Wang & Siu (2006), ocasiona o surgimento de cargas negativas adicionais na formação do mineral. Na Figura 2.2 é possível observar essas cargas nas faces da partícula de caulinita.

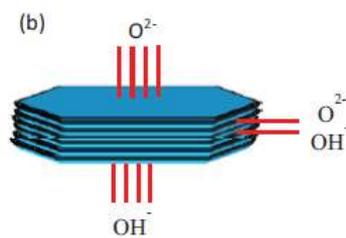


Figura 2.2- Partícula de caulinita e cargas de superfície (CHOUDHURY e BHARAT, 2018).

As cargas de superfície podem variar de acordo com o pH do fluido, pela protonação (adição de prótons H^+ nas terminações negativas) e desprotonação (remoção de prótons H^+ das terminações) das terminações OH^- . De acordo com Santamarina et al. (2001) a adição de prótons adiciona cargas positivas às partículas e a remoção de prótons aumenta a carga negativa da partícula, sendo essas alterações de maior importância na face octaédrica e nas arestas OH^- das partículas de caulinita. Para pHs ácidos, a partícula de caulinita apresenta superfícies positivas devido a absorção de H^+ pelo ânion OH^- ligado ao alumínio. A Figura 2.3 apresenta a variação das terminações da partícula de caulinita devido a variação do pH. As terminações Al representam a terminação da face de alumina e a terminação Si representa a terminação da face de sílica. A adição de cargas positivas está relacionada a protonação e as cargas negativas nas terminações está relacionada a deprotonação. A presença de cargas na superfície das partículas irá contribuir para explicar as interações de natureza elétrica entre elas.

O comportamento do solo, um meio particulado, está diretamente relacionado as forças de interação entre as partículas. De acordo com Santamarina (2003), as forças entre partículas incluem as forças de superfície, forças entre partícula e forças de contato classificadas segundo

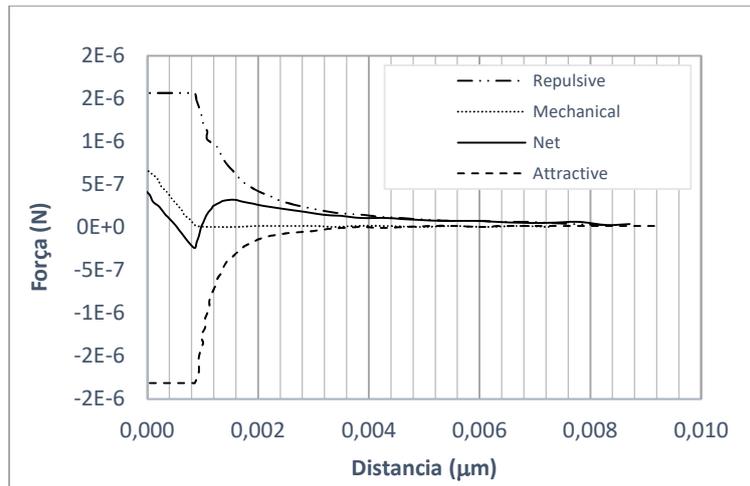


Figura 2.4- Forças entre partículas de caulinita de acordo com a distância entre elas (Modificado- YAO e ANANDARAJAH, 2003)

As partículas de argila possuem pequena dimensão e grande superfície específica. Devido a essas características, as forças de contato terão grande influência no comportamento das argilas. Na teoria DLVO, as forças de van der Waals irão promover a coagulação, enquanto as forças repulsivas de dupla camada promovem a estabilização das dispersões (BUTT et al, 2003). O balanço das forças irá favorecer o arranjo das partículas sob diferentes modos.

Diversos estudos utilizaram a teoria DLVO para calcular as forças entre partículas e descrever o comportamento entre partículas de argila (YAO e ANANDARAJAH, 2003; GUPTA et al., 2011; MITCHEL e SOGA, 2005; ISRAELACHIVI, 2011; LIU, 2015; BANDERA et al, 2021). Bandera et al. (2021) implementaram a teoria DLVO para simular o comportamento das partículas de argila utilizando Dinâmica Molecular (MD). O potencial entre as partículas foi calculado por expressões da DLVO, utilizando valores de potencial de superfície apresentados em Gupta et al. (2011). Foi considerado para o cálculo as diferentes interações entre as partículas (entre as faces e arestas) e foram obtidos valores dentro dos encontrados na literatura (ISRAELACHIVI, 2011; YAO, 2001) para a caulinita saturada em solução eletrolítica de KCL. A Figura 2.5 apresenta a magnitude das interações em termos de energia (a) e em termos de força (b) calculados por Bandera et al. (2021). Pode-se observar as interações entre as faces de alumina (Af-Af), entre as faces de sílica (Sf-Sf), entre as faces de sílica e alumina (Af-Sf) e entre as arestas (E-E).

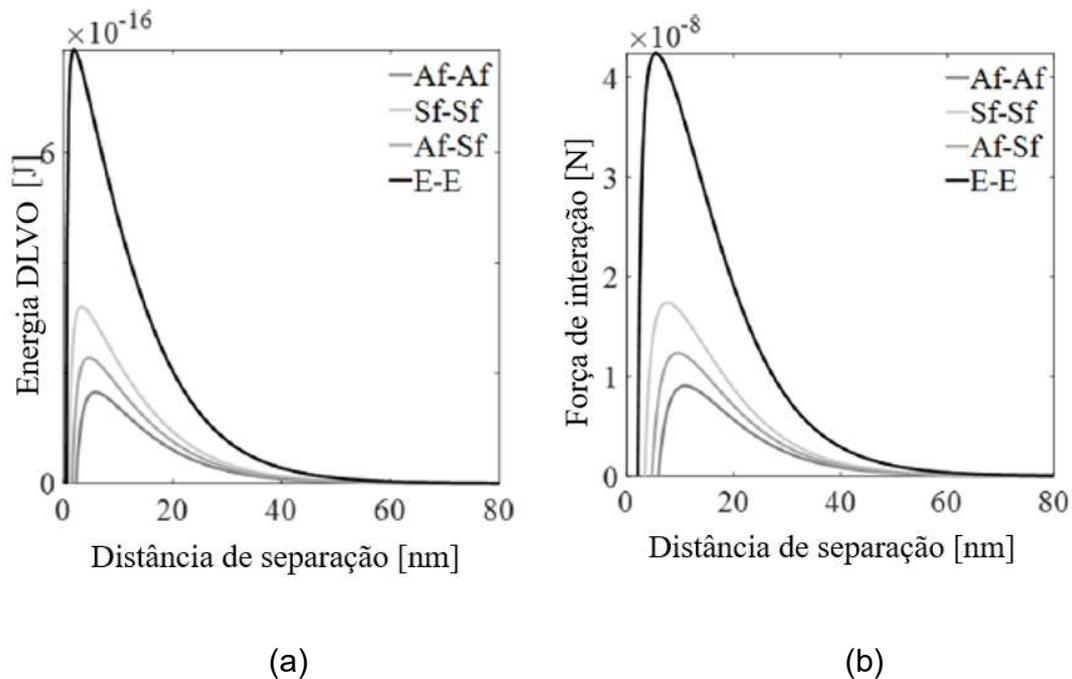


Figura 2.5- Magnitude das interações entre faces e arestas da caulinita (a) Energia de interação (b) Força de interação (modificado- Bandera et al. (2021)).

2.1.1 FORÇAS DE VAN DER WAALS

As forças de van der Waal são forças devido a presença de elétrons circundando o núcleo atômico, sendo assim, essas forças sempre estarão presentes. Israelachvili (2011) explica que as forças de van der Waal atuam em todos átomos e moléculas, inclusive nos que são totalmente neutros. A nuvem de elétrons em movimento ao redor do núcleo atômico irá polarizar o átomo a cada instante de tempo, criando um momento de dipolo (δ), uma grandeza que é quantificada pela magnitude das cargas e a distância de separação entre elas. As ondas eletromagnéticas que emanam dos átomos e moléculas interagem entre si (campo elétrico), gerando as forças de van der Waal entre os corpos. Na Figura 2.6 observa-se o momento de dipolo e o campo elétrico gerado na molécula.

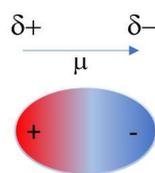
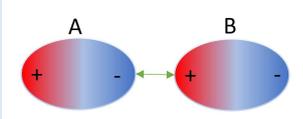
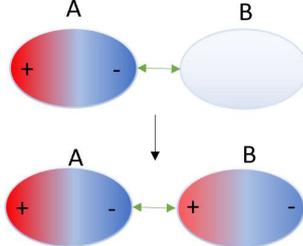
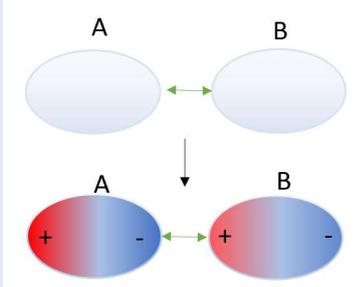


Figura 2.6- Momento de dipolo

Os momentos de dipolo podem ser permanentes, quando a distribuição de cargas ao redor da molécula é desigual, ou podem ser induzidos pela aproximação de um íon ou molécula,

estabelecendo um polo positivo ou negativo na molécula. Os dipolos irão se orientar, de forma que as cargas opostas fiquem lado a lado, gerando forças atrativas de van der Waal. De acordo com Butt et al. (2003) as forças de van der Waal são a soma de três interações: Kenson, Debye e dispersão ou forças de London, apresentadas na Tabela 2.1. As três interações são inversamente proporcionais a potência da distância.

Tabela 2.1- Interações de van der Waal

Interação	Característica
<p>Kenson</p>	<p>Ocorrem entre dois dipolos orientados.</p> 
<p>Debye</p>	<p>Ocorrem quando uma molécula com um momento de dipolo estático (A) interage com uma molécula polarizável (B). Isso irá gerar a orientação das moléculas pela indução de um dipolo.</p> 
<p>Forças de Dispersão ou de London</p>	<p>Ocorrem entre moléculas apolares devido a orientação dos dipolos temporários gerados pela movimentação dos elétrons ao redor do núcleo. Forças atrativas são mais prováveis de ocorrerem que forças repulsivas.</p> 

Israelachvili (2011) apresenta algumas características das forças de van der Waal, dentre as quais elas são consideráveis a distâncias da ordem de $0,01 \mu\text{m}$ até pequenos espaços entre átomos, da ordem de $0,0002 \mu\text{m}$. Além disso, Israelachvili (2011) afirma que as forças de van der Waal são pouco sensíveis a alterações da concentração eletrolítica e do pH. Mitchel e Soga (2005) afirma que as forças atrativas de van der Waal dependem da constante dielétrica do fluido.

Estudos foram realizados (MOORE e MITCHEL, 1974; ANANDARAJAH e CHEN, 1997; CHEN et al., 2000, MORAIS et al., 2021) com o foco nas forças de van der Waal devido a sua importância no comportamento de solos finos. Anandarajah e Chen (1997) quantificaram matematicamente as forças atrativas de Van der Waal entre partículas de solos finos. Eles levaram em consideração a geometria das partículas, espaçamento, orientação e algumas propriedades do fluido, como a constante dielétrica. Chen et al. (2000) computaram como a constante de Hamaker (as forças atrativas de van der Waal são diretamente proporcionais a constante de Hamaker) varia com a constante dielétrica do fluido. Anandarajah (2000) e Anderson e Lu (2001) buscaram compreender o comportamento de solos finos, incorporaram as forças de van der Waals, além das forças de dupla camada, para melhor ajustar simulações numéricas aos dados experimentais. Anandarajah (2000) apresenta que o comportamento numérico considerando essa força é semelhante com o comportamento observado em laboratório.

2.1.2 FORÇAS DE COULOMB

Devido a presença de cargas na superfície das partículas, irá se formar um campo elétrico ao redor delas o qual é responsável pelas forças de natureza eletroquímica entre as partículas. Em meio aquoso, o campo irá atrair íons que tentam balancear essas cargas. Esses íons podem estar ligados, transientemente, à superfície das partículas formando a chamada camada de Stern ou Helmholtz ou podem formar uma atmosfera de íons em movimento próxima a superfície, a chamada dupla-camada elétrica difusa. Segundo Israelachvili (2011), partículas com superfícies similares geralmente se repelem eletrostaticamente em solução (Figura 2.8). Na Figura 2.7 é possível observar a camada de Stern, camada fixa próxima à superfície, e a Dupla-camada difusa ao redor de uma partícula que possui carga negativa na superfície. As cargas irão atrair moléculas do solvente e íons.

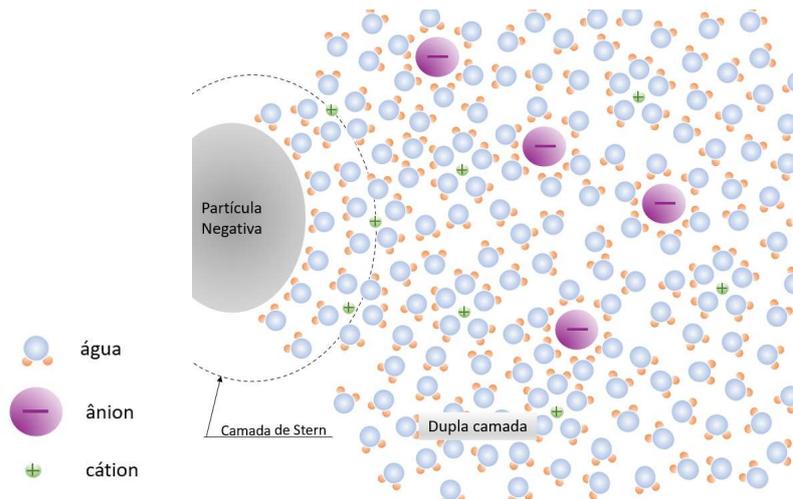


Figura 2.7- Dupla camada (Modificado-BUTT et al., 2003)

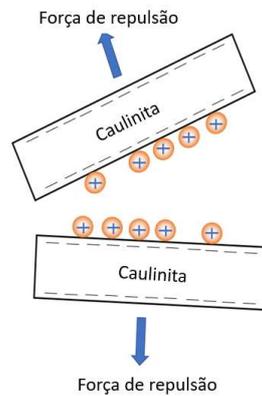


Figura 2.8- Interação de repulsão entre duas partículas com cargas de superfície similares.

O potencial elétrico gerado pela dupla camada vai depender da distância normal à superfície da partícula. Butt et al. (2003) afirmam que geralmente a densidade de carga e o potencial elétrico se relacionam pela equação de Poisson. A partir dessa equação é possível calcular a distribuição do potencial sabendo a distribuição de cargas. Devido as cargas na solução serem livres para se mover, é necessário informações estatísticas a respeito da densidade de íons locais, sendo utilizado para isso a equação de Boltzmann. Chega-se então na equação de Poisson-Boltzmann, uma equação diferencial parcial de segunda ordem, a qual pode ser resolvida utilizando métodos numéricos, sendo escrita (ANANDARAJAH e LU, 1991):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} = -\frac{8\pi e}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ve}{kT}\psi\right) \quad (2.1)$$

onde ψ é o potencial de superfície, ε é a constante dielétrica do meio, e é a unidade eletrônica de carga, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. n e ν são respectivamente a concentração e a valência dos cátions.

Michel e Soga (2005) explicam que a concentração de íons e a distribuição de potencial próximo as partículas carregadas é sensível a muitas variáveis como o potencial de superfície, concentração eletrolítica, valência, constante dielétrica do meio e temperatura. A espessura da dupla camada é inversamente proporcional à valência e à raiz da concentração iônica e diretamente proporcional à raiz da constante dielétrica e à temperatura, mantendo os outros fatores constantes. Segundo Mitchel e Soga (2005), quanto mais espessa a dupla camada, menor a tendência de as partículas em suspensão flocularem.

A presença de íons no meio irá alterar o potencial elétrico e as forças entre as superfícies carregadas. Mitchel e Soga (2005) afirmam que um aumento na concentração eletrolítica do meio irá reduzir o potencial da superfície, e o decaimento do potencial com a distância será mais rápido. A dupla camada se torna mais fina e as forças repulsivas de dupla camada diminuem. Além disso, as forças de dupla camada são sensíveis a valência do cátion em solução. Chen et al. (2000) explicam que de acordo com a teoria da dupla camada, as forças repulsivas diminuem com um aumento da valência do cátion em solução.

A constante dielétrica do meio também influencia o potencial de superfície e a espessura da dupla camada, sendo que para cargas constantes das superfícies, quanto maior a constante dielétrica do meio, menor o potencial de superfície. O efeito da temperatura nas forças de dupla camada é pequeno e pode ser desprezado.

Diversos estudos avaliaram o efeito de algumas dessas propriedades e de outras, como o pH, constante dielétrica do meio, concentração iônica, na interação entre as partículas e consequentemente nas forças de dupla camada (WANG e SIU, 2006; LOPES, 2016; PEDROTTI, 2016; PEDROTTI e TARANTINO, 2018, SCELSE et al., 2021, LIU et al., 2021, DU et al., 2021, BONO e MCDOWELL, 2022).

2.2 DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS NA SUPERFÍCIE E INTERAÇÃO ENTRE PARTÍCULAS

Já foi visto na seção 2.1 que as partículas de caulinita apresentam cargas na sua superfície. As cargas de superfícies podem mudar dependendo do pH do meio, devido a protonação e deprotonação das terminações OH^- . Atualmente existem duas vertentes sobre a distribuição de cargas ao redor da partícula de caulinita. A primeira vertente, denominada CBSC (*Constant Basal Surface Charge* - carga da superfície basal constante, denominação dada por Zhou e Gunter (1992), é baseada em estudos de Van Olphen (1951), sobre a distribuição de cargas ao redor da partícula de caulinita com a variação do pH do meio. Nessa vertente as cargas das arestas variam devido a protonação/deprotonação das hidroxilas, enquanto a carga das faces surge pela substituição isomorfa e não se altera com o pH. Van Olphen (1951) se baseou, para estimar as cargas nas superfícies das partículas, em estudos da reologia das argilas. Zhou e Gunter (1992) realizaram estudos experimentais sobre a natureza da carga da superfície das partículas de caulinita, a partir da medida da capacidade de troca de cátions (CEC). Zhou e Gunter (1992) concluíram a partir dos resultados de seus estudos experimentais que as faces da caulinita deveriam ser ionizáveis, contrapondo a vertente CBSC. Apesar disso, autores como Pedrotti (2016), Lopes (2016), Pagano et al. (2020) embasaram seus estudos na distribuição de cargas segundo a vertente CBSC.

Na vertente do CBSC, em soluções ácidas, as partículas de argila serão negativamente carregadas em suas faces e positivamente carregadas nas arestas, enquanto em soluções alcalinas as partículas de argila serão negativamente carregadas em todas as superfícies (faces e arestas). A mudança de carga nas arestas se dá pela incorporação dos prótons H^+ pelas hidroxilas OH^- presentes nas arestas das partículas de argila. Na Figura 2.8(a) e Figura 2.8(b) é possível observar a distribuição de cargas segundo essa vertente.

Pela distribuição de cargas na superfície das partículas de caulina segundo essa vertente, as partículas terão diferentes interações dependendo do pH do meio. Diversos autores (WANG e SIU, 2006; LOPES, 2016; PEDROTTI, 2016) realizaram testes de sedimentação de argilas em meios com diferentes pH para observar alteração no volume, e conseqüentemente da interação entre partículas. Na Figura 2.9 é possível observar os resultados obtidos por Wang e Siu (2006), em que, para meios ácidos, a caulinita apresenta um maior volume e, para meios básicos, um menor volume. Segundo os autores, o maior volume da caulinita pode ser explicado pela

formação de uma estrutura com interações de atração, enquanto em meio básico ocorre a formação de uma estrutura com interações de repulsão.

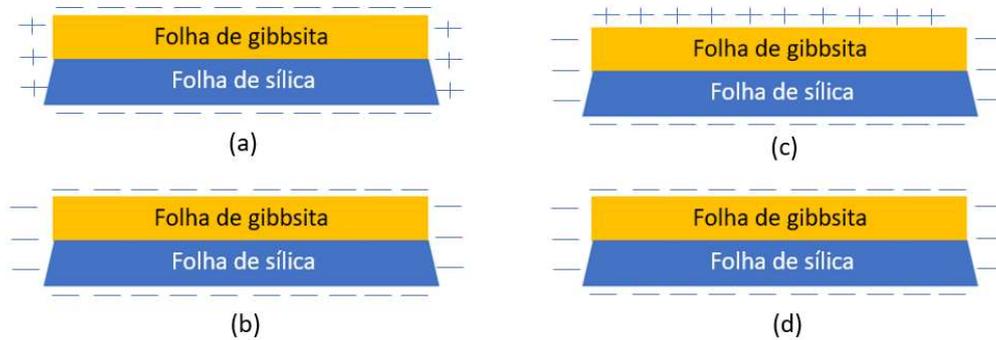


Figura 2.9- Distribuição de cargas ao redor das partículas de caulinita. (a) Partícula de caulinita carregada segundo CBSC (pH ácido). (b) Partícula de caulinita carregada segundo CBSC (pH básico). (c) Partícula de caulinita carregada segundo VBSC (pH ácido). (d) Partícula de caulinita carregada segundo VBSC (pH básico).

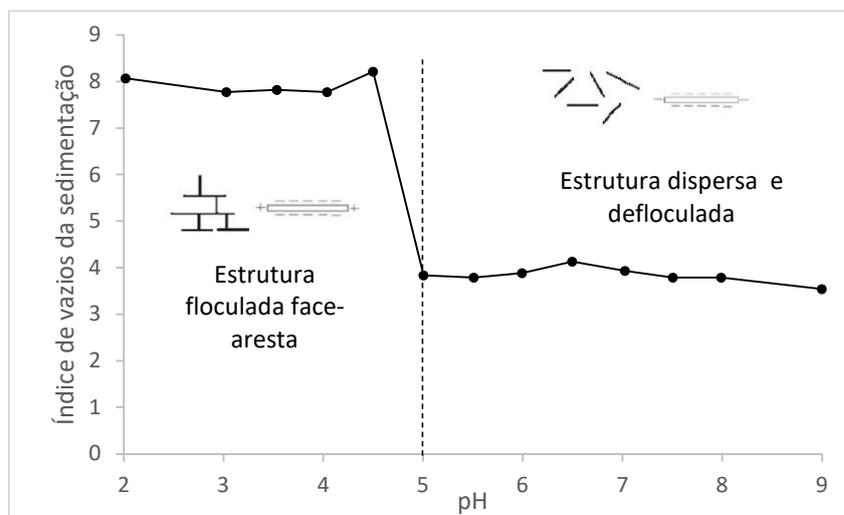


Figura 2.10- Teste de deposição/sedimentação de caulinita para meios com diferentes pH. (Modificada de WANG e SIU, 2006)

Na Tabela 2.2 é possível observar os tipos de forças que podem existir entre as partículas dependendo do pH do meio e da distribuição de cargas ao redor da partícula de caulinita (vertente CBSC). Para as configurações que apresentam interações atrativas e repulsivas, a interação resultante é determinada pela magnitude das forças.

Tabela 2.2- Vertente CBSC

Tipo de interação	Soluções ácidas	Interação	Soluções básicas	Interação
Face-face	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forças de repulsão de Coulomb ✓ Forças de atração de van de Waals 	Repulsiva ou atrativa	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forças de repulsão de Coulomb ✓ Forças de atração de van de Waals 	Repulsiva ou atrativa
Aresta-Face	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forças de atração de Coulomb ✓ Forças de atração de van der Waals 	Atrativa	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forças de repulsão de Coulomb ✓ Forças de atração de van der Waals 	Atrativa e Repulsiva
Aresta-aresta	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forças de repulsão de Coulomb ✓ Forças de atração de van de Waals 	Atrativa e Repulsiva	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forças de repulsão de Coulomb ✓ Forças de atração de van de Waals 	Atrativa e Repulsiva

Uma outra vertente sobre a distribuição de cargas surgiu a partir de resultados da medida de densidade de carga e do potencial das superfícies utilizando o microscópio de força atômica (AFM) (GUPTA et al., 2011; LIU et al., 2014; KUMAR et al. 2017). Essa vertente, mais recente, será chamada neste trabalho de VBSC (Varying Basal Surface Charge). Gupta & Miller (2010) variaram o pH da solução de caulinita (pH 4,5,6,8 e 10) para observar a influência do pH na densidade de carga na superfície das partículas. A partir das medidas das forças, o potencial da superfície e a densidade de carga da superfície das partículas foram estimadas utilizando a teoria DLVO. Os resultados mostraram que: 1) as cargas nas superfícies das partículas de caulinita são dependentes do pH do meio; 2) a face octaédrica de alumina da caulinita apresenta um ponto iso-elétrico entre o pH 6 e 8; 3) a face tetraédrica de sílica apresenta um ponto iso-elétrico em $\text{pH} < 4$. A distribuição de carga ao redor da superfície da partícula de caulinita pode ser observada na Figura 2.8 (c) e Figura 2.8 (d). Na Figura 2.10 observa-se os resultados obtidos por Gupta e Miller (2010) em que se observa como o potencial da superfície e a densidade de carga de superfície variam com o pH para as faces de alumina e de sílica da argila caulinita. Para a face de alumina, observa-se na figura a alteração do sinal do potencial e da densidade de carga com a variação do pH.

Liu et al. (2014) realizaram um experimento para medir a densidade de carga e o potencial das arestas das partículas de caulinita. Foi utilizado o AFM e, a partir das forças e da teoria DLVO, foi obtida as características da distribuição de cargas nas arestas das partículas de caulinita. Os resultados (Figura 2.11) indicaram que acima do pH 4 as arestas das partículas são carregadas negativamente, não havendo alteração do sinal da carga com o aumento do pH (medido até 9). Esses resultados divergem da vertente CBSC, na qual as arestas das partículas de caulinita eram carregadas positivamente em pH ácidos e negativamente em pH básicos.

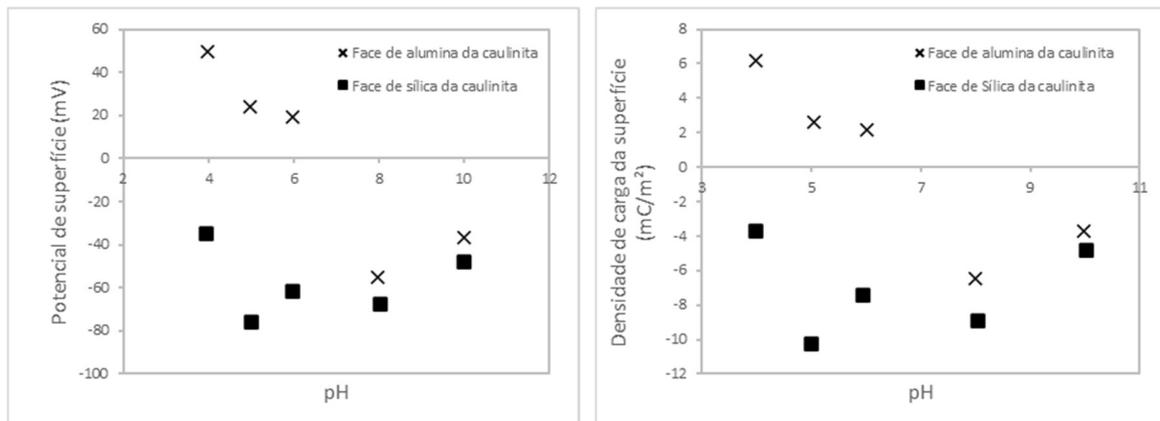


Figura 2.11- Potencial da superfície e densidade de cargas na superfície das partículas de caulinita em função do pH (modificado- GUPTA e MILLER, 2010).

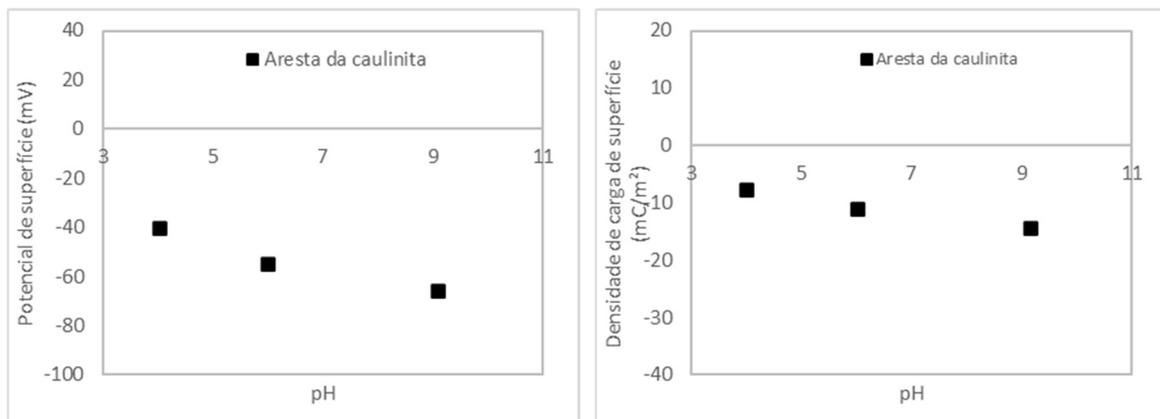


Figura 2.12- Potencial da superfície e densidade de cargas nas arestas das partículas de caulinita em função do pH (modificado- LIU et al., 2014)

Na Tabela 2.3 é possível observar os tipos de forças que podem existir entre as partículas dependendo do pH do meio e da distribuição de cargas ao redor da partícula de caulinita

(vertente VBSC). Para as configurações que apresentam interações atrativas e repulsivas, a interação resultante é determinada pela magnitude das forças.

Tabela 2.3- Vertente VBSC

Tipo de interação	Soluções pH<6	Interação	Soluções pH>8	Interação
face-face	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forças de atração de Coulomb (sílica-alumina) ✓ Forças de repulsão de Coulomb (sílica-sílica e alumina-alumina) ✓ Forças de atração de van der Waals 	<p>Atrativa (sílica-alumina)</p> <p>Repulsiva e atrativa (sílica-sílica, alumina-alumina)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forças de repulsão de Coulomb (sílica-sílica, alumina-alumina e sílica alumina) ✓ Forças de atração de van der Waals 	Repulsiva e atrativa
face-aresta	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forças de atração de Coulomb (aluminas-aresta) ✓ Forças de repulsão de Coulomb (sílica-aresta) ✓ Forças de atração de van der Waals 	<p>Atrativa (alumina-aresta)</p> <p>Repulsiva e atrativa (sílica-aresta)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forças de repulsão de Coulomb (sílica-aresta, alumina-aresta) ✓ Forças de atração de van der Waals 	Repulsiva e atrativa
aresta-aresta	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forças de repulsão de Coulomb (aresta-aresta) ✓ Forças de atração de van der Waals 	Repulsiva e atrativa	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Forças de repulsão de Coulomb (aresta-aresta) ✓ Forças de atração de van der Waals 	Repulsiva e atrativa

Estudos apresentam resultados que corroboram com a vertente VBSC (MILLER et al. 2007; KUMAR et al., 2016). Miller et. al. (2007) realizou ensaios para medir o potencial Zeta e observar o comportamento eletrocinético dos minerais caulinita e haloisita. Na Figura 2.12 observam-se os resultados de Miller et al. (2007) da medida do potencial zeta para a caulinita, haloisita e, também, para a gibbsita e a sílica. Neles o potencial da caulinita se aproxima ao da sílica e da haloisita. Por outro lado, o potencial da caulinita difere da gibbsita. Na haloisita a

face de sílica fica exposta devido a formação de tubos das partículas do mineral, o que justifica seu comportamento semelhante a sílica. Com relação a caulinita, o comportamento se assemelhou ao da sílica. O autor presumiu que a face de alumina da caulinita tem pouca influência no comportamento do mineral. Os resultados de Miller et al. (2007) podem ser justificados pelas interações/aglomerações existentes entre as partículas de caulinita segundo a vertente VBSC, na qual a face octaedra da caulinita é positivamente carregada para pH ácido, formando mais interações com outras partículas que a face de sílica, e ficando menos expostas.

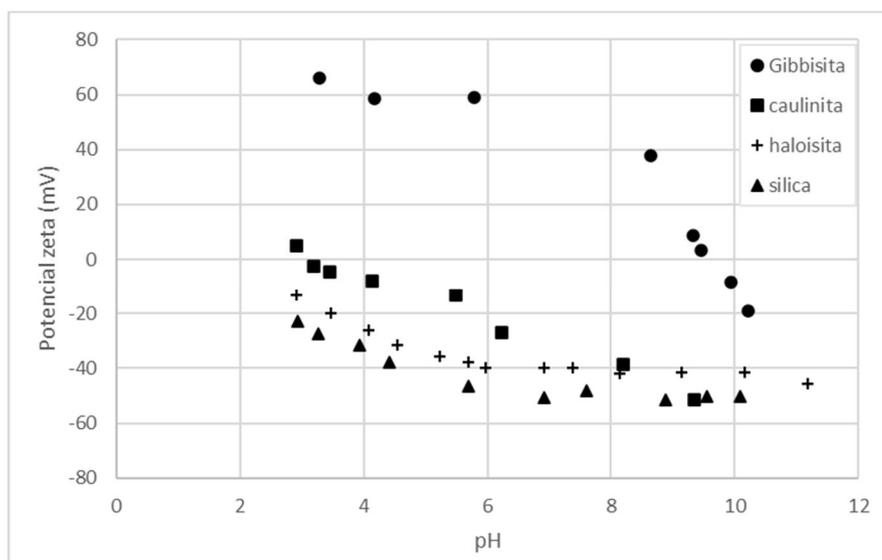


Figura 2.13- Resultados do potencial zeta para vários minerais (Miller et al., 2007).

Além do pH, a interação entre as partículas de caulinita será alterada com a mudança da concentração iônica do meio, como foi falado anteriormente. Diversos estudos (WANG e SIU, 2006; PEDROTTI, 2016; KUMAR et al., 2017) observaram que um aumento da concentração de sais na solução irá gerar uma supressão da dupla camada, diminuindo as forças de dupla camada atrativa e repulsiva entre partículas. A diminuição das forças está associada a diminuição da diferença entre o potencial de superfície e a solução, e, com o aumento da concentração iônica, a diferença será menor e o decaimento do potencial será mais rápido com a distância.

Outra solução utilizada para alterar as interações entre partículas é o hexametáfosfato de sódio (NaPO_3)₆, dispersante muito utilizado para realização de testes de análise granulométrica em Geotecnia. Muitos estudos foram realizados para compreensão de como o dispersante altera a microestrutura da caulinita (LAGALY, 1989; ANDREOLA et al., 2004; ANDREOLA et al., 2006A; ANDREOLA et al., 2006B; ANDREOLA et al. 2007; MA, 2012; SACHAN et al.,

2013). De acordo com Andredola et al. (2006a) o dispersante irá aumentar a carga negativa da superfície da caulinita, sendo absorvido quimicamente como um ânion, especialmente nas arestas. O ânion (HMP⁻) interage com o Al⁺³ nas arestas, substituindo os grupos hidroxilas. Com a substituição, ocorrerá um aumento da carga negativa da superfície e um aumento das forças de repulsão entre as partículas. De acordo com Andreola et al. (2006b) o dispersante pode reduzir de forma significativa a viscosidade da suspensão, com forças predominantemente de repulsão entre as partículas.

Por fim, a constante dielétrica do meio também irá influenciar nas interações entre partículas. A constante dielétrica do meio é inversamente proporcional as forças de Coulomb, sendo que, ao se alterar o fluido, por exemplo ar, acetona e água, as forças de dupla camada irão se alterar. Estudos de Pedrotti e Tarantino (2018) observaram a compressibilidade de caulinita (Figura 2.13) em diferentes meios. Os resultados mostram que no meio com constante dielétrica maior ($\epsilon_{\text{água}}=80$), para uma mesma carga vertical aplicada, o índice de vazios da amostra é menor que em meios com constante dielétrica menor ($\epsilon_{\text{ar}}=1$). A polaridade do fluido do meio também irá alterar a interação entre partículas. Segundo Sridharan e Rao (1973), em fluidos não polares com baixa constante dielétrica, a dupla camada é muito pequena ou não se desenvolve, e as forças atrativas são predominam. Sridharan e Rao (1973) e Chen et al. (2000) observaram o comportamento de argilas saturadas com fluidos apolares e atribuíram a estrutura floculada (de maior volume) dos solos à ação das forças de atração.

2.3 FÁBRICA

Mitchel e Soga (2005) definem a estrutura dos solos como sendo a combinação da fábrica, dos aspectos composicionais e das forças entre as partículas. A fábrica está relacionada ao arranjo das partículas, grupo de partículas e poros do solo. A associação das partículas do solo irá formar as diferentes fábricas, sendo identificado três principais elementos dentro da fábrica: arranjo de partículas elementares (interação entre partículas isoladas), agregações de partículas (partículas organizadas com limites bem definidos) e poros (espaços preenchidos por líquidos ou gás entre as partículas).

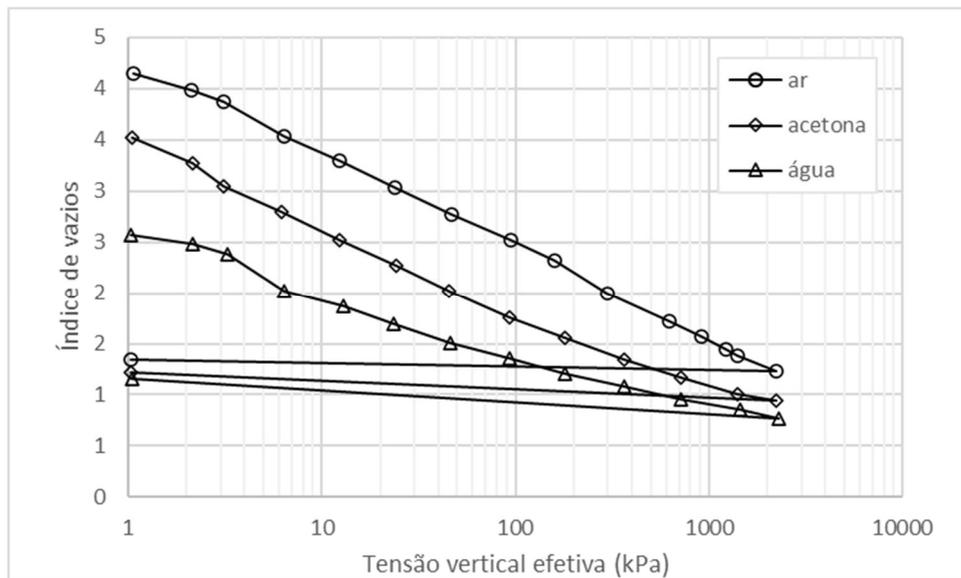


Figura 2.14- Compressibilidade da caulinita em diferentes meios (modificado- PEDROTTI e TARANTINO, 2018)

As partículas de caulinita irão se associar de diferentes maneiras dependendo das forças de interação entre as partículas. Van Olphen (1977) definiu três tipos principais de associação entre partículas: Aresta-Aresta, Aresta-Face e Face-Face. As duas primeiras estão relacionadas ao processo de floculação entre partículas e a última ao processo de aglomeração. Santamaria et al (2002) incluiu os arranjos Face-Face translado, observado nas imagens de varredura eletrônica, e o arranjo disperso ou defloculado. Sridharan (1990) explica que as estruturas floculadas existem devido as forças de atração entre planos basais da partícula de caulinita de sinal oposto. As interações resultantes da floculação são as aresta-face e aresta-aresta, sendo esta última pouco provável nos solos. A aglomeração (arranjo face-face) irá existir devido a redução das forças de repulsão entre partículas. Arranjos dispersos, ao contrário, irão se apresentar quando existir elevada repulsão entre as partículas. A maioria dessas conclusões foram obtidas a partir da observação de suspensões de argila.

Taurozzi et al. (2011) diferenciaram agregação de aglomeração, no qual a agregação é formada por partículas fortemente ligadas (fundidas, sinterizadas ou ligações metálicas) que não são facilmente separadas. Os aglomerados são um conjunto de partículas ligadas por forças fracas como van de Waals, capilares ou eletrostáticas, que podem ser separadas, por exemplo, por ultrassom.

O arranjo das partículas e dos espaços entre as partículas está diretamente relacionado ao comportamento hidráulico e mecânico dos solos. Segundo Mitchell e Soga (2005), os primeiros

estudos para se observar como esses aspectos influenciam no comportamento do solo ocorreram no meio dos anos 50 com técnicas de difração de raio x e microscopia eletrônica. Com o avanço tecnológico começou a ser possível observar a fábrica de solos finos utilizando, por exemplo, a Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2.4 INVESTIGAÇÃO DA MICROESTRUTURA

Conhecer a microestrutura dos solos finos é fundamental para desenvolver modelos que melhor representem o comportamento desses solos. Diferentes técnicas podem ser utilizadas para conhecer a microestrutura dos solos. Por microestruturas, considera-se tanto o arranjo de partículas e poros, como características relacionadas as forças entre partículas, como por exemplo as cargas e potenciais de superfície. Para conhecer a fábrica técnicas como a Microscopia ótica, Microscópio eletrônico de transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP), Granulometria a laser, Microscópio de Força Atômica (AFM) foram utilizadas por diversos autores. Para o estudo do potencial de superfície e cargas de superfície foram utilizadas técnicas de determinação do potencial zeta e AFM.

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi utilizado para observar a fábrica de argilas em diversos estudos (THOMPSON et al., 1981; DJERAN-MAIGRE et al.,1998; ZBIK et al., 2008). Djeran-Maigre et al. (1998) estudaram amostras remoldadas de caulinita submetidas a elevados carregamentos e obtiveram a orientação das partículas pela análise de imagens obtidas pelo MET da amostra. A Figura 2.15 apresenta as orientações das partículas de caulinita para cada carregamento aplicado obtido nos estudos de Djeran-Maigre et al. (1998) utilizando MET.

Outra técnica utilizada para investigação da fábrica de argilas é o Microscópio eletrônico de varredura. Wang e Siu (2006a) estudaram a caulinita e utilizaram imagens do MEV para observar a organização das partículas de forma qualitativa. Eles utilizaram dois fluidos: um com pH 4 e outro com pH 7.8 para observar como o pH influencia na fábrica de argilas consolidadas. A Figura 2.16(a) observa-se a fábrica para o pH 4 com interações do tipo face-aresta e face-face e na Figura 2.16(b) observa-se a fábrica para pH 7,8.

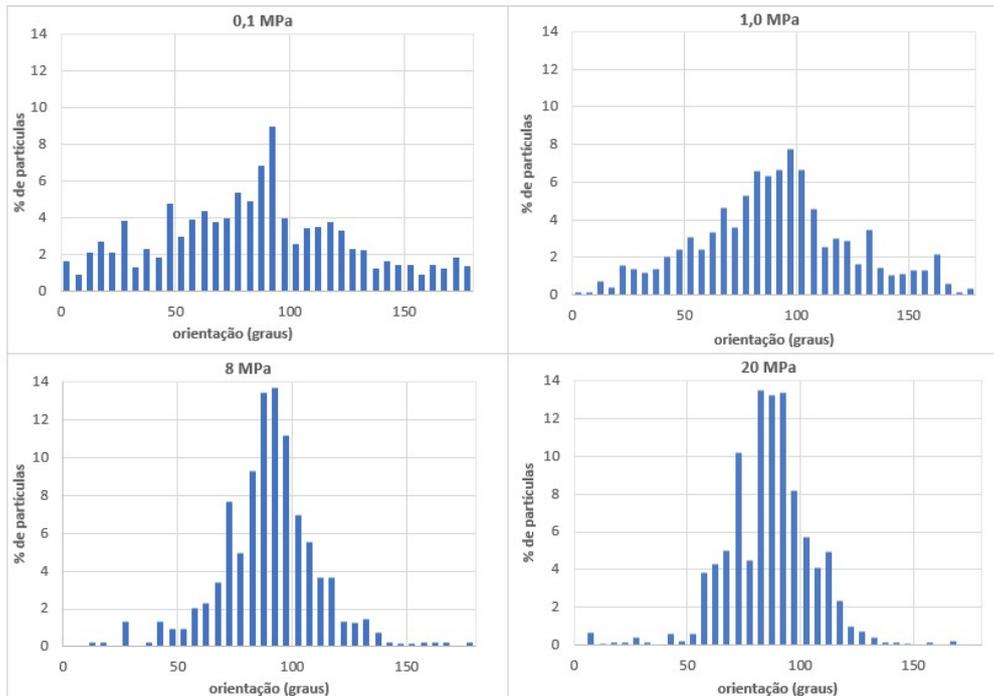
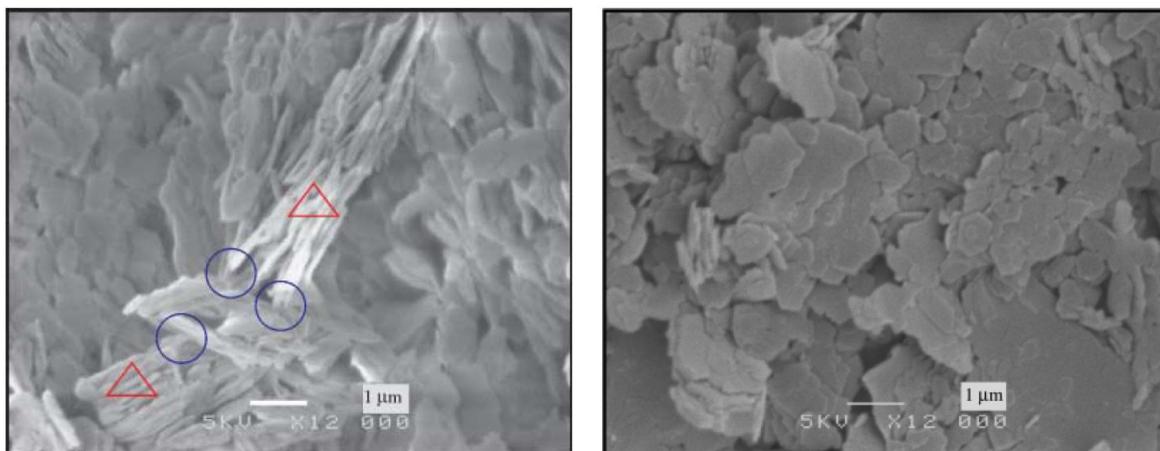


Figura 2.15- Resultados de Djeran-Maigre et al. (1998) da orientação das partículas da caulinita St. Austell para cada carregamento aplicado (modificado).



(a)

(b)

Figura 2.16 Imagem de MEV da caulinita com (a) pH 4 e (b) pH 7.8 em que os círculos azuis destacam as interações aresta-face e os triângulos vermelhos as interações face-face (Wang e Siu, 2006)

Delage e Lefebvre (1984) realizaram ensaios experimentais de consolidação em argila e posteriormente as amostras foram submetidas a ensaios de Porosimetria por intrusão de Mercúrio (MIP) para obter a distribuição de poros. A Figura 2.17 apresenta resultados Delage e Lefebvre (1984) da distribuição acumulada dos poros do solo para diferentes carregamentos.

Os resultados confirmam que quanto maior o carregamento no solo menor será o volume de poros do solo. O MIP é muito utilizado nos estudos de solos, principalmente em estudos desenvolvidos sobre solos tropicais, por possibilitar estudar a microestrutura e auxiliar no entendimento do comportamento desses solos (BORGES, 2014; LOPES, 2016, HERNANDEZ et al., 2018).

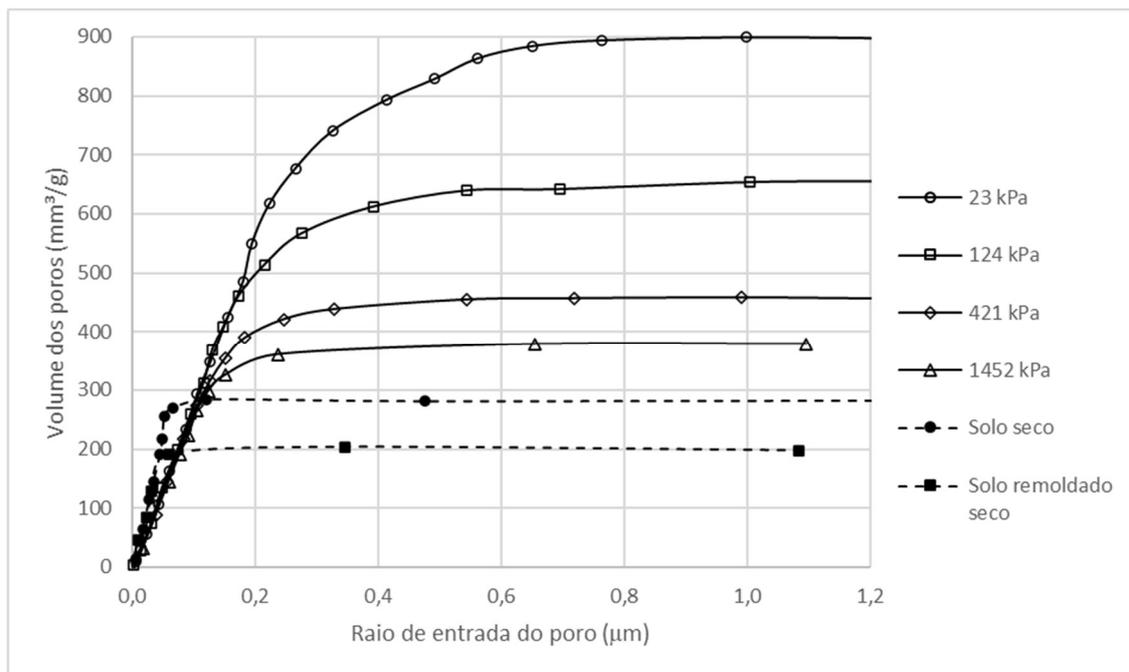


Figura 2.17- PSD de solos adensados com diferentes tensões e seco em estufa (modificado- DELAGE e LEFEBVRE,1984)

Sachan et al. (2013) realizou ensaios utilizando o Microscópio de Força Atômica (AFM) para observar a fábrica de amostras de caulinita. Dentre os resultados do AFM, está a possibilidade de gerar imagens 3D morfológicas das amostras e imagens 2D das partículas. Sachan et al. (2013) analisaram em seu estudo amostras de lama com diferentes concentrações de hexametáfosfato. A partir dos resultados, foi possível avaliar, dentre outros aspectos, a distribuição granulométrica das partículas, ângulo de orientação, tamanho e formato da partícula. Na Figura 2.18 é possível observar imagens 3D do AFM da caulinita com diferentes microfábricas, em que a fábrica se altera de floculada (F1-F3) para dispersa (F5-F7) com a desintegração dos flocos na presença do hexametáfosfato.

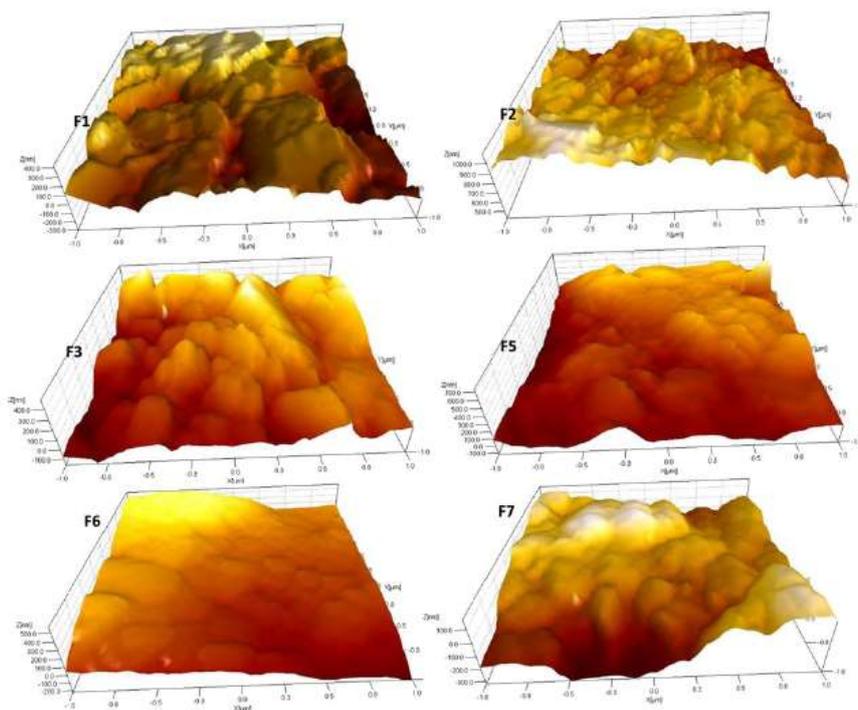


Figura 2.18- Microfábrica da caulinita para diferentes concentrações de hexametafosfato – eixos x,y,z (Sachan et al., 2013)

A medida do potencial zeta pode fornecer importantes informações a respeito das forças eletrostáticas entre partículas e da distribuição de cargas das partículas. Ma (2012) avaliou o efeito do hexametafosfato na variação do potencial zeta da caulinita, na presença de diversos sais. A Figura 2.18 apresenta os resultados de Ma (2012) no qual se observa que a adição de sais gera uma redução do potencial zeta da caulinita, diretamente relacionado com a supressão da dupla camada e redução das forças eletrostáticas de repulsão. A presença do hexametafosfato produziu maior negatividade das superfícies da caulinita.

Gupta e Miller (2010), Liu et al. (2014) e Kumar et al. (2017) determinaram o potencial de superfície das partículas de caulinita, bem como a densidade de carga de superfície utilizando o Microscópio de Força Atômica (AFM). Gupta e Miller (2010) realizaram medidas da interação entre a partícula de caulinita e o a ponta do AFM (força) e calcularam o potencial de superfície da partícula de caulinita utilizando a teoria DLVO. Na Figura 2.20 observa-se a imagem de altura topográfica das partículas de caulinita, com a face de sílica exposta, obtida pelo microscópio de força atômica. As marcações (cruzes) representam os locais em que a força de interação foi medida.

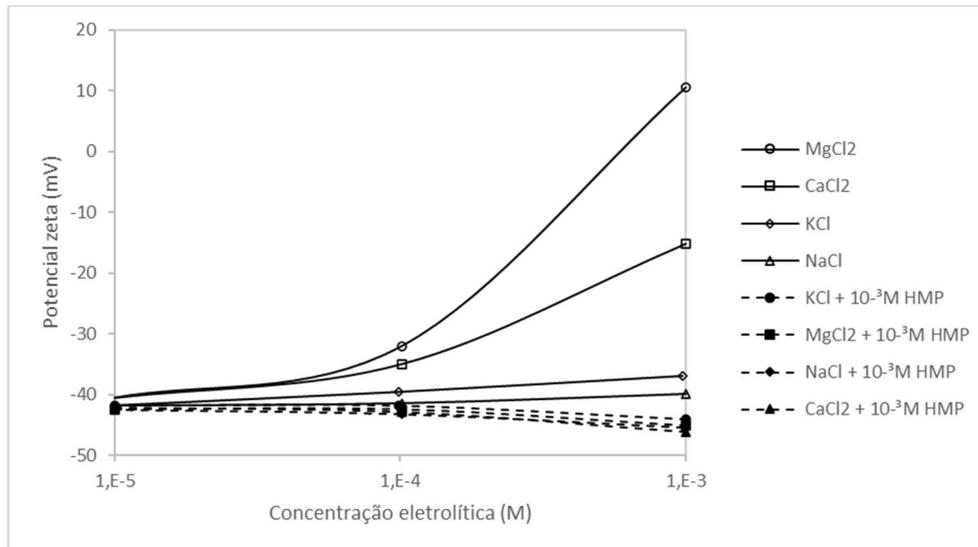


Figura 2.19- Efeito do HMP- (10^{-3} M) no potencial zeta da caulinita em pH 10 na presença de diversos sais, usando 0,001 M de NaCl em solução background (modificado- MA, 2012).

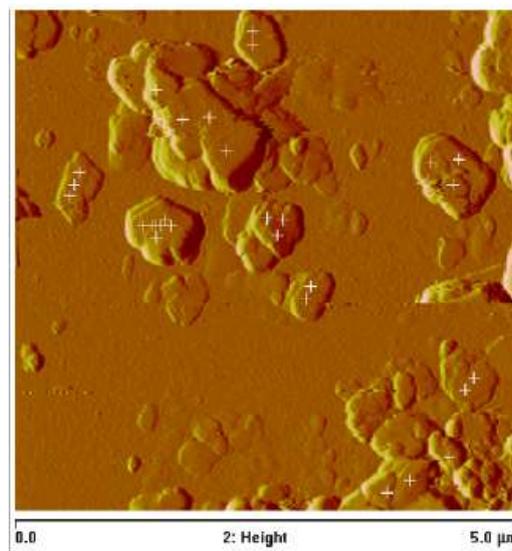


Figura 2.20- Imagem de altura topográfica obtida pelo AFM da face de sílica (GUPTA e MILLER, 2010)

2.5 MICROESTRUTURA E COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS ARGILAS

A microestrutura dos solos inclui diversos aspectos como o arranjo de partículas, a orientação das partículas, a distribuição de poros, a força entre partículas, dentre outros. Os aspectos microestruturais estão diretamente relacionados ao comportamento das partículas de argila. Por exemplo, as forças entre partículas estão diretamente relacionadas a presença de cargas na superfície das argilas, a qual irá controlar a compressibilidade, resistência ao cisalhamento,

dentre outros aspectos mecânicos e hidráulicos. A presença de cargas irá gerar interações eletrostáticas de natureza atrativa ou repulsiva entre as partículas. As propriedades do meio irão influenciar na magnitude e na natureza das cargas ao redor das partículas. Considerando as interações eletrostáticas e de van der Waals e a distância entre as partículas, pode-se determinar qual força será predominante, dupla camada (repulsiva ou atrativa) ou van de Waal, e qual o arranjo das partículas resultante das interações.

A maioria dos estudos de forças entre partículas foram realizados utilizando suspensões de partículas, mas pouco se conhece sobre as interações existentes ao se aplicar carregamentos sobre uma amostra de argila, o que estaria mais próximo do comportamento de solos. São três hipóteses: as interações ocorreriam somente por van der Waals, as interações ocorreriam pela combinação das forças de dupla camada e pelas forças de van de Waals ou, ainda, as interações ocorreriam apenas por forças de dupla camada, pois as distâncias entre partículas seriam muito grandes para ativar as forças de van der Waals. Considerando as três hipóteses, na Figura 2.21 na Figura 2.22 é possível observar as possíveis forças desenvolvidas entre as partículas em cada hipótese, segundo as duas vertentes sobre a distribuição de carga ao redor das partículas.

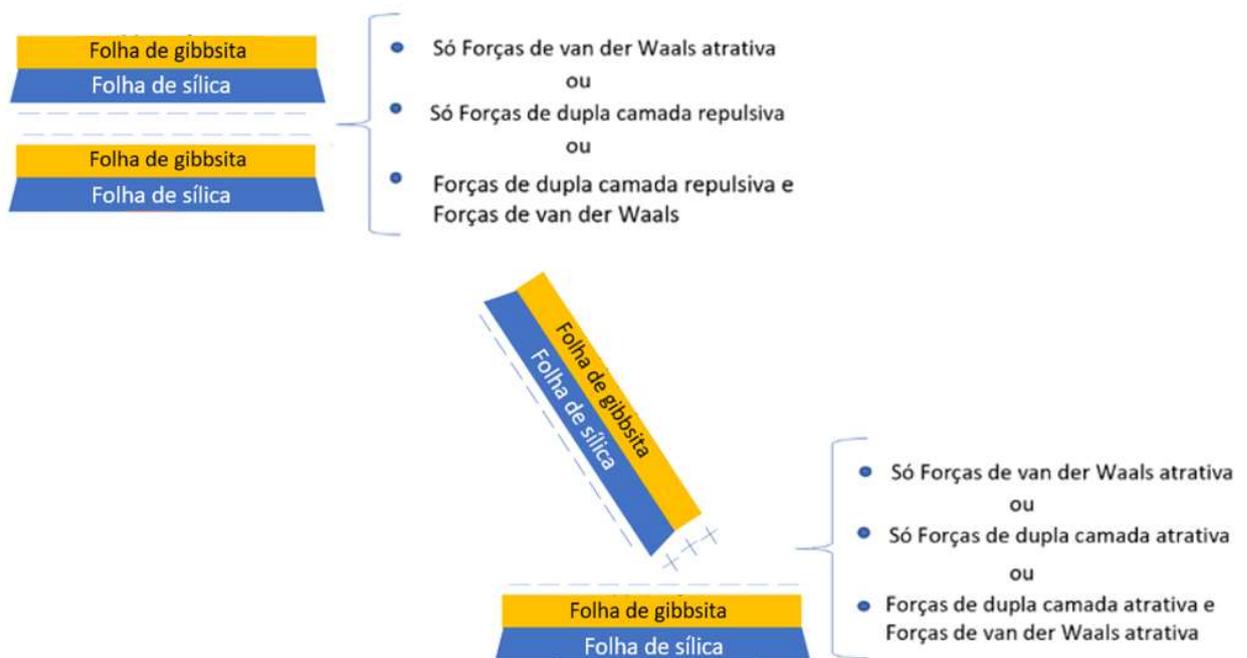


Figura 2.21- Possíveis forças desenvolvidas entre as partículas de caulinita segundo a vertente CBSC.

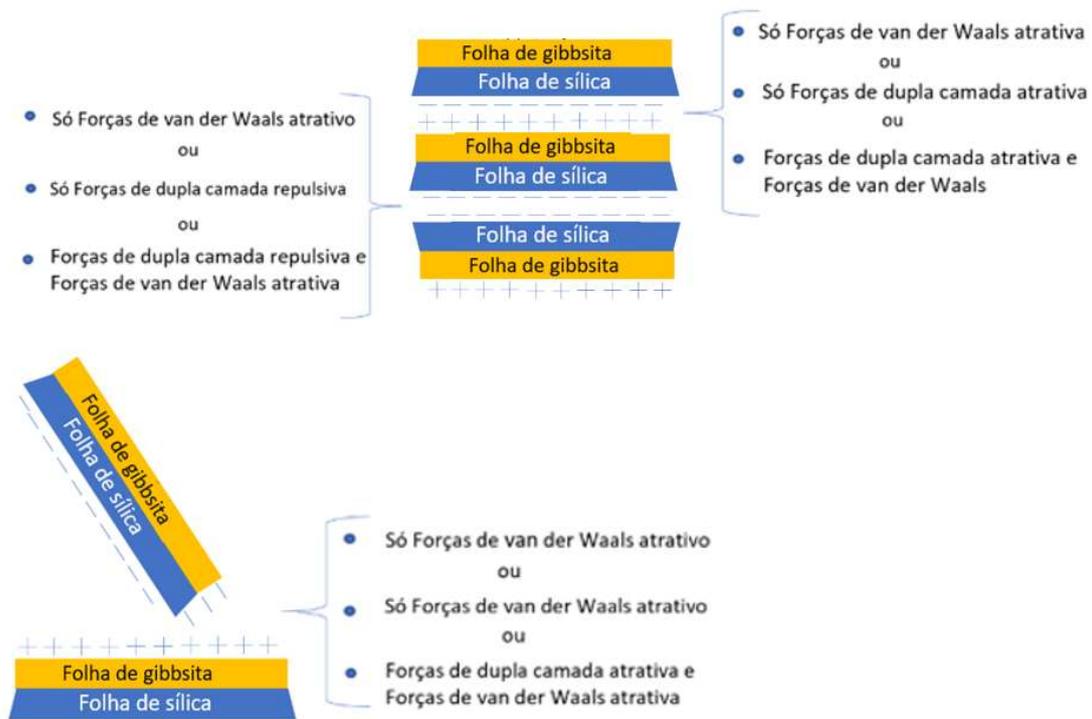


Figura 2.22- Possíveis forças desenvolvidas entre as partículas de caulinita segundo a vertente VBSC

Um importante conceito que deve ser entendido para estudar o comportamento mecânico de materiais geotécnicos é o de tensão efetiva. Segundo Lambe (1960) a equação que relaciona a tensão total externa com as tensões internas para os solos é dada por:

$$\sigma = \sigma' a_m + u - A + R \quad (2.2)$$

Em que σ é a tensão total, σ' é a tensão de contato entre minerais, a_m é a fração da área total de contato entre os minerais u é a poropressão, A são as forças elétricas atrativas totais dividida pela área total entre partículas e R as forças elétricas repulsivas totais dividida pela área total entre partículas. Segundo Sridharan e Rao (1973) a variação volumétrica no solo pode ocorrer, devido a mudanças na tensão efetiva, pela variação dos carregamentos aplicados no solo ou pelas mudanças ambientais como variação da freática, forças de percolação e temperatura.

Além das forças de contato, outros aspectos microestruturais influenciam no comportamento macro mecânico dos solos finos. Assim, diversos estudos buscaram explicar como comportamento macro mecânico de argilas carregadas está relacionado a microestrutura (WANG e SIU, 2006; SACHAN, 2008; SACHAN e PENUMADU, 2007; SASANIAN e NEWSON, 2013; TARANTINO e COL, 2008; OTÁLVARO, 2013; BORGES, 2014; QUEIROZ, 2015; BURTON et al., 2015; LOPES, 2016; OTÁLVARO et al., 2016; PEDROTTI

e TARANTINO, 2018; CHOUDHURY e BHARAT, 2018). Para observar a microestrutura, foram realizados testes de MIP, MEV, AFM, entre outros. Dentre esses estudos, muitos foram realizados pelo grupo da Universidade de Brasília com o objetivo de se conhecer o solo da região, por se tratar de um solo tropical laterítico, argiloso com elevada porcentagem de caulinita, que apresenta colapsividade e agregações.

Borges (2014) estudou o solo de Brasília com diferentes estruturas (natural, compactado e lama) para avaliar as características da fábrica desses solos. Os resultados de MIP nas amostras Natural, Compactada e Lama são apresentados na Figura 2.23, em que se distinguem macro e micro poros na fábrica. Os resultados de MIP para as diferentes estruturas apresentaram alterações apenas nos macroporos, os microporos permanecem inalterados.

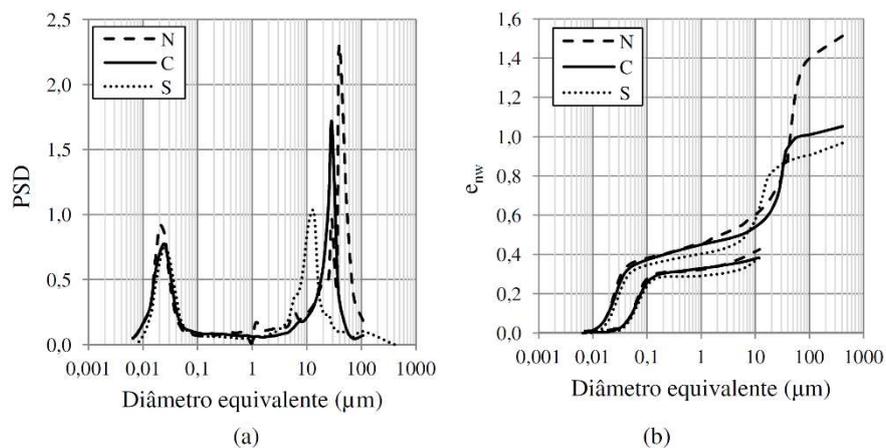
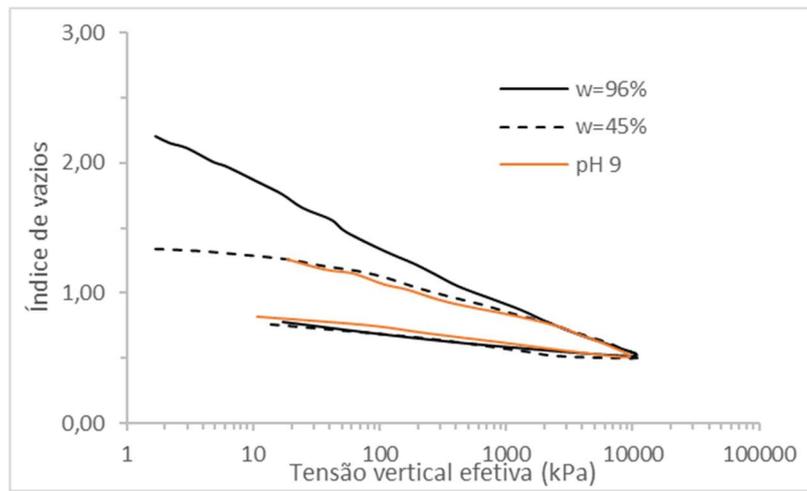
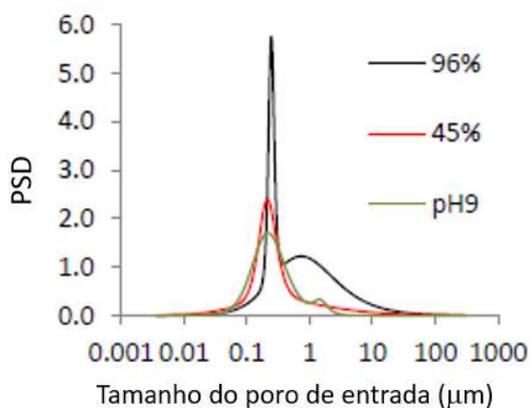


Figura 2.23- MIP das amostras Natural, Compactada e Lama (Borges, 2014)

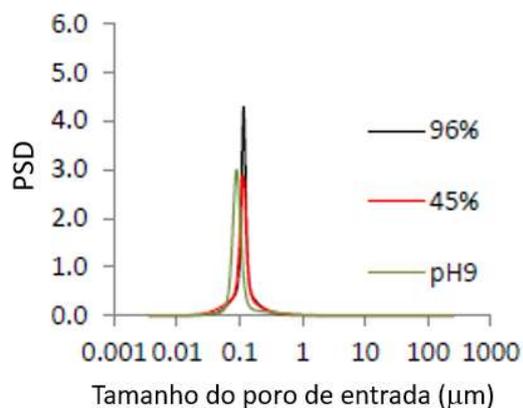
Na Figura 2.24(a) observa-se os resultados do teste de consolidação de Lopes (2016) em amostras remoldadas com água destilada e amostras preparadas com pH=9 e na Figura 2.24(b) e na Figura 2.24(c) testes de MIP para o carregamento de 90kPa e 11.000kPa da curva de adensamento respectivamente. No ensaio de adensamento observa-se que o índice de vazios inicial é menor para solos com pH=9. Com o carregamento, os solos tendem a um mesmo volume final. Observar-se que quando predominam as forças de repulsão a compressibilidade da amostra diminuiu. Os ensaios de porosimetria mostram a evolução da distribuição dos poros com o carregamento, em que para baixos carregamentos a amostra de água destilada possui poros variando de 0,1 a 10 micrômetros e a amostra de pH=9 varia de 0,1 a 1 micrômetro. Com elevados carregamentos a distribuição de poros se torna mais uniforme.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.24- Teste de Consolidação com caulina (a) Ensaio oedométrico, (b)MIP carregamento 90kPa e (c)MIP carregamento 11.000 kPa (Lopes, 2016).

Pedrotti e Tarantino (2018) também estudaram o comportamento macroscópico de argilas realizando ensaios oedométricos com fluidos de diferentes permissividades. Os ensaios possibilitaram observar como a distribuição dos poros está relacionado com a compressibilidade. Foram testados três fluidos: ar, acetona e água. Na Figura 2.25 é possível observar a distribuição dos poros para um carregamento oedométrico de 70 kPa (Figura 2.25(a)) para os três fluidos e 2220 kPa (Figura 2.25(b)). Observa-se que quanto maior a permissividade, menor o tamanho dos poros da amostra. A permissividade está diretamente relacionada as forças de atração e repulsão de Coulomb, sendo que no ar as forças de Coulomb de atração e repulsão são maiores e na água essas forças são menores. A porosimetria mostra que o tamanho dos poros para a água é menor e o tamanho do poro para o ar maior, o que está de acordo com as forças entre partículas.

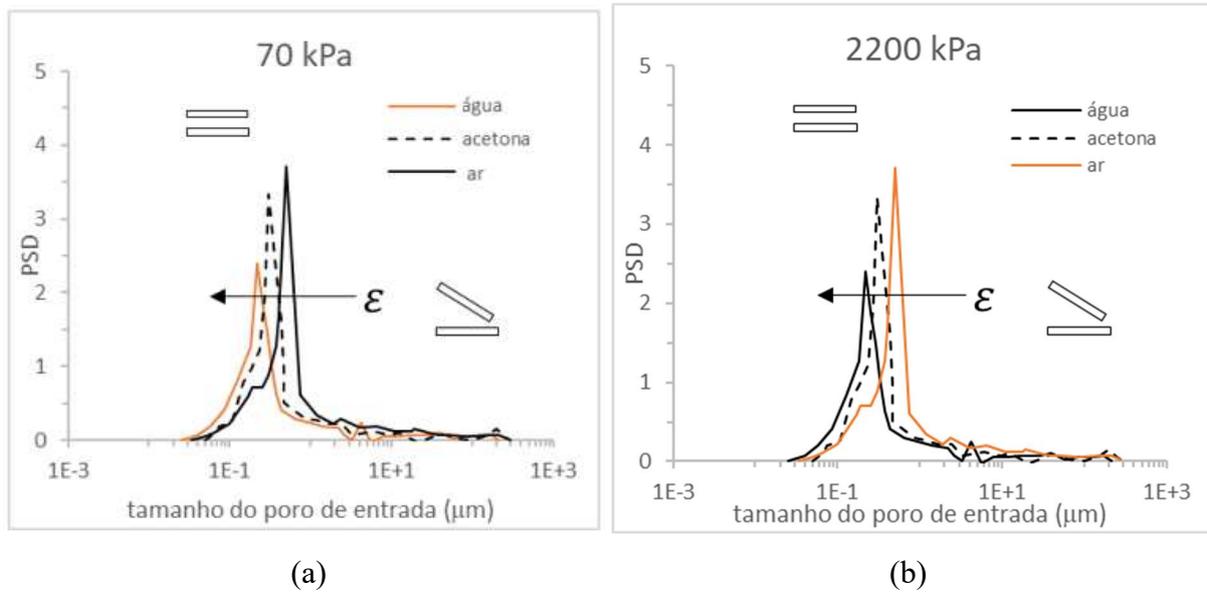


Figura 2.25- PSD da caulinita para diferentes fluidos (a) tensão vertical de 70kPa e (b) tensão vertical 2220kPa (modificado- Pedrotti e Tarantino, 2018)

O potencial de colapso também foi utilizado para avaliar os aspectos microestruturais do solo. O potencial de colapso é a variação volumétrica sofrida pelo solo devido ao carregamento e a variação composicional (fluido do meio, por exemplo, inundação). Durante o colapso, o material irá sofrer um rearranjo de sua fábrica, apresentando um volume menor ao final, sendo esse fenômeno diretamente relacionado ao aspecto da estrutura dos solos. Esse fenômeno, muito comum em diversos tipos de solos, ocorre no solo de Brasília, um solo laterítico residual que possui cimentações de argila e óxidos de ferro e alumínio. O potencial de colapso pode ser estimado por (ASTM D5333- 03):

$$I_c = \frac{\Delta e}{1+e_0} \times 100 \quad (2.4)$$

em que, I_c é o potencial de colapso, Δe é a variação do índice de vazios devido a inundação e e_0 é o índice de vazios inicial. Nos testes oedométricos, unidimensionais, o colapso pode ser calculado por:

$$I_c = \frac{\Delta h}{h_0} \times 100 \quad (2.5)$$

no qual Δh é a variação da altura devido a inundação e h_0 é a altura inicial da amostra. O ensaio oedométrico pode ser utilizado para a medida do potencial de colapso do solo sobre determinando carregamento. Na Figura 2.26 pode-se observar como o potencial de colapso é obtido a partir do ensaio oedométrico. No ensaio, é aplicado inicialmente carregamento na

amostra em seu estado natural até estabilização das deformações da amostra na tensão em que será feita a inundação (Trecho a-b). Após estabilização é realizada a inundação da amostra, com a variação do volume sob carregamento constante (Trecho b-c). Após estabilização das deformações, pode-se continuar o ensaio de adensamento com maiores cargas verticais (trecho c-d). Na Figura 2.26, o colapso é apresentado como se a tensão efetiva fosse mantida constante, porém, do exposto nesse capítulo, o mais correto seria interpretar quais fatores levam ao aumento da tensão efetiva vertical, e por consequente o aumento das deformações.

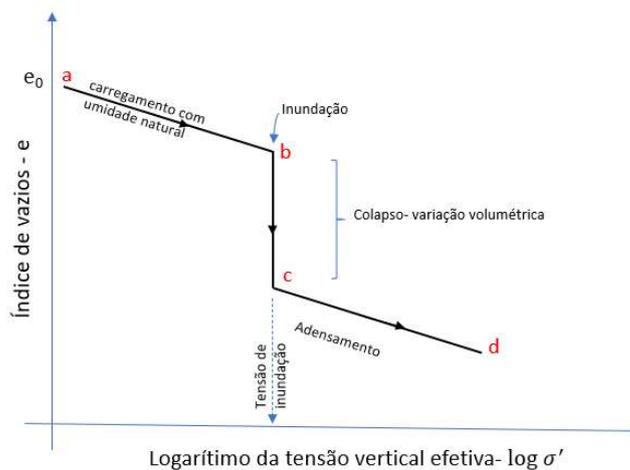


Figura 2.26- Ilustração do ensaio para determinação do potencial de colapso (Adaptado de Choudhury e Bharat, 2018)

Choudhury e Bharat (2018) estudaram o comportamento da caulinita no colapso utilizando diferentes fluidos. Eles relacionaram a influência da fábrica e do estado de tensão na variação volumétrica das amostras. Os ensaios foram realizados com amostras pré-compactadas estaticamente sob tensão de aproximadamente 3,6 MPa. Foram utilizados fluidos de inundação com diferentes concentrações de sal (NaCl), além de fluidos com diferentes permissividades. Foram realizados também ensaios de MEV para observar a fábrica das amostras antes e após o colapso. Choudhury e Bharat (2018) observaram que o potencial de colapso e a fábrica após o colapso está diretamente relacionada ao estado de tensão na inundação e ao fluido utilizado na inundação. Foi observado que o colapso aumenta a medida que aumenta a tensão externa aplicada de inundação, sendo aqui enfatizado que as amostras se encontram pré-adensada. Pouco colapso ocorreu para fluidos com permissividade baixas, sendo o maior colapso observado na presença da água. Além disso, observou-se que o colapso diminuiu com um aumento na concentração eletrolítica. Nas imagens de MEV de Choudhury e Bharat (2018) é possível observar a alteração da fábrica com o colapso (Figura 2.27).

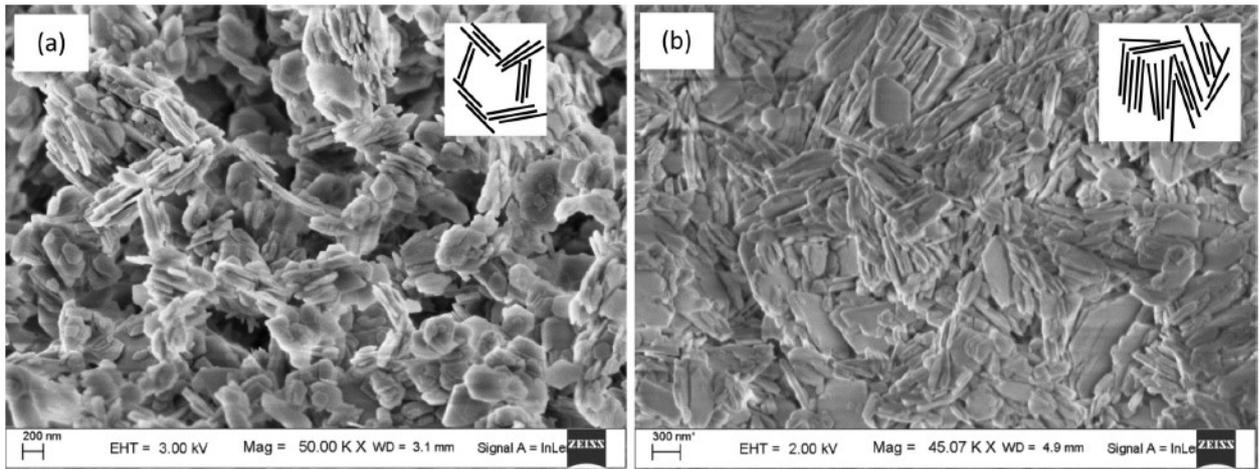


Figura 2.27- Alteração da fábrica da caulinita compactada submetida a 400 kPa de tensão normal (a) antes do colapso- Arranjos Face-aresta e (b) Após o colapso- arranjo disperso (CHOUDHURY e BHARAT, 2018)

2.6 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O ESTUDO

Nesse capítulo foi apresentado uma revisão sobre a argila caulinita e dos principais aspectos relacionados ao arranjo das partículas de argila, forças entre as partículas de argila e a relação entre os aspectos microestruturais com o comportamento de materiais finos. O conhecimento apresentado aqui será utilizado para interpretação dos resultados obtidos neste trabalho, além de proporcionar uma análise crítica das teorias relacionadas a microestrutura de argilas. Por fim, será possível utilizar os dados da literatura para ajuste e calibração da formulação apresentada no capítulo 5.

3 INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DAS FORÇAS ATRATIVAS QUE CONTROLAM AS INTERAÇÕES MICROMECAÑICAS ENTRE PARTÍCULAS DE CAULINITA

Muitos dos aspectos microestruturais dos materiais argilosos ainda são desconhecidos ou há pouco consenso acadêmico sobre tais aspectos, como, por exemplo, as principais forças de interações entre partículas e associação de partículas. Este capítulo é a base do artigo publicado por Moraes et al. (2021) no qual é discutido sobre as forças de interações entre partículas de argila. Nos solos finos, as principais forças que irão controlar as interações entre partículas são as forças de contato, definidas por Santamarina (2003). Dentre as forças de contato estão as forças eletrostáticas, existentes devido a presença de carga na superfície das partículas, e as forças de van der Waals. A principal teoria atualmente utilizada para explicar as interações entre as partículas de solos finos é a teoria DLVO (DERJAGUIN e LANDAU, 1941; VERWEY e OVERBEEK, 1948), desenvolvida para explicar o comportamento de suspensões de partículas (colóides). Apesar disso, diversos autores vêm utilizando essa teoria para o cálculo das interações geotécnicas que em geral não são coloides.

Para os solos finos, as forças de contato irão controlar a associação entre as partículas. Segundo van Olphen (1977), a associação em suspensões pode ser dispersa (não há associação entre as partículas, ocorrendo distribuição face-face heterogênea), agregada (associação face-face), floculada (associação face-aresta e aresta-aresta entre agregações). Agregações e aglomerações são comumente usadas como sinônimos. A nomenclatura de Taurozzi et al. (2011) será utilizada para distinguir agregados de aglomerações. Aglomerados são um conjunto de partículas que são mantidas juntas por forças fracas (van der Waals, capilares, ou forças eletrostáticas), que podem ser separadas por técnicas mecânicas (ondas sonoras) ou técnicas químicas (dispersantes). Os agregados são partículas mantidas juntas por forças fortes, como a de fusão metálica, dentre outras.

A associação das partículas de solos finos está relacionada a distribuição de cargas ao redor das partículas do solo. As partículas de caulinita podem exibir cargas positivas ou negativas nas suas superfícies dependendo do pH do meio estudado. Interações face-aresta existem em meios ácidos, sendo as interações de atração entre as arestas e as faces. Além disso, de acordo com a vertente VBSC (ver item 2.2) também ocorrem interações de atração face-face nos meios ácidos. Em meios alcalinos, as partículas de caulinita são negativamente carregadas em todas

as superfícies, e não corre forças de atração de Coulomb entre as partículas, somente de repulsão. A força resultante entre interações de atração e repulsão entre as partículas irá controlar a associação entre elas e influenciar no comportamento das argilas.

É possível demonstrar as interações entre partículas calculando-se a energia potencial entre partículas eletricamente carregadas. Morais et al. (2019) calcularam simplificadamente o campo gerado por dois discos uniformemente carregados utilizando a Lei de Coulomb para definição do potencial entre eles. Foram consideradas as duas teorias existentes para a distribuição de cargas ao redor da superfície dos discos (CBSC e VBSC). Para o caso da teoria CBSC, as duas faces são negativamente carregadas e o potencial elétrico no eixo x gerado pelo *disco esquerdo* e o *disco direito* são respectivamente:

$$V_{esquerdo} = 2\pi\sigma_{CBSC}k \left[\sqrt{\left(x + \frac{d}{2}\right)^2 + R^2} - \left|x + \frac{d}{2}\right| \right] \quad (3.1)$$

$$V_{direito} = 2\pi\sigma_{CBSC}k \left[\sqrt{\left(x - \frac{d}{2}\right)^2 + R^2} - \left|x - \frac{d}{2}\right| \right] \quad (3.2)$$

onde σ_{CBSC} é a carga de superfície no modelo CBSC (ver item 2.2), k é a constante de Coulomb ($k = 9 \cdot 10^9 N \cdot m^2 \cdot C^{-2}$), R é o raio do disco e d é o espaçamento entre os discos.

A distribuição do potencial elétrico da partícula de argila é obtida sobrepondo o potencial elétrico gerado pelos dois discos. Assumindo $R=0,5\mu m$, $d=0,1\mu m$ e $\sigma_{CBSC} = -0,5 \cdot mC \cdot m^{-2}$ (para uma carga total de $-1,0 \cdot mC \cdot m^{-2}$) obtém-se a distribuição do potencial apresentado na Figura 3.1. O potencial será sempre negativo e simétrico com relação à distância média entre as partículas.

Para o caso da teoria VBSC, os dois discos serão carregados de forma distinta, sendo o que representa a face octaédrica positivamente carregado e o que representa a face tetraédrica negativamente carregado. O potencial elétrico no eixo x gerado pelo disco que representa a face octaédrica e pelo disco que representa a face tetraédrica são respectivamente:

$$V_{oct} = 2\pi\sigma_{oct}k \left[\sqrt{\left(x + \frac{d}{2}\right)^2 + R^2} - \left|x + \frac{d}{2}\right| \right] \quad (3.3)$$

$$V_{tet} = 2\pi\sigma_{tet}k \left[\sqrt{\left(x - \frac{d}{2}\right)^2 + R^2} - \left|x - \frac{d}{2}\right| \right] \quad (3.4)$$

onde σ_{oct} é a carga de superfície no modelo VBSC da face octaédrica e σ_{tet} é a carga de superfície no modelo VBSC da face tetraédrica.

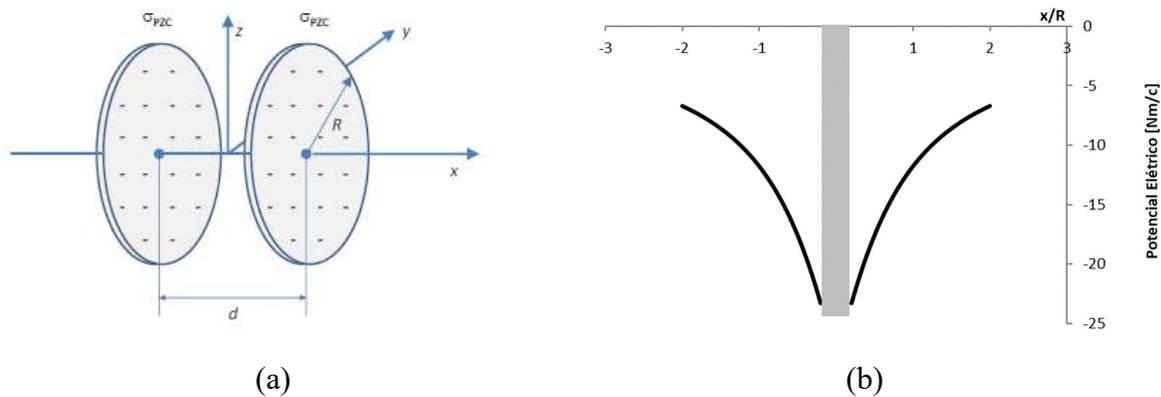


Figura 3.1- Potencial elétrico- CBSC (a) Representação das partículas de caulinita por discos (b) Variação do potencial elétrico com a distância em x normalizada (MORAIS et al., 2019)

A distribuição do potencial elétrico da partícula de argila é obtida sobrepondo o potencial elétrico gerado pelos dois discos. Assumindo $R=0,5\mu\text{m}$, $d=0,1\mu\text{m}$, $\sigma_{oct} = +5. \text{mC} \cdot \text{m}^{-2}$ e $\sigma_{tet} = -6. \text{mC} \cdot \text{m}^{-2}$ (para uma carga total de $-1,0. \text{mC} \cdot \text{m}^{-2}$) obtem-se a distribuição de potencial apresentado na Figura 3.2. O valor adotado para as cargas no modelo CBSC e VBSC foram escolhidas para comparar os dois modelos, sendo que a carga resultante é de $-1,0. \text{mC} \cdot \text{m}^{-2}$. Os valores para as cargas do modelo VBSC são compatíveis com os medidos por Gupta e Miller (2010).

No caso da teoria VBSC, o potencial elétrico não é mais simétrico com relação ao plano entre as duas partículas. Como a resultante é negativa, o potencial elétrico é majoritariamente negativo com exceção da região próxima à face octaédrica, no qual o potencial é positivo.

Considerando a existência de dois modelos de distribuição de cargas na superfície das partículas de caulinita, questiona-se qual deles explica o comportamento das argilas e as forças que atuam na argila a pequenas distâncias?

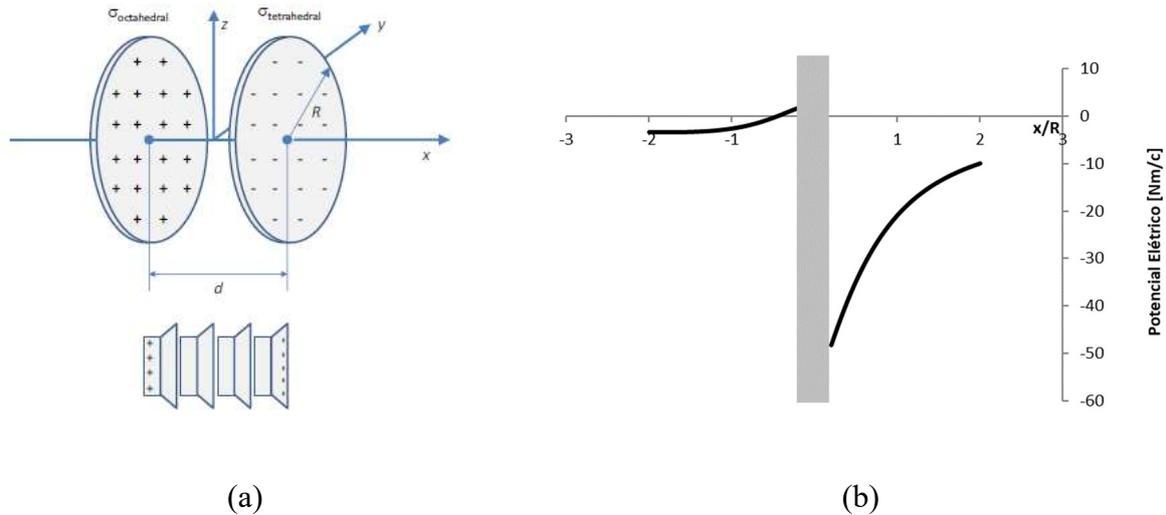


Figura 3.2- Potencial elétrico- VBSC (a) Representação das partículas de caulinita por discos (b) Variação do Potencial elétrico com a distância em x normalizada (MORAIS et al., 2019)

3.1 PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS

Com o objetivo de compreender melhor as interações de natureza atrativa entre partículas de solo no estado sólido (pó compactado abaixo do LL, e em alguns casos seco), foram preparadas amostras de caulinita com dois níveis de tensões: geotécnico, da ordem de 20-1000 kPa, e geológico, de 2 -100 MPa. A compactação Proctor foi utilizada para estudar as tensões geotécnicas e a compactação estática, as tensões geológicas. A compactação modifica a configuração das partículas do solo, reduzindo a distância entre elas e alterando as forças de interação. Considerando a teoria DLVO, para maiores distâncias as forças de Coulomb predominam sobre as de van der Waals, e, para menores distâncias as forças de van der Waals se sobressaem. Para investigar o tipo de interação entre as partículas compactadas, foram realizados ensaios de granulometria a laser nas amostras após a compactação. Além disso, foram realizados ensaios de porosimetria e imagens de microscopia eletrônica para observar aspectos microestruturais (distribuição de poros e arranjo das partículas) dessas amostras.

O estudo foi realizado em duas etapas. A primeira etapa refere-se à preparação das amostras, em que foram realizados dois tipos de compactação: Proctor e Estática (com cargas elevadas). A segunda etapa consiste na investigação das forças entre partículas utilizando ultrassom (desaglomeração mecânica) e dispersante (desaglomeração química). Esses métodos foram aplicados no ensaio de granulometria a laser, no qual é obtida a curva de distribuição do tamanho das partículas.

O material utilizado foi uma caulinita micronizada constituída de 43,3% de SiO₂ e 39,9% de Al₂O₃ (BrasilMinas). Testes de limite de liquidez (NBR 6459:2016 Versão Corrigida: 2017) e limite de plasticidade (NBR 7180:2016) com água destilada, e ensaios de granulometria (NBR 7181:2016 Versão Corrigida: 2017) foram realizados para caracterização do material. Na Tabela 3.1 é possível observar os resultados do material dessa pesquisa comparados com outras pesquisas. Na Figura 3.3 é apresentada a granulometria do material obtida pelo ensaio de sedimentação, com e sem o uso de dispersante (hexametáfosfato de sódio). O dispersante é preparado segundo a NBR7181:2017, na concentração de 0,075M (45,7 g de sal para 1000 ml de água destilada). Foi realizado apenas a sedimentação pois todo o material passa na peneira #200, não sendo executado, portanto, o peneiramento. A notação “Powder” será utilizada para designação do material no estado pó. Além disso, foi realizado ensaio de Difração de Raio X (DRX) para comprovar a composição do material, sendo que os picos apresentados no ensaio (Figura 3.4) referem-se a caulinita (maiores picos em 7,14 Å, 3,56 Å).

Tabela 3.1- Limites de Atterberg da caulinita

	Limite de Liquidez (%)	Limite de Plasticidade (%)
Este trabalho	49-51	35-41
Mesri e Olson (1971)	40-50	27-31
Sridharan e Rao (1973)	49	29
Sasarian e Newson (2013)	64	34
Pedrotti e Tarantino (2018)	64	32

3.1.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

A caulinita foi compactada utilizando duas técnicas: para elevadas tensões foi realizada a compactação estática e para tensões geotécnicas foi realizada a compactação Proctor.

A compactação estática foi realizada utilizando o molde da Figura 3.5(a) no qual foram aplicadas tensões de 2 a 100 MPa. As compactações foram realizadas no estado seco e com 10% de umidade, sendo que, nas amostras com 10% de umidade foram utilizados como fluido água destilada e solução de hexametáfosfato de sódio (com a mesma concentração utilizada no ensaio de sedimentação conforme NBR 7181:2017). As amostras preparadas com umidade de 10% foram misturadas ao fluido no dia anterior para uma completa homogeneização. O carregamento foi aplicado na amostra (Figura 3.5 (c)) por aproximadamente 15 minutos (Figura 3.5 (b)), sendo atingido uma porosidade mínima de 27% para a amostra compactada a 100 MPa.

Devido a baixa umidade das amostras, foi assumido que o processo ocorreu de maneira drenada, uma vez que para os casos extremos o Sr foi de 71%, ou seja, não havia geração de excesso de poropressões.

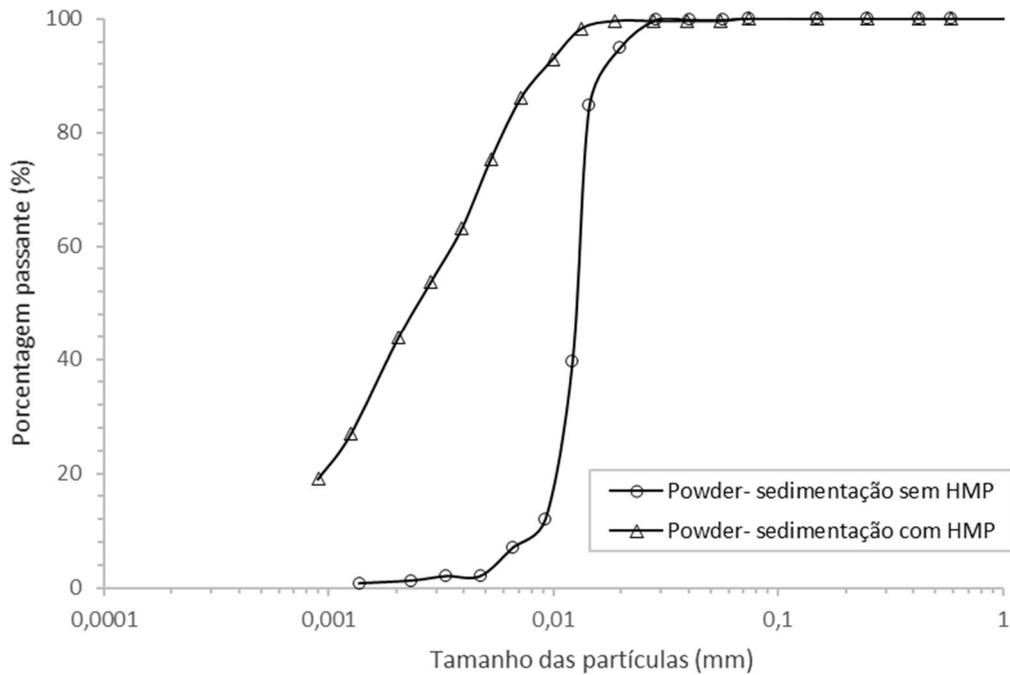


Figura 3.3- Ensaio de sedimentação da caulinita

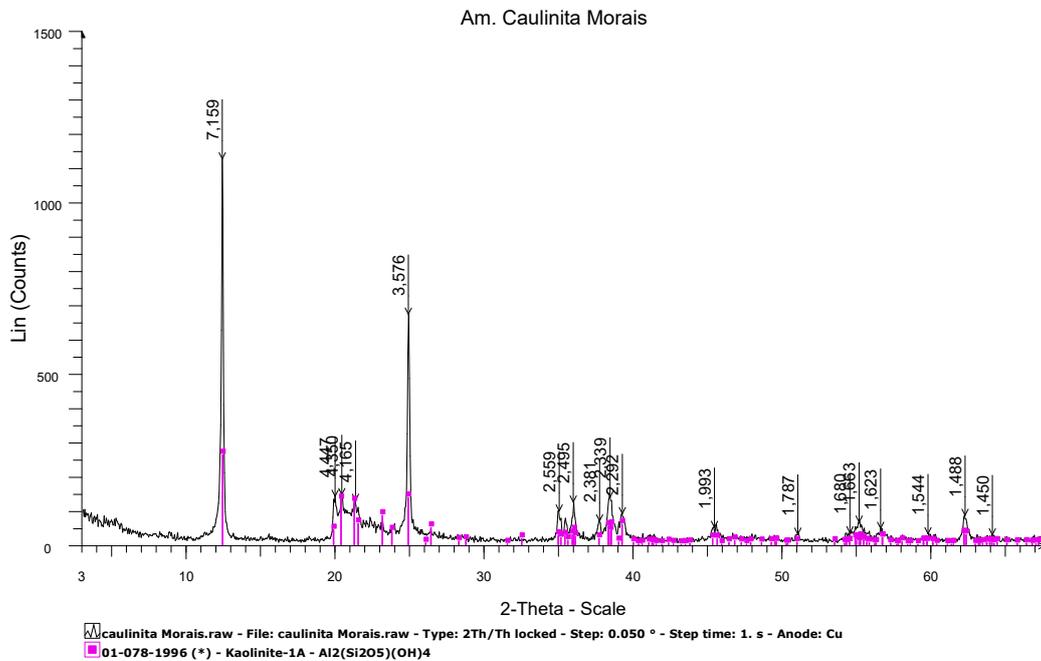
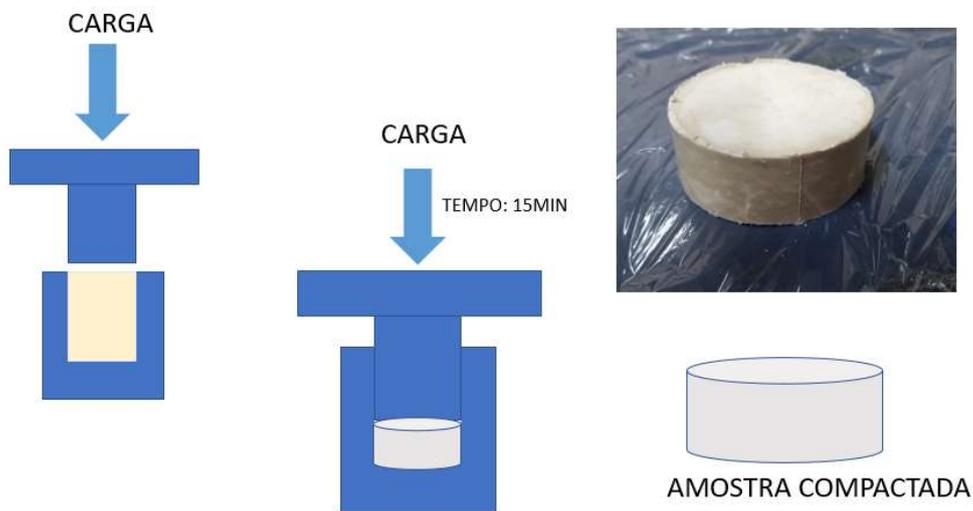


Figura 3.4- Ensaio de DRX da caulinita

As amostras compactadas com energia Proctor também foram preparadas no dia anterior, com adição de água destilada ($w=33\%$), para completa homogeneização. Foi utilizado um molde pequeno (12cm), martelo de 2,5 kg, 3 camadas de solo, 26 golpes por camada. O peso específico obtido foi de $1,332 \text{ g/cm}^3$ e a tensão aplicada (comparando com o ensaio oedométrico) foi de aproximadamente 1200 kPa. Na Figura 3.6 é possível observar a curva de compactação da caulinita obtida por Kuhn (2019), juntamente com a amostra dessa pesquisa.



(a)



(b)

(c)

Figura 3.5- Compactação estática com elevadas cargas (a) Molde, (b) metodologia do ensaio e (c) amostra compactada

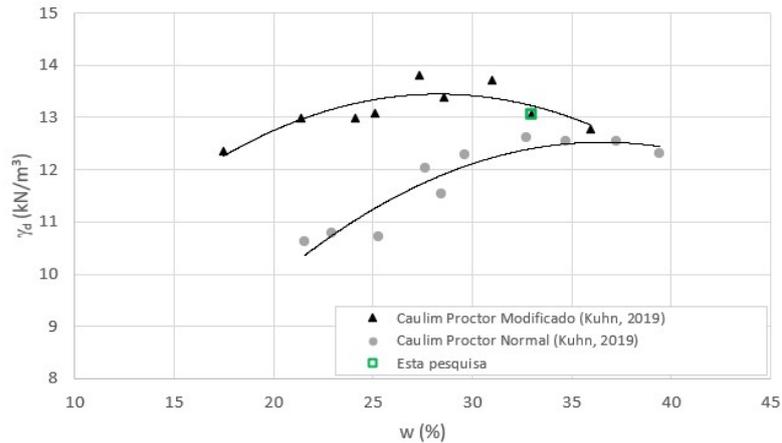


Figura 3.6- Curva de Compactação Caulinita (modificado- KUHN, 2019).

3.1.2 INVESTIGAÇÃO DOS ASPECTOS MICROSCÓPICOS

a) Granulometria a laser

A investigação da microestrutura foi realizada utilizando o ensaio de granulometria a laser (CHAPPELL, 1998), no qual foi possível observar o processo de aglomerações das partículas pela compactação. O granulômetro a laser irá determinar o tamanho das partículas de um material utilizando a difração de um laser num meio dispersante (RYZAK e BIEGANOWSKI, 2011). A luz espalhada pelas partículas da dispersão é então coletada e processada, sendo o ângulo de espalhamento inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Com a determinação da curva granulométrica do material, é possível observar a presença de partículas aglomeradas por meio de comparações com a curva do pó da caulinita. Para avaliar o tipo de interação entre as aglomerações foi utilizado um dispersante mecânico e um dispersante químico.

Durante o ensaio de granulometria a laser é possível aplicar ultrassom. Segundo Chappell (1998), o ultrassom irá promover a desagregação mecânica das amostras promovendo o rápido movimento do líquido pela transmissão de ondas sonoras. O ultrassom foi utilizado nessa pesquisa como dispersante ou desagregador mecânico das aglomerações formadas.

No ensaio de granulometria a laser, as amostras são preparadas no dia anterior ao ensaio, sendo pré-submersas por 24 horas. No caso desse trabalho foram utilizados dois fluidos para submersão: água e solução de dispersante (Hexametáfosfato de sódio). O hexametáfosfato de sódio é um dispersante químico, que foi utilizado nessa pesquisa como dispersante químico,

preparado segundo a NBR7181:2017, na concentração de 0,075M (45,7 g de sal para 1000 ml de água destilada).

Nos ensaios de granulometria a laser, realizados no Laboratório de Furnas, foram utilizadas quatro metodologias para avaliar as interações formadas pelos processos de compactação: (1) pré-submersão em água, sem ultrassom durante o ensaio, (2) pré-submersão em água, com aplicação de ultrassom no ensaio, (3) pré-submersão em dispersante, sem aplicação de ultrassom durante o ensaio e (4) pré-submersão em dispersante, com aplicação de ultrassom durante o ensaio.

b) Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

O Ensaio de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio é utilizado para observar o tamanho e distribuição dos poros. No ensaio, mercúrio é injetado em uma amostra para avaliação do tamanho dos poros. A Figura 3.7 apresenta como é realizado o ensaio. A amostra de solo é colocada em um penetrômetro, e mercúrio é injetado. A partir da pressão de injeção do mercúrio, é possível correlacionar o diâmetro do poro para cada pressão, e, a partir dos resultados, obter a distribuição do tamanho de poro pela equação:

$$D = \frac{4 \sigma_m \cos(\theta)}{P} \quad (3.5)$$

onde σ_m é a tensão superficial do Mercúrio (adotada 0,484 N/m), θ é o ângulo de contato entre o mercúrio e a superfície (adotado 135 graus), P é a pressão de injeção do Mercúrio e D é o diâmetro do poro. Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizados nas amostras compactadas no laboratório de Geotecnia da Universidade de Los Andes. Foi utilizado o equipamento Autopore IV 9500 Micromeritics Instrument Corporation, capaz de aplicar pressão de até 228 MPa (33000 psi).

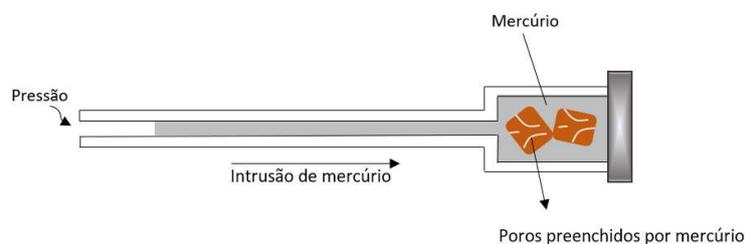


Figura 3.7- Porosimetria de mercúrio

c) Microscopia Eletrônica de Varredura

Foi realizado ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para observar qualitativamente o arranjo das partículas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microscopia e Microanálise – UnB e no Laboratório Microscopia Eletrônica de varredura do Instituto de Geociências. Foi possível realizar aumentos de até 8.000 vezes e observar a organização das partículas.

Para os ensaios de MEV e MIP foi necessária a preparação da amostra, pois é necessário que as amostras se encontrem seca. Como nos ensaios pretende-se observar a fábrica, ou seja, deve-se preservar o arranjo das partículas e dos poros, foi necessário utilizar o processo de liofilização para retirar a umidade da amostra de forma a não alterar a estrutura. A técnica de liofilização consiste no congelamento da amostra e posterior retirada da água por sublimação. Para o congelamento das amostras foi utilizado o nitrogênio líquido. Após o congelamento, a amostra foi colocada na estufa a vácuo, de forma a evaporar a água da amostra, preservando a estrutura.

3.2 RESULTADOS

Uma simbologia para as técnicas aplicadas no ensaio de granulometria a laser foi utilizada nos gráficos para a melhor visualização dos resultados. Além disso, foi utilizada uma nomenclatura para as amostras (Tabela 3.2), correspondente ao carregamento que a amostra sofreu, seguido de duas letras que indicam a utilização (W) e a não utilização (N) das técnicas de pré-submersão com dispersante e aplicação do ultrassom durante o ensaio, respectivamente. Por exemplo, a amostra Powder-N-W corresponde ao pó da caulinita sem o uso de dispersante na preparação da granulometria e com o uso de ultrassom.

O uso do dispersante químico (hexametáfosfato de sódio) e do dispersante físico (ultrassom) irá possibilitar observar o tipo de interação formada entre as partículas. O dispersante irá desfazer interações de Coulomb entre as partículas e o ultrassom é muito eficaz em desfazer interações do tipo van der Waals. Além disso, nos ensaios com a utilização de ambas as técnicas, dispersante e ultrassom, foi observada o tamanho real dos grãos. Na Tabela 3.2 é apresentado o símbolo correspondente a cada uma das metodologias, sendo os símbolos colocados nos gráficos de forma a facilitar o entendimento.

Tabela 3.2- Resumo das amostras dos ensaios de granulometria a laser

Nome da amostra	Método de preparação	Massa específica seca (g/cm ³)	Carregamento	Método de investigação	Símbolo
Powder-W-W	Pó seco sem preparação	-	-	Granulometria a laser- com dispersante e com ultrassom	
Powder-W-N	Pó seco sem preparação	-	-	Granulometria a laser - com dispersante e sem ultrassom	



Powder-N-W	Pó seco sem preparação	-	-	Granulometria a laser – sem dispersante e com ultrassom	
Powder-N-N	Pó seco sem preparação	-	-	Granulometria a laser - sem dispersante e sem ultrassom	
2D-W-W	Compactação estática seca	1,040	2 MPa	Granulometria a laser- com dispersante e com ultrassom	
2D-W-N	Compactação estática seca	1,040	2 MPa	Granulometria a laser - com dispersante e sem ultrassom	
10D-W-W	Compactação estática seca	1,655	10 MPa	Granulometria a laser- com dispersante e com ultrassom	
10D-W-N	Compactação estática seca	1,655	10 MPa	Granulometria a laser - com dispersante e sem ultrassom	
10D-N-W	Compactação estática seca	1,655	10 MPa	Granulometria a laser – sem dispersante e com ultrassom	
10D-N-N	Compactação estática seca	1,655	10 MPa	Granulometria a laser - sem dispersante e sem ultrassom	
100H-W-W	Compactação estática-10%	1,863	100 MPa	Granulometria a laser- com dispersante e com ultrassom	
100H-W-N	Compactação estática-10%	1,863	100 MPa	Granulometria a laser - com dispersante e sem ultrassom	
100H-N-W	Compactação estática-10%	1,863	100 MPa	Granulometria a laser – sem dispersante e com ultrassom	
100H-N-N	Compactação estática-10%	1,863	100 MPa	Granulometria a laser - sem dispersante e sem ultrassom	
100D-W-W	Compactação estática seca	1,847	100 MPa	Granulometria a laser- com dispersante e com ultrassom	
100D-W-N	Compactação estática seca	1,847	100 MPa	Granulometria a laser - com dispersante e sem ultrassom	
100D-N-W	Compactação estática seca	1,847	100 MPa	Granulometria a laser – sem dispersante e com ultrassom	
100D-N-N	Compactação estática seca	1,847	100 MPa	Granulometria a laser - sem dispersante e sem ultrassom	
100W-W-W	Compactação estática-10%	1,877	100 MPa	Granulometria a laser- com dispersante e com ultrassom	
100W-W-N	Compactação estática-10%	1,877	100 MPa	Granulometria a laser - com dispersante e sem ultrassom	
100W-N-W	Compactação estática-10%	1,877	100 MPa	Granulometria a laser – sem dispersante e com ultrassom	
100W-N-N	Compactação estática-10%	1,877	100 MPa	Granulometria a laser - sem dispersante e sem ultrassom	
Proctor-W-W	Compactação Proctor	1,332	-	Granulometria a laser- com dispersante e com ultrassom	
Proctor-W-N	Compactação Proctor	1,332	-	Granulometria a laser - com dispersante e sem ultrassom	
Proctor-N-W	Compactação Proctor	1,332	-	Granulometria a laser – sem dispersante e com ultrassom	
Proctor-N-N	Compactação Proctor	1,332	-	Granulometria a laser - sem dispersante e sem ultrassom	

Inicialmente foi realizado o ensaio de granulometria a laser no pó solto de caulinita, aqui denominado “Powder”, apresentado na Figura 3.8. As curvas do pó solto da caulinita, em que a amostra foi preparada utilizando dispersante e foi aplicado ultrassom (Powder-W-W), foi denominada de curva de tamanho real das partículas e será utilizada para comparação em todos os demais resultados.

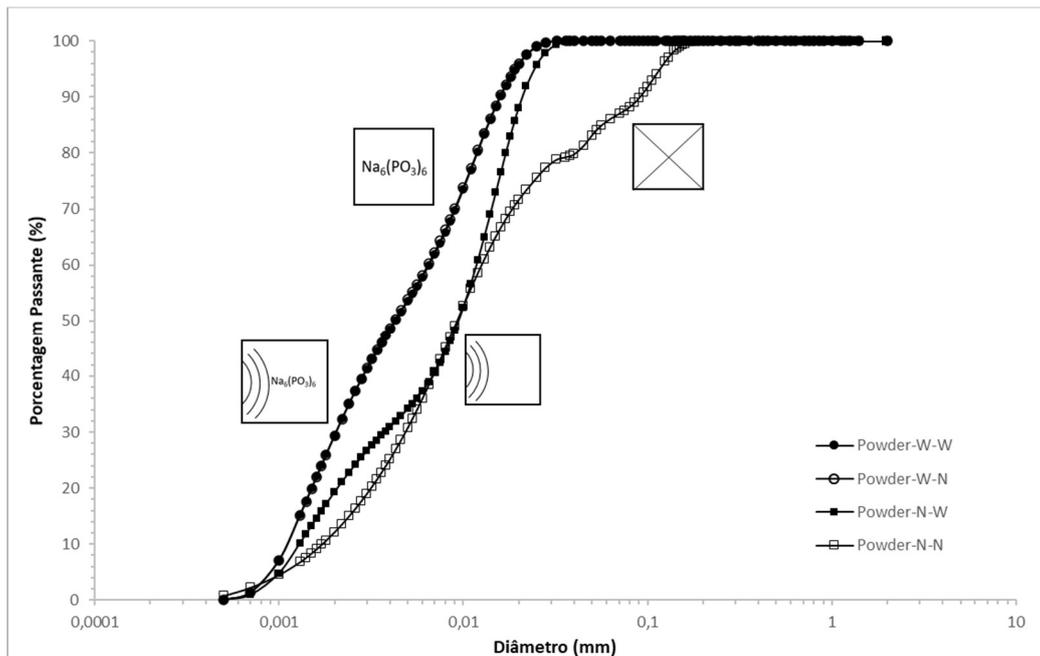


Figura 3.8- Granulometria a laser do pó da caulinita

Pode-se observar nos resultados do pó solto de caulinita que, nos ensaios em que a amostra foi preparada com dispersante, o tamanho dos grãos na curva granulométrica foi menor, ou seja, o dispersante foi eficaz em desfazer todas as interações de atração (face-aresta e/ou face-face) existentes entre as partículas de caulinita. Ao não utilizar dispersante, algumas interações atrativas permanecem.

A Figura 3.9 apresenta os resultados de granulometria a laser com a amostra compactada com energia Proctor normal, juntamente com a curva do tamanho real das partículas. Observa-se que ao ser utilizado ultrassom e/ou dispersante (Proctor-W-W, Proctor-W-N e Proctor-N-W) as curvas sobrepõem a curva do tamanho real das partículas (Powder-W-W). Ao não aplicar nenhum método dispersante (Proctor-N-N) a curva translada para a direita indicando a formação de aglomerações.

Na Figura 3.10 é apresentado os resultados da granulometria a laser para o pó da caulinita compactada com 2 MPa, também comparada com a curva do tamanho real das partículas. A aplicação do ultrassom juntamente com o dispersante fez com que a curva de distribuição dessa amostra se aproximasse da curva do tamanho real das partículas. É importante observar que a curva em que foi aplicado apenas o dispersante na preparação das amostras (2D-W-N) se encontra transladada para a direita, indicando uma maior granulometria e que, ao utilizar apenas o dispersante, não foi possível desaglomerar as partículas. Foi necessário a aplicação do ultrassom para que houvesse a completa separação das partículas (2D-W-W).

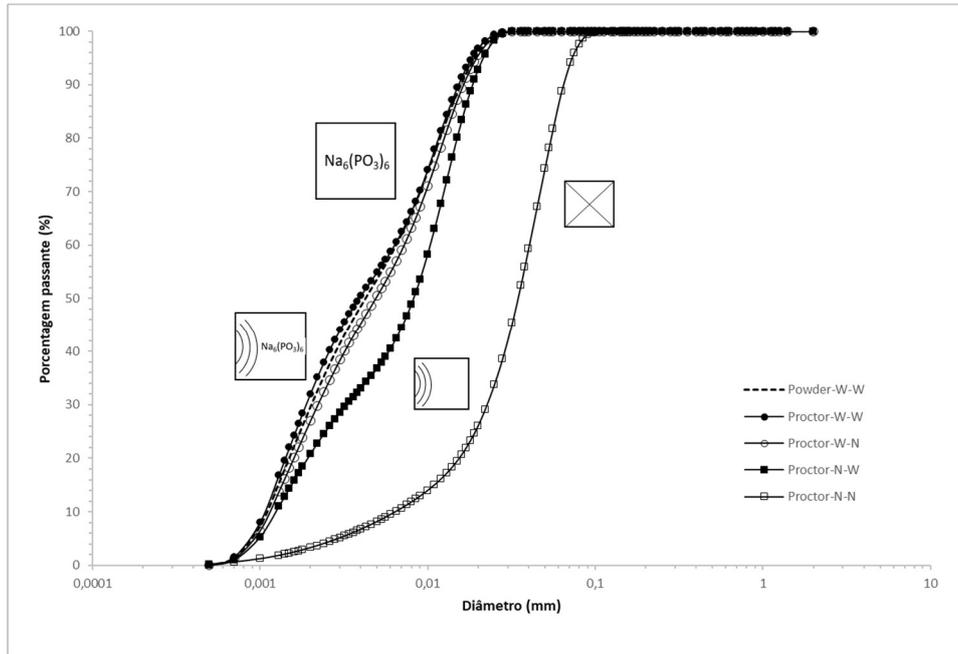


Figura 3.9- Granulometria a laser da amostra compactada Proctor

Na Figura 3.11 é apresentado os resultados de granulometria a laser do pó da caulinita compactado estaticamente com 10 MPa. O nome “10D” refere-se a amostra compactada na umidade higroscópica, aproximadamente 1% de umidade, considerada nessa pesquisa como seca. Na Figura 3.12 é apresentado os resultados de granulometria a laser do pó da caulinita compactado estaticamente com 100MPa, também com 1% de umidade. Considerando os resultados das amostras de 10 e 100 MPa, observa-se que, novamente, a utilização apenas do dispersante na preparação da amostra não desaglomerou as partículas (10D-W-N e 100D-W-N). Observa-se tal fato quando essa amostra é comparada com a curva em que não foi utilizado nem ultrassom e nem dispersante (10D-N-N e 100D-N-N). Ambas as curvas estão transladadas para a direita (presença de aglomerações) quando comparadas com a curva do tamanho real das partículas (Powder-W-W). O ultrassom (10D-W-W, 10D-N-W, 100D-W-W e 100D-N-W), entretanto, desaglomerou as partículas das amostras compactadas, ficando a curva sobreposta com a curva do tamanho real das partículas (Powder-W-W). Neste caso o agente químico não atuou separando as partículas, o que indica uma mudança na natureza das ligações quando comparado com o caso anterior das amostras compactadas com energia Proctor.

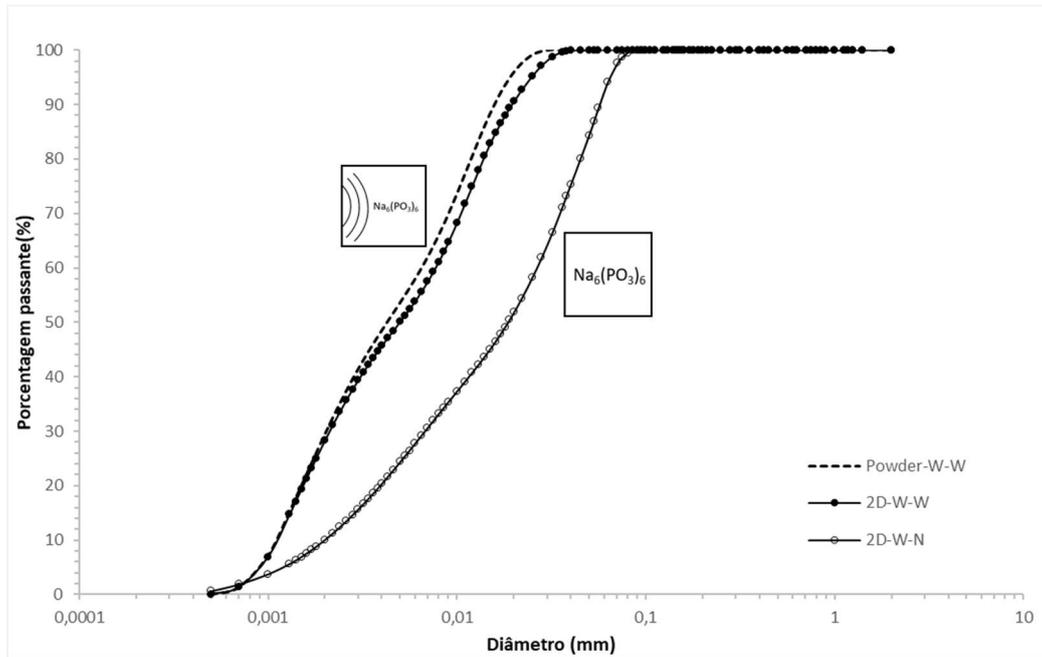


Figura 3.10- Granulometria a laser da amostra compactada com 2MPa

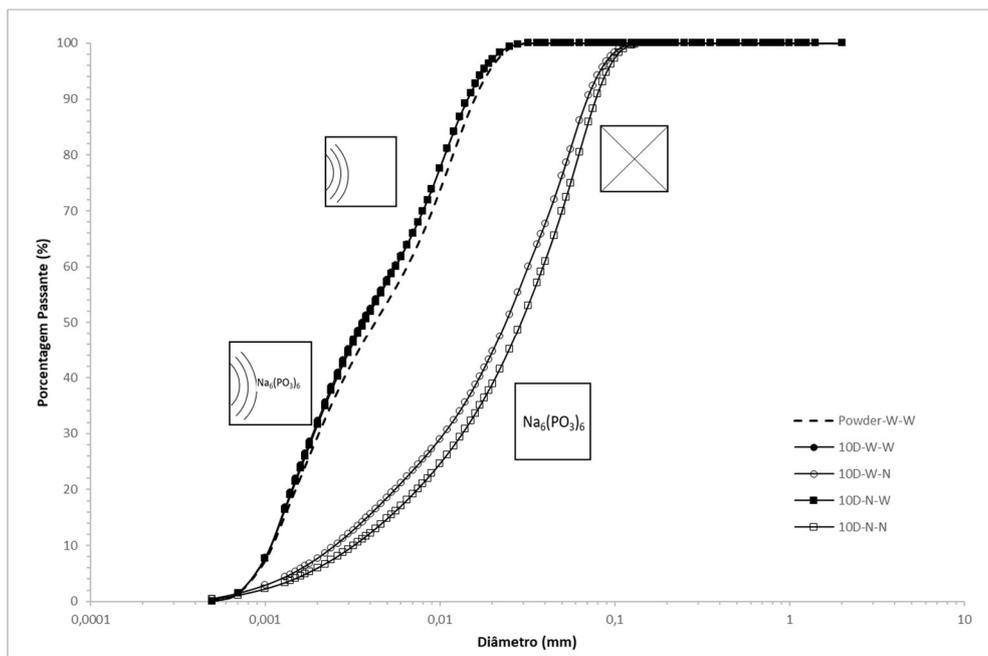


Figura 3.11- Granulometria a laser da amostra compactada com 10 MPa (seca).

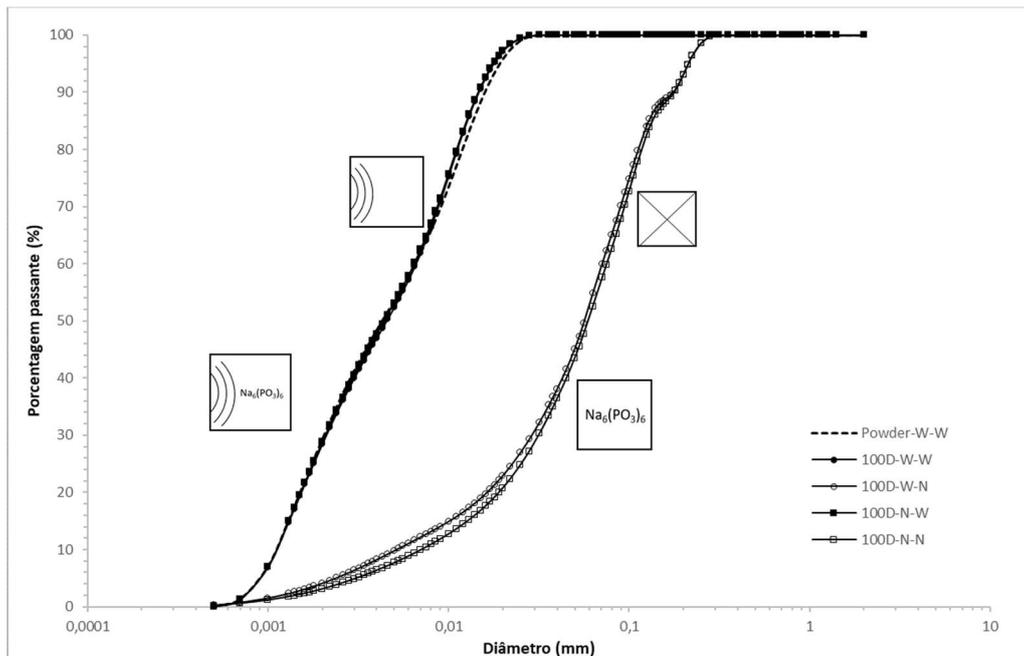


Figura 3.12- Granulometria a laser da amostra compactada com 100 MPa (seca)

Na Figura 3.13 é apresentada a granulometria da amostra compactada estaticamente com 100MPa e 10% de umidade, sendo o nome “100W” atribuído a compactação com água, do inglês water (W). Os resultados se assemelham a da amostra anterior. Quando não foi aplicado ultrassom (100W-W-N e 100W-N-N) não ocorre a desaglomeração das partículas (a curva de distribuição situa-se a direita das outras curvas). O uso de dispersante na preparação da amostra (100W-W-N) teve o mesmo efeito dos resultados de compactação estática anteriores: não desaglomerou as partículas. Apenas o ultrassom gerou a desagregação e consequente a sobreposição das curvas das amostras (100W-W-W e 100W-N-W) à curva do tamanho real das partículas (Powder-W-W).

Na Figura 3.14 é apresentado os resultados de granulometria a laser da amostra compactada estaticamente com 100MPa e com 10% (em massa) de solução de hexametáfosfato de sódio. O comportamento é similar ao que ocorreu com a amostra com 10% de água destilada.

A Figura 3.15 apresenta a granulometria a laser das amostras compactadas estaticamente na umidade higroscópica (consideradas secas) com cargas crescentes de 2, 10, 50 e 100 MPa. Todos os ensaios foram realizados com a submersão das amostras no hexametáfosfato durante a preparação do ensaio e não foi aplicado ultrassom durante o ensaio (W-N). Observa-se que quanto maior a carga, a curva vai transladando para a direita, indicando um aumento da granulometria da amostra e a formação das aglomerações.

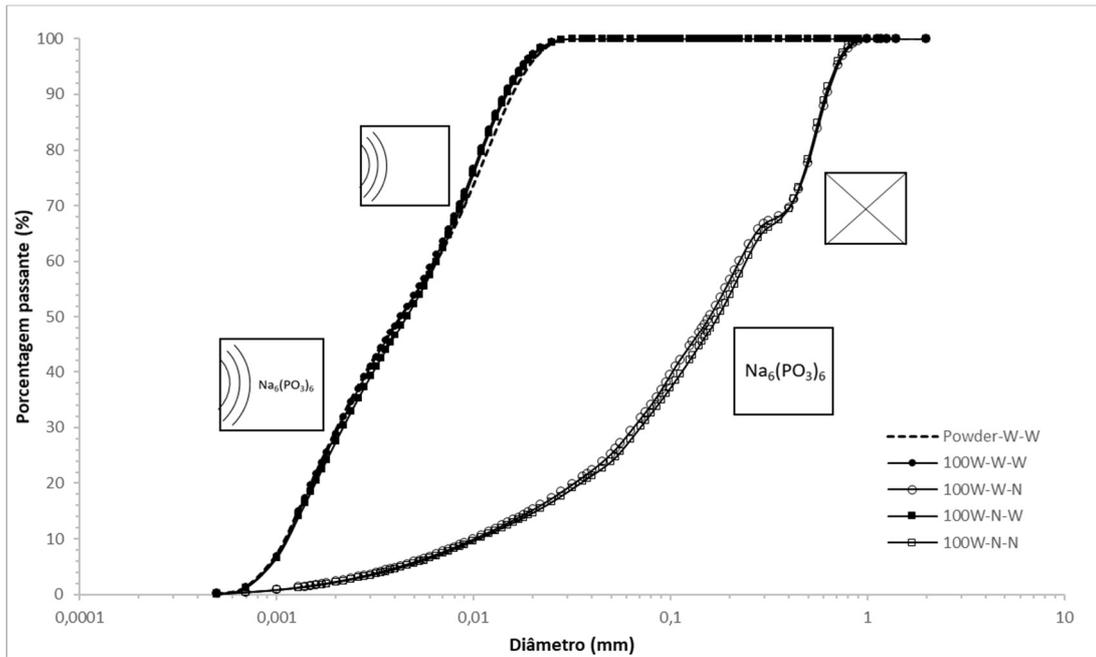


Figura 3.13- Granulometria a laser da amostra compactada com 100 MPa e 10% de umidade (água destilada)

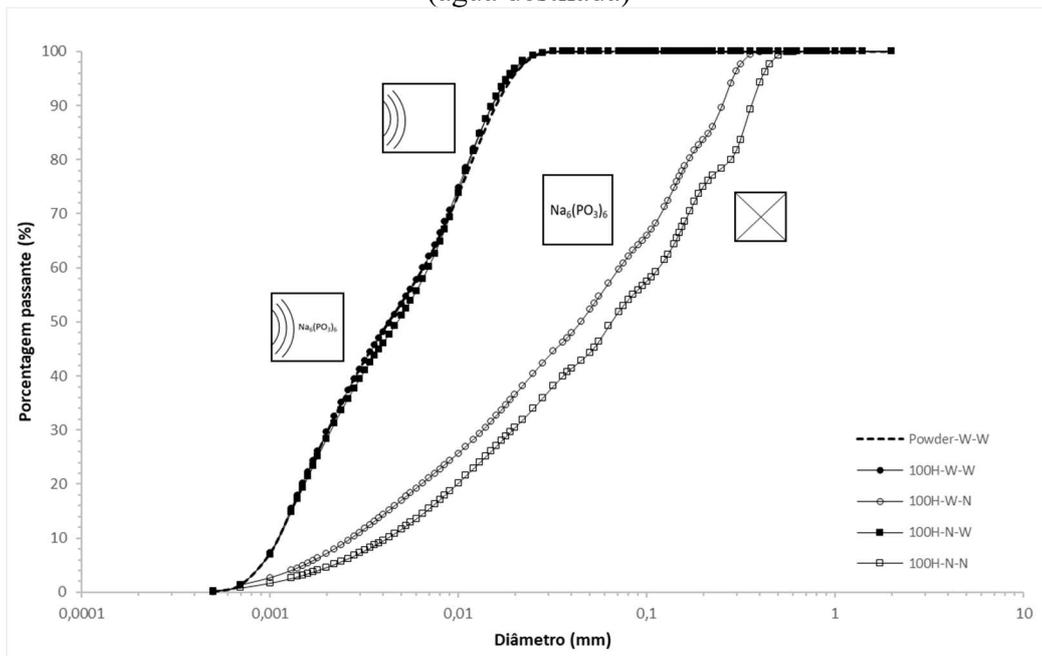


Figura 3.14- Granulometria a laser da amostra compactada com 100 MPa e 10% de dispersante (solução de hexametáfosfato de sódio)

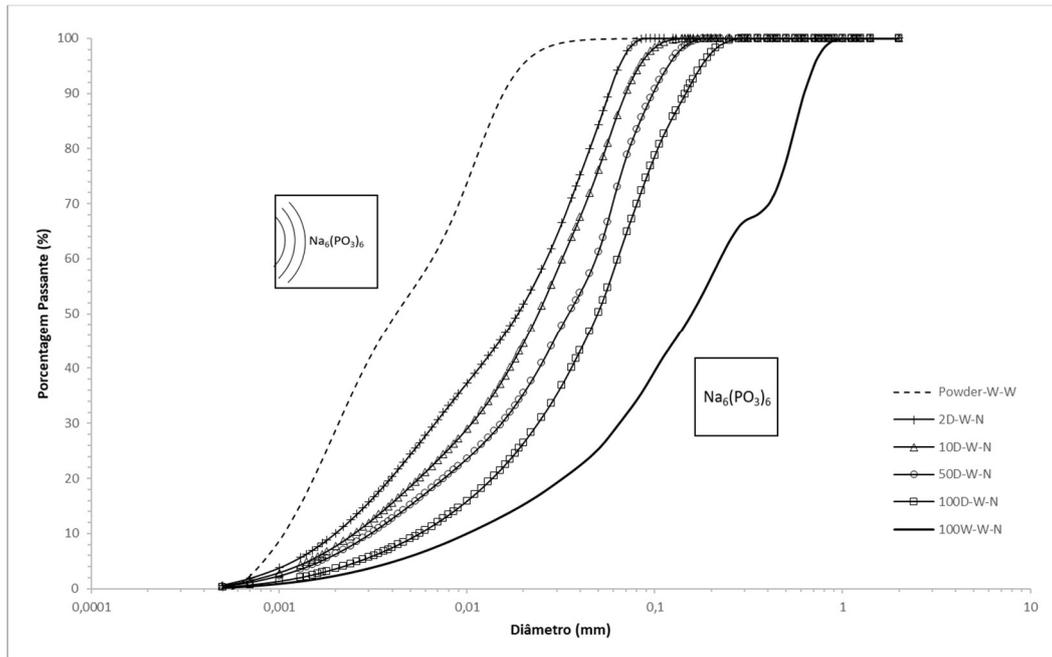


Figura 3.15- Granulometria a laser das amostras compactadas com 2, 10, 50 e 100 MPa.

3.3 DISCUSSÃO

Os resultados de granulometria a laser das amostras compactadas demonstraram que a compactação, seja ela Proctor ou estática, gerou a aglomeração entre as partículas, ou seja, levou a ativação de forças atrativas entre as partículas. Duas forças de natureza atrativa podem estar ocorrendo: as forças de van der Waals e as forças de Coulomb, sendo esta última, por interações Face-aresta, pela vertente CBSC, e Face-Aresta e Face-Face, pela vertente VBSC. O processo de aglomeração das partículas é apresentado nos resultados dos ensaios de granulometria pela translação das curvas das partículas para a direita (Figura 3.15).

Foi calculado os coeficientes de uniformidade (CNU) e o coeficiente de curvatura (CC) das curvas granulométricas (Tabela 3.3). O CNU indica a amplitude do tamanho dos grãos e o quão uniforme é a distribuição granulométrica. Ele é calculado por:

$$CNU = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (3.6)$$

Em que D_{60} é o diâmetro passante de 60% das partículas na curva granulométrica e D_{10} é o diâmetro passante de 10% das partículas da curva granulométrica. O CC indica a forma da curva de distribuição granulométrica. Ele é calculado por:

$$CC = \frac{D_{30}^2}{D_{60}D_{10}} \quad (3.7)$$

Em que D_{30} é o diâmetro passante de 30% das partículas da curva granulométrica.

É possível observar nas amostras W-N (com utilização do dispersante e sem ultrassom) e N-N (sem utilização do dispersante ou aplicação do ultrassom), compactadas estaticamente, que os coeficientes de uniformidade são maiores. Este fato indica que as amostras possuem maior amplitude de tamanho de grãos. Isso pode ser correlacionado ao processo de aglomeração, sendo que as amostras com maiores CNU- compactação de 100MPa com 10% de dispersante e 10% de água destilada- formam aglomerações crescentes até se chegar as aglomerações de maior diâmetro. Além disso essas amostras apresentaram CC entre 0,8 e 2,2, indicando curvas bem graduadas.

Tabela 3.3- Coeficientes de uniformidade e coeficiente de curvatura

NOME DA AMOSTRA	D10	D30	D60	CNU	CC
Powder-W-W	0,0011	0,002	0,0065	5,9	0,6
Powder-W-N	0,0011	0,002	0,0065	5,9	0,6
Powder-N-W	0,0013	0,0038	0,012	9,2	0,9
Powder-N-N	0,0017	0,005	0,013	7,6	1,1
2D-W-W	0,0011	0,0021	0,0075	6,8	0,5
2D-W-N	0,002	0,007	0,026	13,0	0,9
10D-W-W	0,0011	0,002	0,0055	5,0	0,7
10D-W-N	0,0025	0,011	0,032	12,8	1,5
10D-N-W	0,0011	0,002	0,0055	5,0	0,7
10D-N-N	0,0035	0,014	0,04	11,4	1,4
100H-W-W	0,0011	0,002	0,0065	5,9	0,6
100H-W-N	0,0027	0,013	0,07	25,9	0,9
100H-N-W	0,0011	0,0021	0,007	6,4	0,6

100H-N-N	0,004	0,02	0,12	30,0	0,8
100D-W-W	0,0011	0,002	0,0065	5,9	0,6
100D-W-N	0,005	0,028	0,07	14,0	2,2
100D-N-W	0,0011	0,002	0,0065	5,9	0,6
100D-N-N	0,007	0,031	0,075	10,7	1,8
100W-W-W	0,0011	0,002	0,0065	5,9	0,6
100W-W-N	0,01	0,065	0,22	22,0	1,9
100W-N-W	0,0011	0,002	0,0065	5,9	0,6
100W-N-N	0,01	0,07	0,24	24,0	2,0
Proctor-W-W	0,0011	0,0019	0,0065	5,9	0,5
Proctor-W-N	0,0012	0,0022	0,0075	6,3	0,5
Proctor-N-W	0,0013	0,0032	0,01	7,7	0,8
Proctor-N-N	0,0065	0,022	0,04	6,2	1,9

Com relação ao comportamento, é possível observar uma diferença na resposta das aglomerações, com relação a utilização do dispersante na preparação do ensaio e utilização do ultrassom na realização do ensaio. Nas amostras compactadas estaticamente com cargas entre 2 e 100 MPa, o uso de dispersante na preparação do ensaio de granulometria a laser não promoveu a separação das partículas, e a curva com o uso de dispersante (W-N) se aproximou da curva onde não foi utilizado nem dispersante e nem ultrassom, observado nas Figura 3.10, Figura 3.12, Figura 3.13, Figura 3.14 e Figura 3.15. A diferença de comportamento com relação a resposta ao uso de dispersante nas amostras Proctor e estáticas pode auxiliar na compreensão da natureza das forças entre as partículas.

As aglomerações das amostras compactadas Proctor foram sensíveis a presença do dispersante no processo de preparação das amostras, e a curva Proctor-W-N se aproximou da curva do tamanho real das partículas, observado na Figura 3.9. Segundo Lagaly (1989) o agente

dispersante provê ânions que são absorvidos pelas superfícies das partículas, aumentando a carga negativa, dispersando as partículas. Além disso, o dispersante aumenta o pH do meio, produzindo um meio alcalino que altera as cargas das superfícies das partículas de positiva para negativa, e, conseqüentemente, as interações de atração irão ser alteradas para atrações de repulsão, desfazendo as aglomerações. O fato da amostra Proctor ser sensível a presença do dispersante indica que as interações entre as partículas compactadas Proctor são forças eletrostáticas de Coulomb. Essas interações não resistiram também a agitação mecânica do ultrassom.

Com relação ao ultrassom, foi observado que ele foi eficaz em desaglomerar as partículas, como pode ser observado nas curvas obtidas no ensaio de granulometria a laser em que apenas ultrassom foi utilizado (N-W) (Figura 3.9, Figura 3.10, Figura 3.12, Figura 3.13, Figura 3.14 e Figura 3.15). A energia ultrassônica vai promover uma desaglomeração mecânica por cavitação (TAUROZZI et al. 2011).

Comparando as distribuições granulométricas das amostras compactadas com 100 MPa (diferentes fluidos) sem ultrassom e sem dispersante (N-N), com a curva do tamanho real das partículas (Figura 3.16), ocorre um aumento do tamanho das partículas, indicando que mais interações de atração foram ativadas e aglomerações maiores foram formadas. Comparando a curva de 100MPa (D), em que o pó seco foi compactado, com a amostra 100MPa (W), em que a amostra foi compactada com 10% de umidade (água destilada), a diferença entre elas pode ser explicada pela mudança da permissividade do meio. A permissividade da água é 80x maior que a permissividade do ar, e a adição de água irá reduzir as forças de repulsão de Coulomb, já que elas são inversamente proporcionais a permissividade. A redução das forças de repulsão irá diminuir a resistência à aproximação entre as partículas, favorecendo a ativação de forças de atração de van der Waals entre elas.

Um indício de que as interações formadas pela compactação estática com elevadas cargas são do tipo van der Waals é observada pelo fato de quando o pó de caulinita foi compactado com 10% de dispersante a 100MPa, foram formadas aglomerações (Figura 3.14) com o mesmo comportamento das outras amostras compactadas com 100MPa (secas e com 10% de água destilada). A presença do dispersante faz com que a superfície das partículas fique negativa, aumentando as forças de repulsão entre as partículas. Entretanto, tal fato não foi suficiente para desaglomerar as partículas. Ou seja, mesmo com partículas com cargas de superfícies

unicamente negativas foram formadas aglomerações que resistiram ao processo de preparação das amostras.

A Figura 3.16 apresenta a comparação entre a compactação com 100 MPa nos estados seco, com 10% de água destilada e 10% de dispersante. A primeira observação é que a amostra compactada com água (100W-N-N) está mais transladada para a direita, indicando maiores aglomerações como explicado anteriormente. Além disso, a curva granulométrica compactada com 100 MPa com 10% de dispersante (100H-N-N) é próxima da curva com 100 MPa compactada seca (100D-N-N). O dispersante possui uma permissividade próxima à da água, o que levaria a um maior processo de aglomeração. Entretanto o dispersante altera as cargas de superfície da partícula de caulinita, de positivas para negativas, o que aumentaria a repulsão entre as partículas. Supondo que a aplicação da teoria VBSC, apresentada no Capítulo 2, corresponde a distribuição de cargas ao redor da partícula, esse resultado poderia ser justificado.

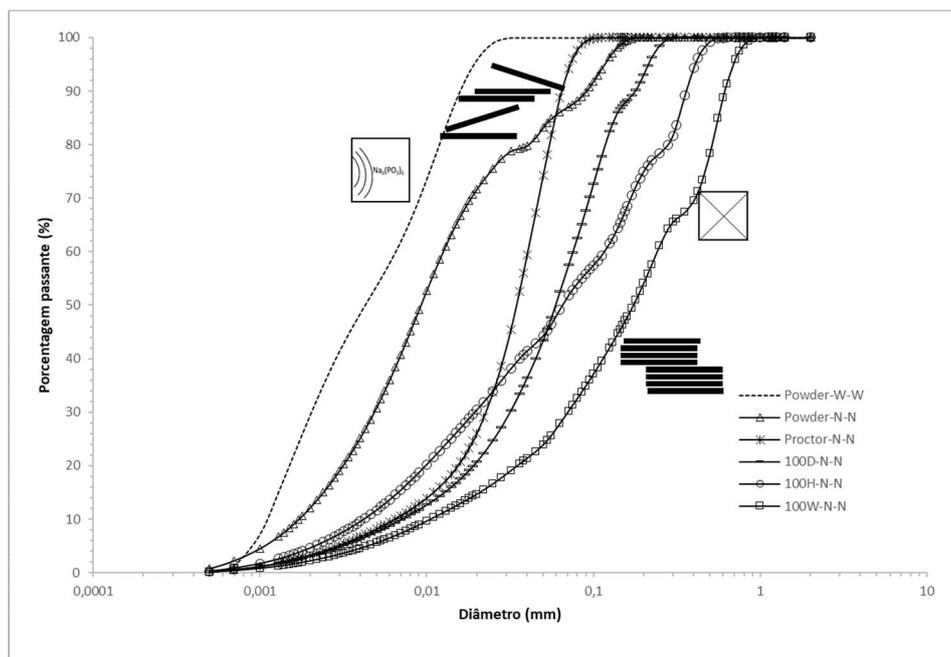


Figura 3.16- Granulometria a laser da amostra Proctor e das amostras compactadas estaticamente sem dispersante e sem ultrassom

Outro indício que as interações são de van der Waals é que, ao utilizar dispersante na preparação do ensaio de granulometria (pré-submersão) das amostras compactadas estaticamente, elas não foram desaglomeradas (Figura 3.10, Figura 3.12, Figura 3.13, Figura 3.14, Figura 3.15). Isso indica que o tipo de interação entre partículas não irá sofrer alteração da concentração eletrolítica ou do pH. Israelachvili (2011) comenta que as forças de van de Waals são pouco

sensíveis as alterações eletrolíticas e de pH, indicando que as interações de atração de van der Waals foram ativadas pela compactação estática.

Os tipos de associações entre as partículas também podem ser investigados. Primeiramente, o nível de tensões aplicadas (MPa) é elevado e a maioria dos contatos do tipo face-arestas irão deslizar e se desfazer como foi observado por Pedrotti (2016). Além disso, diversos trabalhos, que investigaram a orientação das partículas (DEJLAN-MAIGRE et al., 1998; HATTAB e FLEUREAU, 2010; CHOW et al., 2019), apresentam que as partículas tendem a se orientar com o aumento do carregamento, e os contatos face-aresta tendem a se desfazer. Por fim, interações face-face auxiliam na explicação do comportamento observado nas curvas 100W-N-N e 100H-N-N.

A Figura 3.17 demonstra as interações que ocorrem nas amostras compactadas com 10% de umidade (água e dispersante). Na água, as forças irão favorecer a formação de aglomerações maiores devido à existência de forças de atração entre as partículas. No dispersante, menores aglomerações são observadas devido a menor resultante atrativa entre as partículas.

Fluido de compactação	Distribuição de cargas na superfície da caulinita	Arranjo das partículas
Água		
Dispersante		

Figura 3.17- Interações entre partículas de caulinita em diferentes meios.

A partir dos resultados da Figura 3.16 pode-se fazer observações sobre a curva de distribuição granulométrica da amostra compactada com energia Proctor. Esta possui uma distribuição intermediária entre o pó de caulinita e a amostra compactada com 100MPa, indicando a presença de aglomerações. Pode-se utilizar o ensaio oedométrico para estimar o valor da tensão vertical efetiva correspondente ao índice de vazios da amostra com compactação dinâmica ($e=0,95$). Neste caso, a tensão efetiva é de aproximadamente 1200kPa. Entretanto, ao contrário das aglomerações formadas pelo processo de compactação estática, as aglomerações formadas

pela compactação Proctor não resistiram a preparação utilizando dispersante (Figura 3.9), conforme discutido anteriormente.

A Figura 3.18 apresenta imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra compactada Proctor e a Figura 3.19 das amostras compactadas estaticamente com 100 MPa. Com o MEV pode-se descrever de forma qualitativa a fábrica do material. É possível observar na Figura 3.18 uma maior dispersão das partículas, além de interações do tipo Face-Aresta, realçadas no detalhe da Figura 3.18. Nas Figura 3.19 são observas imagens com diferentes aproximações das amostras compactadas estaticamente. Na Figura 3.19, com aumentos de 8.000x é observada uma maior organização das partículas, formando aglomerações de interações Face-Face. Apesar de não ser feita uma medida da orientação das partículas, é possível distinguir uma orientação das partículas dentro das aglomerações formadas.

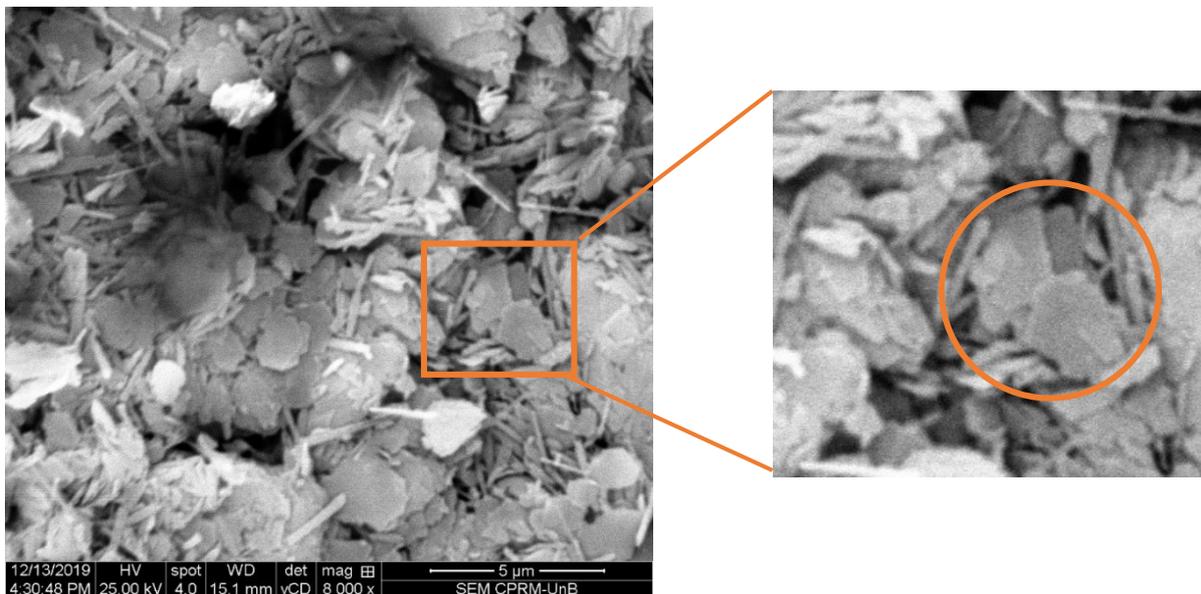


Figura 3.18- Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura ampliação de 8000X da amostra de caulinita com compactação Proctor.

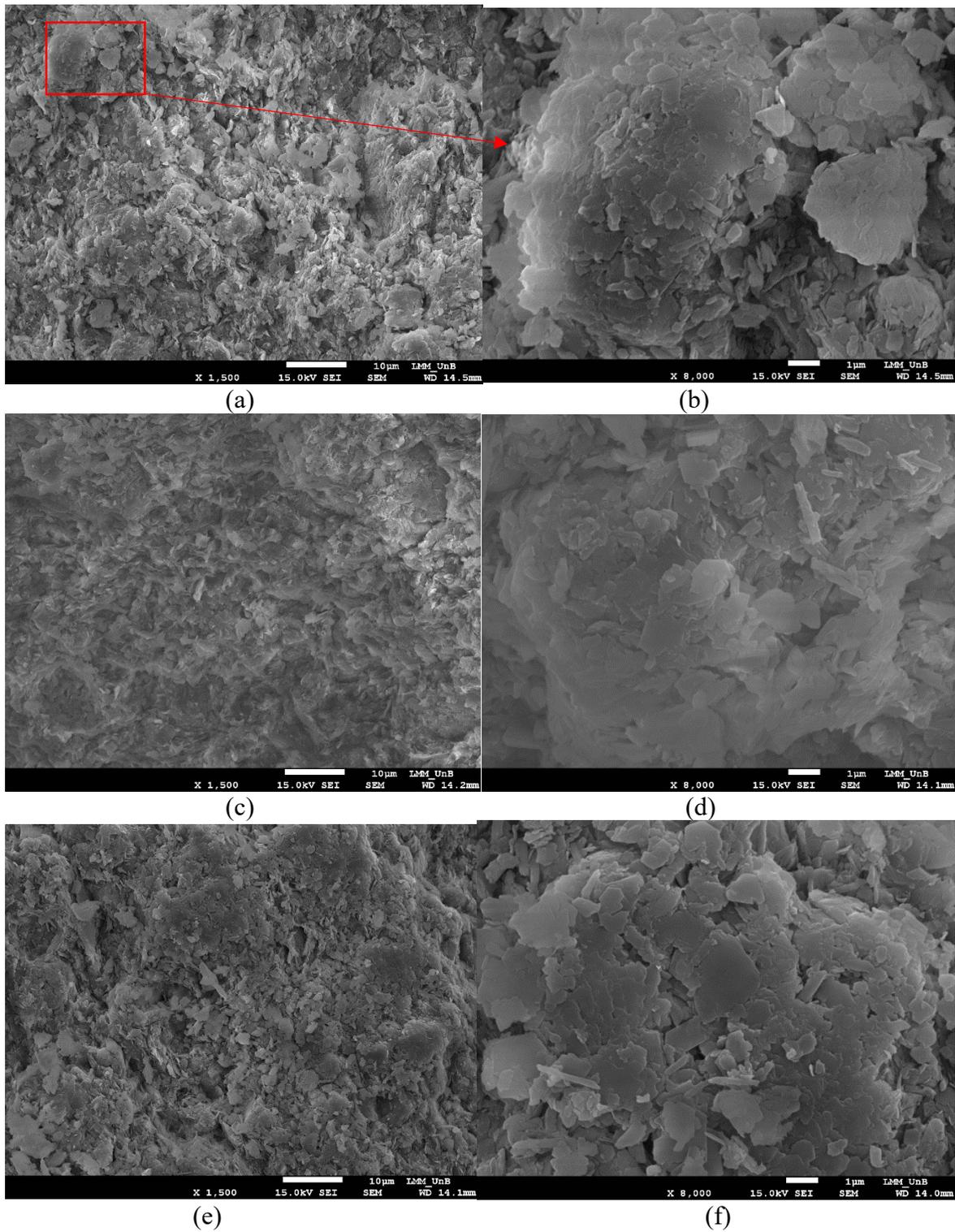
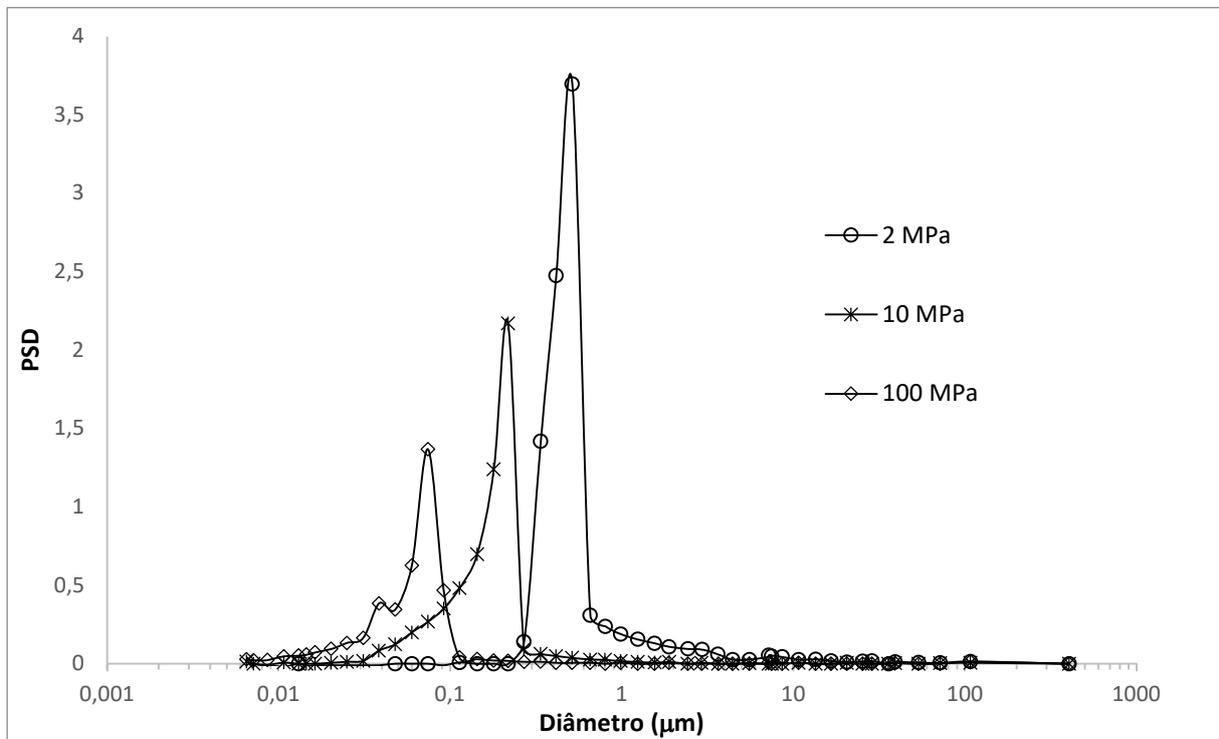


Figura 3.19- Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (a) Compactação estática 100 MPa seco com ampliação de 1500X (b) Compactação estática 100 MPa seco com ampliação de 8000X (c) Compactação estática 100 MPa 10% de água com ampliação de 1500X (d) Compactação estática 100 MPa 10% de água com ampliação de 8000X (e) Compactação estática 100MPa 10% de dispersante com ampliação de 1500x (f) Compactação estática 100MPa 10% de dispersante com ampliação de 8000x

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) é outra técnica muito utilizada para estudar a microestrutura. Foram realizados ensaios nas amostras compactadas estaticamente com 2, 10 e 100 MPa (Figura 3.20(a) e (b)). Os resultados da porosimetria mostraram que com o aumento do carregamento há uma diminuição do tamanho dos poros, com a translação das curvas para a esquerda, conforme esperado.

Considerando que o tamanho do poro representa a distância média entre as partículas, para a amostra de 100 MPa a distância variou de 100 nanômetros a 10 nanômetro. Segundo Israelachvili (2011) as distâncias em que as forças de van der Waals são consideráveis varia de 10 a 0,2 nanômetros, sendo que os menores poros encontrados se aproximam desse valor.



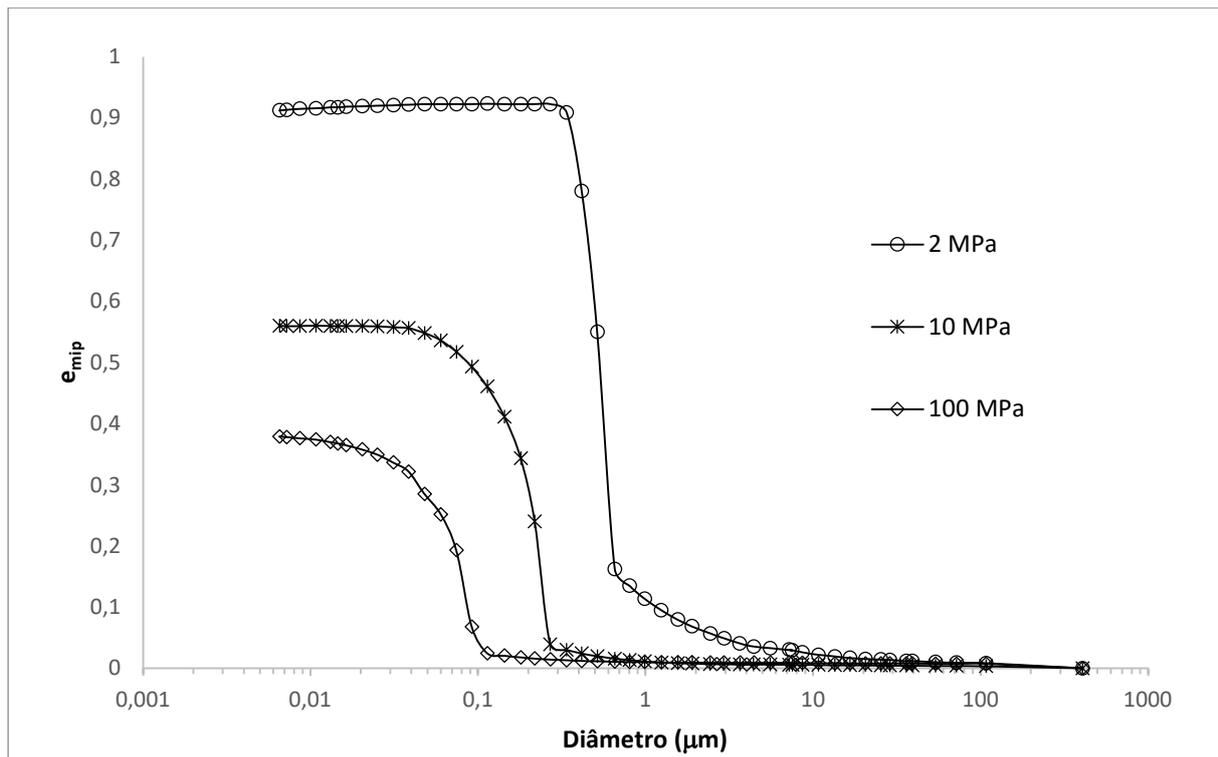


Figura 3.20-- PSD das amostras compactadas estaticamente com 10 MPa, 10MPa (w) e 100 MPa (a) e (b)

3.4 COMENTÁRIOS GERAIS SOBRE O ESTUDO

Nesse capítulo foi apresentado um estudo da investigação das forças de atração entre partículas de argila submetidas a elevados carregamentos. Foi possível realizar inferências sobre os tipos de interação entre as partículas, se de Coulomb ou van der Waals, dependendo do fluido intersticial e o carregamento aplicado. Além disso, foi observado o papel dessas forças na aglomeração de partículas, no qual as forças de van der Waals parecem ter pequena importância na caulinita sem carregamento (pó) e grande importância à medida que se aumenta o carregamento aplicado sobre a amostra. Por outro lado, as forças de Coulomb têm grande importância no pó de caulina, com a redução da sua influência no comportamento a medida que aumenta o carregamento sobre a amostra.

Além disso, foi possível observar que há uma mudança da distribuição dos poros dependendo do carregamento aplicado. Foi observado também, qualitativamente pelos ensaios de MEV, o arranjo das partículas dependendo do carregamento aplicado. O arranjo das partículas, sua

orientação e as interações entre elas se alteram com o carregamento e com a mudança do fluido intersticial. A compreensão desses aspectos irá auxiliar no entendimento do comportamento de solos finos. No próximo capítulo será dado ênfase ao entendimento do arranjo das partículas e sua correlação com as forças entre partículas.

4 INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL DA INFLUÊNCIA DAS FORÇAS ENTRE PARTÍCULAS NA VARIAÇÃO DE VOLUME (COLAPSO) DE ARGILAS

Existe na literatura muitos modelos constitutivos que descrevem o comportamento dos solos. A maioria dos modelos foram formulados a partir de resultados de ensaios no qual se observa o comportamento mecânico e hidráulico dos solos. Apesar da grande diversidade de modelos, poucos estudos incorporam os aspectos microscópicos dos solos aos modelos. Griffiths e Joshi (1990), Liu e Carter (2002), Alonso et al. (2010), Alonso et al. (2013) e Cordão-Neto et al. (2017) correlacionaram aspectos microestruturais com o comportamento macroscópico dos solos. Em grande parte dos estudos, os aspectos microestruturais estudados estão relacionados a distribuição dos poros. Outros aspectos microscópicos, além da distribuição dos poros, podem ser incorporados nos modelos que descrevem o comportamento dos solos. Alguns candidatos são a força entre partículas e o arranjo/orientação das partículas, o qual pode ser obtido a partir de ensaios de microscopia de força atômica, ensaios de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, por exemplo.

A incorporação de aspectos microestruturais a modelos constitutivos que descrevem o comportamento dos solos busca a obtenção de uma melhor descrição do comportamento observado. Cordão-Neto et al. (2017) apresentaram um modelo constitutivo para solos considerando a distribuição dos poros, ou seja, a fábrica do solo. Foram adicionadas duas novas variáveis de estado ao modelo modificado Cam-Clay, uma relacionada a distribuição dos poros e outra que leva em consideração como as deformações volumétricas plásticas afetam a sucção no comportamento mecânico. Foi possível reproduzir com o modelo o comportamento de solos não-saturados nos estados natural e compactado, os quais apresentam diferentes tamanhos de poros dominantes.

A porosimetria tem sido muito utilizada para compreender como a fábrica se relaciona com o comportamento do solo. Delage (2010) correlaciona como a compressibilidade do solo está relacionada com a curva de distribuição dos poros (também chamada PSD- Pore size distribution). Ele observou que quanto mais compressível o material, maior a inclinação da PSD, o que estaria correlacionado a uma distribuição de poros bem graduada. Delage (2010) comenta que é possível utilizar esse conceito para classificar os poros de acordo com o tamanho deles e determinar a tensão máxima que ele resiste. Esse estudo introduz uma nova forma de medida da distribuição dos poros a partir da compressibilidade de solos estruturados com matriz rígida porosa.

Buscando compreender a correlação entre aspectos microestruturais e o comportamento dos solos, além de expandir o conhecimento para o desenvolvimento de modelos constitutivos que incorporem esses aspectos, este capítulo irá explorar a relação entre o arranjo das partículas, as forças entre elas e o comportamento mecânico das argilas. Para as investigações, foram realizados ensaios de compressão unidimensional (oedométrico) com a determinação do potencial de colapso para diferentes carregamentos, utilizando diferentes fluidos. O potencial de colapso é a variação volumétrica produzida pela mudança nos fluidos dos poros, calculado por:

$$I_c = \frac{\Delta e}{1+e_0} \times 100 \quad (4.1)$$

em que, I_c é o potencial de colapso, Δe é a variação do índice de vazios devido a inundação e e_0 é o índice de vazios inicial. Nos testes oedométricos, unidimensionais, o colapso pode ser calculado por:

$$I_c = \frac{\Delta h}{h_0} \times 100 \quad (4.2)$$

no qual Δh é a variação da altura devido a inundação e h_0 é a altura inicial da amostra.

O colapso é um problema frequente em solos ao redor do mundo, inclusive o solo da região centro-sul do Brasil, causando diversos problemas em estruturas, como recalques diferenciais e fissuras. Esse fenômeno é bastante estudado com o objetivo de diminuir problemas em construções nesses solos. No presente trabalho, o estudo do potencial de colapso irá auxiliar no entendimento das forças entre partículas e a influência delas no comportamento mecânico de solos finos. Além disso, a porosimetria realizada nas amostras de caulinita após o ensaio de colapso irá possibilitar observar a diferença de distribuição de poros devido ao colapso, e, conseqüentemente, os diferentes arranjos e interações entre as partículas.

Choudhury e Bharat (2018) estudaram a natureza do colapso da caulinita. Eles variaram o pH, concentração de sal e a constante dielétrica do meio para observar a influência no comportamento da argila. A partir dos resultados, foi observado que o fluido de inundação tem direta influência no arranjo das partículas, sendo constatado que o potencial de colapso é diretamente proporcional a constante dielétrica do fluido. Choudhury e Bharat (2018) buscam contribuir para o desenvolvimento de modelos teóricos, os quais estimam as tensões efetivas analisando curvas características de solos e o conceito de estado crítico.

Uma importante variável de estado do solo é a tensão efetiva, a qual está diretamente relacionada as deformações e resistência ao cisalhamento dos solos. No colapso irá ocorrer a mudança do volume do solo, ou seja, deformações volumétricas e, conseqüentemente, das tensões efetivas. Investigar o colapso irá auxiliar no entendimento dessa variável, além de auxiliar na compreensão da microestrutura (principalmente das forças entre partículas) e sua relação com o comportamento macroscópico de solos finos.

Neste estudo experimental foram realizados ensaios oedométricos com colapso, utilizando como fluido de inundação água destilada e dispersante (hexametáfosfato de sódio). Busca-se avaliar como as deformações e a tensão efetiva estão relacionadas às forças entre partículas. Os fluidos foram escolhidos por estarem relacionados a diferentes arranjos de partículas (fábrica). Foi estudado também o colapso utilizando solução de Hexametáfosfato de sódio em diferentes concentrações para observar como a variação da concentração do sal (hexametáfosfato de sódio) influencia no potencial de colapso.

4.1 PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS

O material utilizado nesse estudo é a caulinita micronizada constituída de 43,3% de SiO_2 e 39,9% de Al_2O_3 (BrasilMinas). Testes de limite de liquidez (NBR 6459:2016 Versão Corrigida: 2017) e limite de plasticidade (NBR 7180:2016) com água destilada, e ensaios de granulometria (NBR 7181:2016 Versão Corrigida: 2017) foram realizados para caracterização do material. A caulinita apresentou limite de liquidez de 49-51% e limite de plasticidade de 35-41%. A Figura 4.1 apresenta granulometria do material (powder- caulinita) obtida pelo ensaio de sedimentação, com e sem o uso de dispersante (hexametáfosfato de sódio). Todo o material passa na peneira #200, sendo executado apenas a sedimentação.

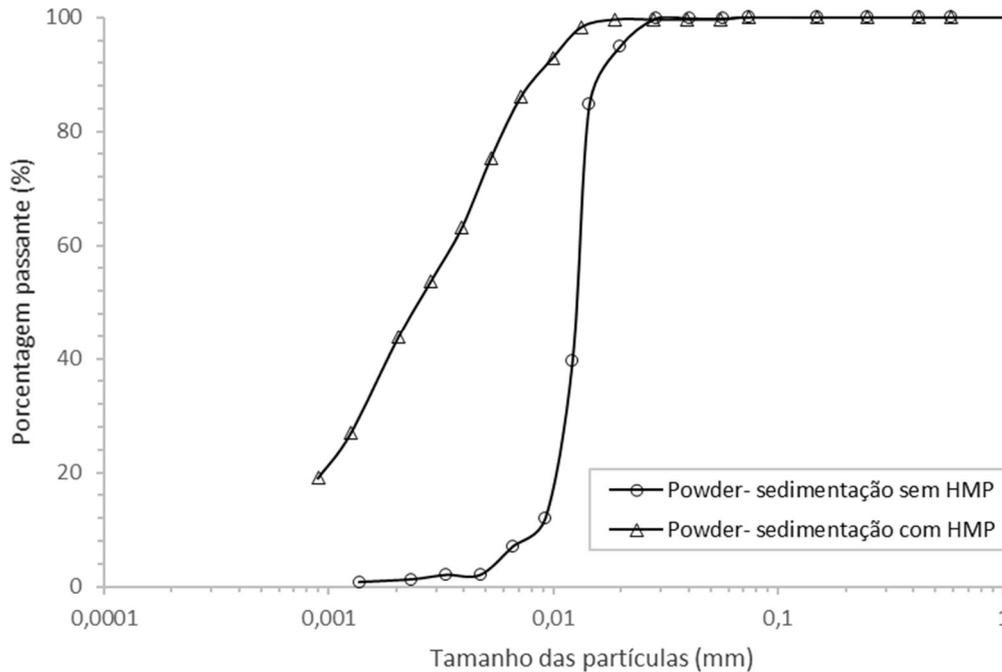


Figura 4.1- Ensaio de sedimentação na caulinita com e sem hexametáfosfato de sódio.

4.1.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Para o estudo do colapso foram realizados 22 testes de consolidação no oedômetro, partindo sempre das mesmas condições iniciais: controle da massa inicial da caulinita (29 g) colocada na célula oedométrica, com umidade higroscópica menor que 1%, e submetida a um carregamento inicial de 13 kPa. A Figura 4.2 apresenta o oedômetro preparado com o pó da caulinita para inicialização do ensaio.

A distribuição de índices de vazios iniciais dos ensaios foi avaliada utilizando uma função de densidade de probabilidade de distribuição normal. Os valores de índices de vazios iniciais apresentaram uma média de 1,93, um desvio padrão de 0,17 e COV de 9%.

A partir da condição inicial, foram realizados dois tipos de ensaio: o primeiro (tipo 1) para avaliar a influência do carregamento no colapso (utilizando dois fluidos) e o segundo (tipo 2) para avaliar a influência da concentração do sal (Hexametáfosfato) no colapso. A Tabela 4.1 apresenta a relação dos ensaios do tipo 1, no qual as amostras foram preparadas na umidade higroscópica e carregadas nessa condição até a tensão de inundação. A inundação foi realizada utilizando ou água destilada, que possui o pH de $\approx 7,0$, ou solução de dispersante, preparada com hexametáfosfato de sódio ($\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$) e carbonato de cálcio (tamponamento) com o pH variando de 8,2 a 8,5. O potencial de colapso foi estimado a partir da variação volumétrica da

amostra carregada para cada carga de inundação conforme Equação 4.1. A curva de referência é o ensaio de adensamento, até o carregamento de 1600 kPa, da caulinita na umidade higroscópica (1% de umidade).



Figura 4.2- Preparação do oedômetro com caulinita

Tabela 4.1- Relação dos ensaios Tipo 1

Ensaio	Fluido	Tensão de inundação
0	Umidade higroscópica (curva referência)	-
1	Água destilada	13 kPa
2	Água destilada	24 kPa
3	Água destilada	50 kPa
4	Água destilada	100 kPa
5	Água destilada	200 kPa
6	Água destilada	400 kPa
7	Água destilada	800 kPa
8	Água destilada	1600 kPa
9	Hexametáfosfato	13 kPa
10	Hexametáfosfato	24 kPa
11	Hexametáfosfato	50 kPa
12	Hexametáfosfato	100 kPa
13	Hexametáfosfato	200 kPa
14	Hexametáfosfato	400 kPa
15	Hexametáfosfato	800 kPa
16	Hexametáfosfato	1600 kPa

O segundo tipo de ensaio (tipo 2) foi realizado carregando as amostras na umidade higroscópica até 100 kPa e inundando a amostra com solução de hexametáfosfato. O hexametáfosfato é um dispersante usualmente utilizado nos ensaios de sedimentação dos solos. Ele é preparado segundo a ABNT NBR 7181:2017, na concentração de 0,0735M (45,7 g de sal para 1000 ml de água destilada). Partindo da concentração inicial (0,0735M), foi feita a diluição da solução nas concentrações de: $7,35 \times 10^{-5}$ mol/l, $7,35 \times 10^{-4}$ mol/l e $7,35 \times 10^{-3}$ mol/l, para o estudo do colapso nas diferentes concentrações. A Tabela 4.2 apresenta a relação dos ensaios tipo 2.

Tabela 4.2- Relação dos ensaios Tipo 2

Ensaio	Fluido	Tensão de inundação	Diluição da solução de Hexametáfosfato	Concentração de HMP
1	água (curva referência 1)	13 kPa	-	0 mol/l
2	água (curva referência 2)	100 kPa	-	0 mol/l
3	Solução de hexametáfosfato	100 kPa	1/1000	$7,35 \times 10^{-5}$ mol/l
4	Solução de hexametáfosfato	100 kPa	1/100	$7,35 \times 10^{-4}$ mol/l
5	Solução de hexametáfosfato	100 kPa	1/10	$7,35 \times 10^{-3}$ mol/l
6	Solução de hexametáfosfato	100 kPa	1	$7,35 \times 10^{-2}$ mol/l

4.1.2 INVESTIGAÇÃO DOS ASPECTOS MICROSCÓPICOS

Para observar aspectos microscópicos, foram realizados ensaios de microscopia de varredura para os ensaios do tipo I. Foram utilizadas as amostras inundadas nas tensões: 24, 50 e 1600 kPa, tanto com água destilada, como com solução de dispersante (hexametáfosfato preparado conforme ABNT NBR 7181:2017). Para realização dos testes, as amostras foram preparadas com a técnica de congelamento rápido com Nitrogênio líquido, após os ensaios de adensamento (potencial de colapso). A metodologia foi utilizada para que a fábrica não fosse perturbada. Além disso, foram realizados ensaios de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP) para avaliar a distribuição dos poros da amostra. Os ensaios foram realizados na Universidade de Strathclyde, no equipamento PoreMaster® 60, produzido pela Quantachrome Instruments, capaz de medir volume de poros entre 1.000 a 0,0035 μm de diâmetro, correspondentes a 1,5kPa a 420 MPa (0,2 a 60.000 psi) de pressão.

4.2 RESULTADOS

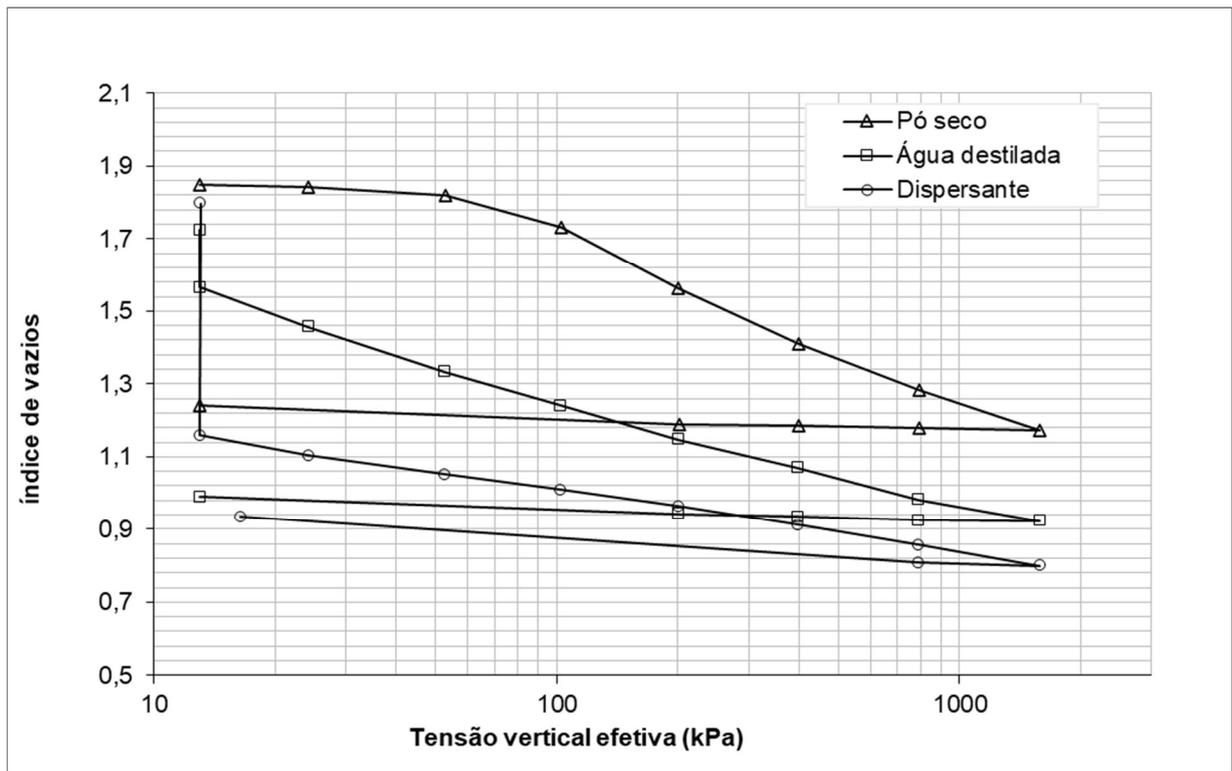
A Figura 4.3 apresenta os ensaios oedométricos da caulinita seca, com água e com hexametáfosfato. Todos os ensaios partiram do estado inicial: pó de caulinita na umidade higroscópica (<1%). Esses ensaios representam as curvas referências, ao qual serão comparados os demais ensaios de colapso. Na curva denominada *Pó Seco* foram realizados sucessivos carregamentos, sem alterar o fluido intersticial (ar), ou seja, não foi feita a inundação. Na curva denominada *água destilada* foi feito o carregamento do pó da caulinita com 13 kPa e após a estabilização dos deslocamentos verticais foi feita a inundação da amostra com água destilada (pH \approx 7,0). Durante todos os carregamentos posteriores foi mantida a inundação da amostra. Na curva denominada *Dispersante* foram seguidos os mesmos procedimentos da curva com água destilada, sendo apenas o fluido utilizado para inundação a solução de hexametáfosfato de sódio padrão, ou seja, com a concentração que é definida na NBR 7181:2017. A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros de adensamento desses ensaios.

Conforme discutido anteriormente, temos 3 situações distintas de fluidos preenchendo os poros – ar, água e solução de hexametáfosfato. Quando se troca o fluido *ar* para *água destilada* alteramos a constante dielétrica do meio. Por outro lado, quando a troca é pelo hexametáfosfato há a variação da disponibilidade de íons e pH. Na Figura 4.3 é possível visualizar o efeito do dispersante na compressibilidade da caulinita, no qual a curva apresenta menor coeficiente de compressão.

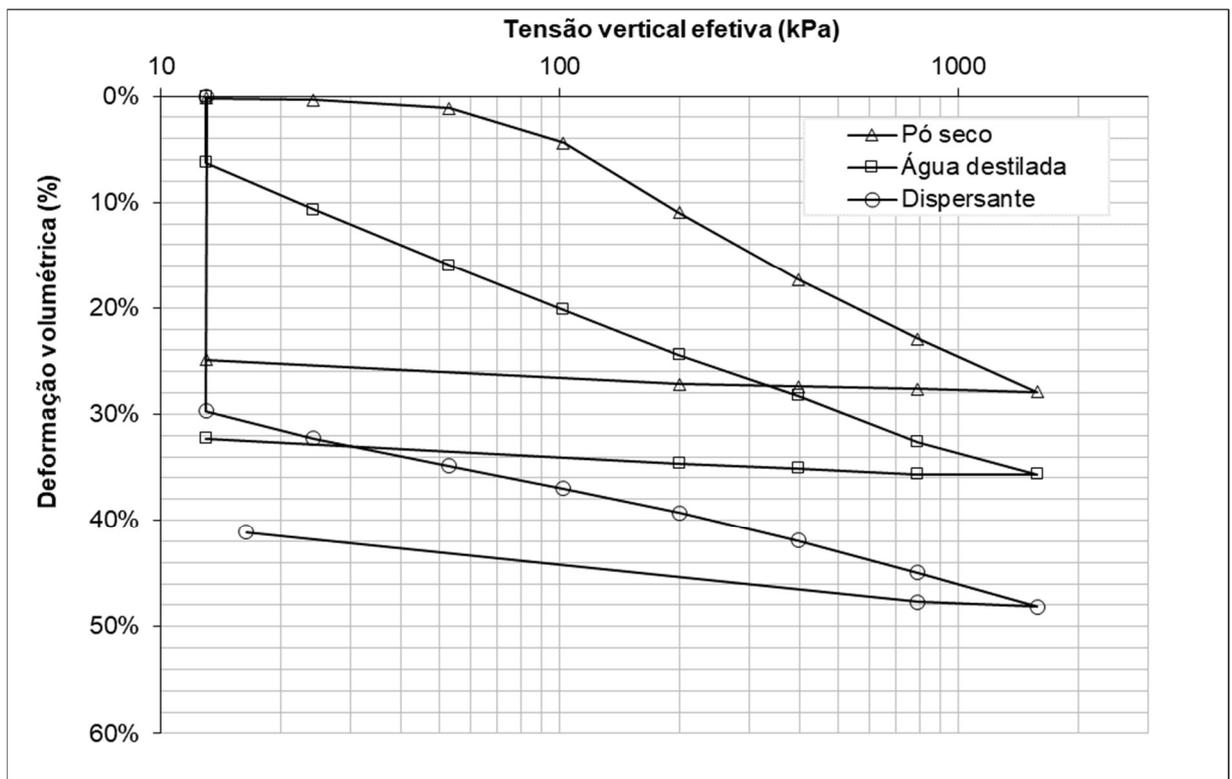
Na curva *pó seco*, devido à baixa quantidade de água disponível, nenhum efeito de variação volumétrica foi associado à redução da sucção. Isso pode ser considerado uma vez que a água não se encontra na forma de meniscos e sim na forma de filme envolvendo a partícula (higroscópica).

Tabela 4.3- Parâmetros obtidos no adensamento

Ensaio	Tensão de pré-adensamento	Cc	Ce
Pó seco	50 kPa	0,56	0,02
Água destilada	-	0,31	0,04
Dispersante	-	0,17	0,07



(a)



(b)

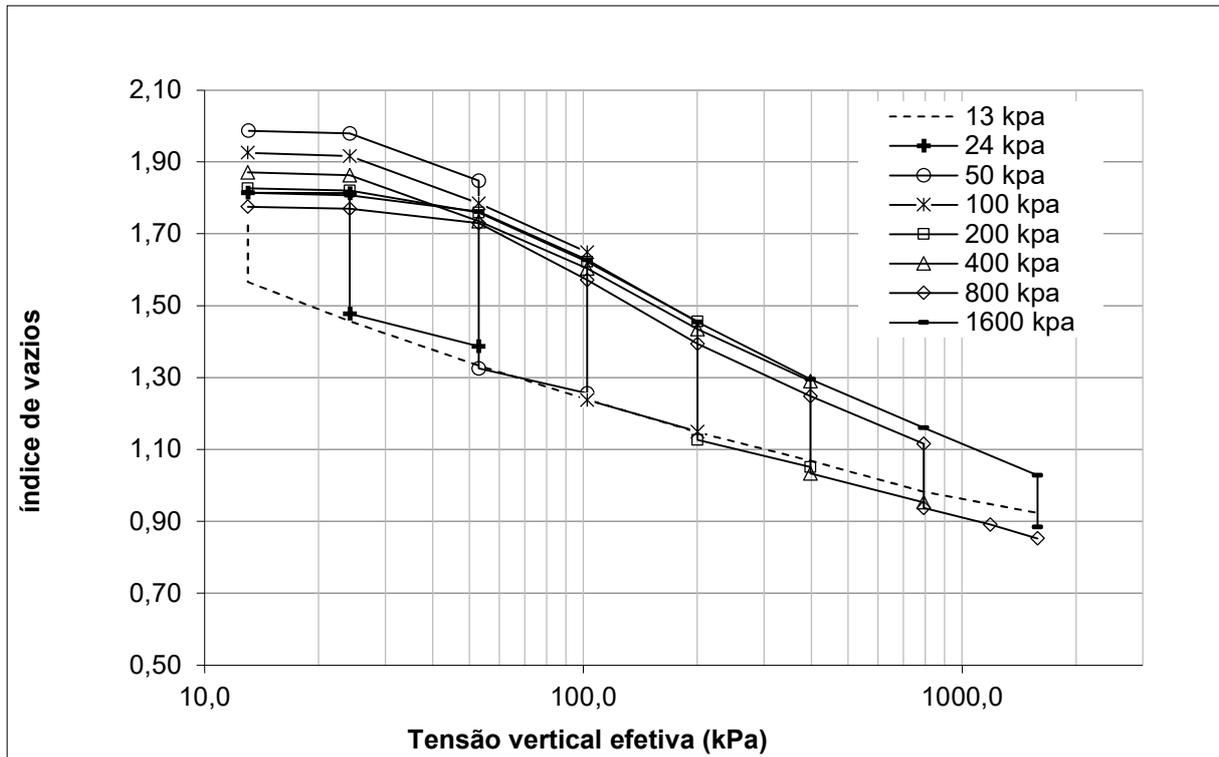
Figura 4.3- Ensaio oedométrico do pó seco de caulinita, inundado com água e inundando com dispersante.

4.2.1 ENSAIO TIPO 1

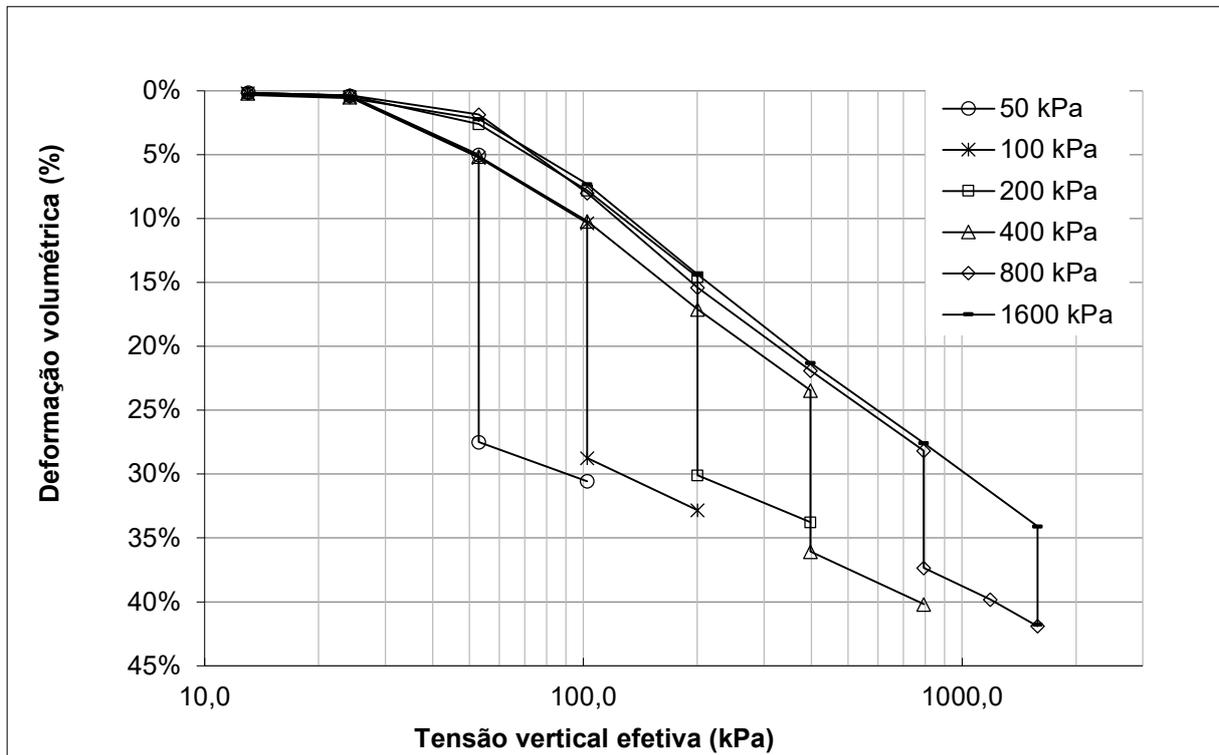
A Figura 4.4(a) e (b) apresentam os ensaios oedométricos em termos de índice de vazios e deformação volumétrica, respectivamente. O fluido de inundação foi água destilada e a inundação foi realizada em diferentes tensões. A Figura 4.5 apresenta a relação entre o potencial de colapso utilizando água destilada e a tensão vertical no qual foi realizada a inundação.

A variação de colapso com a carga vertical aplicada apresenta comportamento dentro do esperado, ou seja, aumenta até um valor máximo, próximo a 50kPa, e em seguida reduz para cargas mais elevadas. O motivo dessa elevação está associado em como as partículas encontram-se antes da inundação para as cargas até 50 kPa. Ao colocar o pó seco no molde imagina-se que as partículas estejam distribuídas de maneira aleatória e formem algo próximo ao arranjo de castelo de cartas (MITCHELL, 1956). Para as cargas mais baixas a estrutura se mantém pelas forças do tipo Aresta-Face (atrativas) e Face-Face (repulsivas). Com a inundação essas forças são reduzidas pela mudança da constante dielétrica e isso produz o colapso do arranjo Castelo de Cartas supracitado. Ao aplicar cargas mais elevadas, há o deslizamento nos contatos e até o número de ligações Aresta-Face é reduzido produzindo uma certa aproximação das partículas. Assim, a parte do colapso que estava associado ao deslizamento nos contatos de tais arranjos (Aresta-Face) será reduzido e, portanto, o colapso estaria associado majoritariamente a redução das forças de Coulomb (Face-Face).

A Figura 4.6(a) e (b) apresenta a porosimetria por intrusão de mercúrio das amostras inundadas utilizando água destilada, Observa-se que a redução na PSD (Figura 4.6(b)) se dá nos poros de maior abertura, o que pode indicar que a hipótese de destruição dos poros formados pelas ligações Aresta-Face é adequada para explicar o decréscimo no colapso para cargas mais elevadas. Pedrotti e Tarantino (2018) observou a redução dos macroporos nos ensaios de porosimetria de caulinita saturadas com água nas tensões efetivas de 70 e 2220 kPa.



(a)



(b)

Figura 4.4- Ensaios de compressão oedométrica com inundações por água destilada (a) índice de vazios x tensão vertical efetiva (b) deformação volumétrica x tensão vertical efetiva

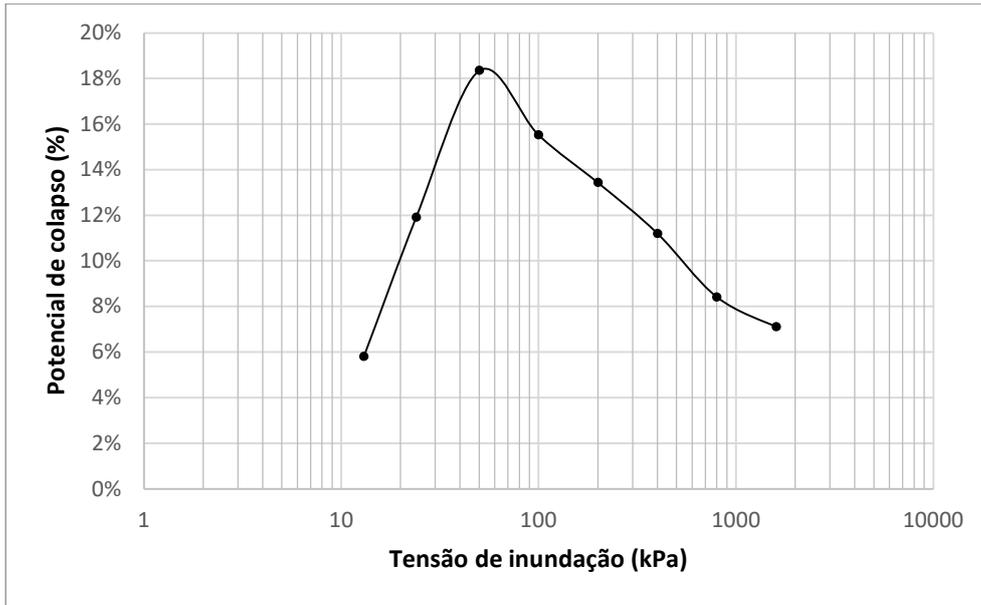
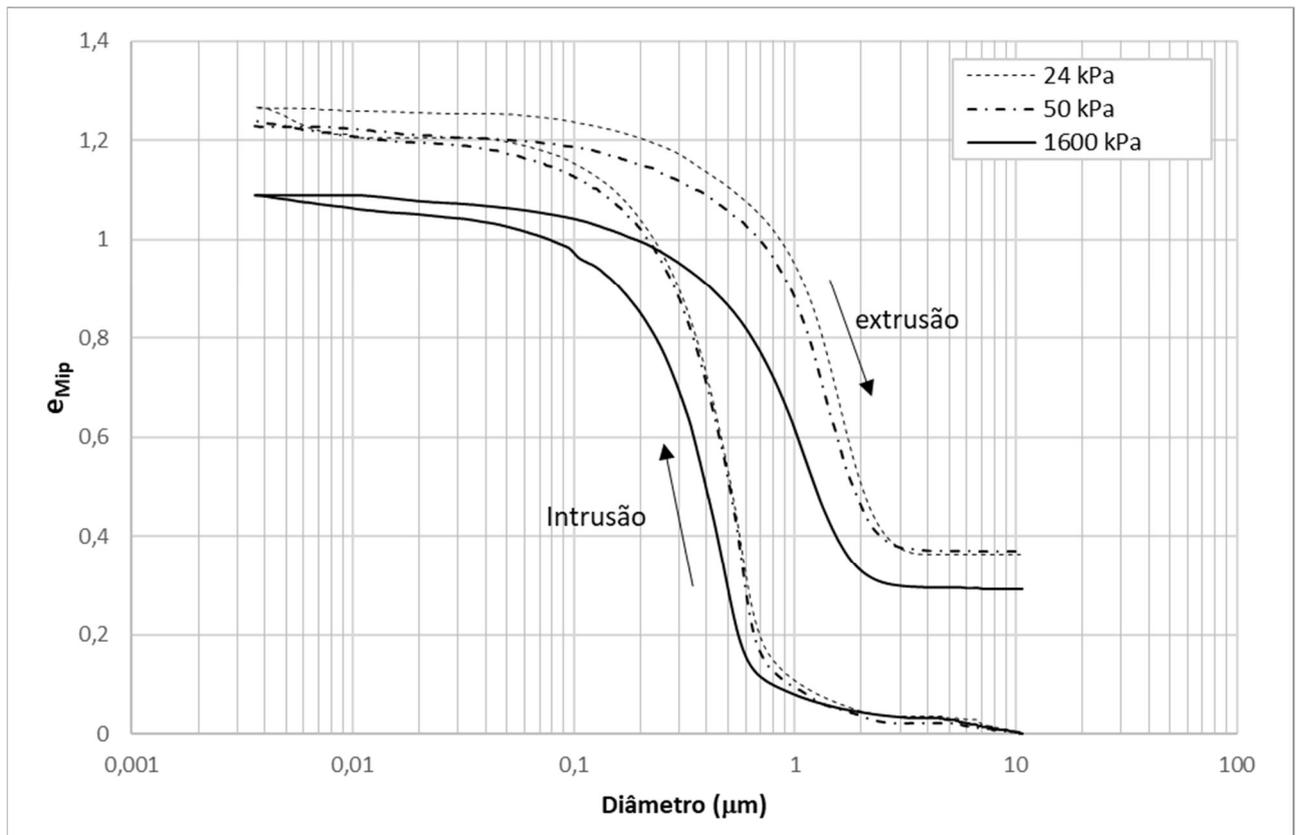
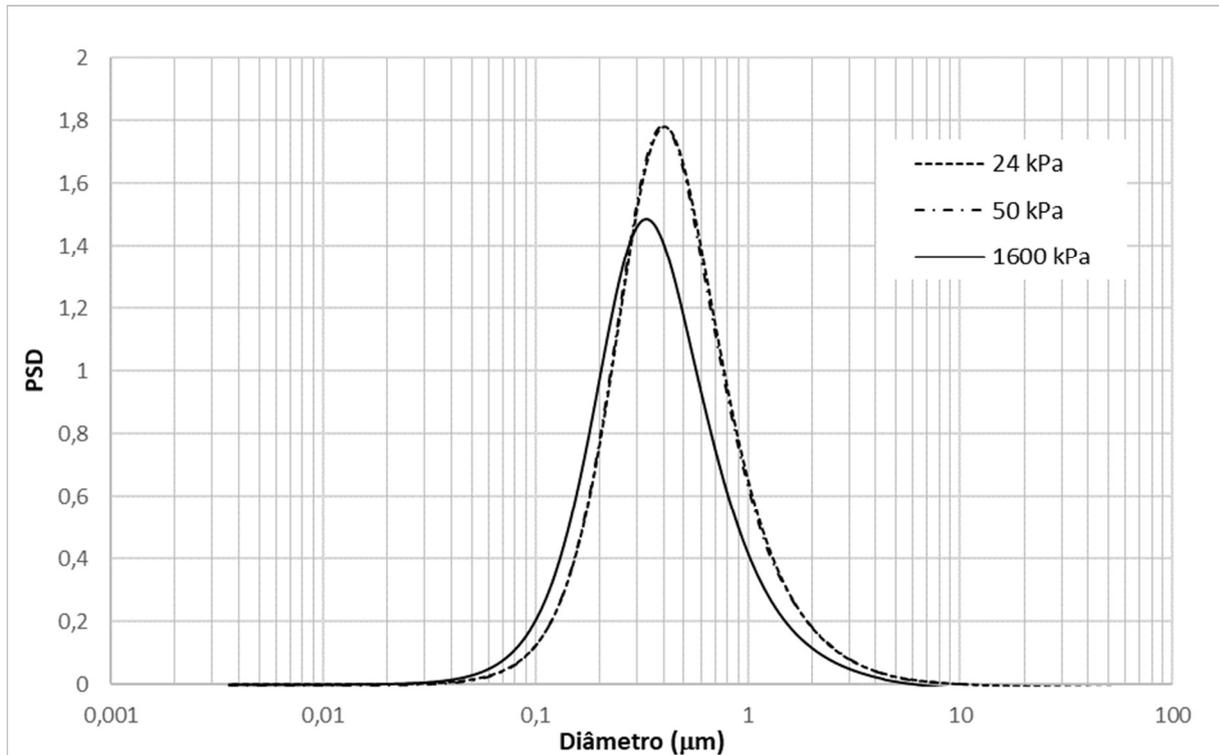


Figura 4.5- Variação do potencial de colapso da inundação com água destilada e a tensão vertical efetiva.



(a)



(b)

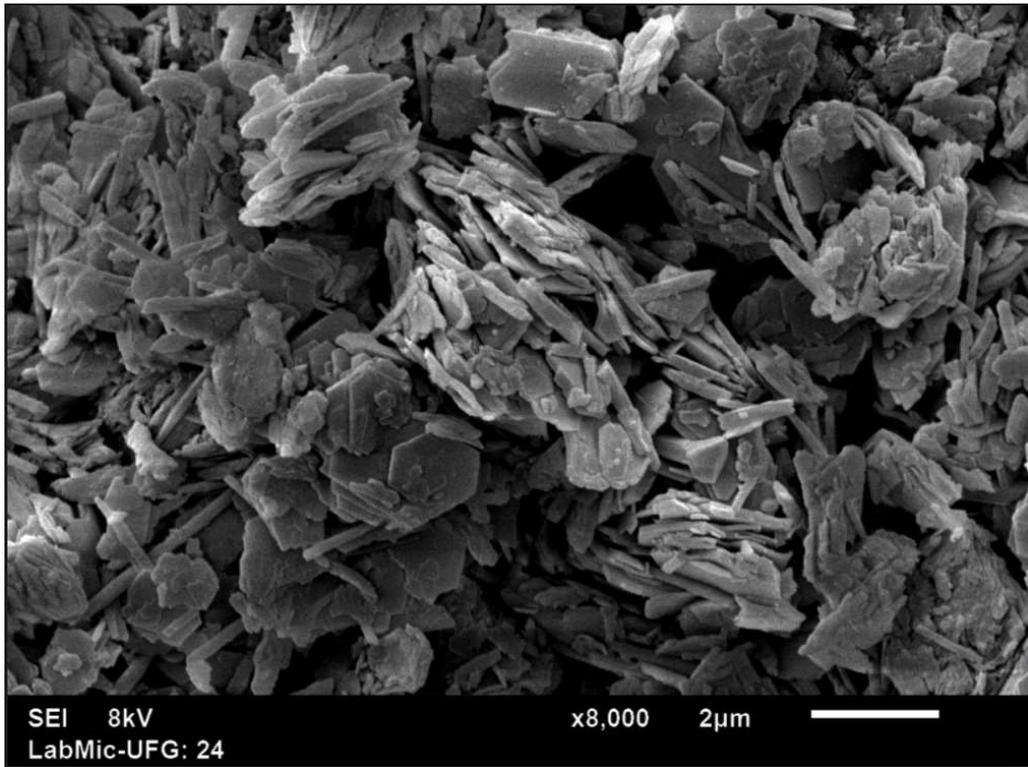
Figura 4.6-- Porosimetria amostras inundadas com água destilada (a) Curva acumulada (b) PSD

A Figura 4.7 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras inundadas após carregadas nas tensões de 24, 50 e 1600 kPa. É possível observar a presença de aglomerações de partículas para todos os carregamentos, entretanto não se pode observar uma diferenciação dos aspectos microestruturais com a tensão de inundação da amostra.

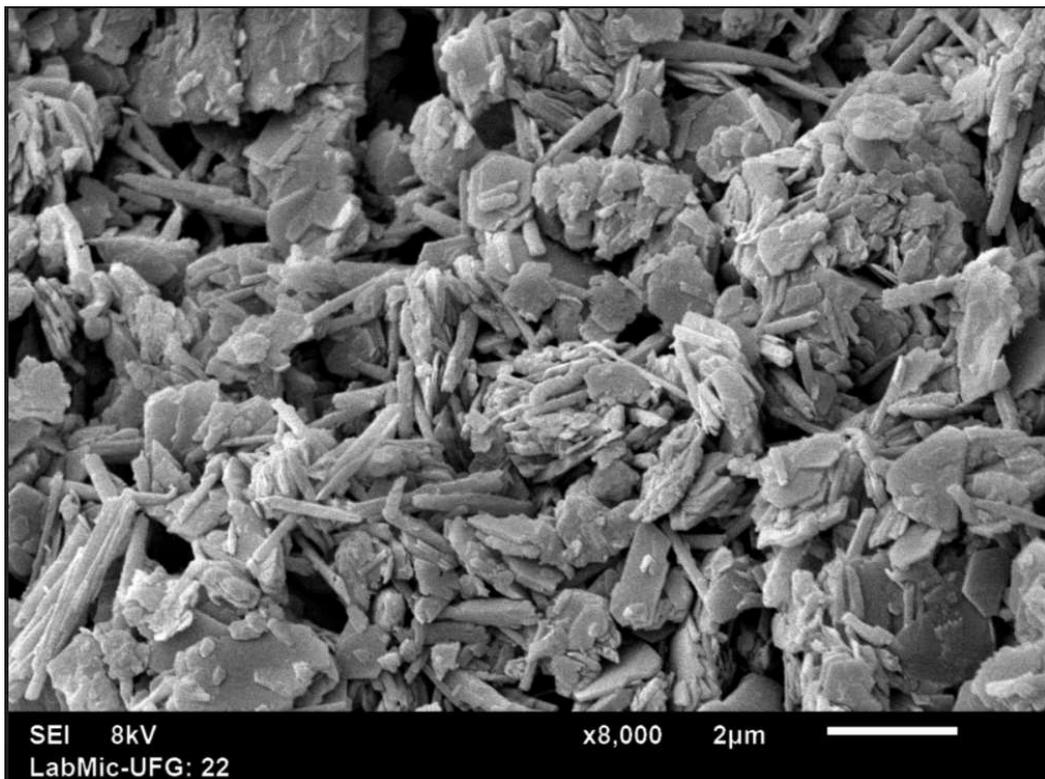
A Figura 4.8 (a) e (b) apresenta o adensamento com o colapso para as diferentes cargas utilizando hexametáfosfato como fluido de inundação. A Figura 4.9 apresenta o potencial de colapso utilizando dispersante para as diferentes tensões verticais. A

Figura 4.10 (a) e (b) apresenta a porosimetria das amostras inundadas utilizando dispersante.

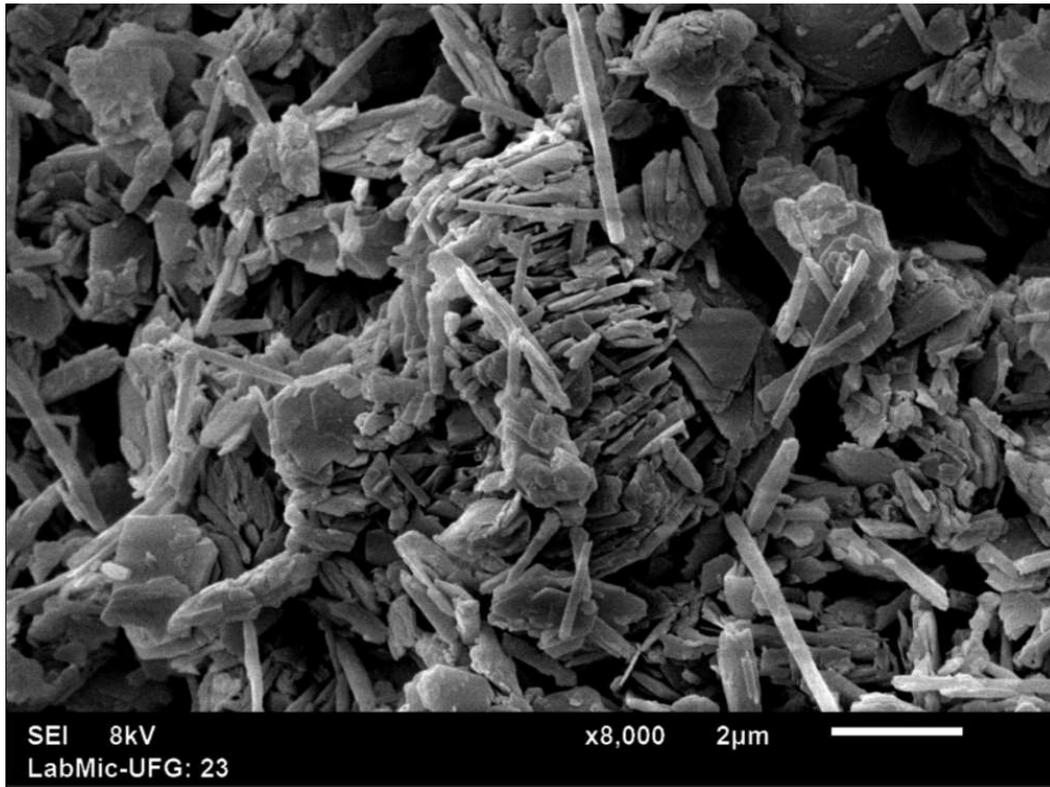
Os resultados de inundação com água e dispersante diferem. De acordo com Lagaly (1989) os agentes dispersantes atuam de diferentes formas: fornecendo íons ao sistema, alterando as cargas de superfície de positiva para negativa, aumentando o pH da solução. Nesse caso, a solução de hexametáfosfato destrói totalmente as ligações do tipo Aresta-Face (pela mudança das superfícies de positiva para negativa), e isso explica o aumento do colapso para todas as cargas.



(a)

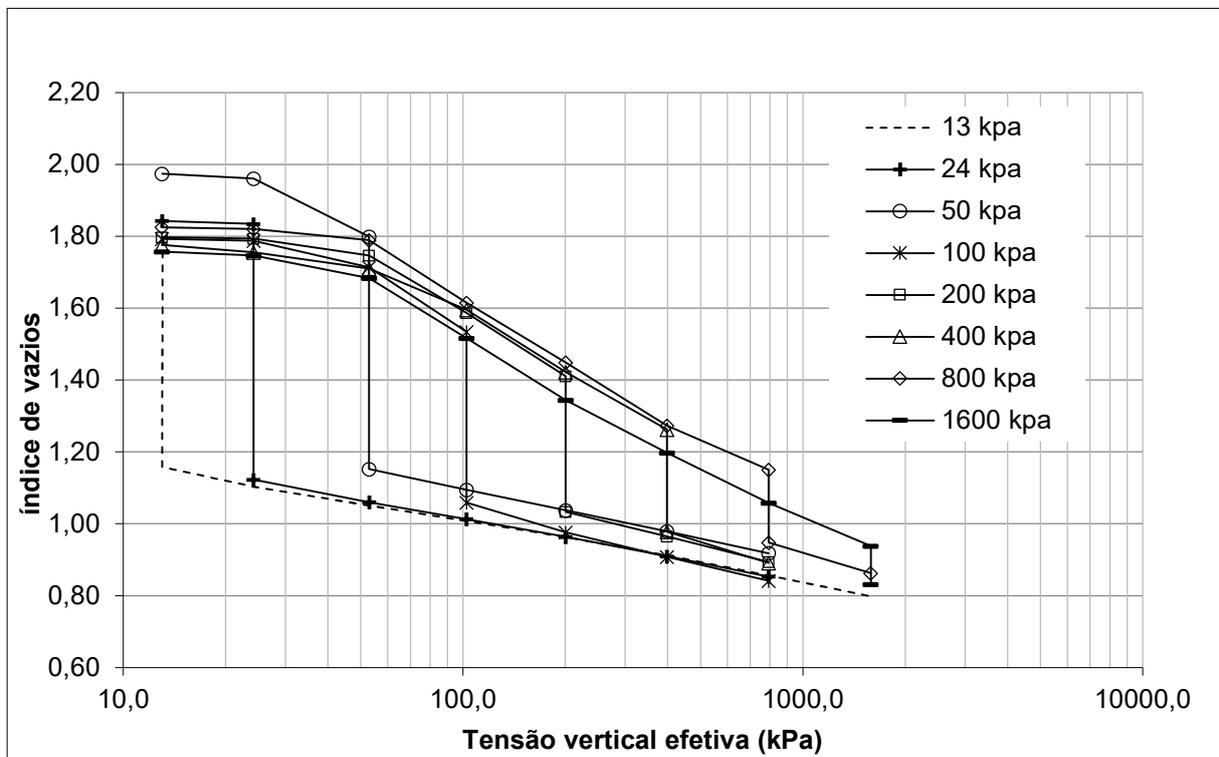


(b)

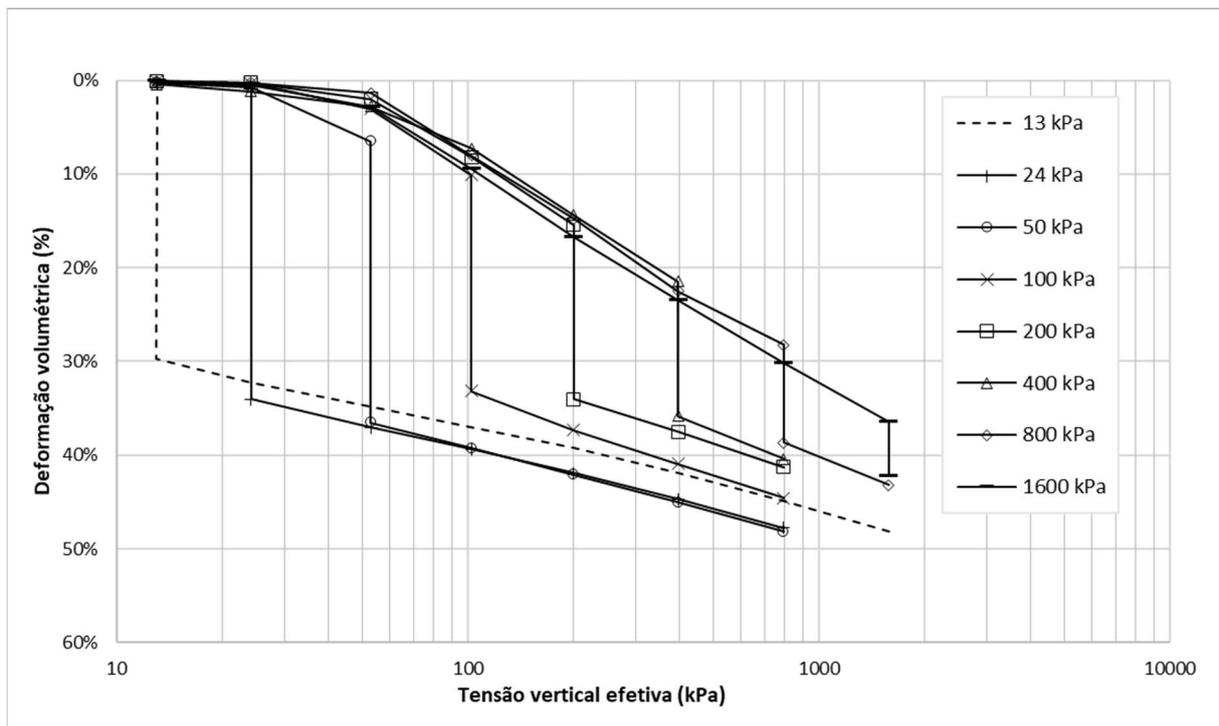


(c)

Figura 4.7- Microscopia eletrônica de varredura das amostras inundadas com água destilada (a) Inundação tensão efetiva de 24 kPa (b) Inundação tensão efetiva de 50 kPa (c) Inundação tensão efetiva de 1600 kPa.



(a)



(b)

Figura 4.8- Ensaios de compressão oedométrica com inundação por dispersante (a) índice de vazios x tensão vertical efetiva (b) deformação volumétrica x tensão vertical efetiva

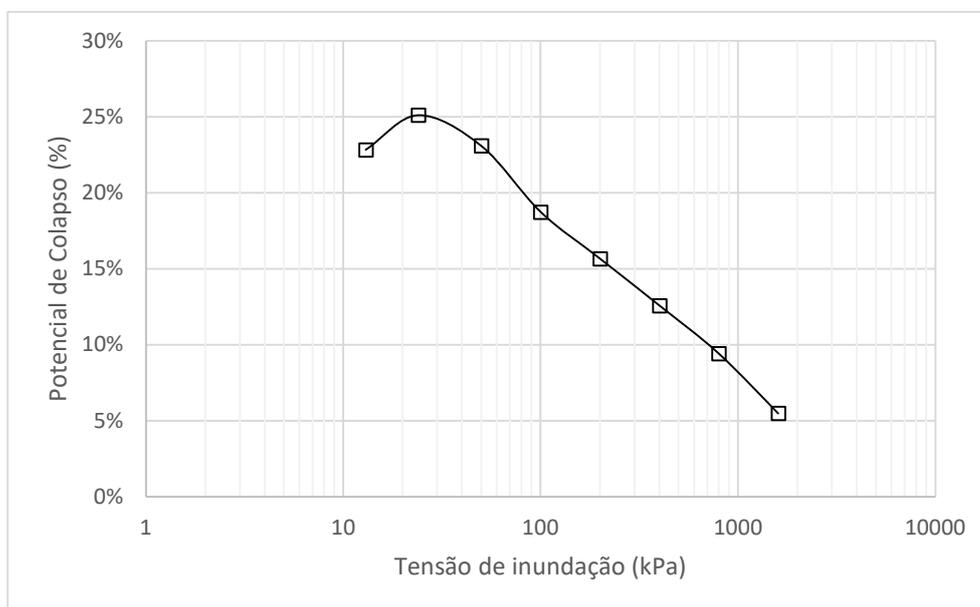
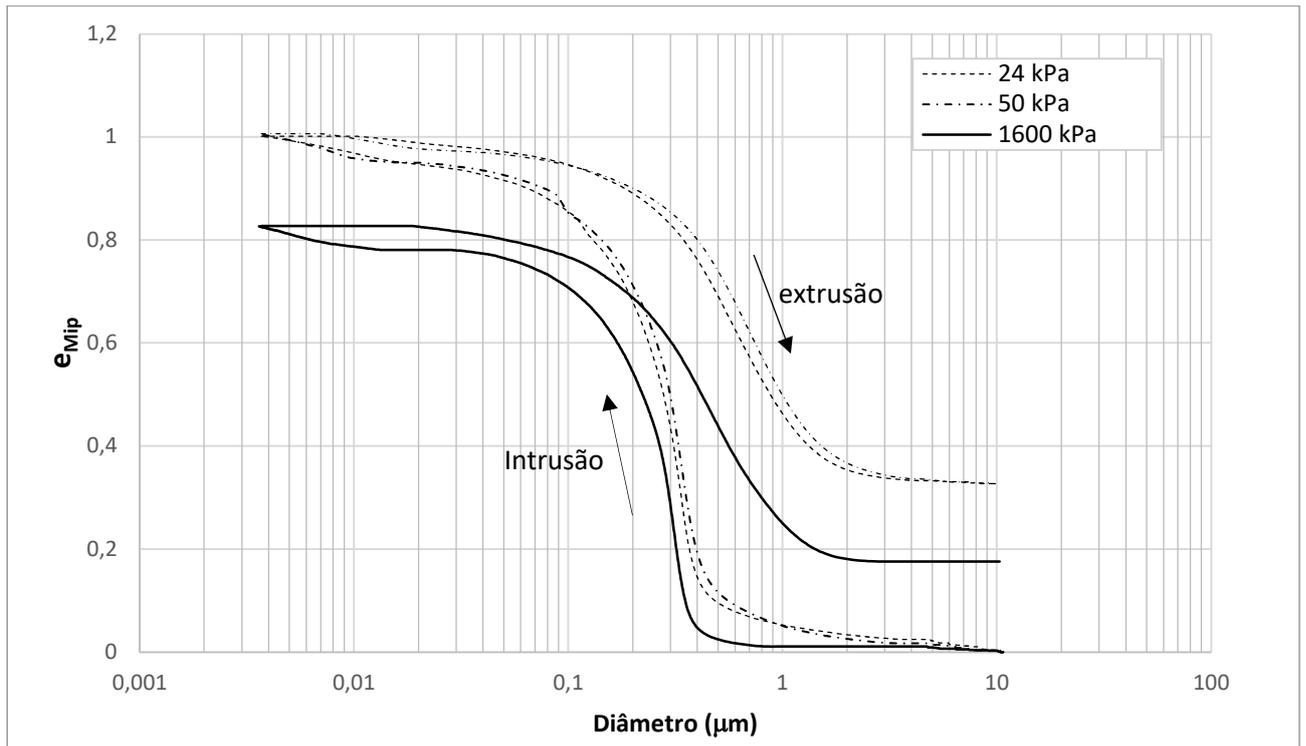
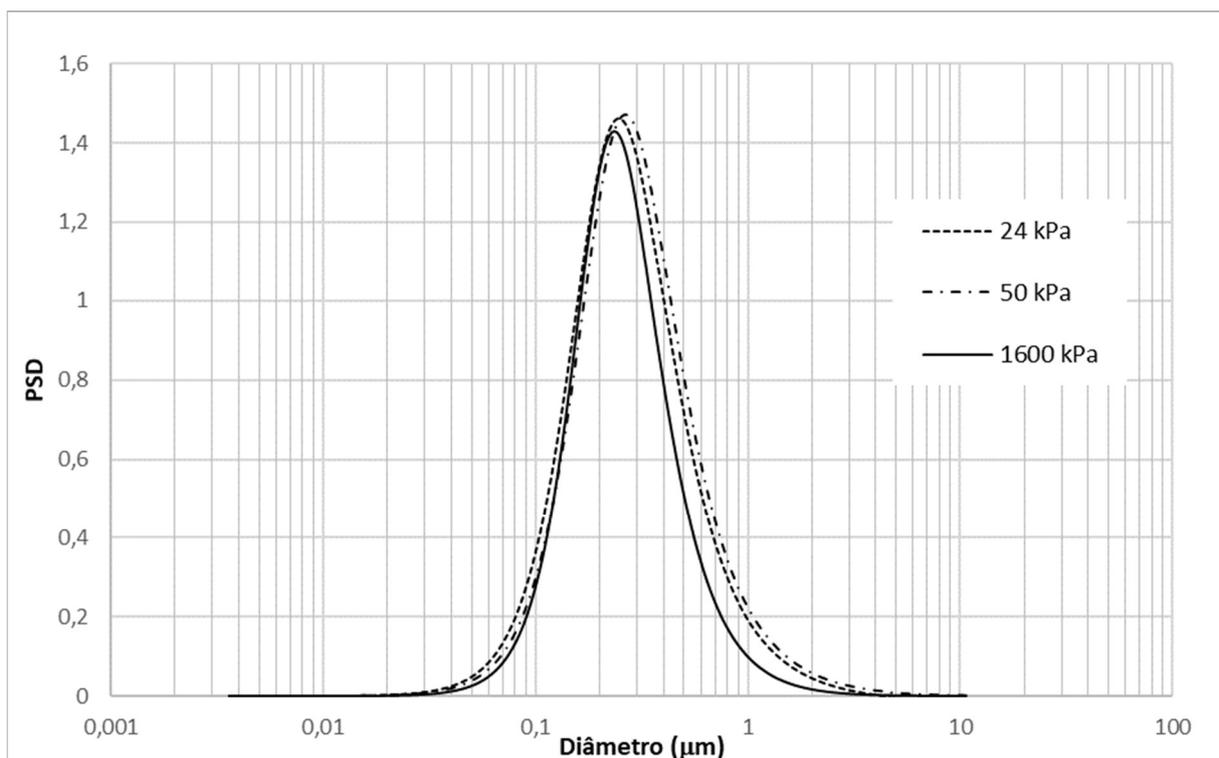


Figura 4.9- Variação do potencial de colapso da inundação com dispersante e a tensão vertical efetiva.



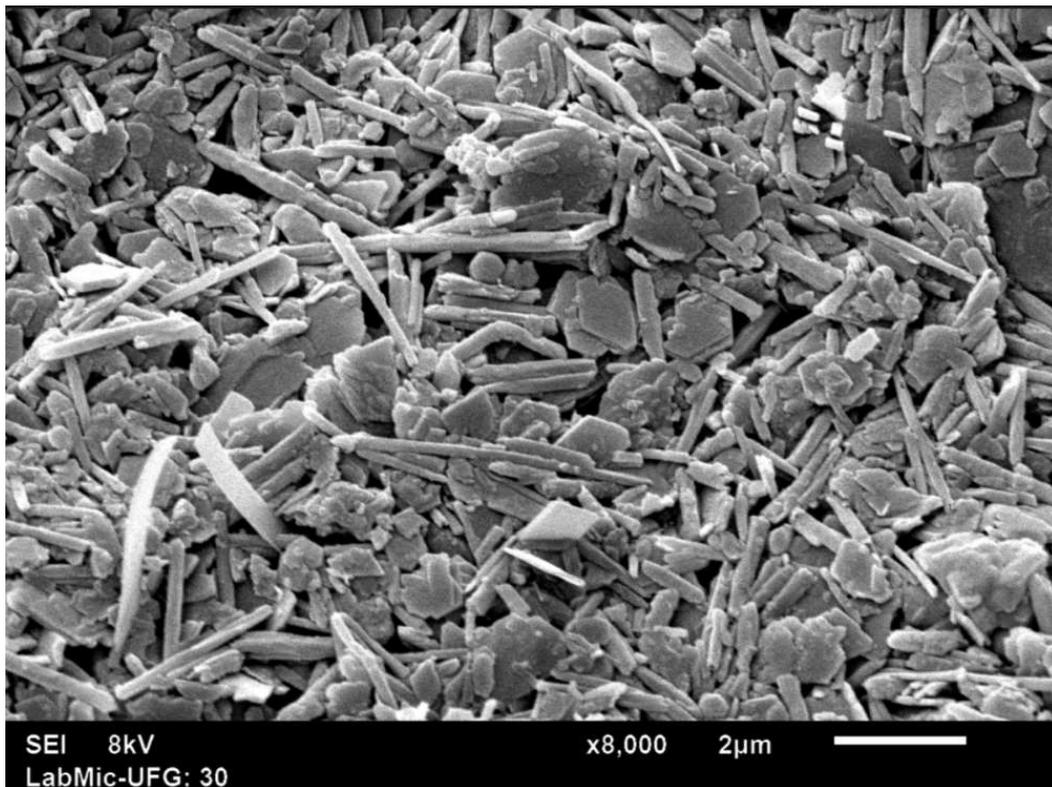
(a)



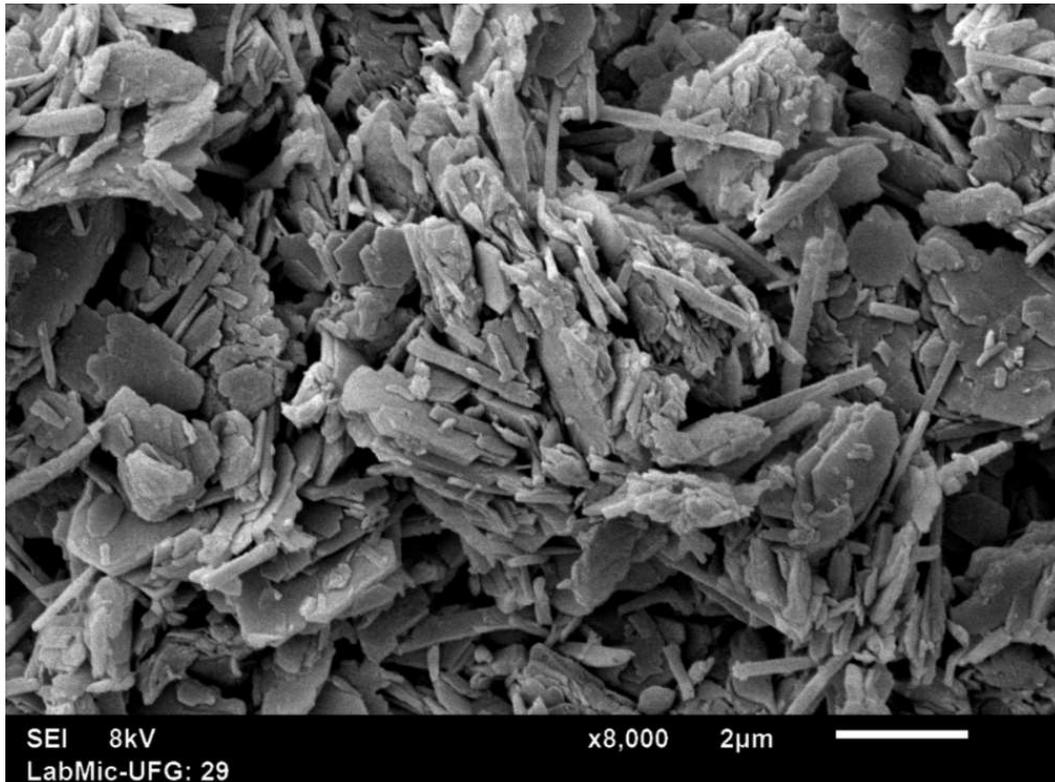
(b)

Figura 4.10- Porosimetria amostras inundadas com dispersante (a) Curva acumulada (b) PSD

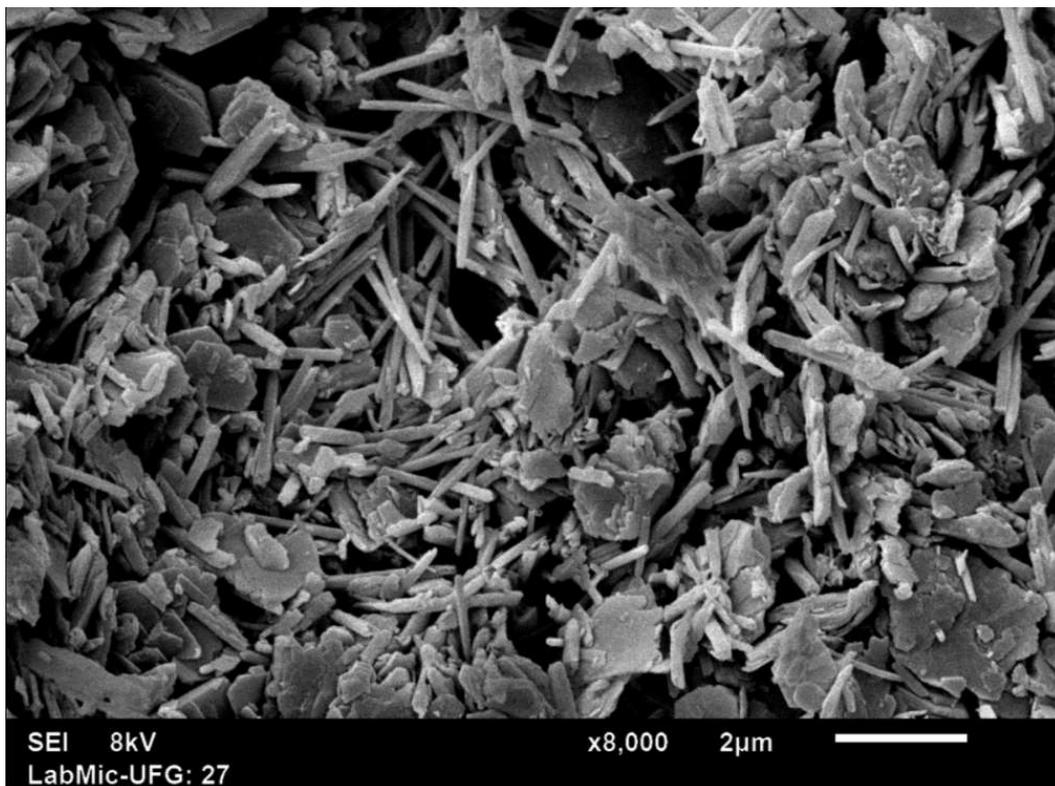
A Figura 4.11 apresenta os resultados dos ensaios de microscopia das amostras inundadas com solução de hexametáfosfato. Assim como nas amostras inundadas com água destilada, pouca conclusão pode ser obtida sobre diferenças nos aspectos microestruturais das amostras, entretanto é possível observar que as amostras inundadas com água apresentaram maiores poros que a amostra inundadas com hexametáfosfato.



(a)



(b)



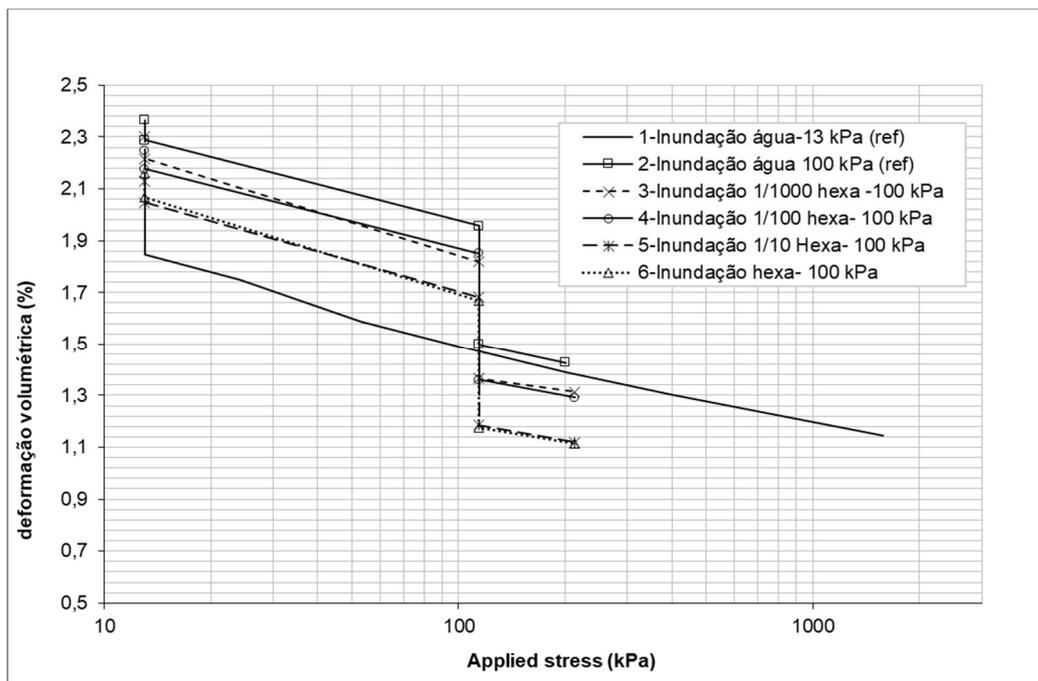
(c)

Figura 4.11-Microscopia eletrônica de varredura das amostras inundadas com hexametafosfato de sódio (a) Inundação tensão efetiva de 24 kPa (b) Inundação tensão efetiva de 50 kPa (c) Inundação tensão efetiva de 1600 kPa

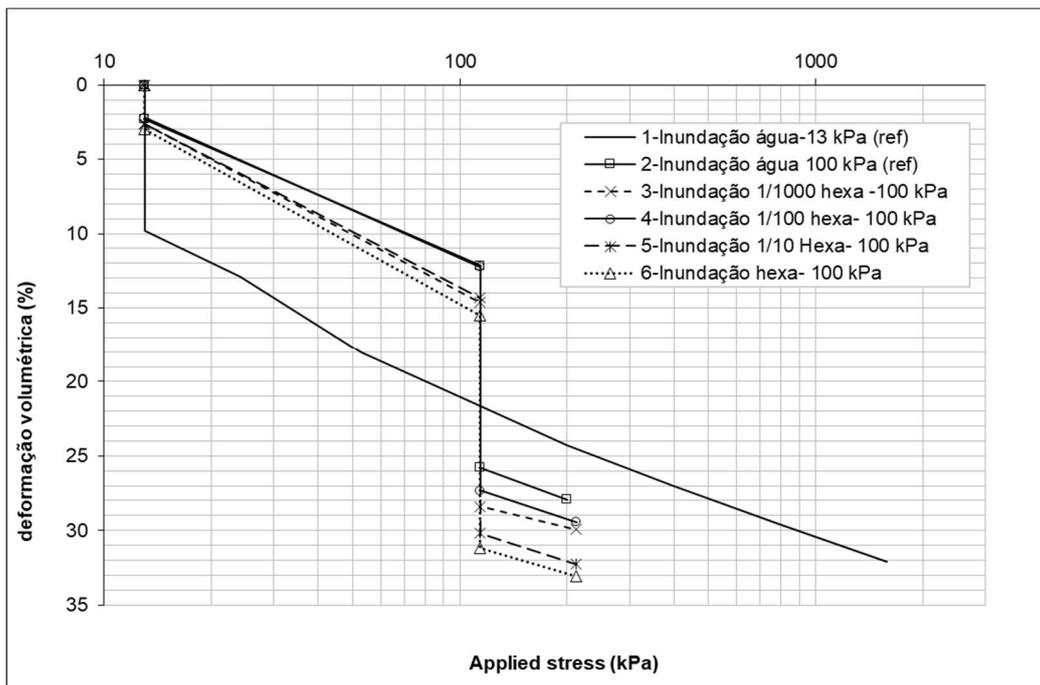
4.2.2 ENSAIOS TIPO 2

A Figura 4.12 apresenta o resultado dos ensaios em que foi realizada a variação da concentração de hexametáfosfato no fluido de inundação. Todos os ensaios foram preparados com a caulinita em pó (na umidade higroscópica) carregada até a tensão de 100 kPa. Após adensamento do pó, foi realizada a saturação com o fluido. Na Figura 4.12 é apresentada também a curva do ensaio da inundação da caulinita na tensão de 13 kPa com água destilada, como referência, e a curva da inundação com água destilada na amostra carregada com 100 kPa.

A Figura 4.13 apresenta a relação entre a variação do potencial de colapso com a concentração do dispersante. Observa-se que o potencial de colapso aumenta com o aumento da concentração do fluido, ou seja, um aumento da disponibilidade de íons para alterar as cargas na superfície de positiva para negativa. Porém, esse aumento limita-se até um certo valor, a partir do qual o aumento da disponibilidade de íons não terá mais efeito visto que as cargas positivas existentes na superfície da partícula já foram supridas. Neste caso, esse excesso de íons não aumentará as deformações.



(a)



(b)

Figura 4.12- Variação do colapso com a concentração de hexametáfosfato (a) Índice de vazios x tensão vertical (b) Deformação volumétrica x tensão vertical

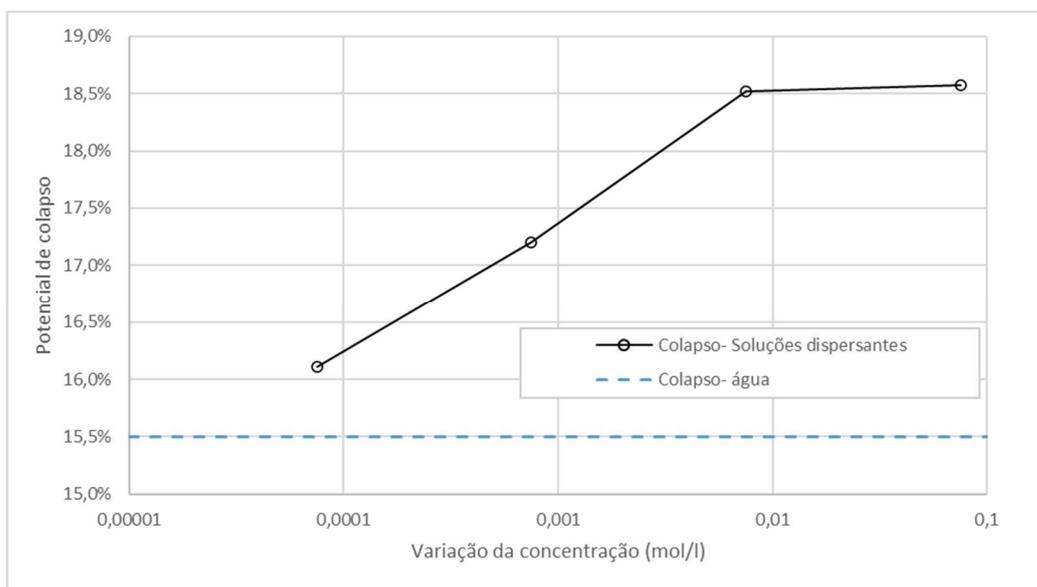


Figura 4.13- Variação do Potencial de colapso com a concentração de Hexametáfosfato de sódio.

4.3 DISCUSSÃO

A influência da constante dielétrica do fluido intersticial no comportamento mecânico dos solos foi estudada por diversos autores. Na Figura 4.14 é apresentado resultados de amostras adensadas de Sridharan e Rao (1973) no qual o índice de vazios no equilíbrio (após carregamento) é comparado com a constante dielétrica do meio. O índice de vazios no equilíbrio diminui com o aumento da constante dielétrica.

Nos fluidos com menores constantes dielétrica, as forças de Coulomb são maiores e irá ocorrer uma maior atração entre as partículas, do tipo Face-Aresta, e maior repulsão Face-Face. Isso irá promover uma configuração com maiores distância entre as partículas (do tipo castelo de cartas). Para maiores constantes dielétrica, ocorrerá uma diminuição do potencial de superfície, diminuindo as forças de atração de Coulomb (Face-aresta), favorecendo o deslizamento nesses contatos. Além disso, as forças de repulsão (Face-face) de Coulomb reduzem, permitindo que as partículas fiquem mais próximas, gerando menores volumes. A Figura 4.14 apresenta as diferentes configurações dependendo da constante dielétrica do meio. Pedrotti e Tarantino (2018) também realizaram estudos para observar a influência da constante dielétrica na compressibilidade de argilas utilizando como fluido água, acetona e ar, com resultados semelhantes aos estudos de Sridharan e Rao (1973).

Nessa pesquisa, foi observado que a variação da constante dielétrica do meio (ar e água) gera diferentes índices de vazios para o mesmo carregamento (Figura 4.3). Os ensaios de colapso permitiram observar a influência das forças entre partículas no comportamento mecânico da caulinita, além de permitir inferir sobre o arranjo e orientação das partículas. Comparando os potenciais de colapso para a água destilada e para o hexametáfosfato (Figura 4.15), duas importantes observações podem ser feitas: o potencial de colapso é maior ao ser utilizado hexametáfosfato e o potencial de colapso diminui com o aumento do carregamento aplicado.

Verifica-se que o colapso está diretamente relacionado às propriedades do fluido de inundação, visto que a mudança de fluido intersticial gerou diferentes resultados. Dentre as características do fluido, pode-se citar a constante dielétrica (ar-água), a alteração do pH e a concentração de íons. Assumindo que as forças de Coulomb controlam o comportamento, a diferença entre o colapso com água e com o hexametáfosfato de sódio pode ser explicado pelos diferentes arranjos entre partículas existentes ao ser utilizado cada um dos fluidos. No caso das amostras inundadas com hexametáfosfato de sódio, ocorreu a mudança das cargas de superfície positivas

para negativas. Isso levou o índice de vazios final das amostras inundadas com dispersante a apresentarem maiores colapsos. Além disso, pelo MIP observa-se menores poros nas amostras inundadas por hexametáfosfato.

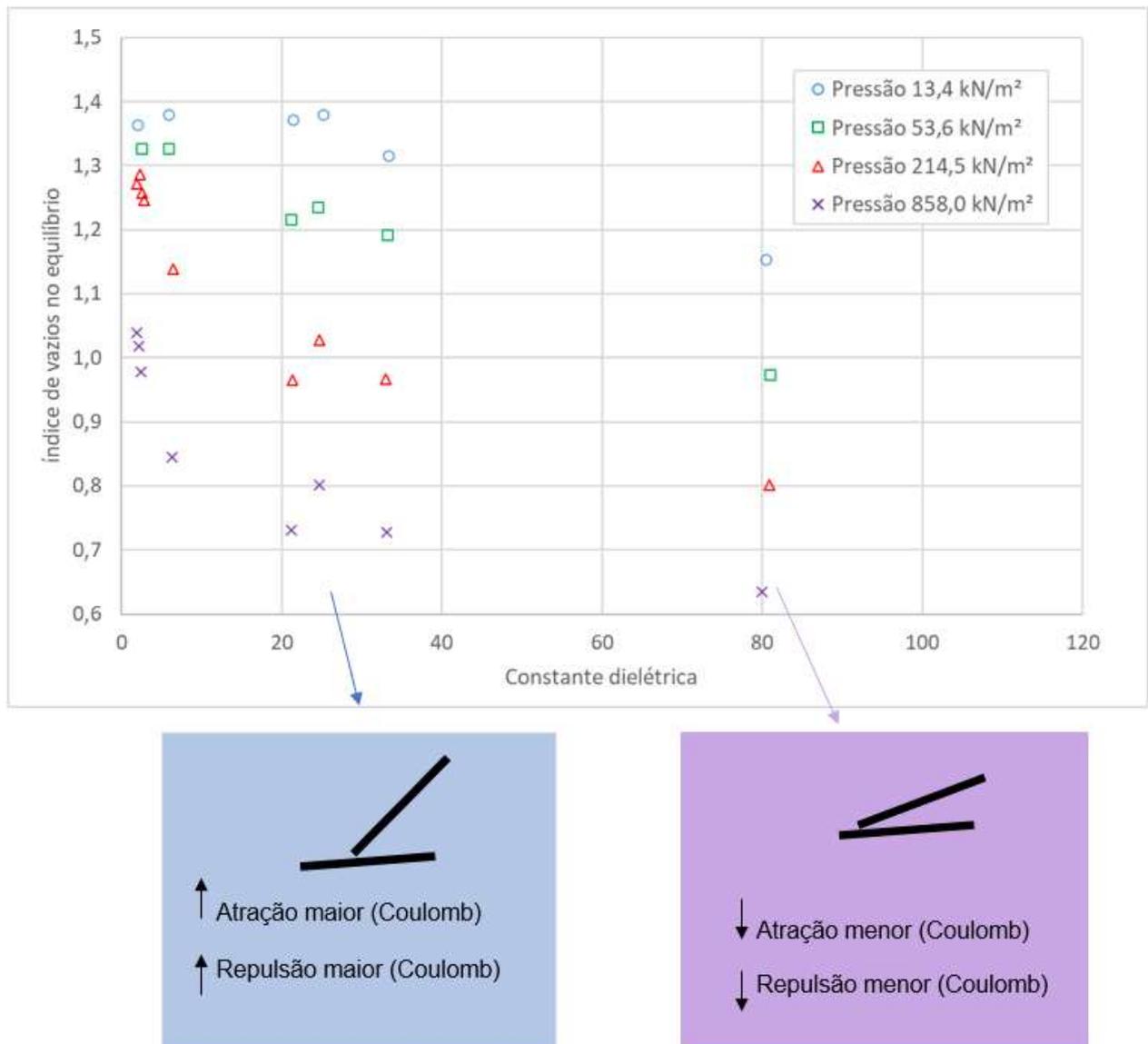


Figura 4.14- Variação do índice de vazios no equilíbrio com a constante dielétrica do fluido de inundação (Modificado- SRIDHARAN e RAO, 1973).

Observa-se também um pequeno aumento seguido da diminuição do potencial de colapso com o aumento do carregamento. Esse comportamento é observado para os dois fluidos de inundação (água destilada e dispersante). O aumento inicial do colapso até 50 kPa ocorre devido ao deslizamento nos contatos do arranjo de castelo-de-cartas existente no pó da caulinita (interações aresta-face), que permaneceram devido as baixas cargas aplicadas.

A diminuição do colapso após a carga de 50 kPa ocorre pois o carregamento diminui as distâncias entre partículas, desfazendo ou reduzindo as interações nos contatos (face-aresta), rotacionando as partículas. Com o aumento do carregamento, ocorre uma orientação das partículas à medida que maiores tensões verticais são aplicadas sobre a amostra e menores colapsos são observados com o aumento das cargas. Pedrotti (2016) observou o mecanismo associado as configurações de contato entre as partículas de caulinita (interação aresta face) e chamou a rotação e orientação das partículas, com a extinção do contato, de deformações plásticas. A orientação das partículas com o carregamento foi observada em estudos que utilizaram microscopia para observação da microestrutura de amostras de argila compactada (CHOW et al., 2019; DJERAN-MAIGRE et al., 1998; HATTAB e FLEUREAU, 2010, 2011)

Observa-se na Figura 4.16 a comparação das curvas de porosimetria das amostras inundadas nas tensões efetivas de 24, 50 e 1600 kPa, com água destilada e hexametáfosfato. O tamanho médio do poro das amostras inundadas com hexametáfosfato é menor quando comparado as amostras inundadas com água destilada, para a mesma tensão efetiva.

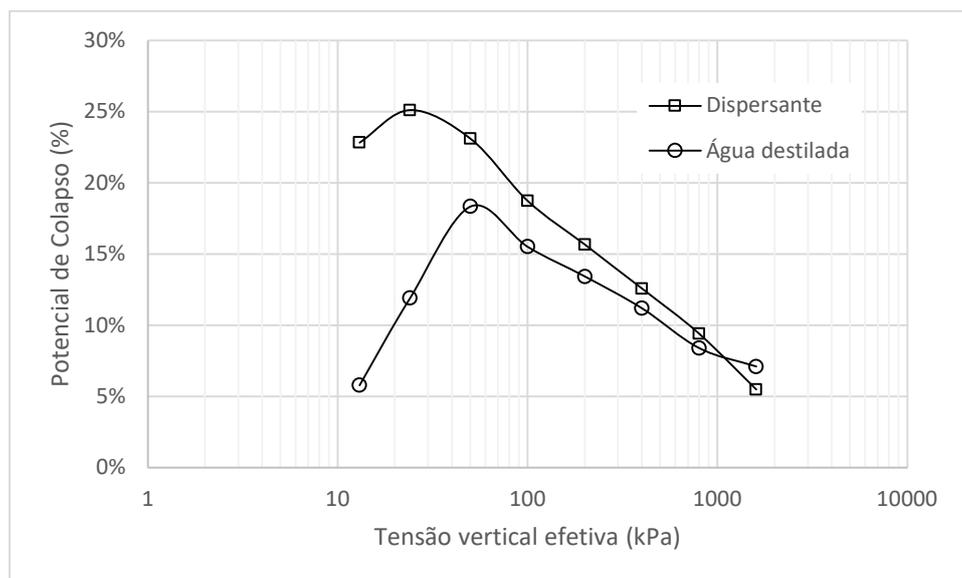
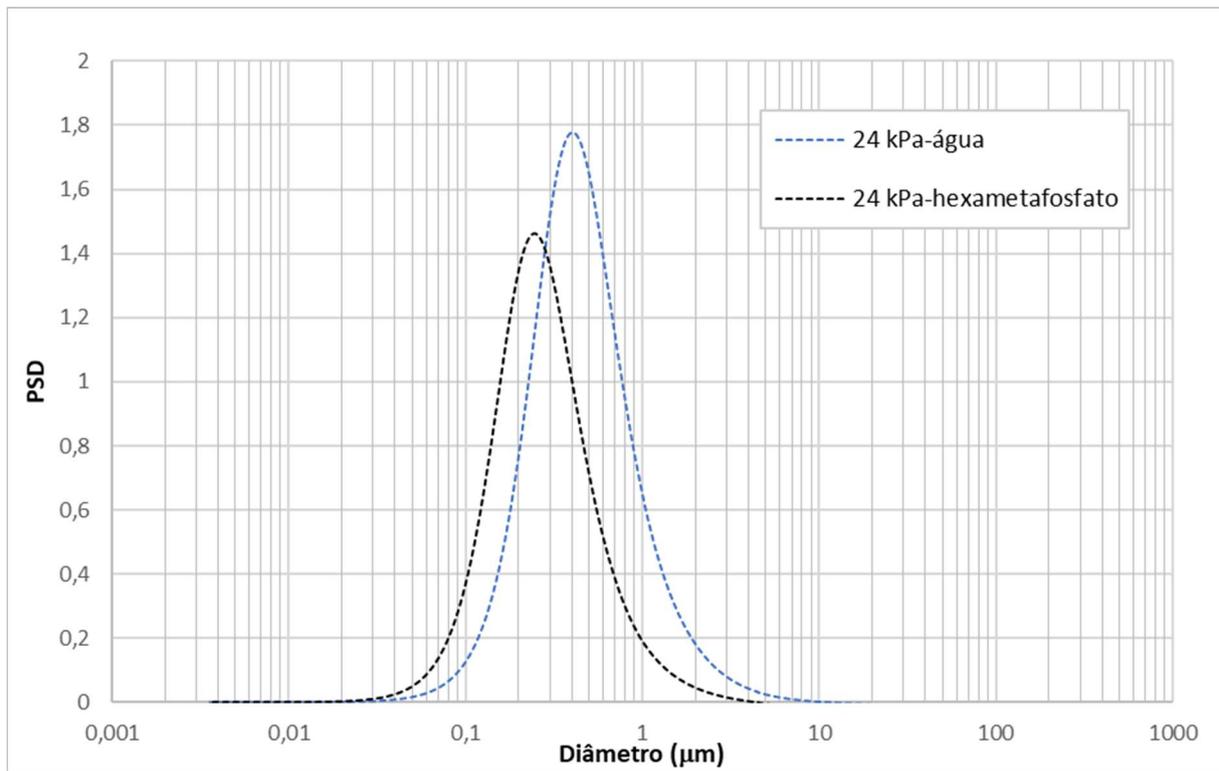
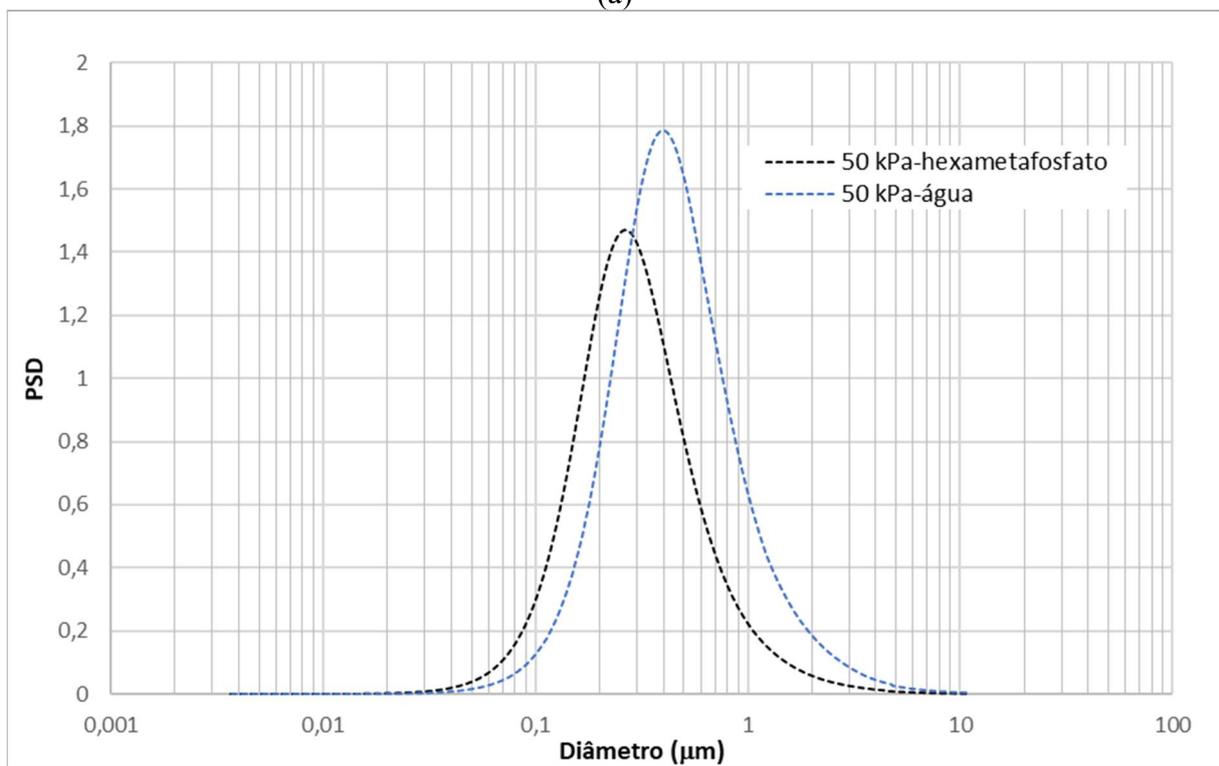


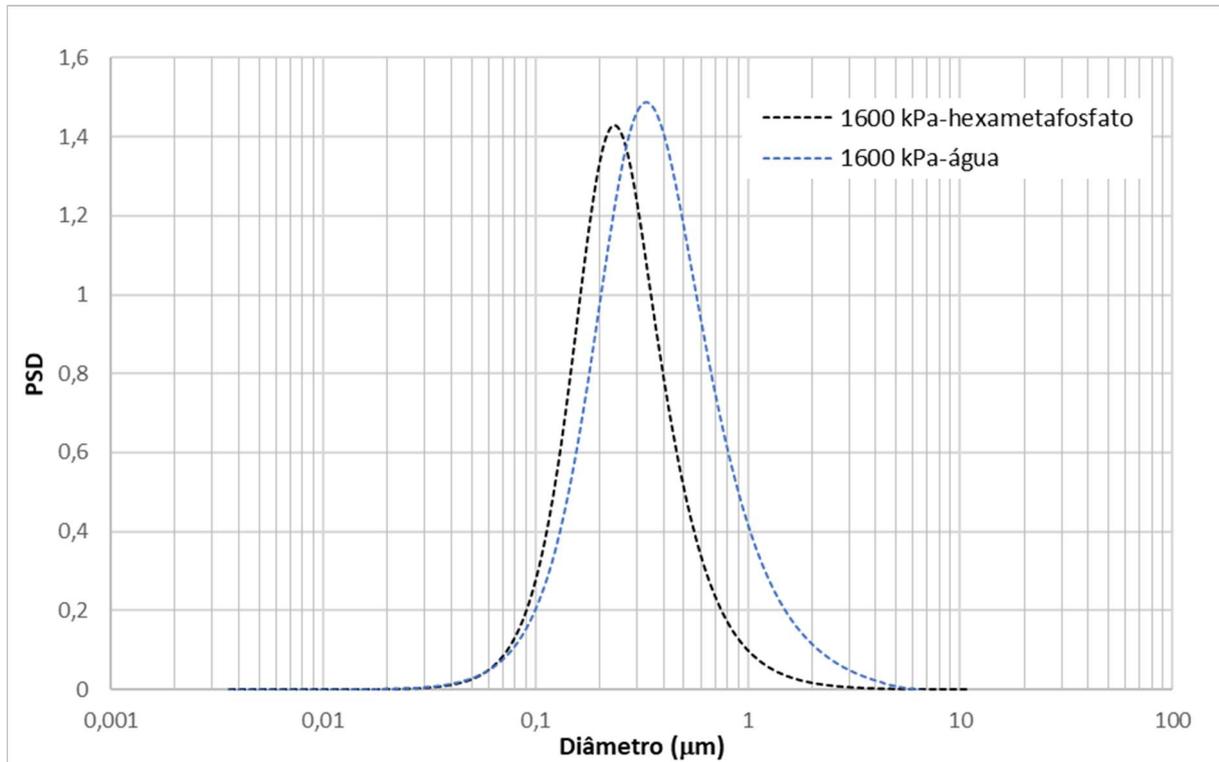
Figura 4.15- Comparação entre colapso volumétrico da inundação com água destilada e dispersante



(a)



(b)



(c)

Figura 4.16- Comparação dos ensaios de porometria das amostras inundadas com água destilada e solução de hexametáfosfato (a) Inundação da amostra na tensão de 24 kPa (b) Inundação da amostra na tensão de 50 kPa (c) Inundação da amostra na tensão de 1600 kPa

A Figura 4.17(a) e (b) exemplifica como a água e o dispersante estão relacionados com potencial de colapso. No pó da caulinita, interações de Coulomb de natureza atrativa face-aresta existem entre as partículas, além das interações repulsivas face-face. Ao inundar a argila com água destilada, o colapso irá ocorrer pela diminuição das forças de Coulomb entre as partículas, tanto atrativa quanto repulsiva. A menor magnitude das forças atrativas irá favorecer a rotação das partículas juntamente com a redução das forças de repulsão face-face, diminuindo a distância entre partículas.

Com relação a inundação com dispersante, Mitchell e Soga (2005) explicam que ânions são atraídos pela superfície de partículas ou arestas, se ligando ao mineral e aumentando a eletronegatividade deste, como os de fosfatos, arsenatos e boratos. O dispersante, no qual o fosfato está presente, irá tornar a superfície das partículas negativas, e reduzirá, ou mesmo eliminará, interações do tipo Face-Aresta. Com isso, será observado um maior colapso com a diminuição da distância entre partículas. A Figura 4.17(c) apresenta o que ocorre ao inundar o pó com dispersante.

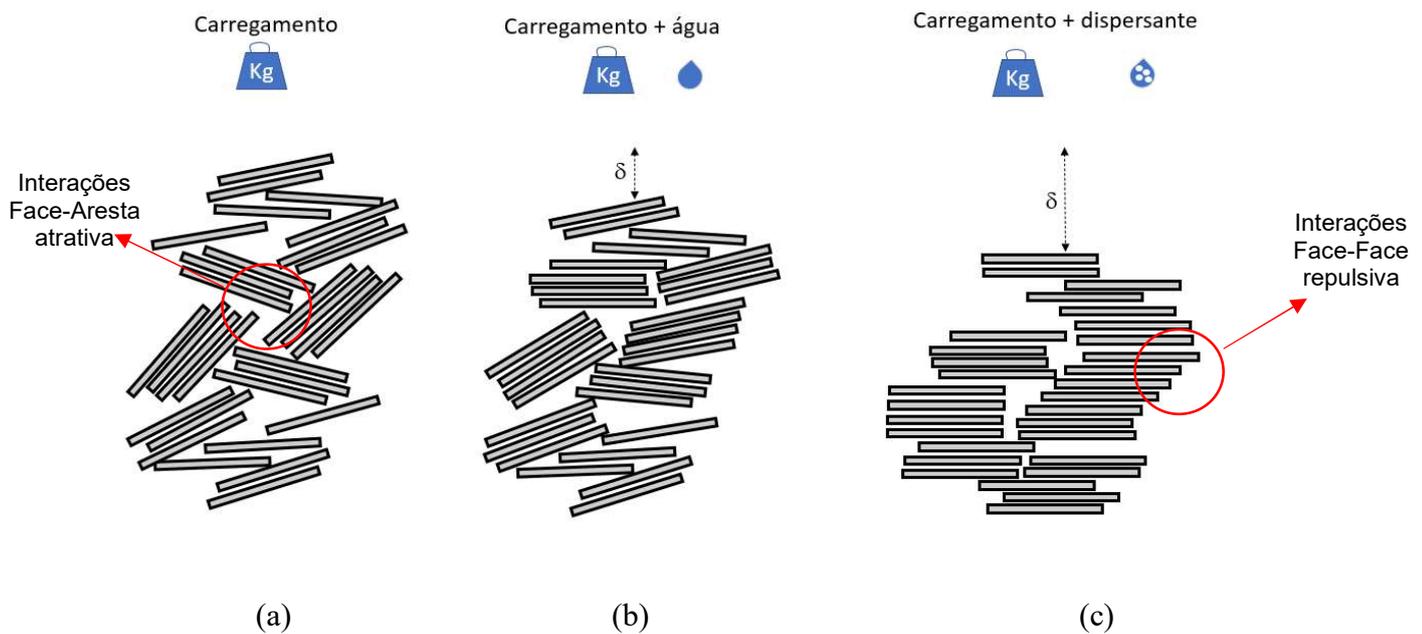


Figura 4.17- Modelo microscópico do colapso- arranjo das partículas (a) aplicação do carregamento sem inundações (b) aplicação do carregamento com inundações com água (c) aplicação do carregamento com inundações com dispersante.

A Figura 4.13 apresenta a relação entre a concentração do dispersante e o potencial de colapso obtida nos ensaios Tipo 2. Quanto maior a concentração de hexametáfosfato maior o colapso da amostra, para a mesma tensão de inundações. A presença do dispersante está relacionada a presença de íons negativos os quais se ligam a superfície da caulinita tornando negativa as faces e arestas que eram positivas. Isso irá diminuir/eliminar as forças de atração do tipo aresta-face, aumentando o colapso. Por outro lado, uma menor concentração do dispersante estará relacionada a forças de Coulomb de maiores magnitudes entre as partículas e a presença de interações remanescentes de atração aresta-face, ou seja, uma estrutura mais rígida que irá apresentar menor colapso.

É possível distinguir dois patamares na curva, o primeiro para as concentrações baixas, próximos a da água destilada, no qual a disponibilidade de íons é ainda insuficiente para desligar a maioria das interações do tipo aresta-face entre as partículas e as forças de Coulomb entre as partículas ainda são significativas. O segundo patamar está relacionado a elevadas concentrações (acima de 0,01 M), com grande redução das interações de atração do tipo aresta-face entre as partículas. Nesse patamar a disponibilidade de íons pode se elevar, mas não ocorrerá mais alterações na magnitude do colapso.

Com o modelo apresentado na Figura 4.13 é possível correlacionar o colapso, as forças entre partículas e a tensão efetiva. A tensão efetiva controla o comportamento do solo na compressão. A equação de tensão efetiva proposta por Lambe (1960) pode ser escrita por:

$$\sigma' = \sigma - \bar{u} = \bar{\sigma}a_m + R - A$$

em que a tensão efetiva é igual a uma parcela relacionada a interação mineral-mineral $\bar{\sigma}a_m$, R são as forças de repulsão e A são as forças de atração. Para solos em que a interação mineral-mineral é pequena, as forças elétricas entre partículas terão grande influência no comportamento do material, sendo elas parcelas da tensão efetiva. No modelo de Lambe (1960) pode-se observar que a tensão efetiva aumenta a medida que as forças de repulsão aumentam e as forças de atração reduzem.

Correlacionando a tensão efetiva com o colapso estudado nessa pesquisa, foi observado que os maiores colapsos ocorrem devido a saturação com o dispersante em elevadas concentrações. O dispersante irá desligar as interações de atração de Coulomb no contato Face-aresta e aumentar a repulsão entre as partículas (aumenta o termo R na equação de tensão efetiva). Assim, a tensão efetiva será maior na inundação com hexametáfosfato.

Na saturação com água, altera-se os dois termos da equação da tensão efetiva (R e A) quando comparados ao meio ar. Apesar da redução das forças de dupla camada atrativa e das forças repulsiva, essas forças ainda estão presentes e, portanto, o colapso é menor comparado à inundação com hexametáfosfato. O maior colapso do hexametáfosfato está relacionado a maiores deformações e maiores tensões efetivas. A tensão efetiva será maior na inundação com dispersante quando comparada a caulinita inundada com água.

A Figura 4.18 apresenta as porosimetria para as amostras inundadas tanto com dispersante quanto com água para dois carregamentos: 24 e 1600 kPa. Comparando a porosimetria para os dois carregamentos, observa-se uma diminuição dos tamanhos dos poros ao inundar a amostra com um carregamento maior (1600 kPa). O maior carregamento irá auxiliar na quebra das interações aresta-face entre as partículas, diminuindo a distância entre partículas. Além disso, o carregamento afeta majoritariamente os maiores poros e pouca alteração se observa nos menores poros. Comparando a porosimetria para os dois fluidos, se observa que o volume intrudido para as amostras inundadas com hexametáfosfato é menor. O arranjo das partículas, estaria próximo ao apresentado na Figura 4.17, um arranjo com menor volume.

Pode-se, ainda, correlacionar a porosimetria com a compressibilidade como feito por Delage (2010). As amostras inundadas com diferentes fluidos (Figura 4.3) possuem diferentes valores de compressibilidade (C_c), sendo a índice de compressão da amostra inundada com água destilada maior que índice de compressão da amostra inundada com hexametáfosfato. Segundo Delage (2010), quanto mais compressível o solo, ele irá exibir PSD mais graduada, o qual possui maiores valores de C_p , que é a inclinação da curva acumulada PSD. É esperado, portanto, que os valores de C_p sejam ligeiramente maiores para as amostras inundadas com água quando comparadas com as inundadas com hexametáfosfato. A Tabela 4.4 apresenta o os valores de C_p , no qual se observa maiores valores para as amostras saturadas com água em relação as amostras saturadas com Hexametáfosfato, para as mesmas tensões.

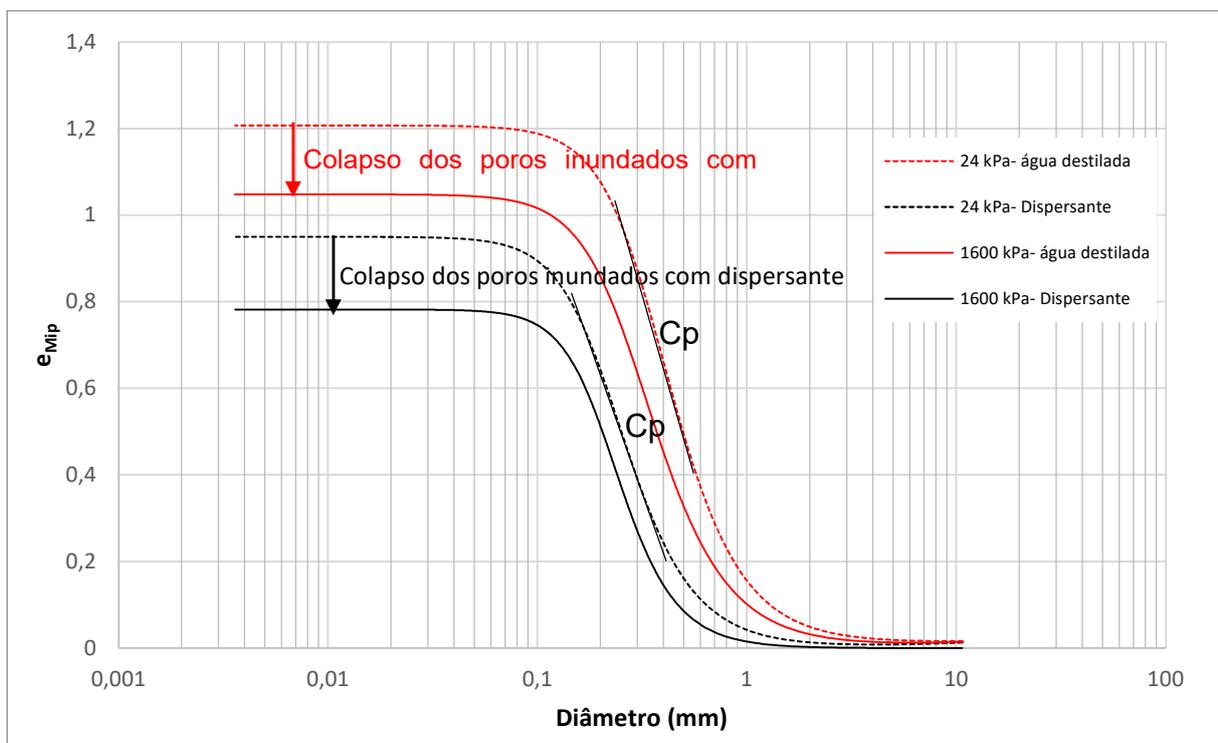


Figura 4.18- Comparação ensaios de porosimetria com diferentes fluidos

Tabela 4.4- - Cálculo do coeficiente C_p e C_c

Tensão de inundação	Fluido	C_p/C_c
24 kPa	Água destilada	1,77/0,36
24 kPa	Dispersante	1,46/0,15
1600 kPa	Água destilada	1,48/0,20
1600 kPa	Dispersante	1,43/0,19

4.4 CORRELAÇÃO ENTRE O CARREGAMENTO EXTERNO APLICADO E A DISTRIBUIÇÃO DE ORIENTAÇÃO DAS PARTÍCULAS

Foi observado nos estudos sobre colapso que a deformabilidade da caulinita está relacionada a resistência nos contatos das partículas (interações aresta-face), chamado de mecanismo I por Sridharan e Rao (1973). Também foi observado que as forças eletroquímicas irão influenciar no comportamento, mostrado no ensaio utilizando hexametáfosfato como fluido de inundação.

Comparando-se os índices de vazios após a inundação com água destilada e dispersante é observado que o volume é menor com dispersante. O menor volume estaria relacionado a uma disposição das partículas mais orientada, no qual os contatos face-aresta foram “quebrados”, ou pela ação do carregamento, ou pela alteração da carga das arestas (ou face octaédrica) da caulinita ao adicionar o dispersante. A distribuição da orientação das partículas com o carregamento foi observada em amostras de caulinita estudadas por Hattab e Fleureau (2011) submetidas a carregamento em ensaios triaxiais nas argilas, nas argilas caulinita St. Austell estudadas por Djeran-Maigre et al. (1998) submetidas a compressão unidimensional e na caulinita Speswhite estudadas por Chow et al. (2019) submetidas a compressão unidimensional.

Apesar de não ser possível observar nas imagens das amostras estudadas nessa pesquisa a orientação das partículas utilizando o MEV, há na literatura diversos estudos que constataram o processo de orientação das partículas com o carregamento. Por exemplo, Djeran-Maigre et al. (1998) analisaram a microestrutura da caulinita utilizando microscópio eletrônico de transmissão após o carregamento com 100 kPa, 1 MPa, 8 MPa e 20MPa. Quanto maior a tensão aplicada, menor o índice de vazios e os resultados de microscopia apontaram para uma maior orientação das partículas. Na Tabela 4.5 é observado os parâmetros da distribuição normal ajustada para os dados da orientação da partícula com o carregamento (DJERAN-MAIGRE et al., 1998). Na Figura 4.19 observa-se os dados ajustados utilizando a função de distribuição normal no qual o desvio padrão vai diminuindo com o carregamento, mostrando o processo de orientação das partículas (90° correspondendo ao alinhamento horizontal das partículas).

Tabela 4.5- Orientação das partículas (DJERAN-MAIGRE et al.,1998)

Carregamento (MPa)	média	desvio padrão
0,1	83,95	40,99
1	90,62	34,01
8	89,90	21,67
20	86,34	19,35

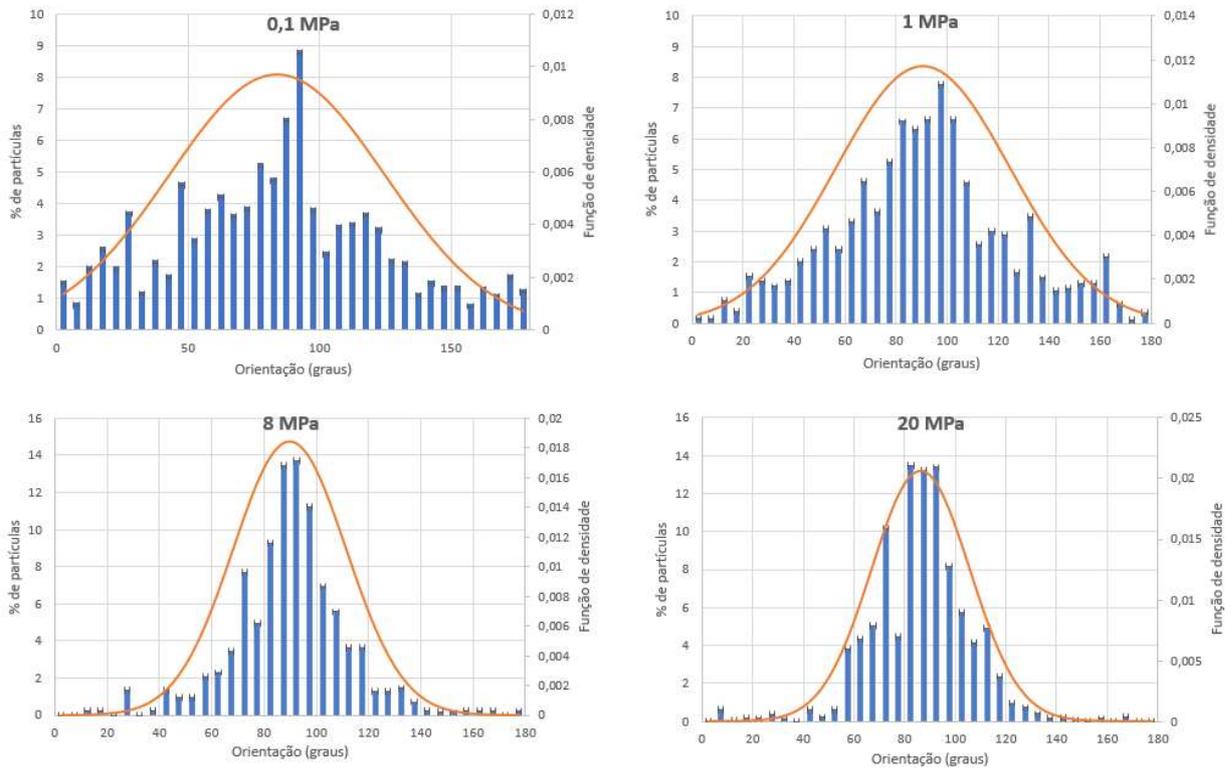


Figura 4.19- Dados ajustados a partir de Djeran-Maigre et al. (1998). Função distribuição da orientação das partículas (POD).

A distribuição de orientação das partículas irá ser alterada por diferentes aspectos, como o fluido intersticial e o carregamento, os quais influenciam no comportamento mecânico do solos. Sabe-se que o fluido intersticial afeta as forças de contato entre as partículas. Por sua vez, o arranjo das partículas é fortemente controlado pelas forças de contato. É possível ilustrar, por meio da Figura 4.20, como a distribuição da orientação das partículas pode ser alterada pelo carregamentos ou pela mudança do fluido intersticial. Para isso é necessário assumir que, para o mesmo índice de vazio, teria-se distribuições semelhantes para diferentes fluidos, independente da tensão aplicada.

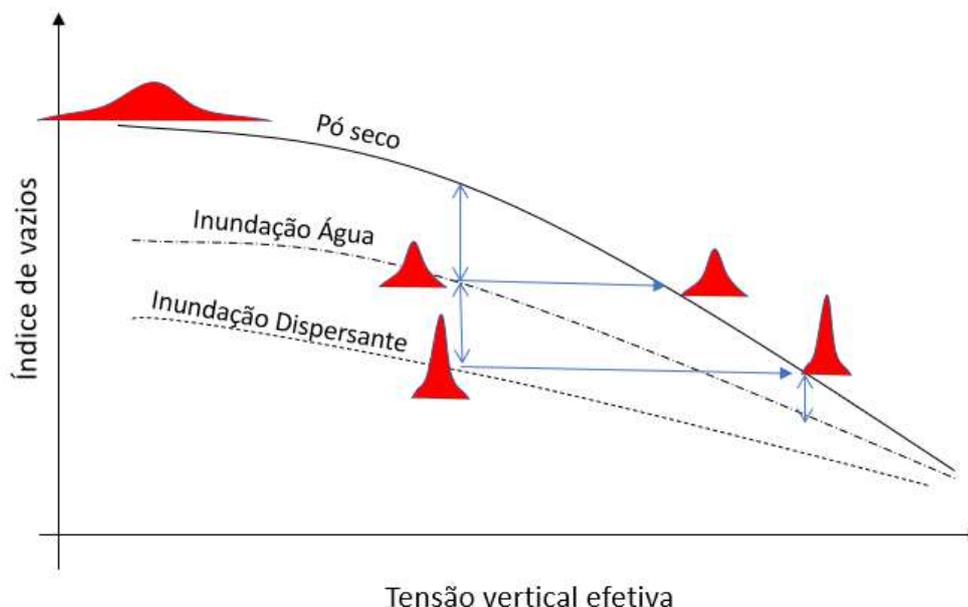


Figura 4.20- Hipótese da orientação das partículas com o carregamento

4.5 COMENTÁRIOS GERAIS SOBRE O ESTUDO

Neste capítulo foi apresentado um estudo da investigação de como as forças entre partículas estão relacionadas ao comportamento mecânico, bem como a relação com o arranjo das partículas. O colapso está relacionado a maior ou menor dificuldade de produzir rotação nas partículas, devido a alteração das forças e arranjo entre partículas.

Nos estudos de colapso foi estudada a influência da permissividade, do carregamento aplicado e a presença do dispersante. Observou-se que o colapso aumenta até aproximadamente tensões de 50 kPa, relacionada ao colapso do castelo de cargas. Após 50 kPa observa-se uma redução do colapso, tendo em vista que o próprio carregamento já gerou uma quebra na estrutura da amostra, aproximando as partículas. Comparando o colapso com água e com hexametáfosfato, observa-se que o colapso é maior com hexametáfosfato, assim como as tensões efetivas finais da amostra, estando esse fato relacionado a um aumento nas interações de repulsão entre as partículas, conforme a definição das tensões efetivas proposta por Lambe (1960).

Foi observado também, nos ensaios de porosimetria, que para os maiores colapsos, verificaram-se os menores tamanho médio do poro. A alteração na porosimetria está relacionada ao arranjo das partículas. Apesar de não ser observado uma orientação das partículas com o carregamento nas imagens de microscopia deste trabalho, a orientação das partículas foi observada por outros

autores (CHOW et al., 2019; DJERAN-MAIGRE et al., 1998; HATTAB e FLEUREAU, 2010, 2011). A distribuição da orientação das partículas é um importante aspecto microestrutural e no próximo capítulo será abordado como a distribuição da orientação das partículas se correlacionam com a compressibilidade.

5 ABORDAGEM MECÂNICA-ESTATÍSTICA PARA O ESTUDO DOS ASPECTOS MICROSCÓPICOS DE ARGILA E SUA CORRELAÇÃO COM PROPRIEDADE MACROSCÓPICAS

O comportamento de solos e outros materiais particulados pode ser descrita por meio de uma abordagem continua ou discreta. As abordagens contínuas levam em consideração variáveis macroscópicas como tensão efetiva, deformação, sucção, dentre outras, para descrever o comportamento dos solos com a menor quantidade de parâmetros possível. Os ensaios de compressão oedométrico, compressão triaxial, cisalhamento direto são utilizados para obter os parâmetros macroscópicos dos materiais, como coeficiente de adensamento e ângulo de atrito.

Na abordagem continua há pouco ou nenhum entendimento sobre o que ocorre no nível de partícula. Perguntas elementares como o porquê existe uma linha de estados críticos e o porquê existe a linha de compressão normal ainda continuam sem resposta. Apesar disso, diversos modelos foram desenvolvidos para representar o comportamento de solos. Alguns buscam incorporar aspectos microscópicos, mas um exame mais minucioso demonstra que isso é parcialmente verdade (TARANTINO e DE COL, 2008; ALONSO et al. 2013, LOPES, 2016, CORDÃO NETO et al. 2018).

Por outro lado, a interpretação do comportamento dos solos utilizando abordagens discretas permite o estudo do material como um meio particulado, incorporando variáveis microscópicas como a forma da partícula, distribuição granulométrica, orientação e arranjo das partículas, força entre partículas etc. O Método dos elementos discretos (DEM), método frequentemente utilizado em geotecnia para simulação de partículas, considera cada partícula do meio individualmente, utilizando a Segunda Lei de Newton para descrever o movimento das partículas. Além disso, são utilizados modelos de contato entre as partículas para calcular as principais forças e momento entre elas. A grande vantagem desse método é a simplificação da quantidade de parâmetros, além da visualização do que ocorre no nível microscópico. O desenvolvimento desses modelos para solos arenosos ou materiais particulados, com tamanho maior que a fração areia, está num nível de desenvolvimento elevado (JENSEN et al., 2001; MIRGHASEMI et al., 2002; SALLAM, 2004; PEÑA, 2008, ZULUAGA, 2016).

Porém, a utilização de abordagens discretas para solos finos se encontra em aprimoramento. As partículas de solos finos apresentam elevadas superfícies específicas e o estudo da interação entre

as partículas deve considerar as forças de natureza eletroquímica entre as partículas, como as de dupla camada, van der Waals, forças capilares, além das forças mecânicas (SANTAMARINA, 2001; ANANDARAJAH e CHEN, 1997, MORAIS et al., 2021). A incorporação dessas forças, para cada partícula, eleva consideravelmente o custo computacional, sendo, muitas vezes, realizadas simplificações, gerando distanciamento das análises para o problema real (PAGANO et al., 2020).

Considerando que o estudo discreto de argilas no nível microscópico é um problema com muitos graus de liberdade, a mecânica estatística revela-se como uma ferramenta atraente para estudar esses materiais. A mecânica estatística surgiu para resolver problemas de termodinâmica utilizando abordagens probabilísticas para considerar as propriedades de um grande número de partículas. Essa ferramenta consegue relacionar, com um número reduzido de parâmetros, características microscópicas com comportamento macroscópico (JAYNES, 1957). Apesar de inicialmente ser aplicada a problemas de termodinâmica, essa ferramenta atualmente já é utilizada em diversas áreas da ciência (BAHRI et al., 2020; KUSMARTSEV, 2011), inclusive na área de Engenharia Geotécnica (FUKUE e MULLIGAN, 2009). Na mecânica estatística é necessário a definição de variáveis microscópicas que se relacionem com o comportamento macroscópico do material.

Segundo Salina (2005), os ingredientes para descrever o sistema físico em equilíbrio pela análise mecânica estatística são três: a) deve-se realizar a especificação dos estados microscópicos do sistema; b) estabelecer um postulado estatístico básico e utilizar a teoria da probabilidade; e por fim, c) deve-se estabelecer uma conexão com a termodinâmica, ou seja, com as variáveis macroscópicas.

O sistema formado por partículas de argila, numerosas e da ordem de micrometros, possui elevado número de graus de liberdade, e envolve forças de natureza eletroquímica entre as partículas. A mecânica estatística permite que seja adotado um modelo simplificado para o estado microscópico, mas que incorpora as características essenciais para observação do comportamento desses solos. Além disso, é adotada uma relação entre os aspectos microscópicos e o comportamento macroscópico. Na termodinâmica isso é feito considerando por exemplo a pressão, volume e temperatura no campo macroscópico e velocidade das partículas no campo microscópico.

No estudo do comportamento de solos finos alguns candidatos a variáveis microscópicas são:

- a) Distribuição do potencial/campo/força
- b) Distribuição do tamanho de poros (PSD);
- c) Distribuição da orientação das partículas (POD).

A distribuição do potencial passa pela necessidade da definição de uma equação para o potencial de cada partícula (ANANDARAJAH, 2000; LIU et al., 2015; SJOBLÖM, 2016; PAGANO et al., 2020), o que não é uma tarefa trivial. Por outro lado, as duas últimas (PSD e POD) podem ser medidas com a utilização de equipamentos como MIP e ESEM.

Alguns trabalhos tentaram correlacionar a PSD com o comportamento mecânico, porém, ainda não há uma forma que permita retirar uma propriedade microscópica relacionada ao comportamento mecânico a partir da PSD (ALONSO et al., 2013; CORDÃO-NETO et al., 2018). A interpretação da PSD não fornece nenhuma informação sobre a morfologia do poro, ou se esse poro é resultado do espaço existente entre duas ou mais partículas. Assim, não é possível converter a PSD em uma informação que pudesse alimentar um modelo de elementos discreto, por exemplo. Apesar disso, a distribuição de poros ainda é um candidato e não deve ser totalmente abandonada.

Porém, para materiais alongadas como a caulinita, e que possuem uma distribuição de tamanho de partículas aproximadamente uniforme, a orientação é uma variável que pode realizar essa conexão entre o comportamento macroscópico e as características microscópicas. Bayesteh e Mirghasemi (2015) e Wensrich et al. (2017) mostraram que é possível obter relações entre a orientação de partículas, com aspectos macroscópicos, como índice de vazios, e fenômenos macroscópicos, como permeabilidade e compressibilidade.

A partir dos estudos das forças entre partículas e do colapso realizados no Capítulo 4 e observações da literatura (DJERAN-MAIGRE et al., 1998; HATTAB; FLEUREAU, 2010; LOPES, 2016) foi constatado que o comportamento macroscópico de compressibilidade do solo está diretamente relacionado com o arranjo das partículas (fábrica). Além disso, pode-se correlacionar a distribuição da orientação das partículas com a entropia. Nesse trabalho, será utilizado uma abordagem probabilística para extrair as informações microscópicas sobre a orientação das partículas as quais resultam em efeitos macroscópicos e se relacionam ao comportamento mecânico dos solos finos. Será demonstrada que existe uma relação entre a distribuição da orientação, a entropia e a tensão vertical efetiva.

5.1 ORIENTAÇÃO DAS PARTÍCULAS

A distribuição de orientação das partículas de argila caulinita e sua correlação com propriedades macroscópicas do solo vem sendo investigada por diversos autores (DEJRAN-MAIGRE et al., 1998; HATTAB e FLEUREAU, 2010; BAYESTEH e MIRGHASEMI, 2015; WENSRICH et al, 2017; CHOW et al., 2019). Dejrán-Maigre et al. (1998) realizaram a compressão unidimensional em amostras remoldadas de caulinita, variando o carregamento aplicado de 0,1 a 50 MPa, para observar aspectos microestruturais, mecânicos, de permeabilidade e a condutividade térmica dos solos. Foi observado como a fábrica (orientação das partículas) influencia nas propriedades macroscópicas do solo.

Hattab e Fleureau (2010) realizaram ensaios triaxiais em argilas caulinitas remoldadas para observar a relação entre o comportamento das argilas e a evolução da fábrica. Imagens de microscopia eletrônica de varredura permitiram a observação da orientação de partículas em planos preferenciais após compressão isotrópica e após aplicação da tensão desvio. Bayesteh e Mirghasemi (2015) utilizaram o método dos elementos discretos para observar como a evolução da fábrica está relacionada com a permeabilidade de argilas ativas e com a porosidade e a tortuosidade.

Wensrich et al. (2017) utilizaram dispersão de nêutrons para observação da evolução da fábrica (orientação) com a deformação. Com o estudo é feito o desenvolvimento de um modelo constitutivo anisotrópico baseado na micromecânica das argilas. Chow et al. (2019) realizaram a consolidação unidimensional de amostras remoldadas de argila e utilizaram Microscopia Eletrônica de Varredura para observar a orientação das partículas de argila e a evolução dos poros.

Observa-se que há uma necessidade de se compreender melhor sobre a distribuição de orientação das partículas por estar relacionada ao comportamento macroscópicos dos materiais. Assim, buscou-se nesse trabalho correlacionar aspectos microscópicos (orientação das partículas) com comportamento macroscópico, utilizando mecânica estatística aplicada ao problema de geotecnia.

5.2 MECÂNICA-ESTATÍSTICA E FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

A mecânica estatística surgiu para resolver problemas no qual se desconhece as condições do sistema, como problemas com muitas partículas e muitos graus de liberdade. Com ela é possível explicar as propriedades macroscópicas da matéria com base no comportamento dinâmico de seus constituintes microscópicos (LUZZI, 1999). Para isso, a mecânica estatística faz uso de Teorias da Probabilidade para estudar um comportamento médio do sistema no nível microscópico.

A mecânica estatística surgiu vinculada a problemas Termodinâmicos, sendo ela utilizada para resolver os problemas relacionados a transformação de calor e trabalho. A Termodinâmica Gibbsiana ou Estatística tem o enfoque na base proporcionada pela mecânica microscópica acompanhada da Teoria de Probabilidade (LUZZI, 1999).

Para a formulação do problema foi realizada a dedução de uma equação de distribuição de probabilidade para a orientação de partículas baseada nos conceitos de mecânica estatística. Para a mecânica estatística, em um sistema fechado e em equilíbrio termodinâmico, todos os estados possíveis têm igual probabilidade de ocorrer. Considerando um sistema com N partículas (Figura 5.1), em que cada partícula N_i possui, em determinado instante, nível de energia ε_i , então:

$$N = \sum N_i \quad (5.1)$$

$$E = \sum \varepsilon_i N_i \quad (5.2)$$

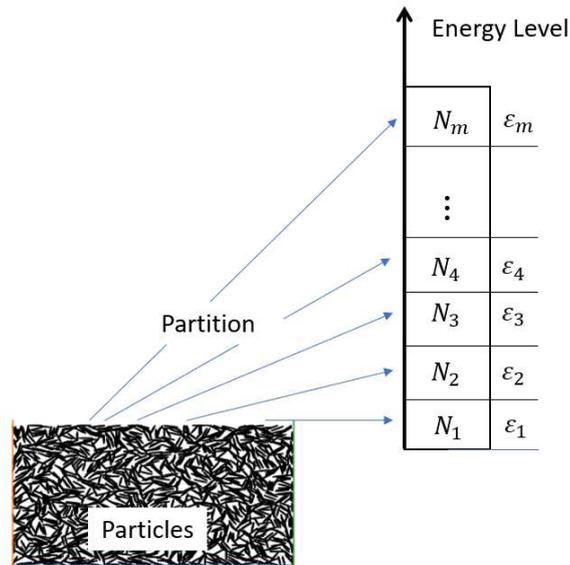


Figura 5.1- Distribuição de partículas em níveis de energia

Em que i é o valor do nível de energia discretizado, ε_i é o nível de energia e E é a energia total do sistema. Pode-se escrever as equações em termos de probabilidade, em que:

$$P_r(\varepsilon_i) = \frac{N_i}{N} \quad (5.3)$$

$$\sum P_r(\varepsilon_i) = 1 \quad (5.4)$$

$$\sum \varepsilon_i P_r(\varepsilon_i) = \langle E \rangle \quad (5.5)$$

onde $\langle E \rangle$ é a energia média do sistema e $P_r(\varepsilon_i)$ é a probabilidade de encontrar uma partícula com nível de energia igual a ε_i no sistema. Há diversos arranjos na condição de equilíbrio do sistema, sendo possível calcular o número de combinações possíveis por:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_m!} \quad (5.6)$$

onde m é o número de estados discretos de energia. Da definição clássica de entropia tem-se:

$$S = -k_B \log \Omega \quad (5.7)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Outra forma de definir a entropia é:

$$S = -k_B \sum [P_r(\varepsilon_i) \log(P_r(\varepsilon_i))] \quad (5.8)$$

Realizando a maximização da entropia, a função de distribuição de energia para cada partícula, derivada no Apêndice B, pode ser escrita por:

$$P_r(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \quad (5.9)$$

onde T é a temperatura e Z é a função de partição expressa por:

$$Z = \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} \quad (5.10)$$

Para correlacionar as variáveis microscópicas e macroscópicas de materiais particulados utilizando a Equação 5.9, precisa-se selecionar uma variável microscópico da partícula para associá-lo com energia. Considerando a caulinita submetida a um carregamento unidimensional (oedométrico), a energia disponível ε_i de cada partícula pode ser associada com o trabalho para rotacionar uma partícula. Isso é feito por meio do cálculo do máximo trabalho realizado por cada partícula. Idealizando a partícula de caulinita, o trabalho infinitesimal dW é definido por (Figura 5.2):

$$dW = dF \delta_{max} \quad (5.11)$$

onde dF é a força infinitesimal e δ_{max} é o deslocamento de um ponto até que ele atinja a posição normal ao carregamento. Será assumido que somente a tensão efetiva vertical atua no cálculo desse trabalho. Assim:

$$dF = \sigma'_y \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) dx dz \quad (5.12)$$

e

$$d\delta_{max} = 2 r \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (5.13)$$

onde σ'_y é a tensão vertical efetiva, r é a distância radial ao ponto em que a força infinitesimal atua e pode ser reduzido ao raio de rotação da partícula. Assim, dW é definido por:

$$dW = \sigma'_y \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) dx dz 2 r \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (5.14)$$

ou

$$dW = \sigma'_y r \sin(\alpha) dx dz \quad (5.15)$$

E usando a relação entre α e θ , dW é dado por:

$$dW = -\sigma'_y \cos(\theta) \sin(\theta) r dr dz \quad (5.16)$$

ou

$$dW = -\frac{1}{2} \sigma'_y \sin(2\theta) r dr dz \quad (5.17)$$

O máximo trabalho que uma partícula pode realizar é dado pela integral da equação:

$$W = -\frac{1}{2} \sigma'_y \sin(2\theta) \iint r dr dz \quad (5.18)$$

ou

$$W = -\frac{1}{2} \sigma'_y \sin(2\theta) \int r dA \quad (5.19)$$

onde dA é o infinitesimal da área. Assumindo que o formato da partícula de caulinita é um hexágono, o trabalho pode ser definido por:

$$W = -\frac{3}{16} \sin(60^\circ) \sigma'_y \sin 2\theta r l^2 \quad (5.20)$$

ou

$$W = -0.16 \sigma'_y \sin 2\theta r l^2 \quad (5.21)$$

onde l é o diâmetro da partícula.

O único parâmetro que precisa ser ajustado é r . O trabalho é função exclusiva de σ'_y e θ . Por fim, pode-se igualar o trabalho à energia potencial para obter-se a relação entre a energia, ε_i , e a orientação de cada partícula, que é dada por:

$$\varepsilon_i = -0.16 \sigma'_y l^2 r \sin 2\theta_i \quad (5.22)$$

Assim, a função de distribuição de energia pode ser reescrita como função da orientação das partículas por:

$$P_r(\theta_i) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{0.16 \sigma'_y l^2 r \sin 2 \theta_i}{T k_B}} \quad (5.23)$$

ou

$$P_r(\theta_i) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\sigma'_y l^2 R \sin 2 \theta_i}{T k_B}} \quad (5.24)$$

onde R é igual a $0,16r$.

Para problemas isotérmicos, a variável macroscópica e microscópica são a tensão vertical efetiva e a orientação da partícula respectivamente. Essa equação é equivalente a equação de Maxwell-Boltzmann em termodinâmica.

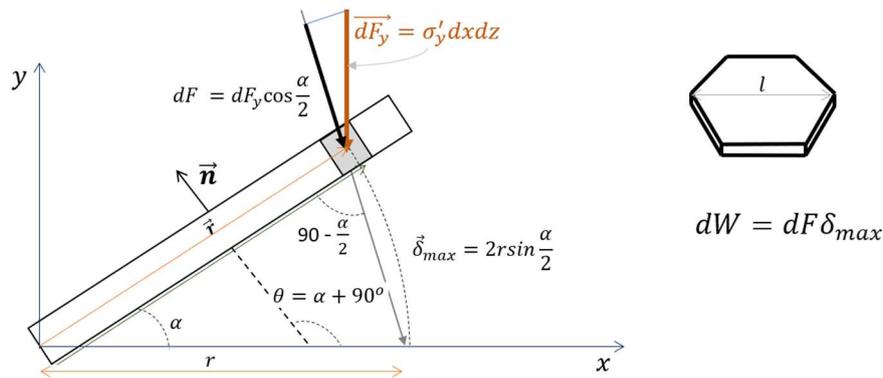


Figura 5.2 Trabalho disponível associado a orientação da partícula

5.3 FORMULAÇÃO OBTIDA PELA PRINCÍPIO DE MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA AJUSTADA À DISTRIBUIÇÃO DE ORIENTAÇÃO DE PARTÍCULAS

Os dados utilizados para validar a formulação foram obtidos na literatura (DEJLAN-MAIGRE et al., 1998; CHOW et al., 2019). Nesses estudos, a orientação das partículas de argila submetida a compressão unidimensional (Figura 5.3) foram obtidos por diferentes métodos conforme relacionado no item 2.4. Dejrán-Maigre et al. (1998) fizeram a compressão unidimensional em amostras remoldadas de caulinita próximas ao limite de liquidez com carregamento de 100, 1000, 8.000 e 20.000 kPa. Chow et al. (2019) realizaram consolidação unidimensional de

amostras remoldadas com umidade duas vezes o limite de liquidez da argila. As amostras foram carregadas com 30, 100 e 250 kPa. A Tabela 5.1 apresenta os estudos de onde foram obtidos os dados para essa pesquisa e as principais características do material. Todos os estudos utilizaram a argila caulinita.

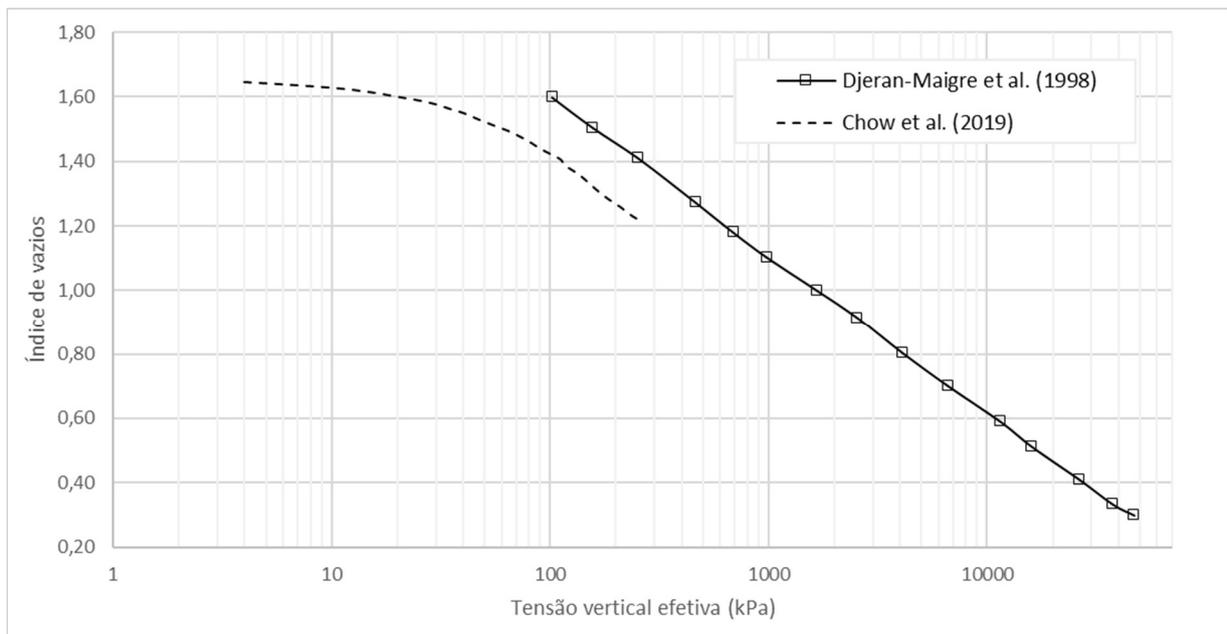


Figura 5.3- Dados de ensaios oedométricos dos estudos de orientação

Tabela 5.1- Estudos de orientação de partículas

Estudo	Argila	G_s	LL	LP	Superfície específica (m ² /g)	C_c	C_e
Djeran-Maigre et al.(1998)	Caulinita St. Austell (Tessier, 1984)	*	66 %	33%	40	0,49	0,12
Chow e Wang (2019)	Caulinita Speswhite	2,60	65%	*	14	*	*

*Dados não informados nos trabalhos

O ajuste da distribuição da orientação das partículas para cada carregamento foi realizado utilizando a equação deduzida anteriormente (Eq. 5.24). A Tabela 5.2 apresenta os dados utilizados na calibração e a Figura 5.4 e Figura 5.5 apresentam o ajuste dos dados utilizando a formulação mecânica estatística.

Tabela 5.2- Dados da calibração

Temperatura (T)	298,15 K
Constante de Boltzmann (k_B)	$1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
Máxima dimensão da partícula (l)	$1 \mu\text{m}$
Tensão efetiva associada para cada amostra (σ'_y)	Dados da literatura
R (m) Dejrán-Maigre et al. (1998)	$7,5 \times 10^{-15}$
R(m) Chow et al. (2019)	$8,0 \times 10^{-14}$

Para o ajuste, foi utilizada a simplificação em que a dimensão da partícula é constante e correspondente ao D_{60} do material. O parâmetro a ser ajustado é R , o qual irá capturar as interações causados por outras partículas que não foram consideradas. Isso deve-se ao fato que na formulação do potencial mecânico interações com outras partículas foram desconsideradas. Cabe destacar que o valor de R não é a dimensão correta do espaço que a partícula pode rotacionar. Outras incertezas relacionadas a diferentes condições de contorno estão inseridas nessa variável.

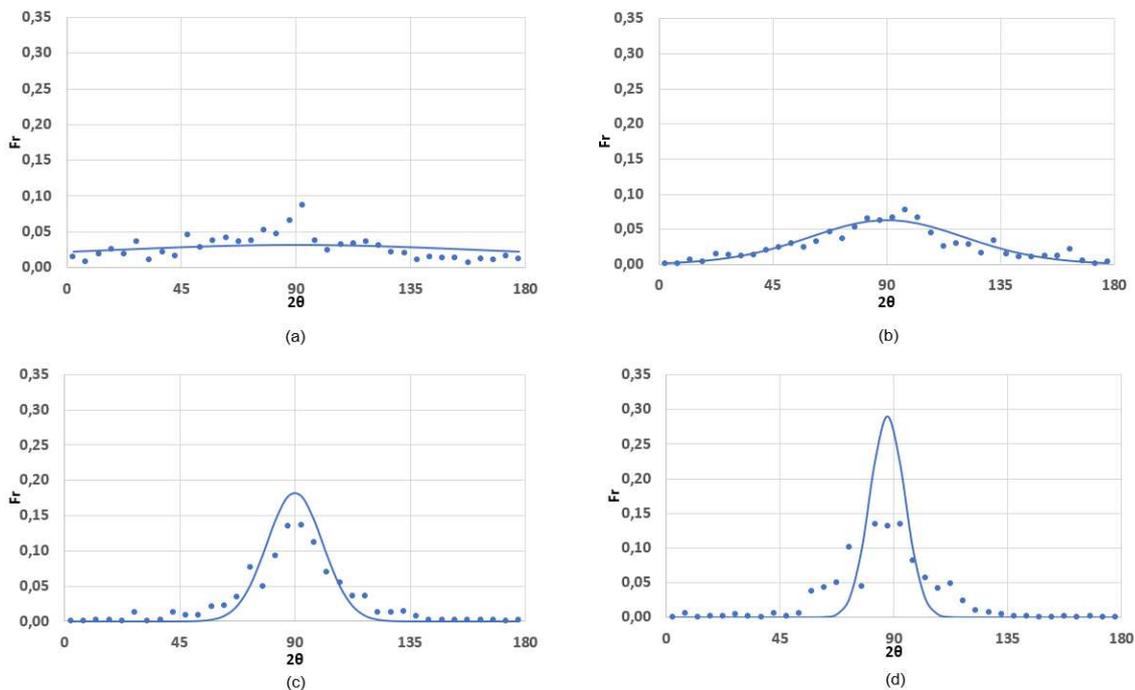


Figura 5.4- Distribuição de orientação Dejrán-Maigre et al. (1998) (pontos) e ajuste presente neste trabalho (linha contínua) (a) $n = 61\%$, $\sigma'_v = 100\text{kPa}$, (b) $n = 52\%$, $\sigma'_v = 1,000\text{kPa}$, (c) $n = 40\%$, $\sigma'_v = 8,000\text{kPa}$, and (d) $n = 32\%$, $\sigma'_v = 20,000\text{kPa}$.

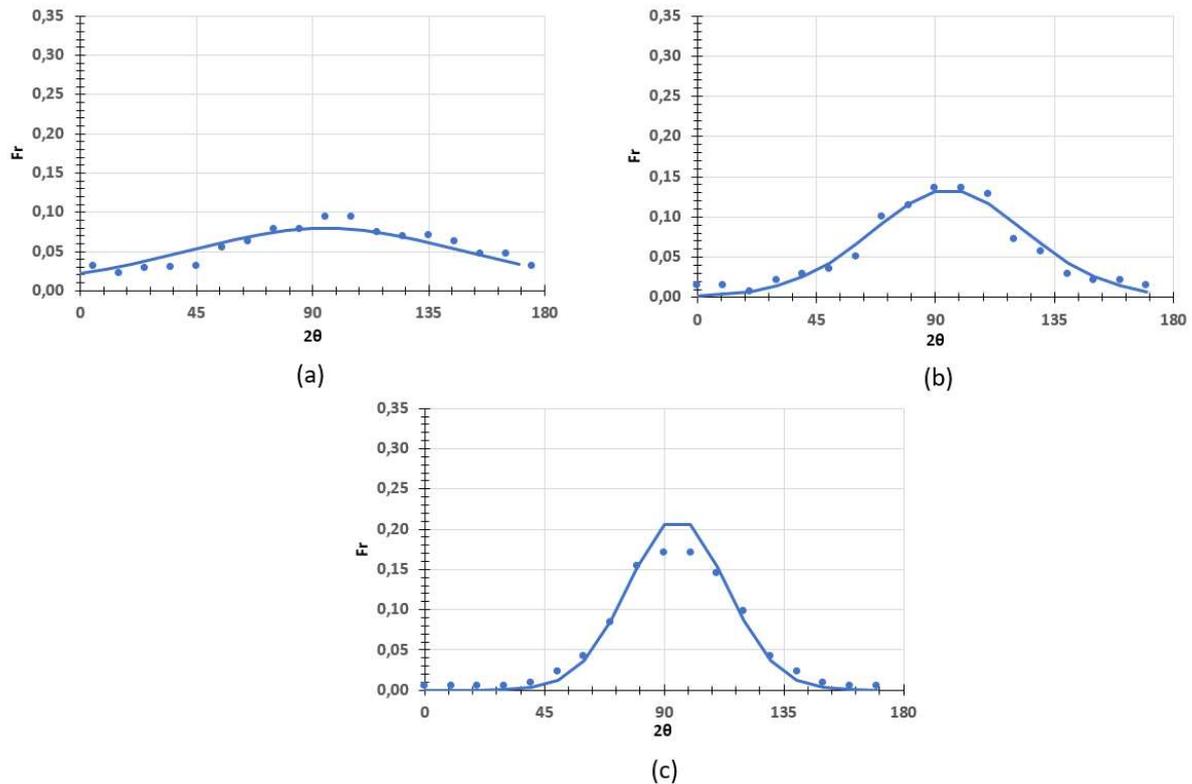


Figura 5.5- Distribuição de orientação Chow et al. (2019) e ajuste no presente neste trabalho
 (a) $n = 61\%$, $\sigma'_v = 30\text{kPa}$, (b) $n = 59\%$, $\sigma'_v = 100\text{kPa}$, (c) $n = 55\%$, $\sigma'_v = 250\text{kPa}$.

5.4 RELAÇÃO ENTRE A DISTRIBUIÇÃO DE ORIENTAÇÃO DAS PARTÍCULAS E A COMPRESSIBILIDADE

A partir Eq 5.24 é possível calcular a entropia, a qual se relaciona com a compressibilidade do sistema, conforme será demonstrado nesse item. Segundo Salina (2005) a energia interna U do sistema é função das variáveis extensivas entropia S , volume V e número de partículas N , e o diferencial total:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN \quad (5.25)$$

Além disso, as variáveis extensivas do problema podem ser escritas em termos de valores médios por partículas, sendo a energia interna média $u = \frac{U}{N}$, o volume médio ocupado por cada partícula $v = \frac{V}{N}$ e a entropia média $s = \frac{S}{N}$.

O diferencial total da energia interna descreve um processo termodinâmico. Segundo a primeira lei da termodinâmica a energia interna do sistema é:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W_{mecânico} + \Delta W_{químico} \quad (5.26)$$

que pode ser escrita por:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + u\Delta N \quad (5.27)$$

Assim, comparando-se a Eq. 5.27 e Eq. 5.25 tem-se: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$, $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$ e o potencial químico $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$. No caso do problema estudado a variação do potencial químico é zero e a energia interna média pode ser escrita então por:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s dv = Tds - pdv \quad (5.28)$$

No problema da distribuição das orientações de partículas, a energia de uma partícula é associada a sua orientação θ . Assim, a distribuição da energia é relacionada com a distribuição das orientações θ_i . No caso de carregamento 1D, a média das orientações é constante ou pode ser assumida constante conforme resultados apresentados na Tabela 4.5 e nas Figura 5.4 e Figura 5.5. Logo, pode-se considerar que a variação da energia interna do sistema é zero.

Quando um carregamento é aplicado a amostra de solo na condição 1D, parte do carregamento é armazenado na forma de energia interna, deformação elástica, e parte é dissipado na forma de trabalho plástico. Quando o carregamento é retirado a energia armazenada na forma de deformações elástica é recuperado. A amostra final terá variação na porosidade, porém a energia interna após o carregamento e descarregamento não mudará. Isso está de acordo com o fato de a orientação média das partículas também não se alterar.

Considerando que o trabalho aplicado em um ensaio de compressão unidimensional pode ser expresso por:

$$dW = \sigma'_y dV \quad (5.29)$$

A variação da energia interna pode ser expressa por

$$dU = TdS - \sigma'_y dV \quad (5.30)$$

Dividindo a Eq. 5.30 pelo volume V ,

$$du = Tds - \sigma'_y d\varepsilon_v \quad (5.31)$$

E, considerando que a energia interna é 0:

$$\sigma'_y = T \frac{ds}{d\varepsilon_v} \quad (5.32)$$

ou ainda

$$E_{oed} = \frac{d\sigma_y}{d\varepsilon_v} = T \frac{d^2s}{d^2\varepsilon_v} \quad (5.33)$$

Nas Eq. 5.32 e Eq. 5.33 observa-se que existe uma relação entre a rigidez do solo e a entropia do sistema. A Figura 5.6 apresenta os dados de adensamento das amostras de (CHOW et al., 2019; DJERAN-MAIGRE et al., 1998), juntamente com a entropia a partir da Eq. 5.24, deduzida utilizando mecânica estatística. Na figura o eixo principal é o índice de vazios das amostras utilizadas para calibrar a equação (5.24) e o eixo secundário é o valor da entropia calculado a partir da Eq. (5.24) e Eq (5.8).

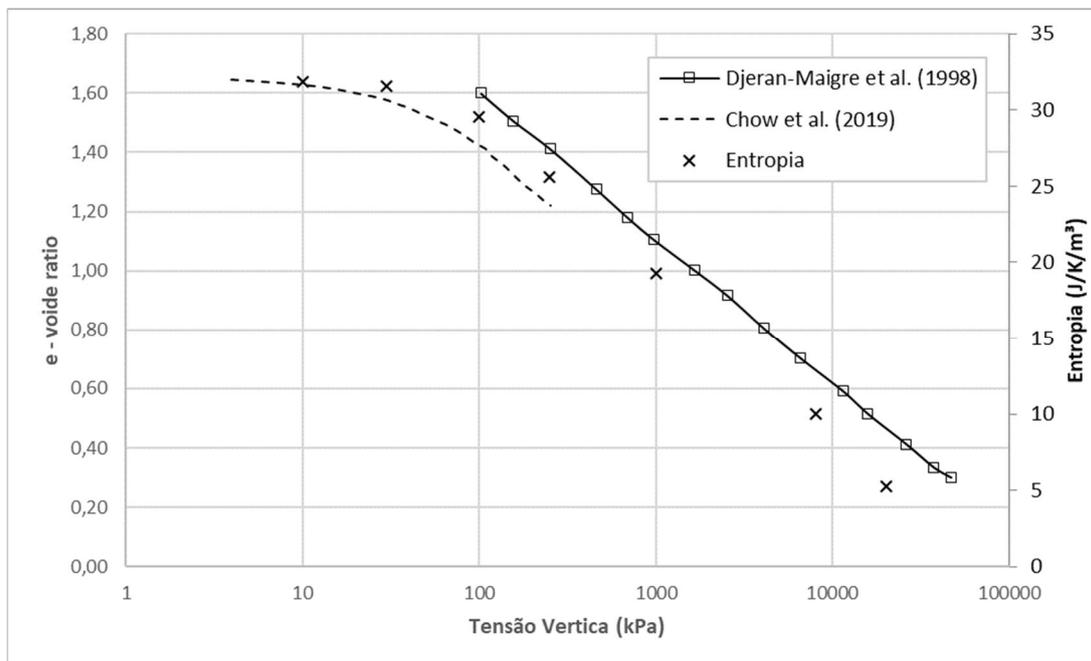


Figura 5.6- Relação entre entropia, índice de vazios e tensão vertical.

Abordagem semelhante é apresentada em Halliday e Resnick (2003) para o problema que relaciona a força e a entropia numa borracha, sendo a força expressa como:

$$F = -T \frac{\Delta S}{\Delta x} \quad (5.29)$$

em que ΔS é a variação da entropia e Δx é a variação do comprimento da borracha no caso do exemplo de Halliday e Resnick (2003).

5.5 COMENTÁRIOS GERAIS SOBRE O ESTUDO

Neste capítulo foi apresentado uma forma de correlacionar a variável microscópica distribuição da orientação das partículas com a entropia do sistema utilizando a mecânica estatística por meio do princípio da maximização da entropia aplicado a meios particulados.

A entropia foi calculada considerando que a energia do sistema está diretamente relacionada a distribuição da orientação das partículas. Foi possível também correlacionar a entropia do sistema com a compressibilidade considerando os dados ajustados, da literatura, da distribuição da orientação das partículas com a tensão efetiva aplicada.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O conhecimento dos aspectos microestruturais de solos finos foi objeto de investigação neste trabalho. Foram realizados estudos experimentais para avaliar os principais aspectos microestruturais que influenciam no comportamento de solos finos, como as forças entre partículas e o arranjo das partículas. Além disso, foi desenvolvida uma formulação para correlacionar a distribuição de orientação de partículas e a compressibilidade dos solos.

6.1 CONCLUSÕES

No capítulo 3 foi apresentado um estudo da investigação das forças de atração entre partículas de argila compactadas e o arranjo das partículas. Para determinar o tipo interação entre as partículas, se de Coulomb ou van der Waals, foram utilizados ultrassom e o dispersante Hexametáfosfato de sódio. Foi observado o papel dessas forças na aglomeração de partículas, no qual as forças de van der Waals parecem ter pequena importância na caulinita sem carregamento (pó) e grande importância à medida que se aumenta o carregamento aplicado sobre a amostra. Por outro lado, as forças de Coulomb têm sua importância elevada no pó de caulina, e reduzida à medida que aumenta o carregamento sobre a amostra. As principais interpretações dos resultados são:

- Dois mecanismos de atração são observados: as interações de Coulomb são observadas mesmo na curva granulométrica do pó da caulinita (Powder-N-N). As interações de van der Waals são observadas quando as partículas são estaticamente compactadas.
- A amostra compactada com energia Proctor apresentou um comportamento diferenciado em relação às amostras compactadas estaticamente. As amostras Proctor se mostraram sensíveis ao uso de dispersante na preparação do ensaio de granulometria, indicando que as interações entre as partículas formadas pela compactação são interações de atração de coulomb.
- As interações de van der Waals aumentam com o aumento dos carregamentos, como foi observado na comparação dos ensaios de granulometria a laser nas curvas das amostras em que foi realizado granulometria a laser com dispersante na preparação e sem ultrassom durante o ensaio (W-N Figura 3.15). As interações de van der Waals tem maior probabilidade de ocorrer em meios em que a permissividade é maior e as interações de repulsão de Coulomb são menores, observados na comparação das

granulometrias das curvas N-N de 100 MPa seca e 100 MPa com 10% de umidade (Figura 3.16).

- A distribuição de cargas ao redor das partículas de caulinita irá influenciar no processo de aglomeração, como foi observado comparando as granulometrias das curvas compactadas com 10% de dispersante (100H-N-N) e 10% de água (100W-N-N). Considerando que a permissividade da água e do dispersante são similares, as principais diferenças das amostras são a distribuição de cargas ao redor das partículas de caulinita, no qual para o dispersante, é negativa em todas as faces. O processo de aglomeração quando utilizado dispersante será pelo carregamento e ativação das interações de van der Waals. Na água, ainda existe interações atrativas de coulomb, e o processo de aglomeração é otimizado.
- Os ensaios de compactação estática com carga de 100MPa utilizando diferentes fluidos – ar, água e Hexametáfosfato – pode ser utilizados para definir qual das distribuições de cargas na Caulinita é mais provável – CBSC ou VBSC. Tais configurações foram apresentadas no capítulo 2.
- As interações do tipo face-face (stacks) e a distribuição de cargas ao redor das partículas de caulinita apresentado por Gupta e Miller (2010) e Liu et al. (2014), chamadas de VBSC nesse trabalho, explicam as respostas diferentes observadas quando se altera o fluido de compactação (10% dispersante e 10% água).

No capítulo 4 foi apresentado um estudo da influência das forças entre partículas na variação de volume (colapso) da argila caulinita. Foram realizados ensaios de colapso utilizando como fluido de inundação água e dispersante para observar a deformação da amostra e inferir sobre as forças entre as partículas. Foi observado que o arranjo das partículas irá variar dependendo das forças entre partículas, no qual o aumento das forças de repulsão está relacionado a maiores deformações, ou seja, amostras de menores volumes. As principais interpretações dos resultados são:

- A mudança do fluido (ar, água e hexametáfosfato) está diretamente relacionado a alteração da magnitude (e sinal, para o caso do hexametáfosfato) das forças entre partículas. Tal fato está relacionado a influência da permissividade nas forças de Coulomb entre partículas. Comparando o ar e a água, as forças de Coulomb serão maiores no ar que na água, indicado pelo menor volume da amostra inundada com água.

- O comportamento observado ao inundar a amostra com água e com hexametáfosfato é similar, com maiores colapsos ao utilizar hexametáfosfato. O hexametáfosfato altera não só a magnitude das forças entre partículas, quando comparado ao ar, mas o sinal das forças entre partículas, de positiva para negativa, apresentando os maiores colapsos.
- O aumento do colapso para tensões até 50 kPa está relacionado a existência de interações face-aresta entre as partículas, que apresenta maiores colapsos. Após 50 kPa as maiores das interações face-aresta são desfeitas com o carregamento, estando o colapso relacionado as forças de repulsão entre as partículas.
- No MIP é possível observar menores poros para as amostras inundadas com hexametáfosfato quando comparados as amostras inundadas com água. Tal fato demonstra uma mudança no arranjo de poros e das partículas, com uma orientação das partículas com o carregamento, fato observado por diversos autores (CHOW et al., 2019; DJERAN-MAIGRE et al., 1998; HATTAB e FLEUREAU, 2010, 2011).
- As maiores deformações, colapsos, estão relacionadas ao aumento das tensões efetivas. A equação de tensão efetiva proposta por Lambe (1960) correlaciona o aumento das forças de repulsão com o aumento das tensões efetivas, fato observado ao inundar as amostras com hexametáfosfato.
- A variação da concentração de Hexametáfosfato demonstra como ele altera as cargas de superfície (de positiva para negativa), em que para menores concentrações de hexametáfosfato, o colapso é menor que para maiores concentrações, indicando que as cargas de superfície não foram totalmente alteradas. Para maiores concentrações as cargas de superfície estão em sua maioria alteradas e se observa maiores colapsos.
- É possível relacionar a porosimetria com a compressibilidade segundo Delage (2010), sendo observado que as amostras com maiores índices de compressibilidades, fluido água comparado ao dispersante, apresentaram maiores valores de C_p , ou seja, apresentam uma PSD mais graduada.

No capítulo 5 foi desenvolvida uma formulação utilizando mecânica estatística e o princípio de maximização da entropia para correlacionar a distribuição da orientação de partículas com a entropia de sistemas particulados. As principais interpretações dos resultados são:

- A escolha da distribuição de orientação de partículas como aspecto microscópico dos solos finos para correlacionar com o comportamento mecânico foi adequada,

considerando o solo estudado ser caulinita. A aplicação da formulação para outras argilas deve ser revisada.

- O princípio de maximização da entropia foi utilizado para dedução de uma equação de distribuição de probabilidade para as distribuições de orientações das partículas, as quais estão relacionadas a rotação das partículas de caulinita. O cálculo do trabalho para rotacionar a partícula como variável microscópica para associar com a energia ε_i de cada partícula mostrou-se preciso.
- A formulação deduzida, a partir do princípio de maximização da entropia, foi ajustada para os dados de distribuição de orientação de partículas da literatura de forma satisfatória, considerando a variável a ser ajustada R, o qual irá capturar as interações causados por outras partículas que não foram consideradas, além de outras incertezas relacionadas a diferentes condições de contorno.
- Para correlacionar a distribuição de orientação de partículas com a compressibilidade, foi assumido que a energia interna do sistema é zero. Essa interpretação é válida para o problema estudado considerando que as orientações das partículas com o aumento do carregamento tendem a 90° , sendo a média das distribuições aproximadamente constante. Como a distribuição de orientações foi a variável que se correlacionou com a energia, pode-se dizer que a energia do sistema não varia.
- A partir das equações da termodinâmica foi calculada uma equação que correlaciona a compressibilidade com a entropia do sistema (Equação 5.33). A relação entre a entropia e a compressibilidade foi comprovada na Figura 5.6, em que a entropia calculada, a partir da função de densidade para as distribuições de orientação das partículas e dos dados de distribuição da literatura, apresenta comportamento semelhante a curva de compressibilidade das amostras da literatura.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados dessa pesquisa e a continuidade do entendimento dos aspectos microestruturais de solos finos, algumas sugestões de trabalhos futuros são:

- Realizar testes de MIP com nitrogênio em amostras compactadas com elevadas cargas (MPa) para determinação dos menores poros;
- Realizar estudos de colapso para obtenção da distribuição de orientação das amostras a partir de ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV);

- Estudar qual a constante de correlação entre a entropia e a compressibilidade, considerando o ajuste da formulação para uma maior quantidade de dados de distribuição de orientações;
- Aplicar a formulação deduzida em softwares de elementos discretos para geração de amostras e obtenção de correlação entre a entropia e a compressibilidade;
- Ampliar o estudo considerando a correlação da distribuição de orientação de partículas com outros comportamentos mecânicos como a resistência dos solos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso, E. E., Pereira, J. M., Vaunat, J., & Olivella, S. (2010). A microstructurally based effective stress for unsaturated soils. *Geotechnique*, 60(12), 913–925. <https://doi.org/10.1680/geot.8.P.002>
- Alonso, E. E., Pinyol, N. M., & Gens, A. (2013). Compacted soil behaviour: Initial state, structure and constitutive modelling. *Géotechnique*, 63(6), 463–478. <https://doi.org/10.1680/geot.11.P.134>
- Anandarajah, A. (1994). Discrete-element method for simulating behavior of cohesive soil. *J. Geotech. Engrg.*, 120, 1593–1613.
- Anandarajah, A. (2000). Numerical simulation of one-dimensional behaviour of a kaolinite. *Géotechnique*, 50(5), 509–519.
- Anandarajah, A. (2000). On influence of fabric anisotropy on the stress-strain behavior of clays. *Computers and Geotechnics*, 27, 1–17.
- Anandarajah, A., & Chen, J. (1997). Van der Waals attractive force between clay particles in water and contaminants. *Soils and Foundations*, 37(2), 27–37.
- Anandarajah, A., & Lu, N. (1991). Numerical study of the electrical double-layer repulsion between non-parallel clay particles of finite length. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 15, 683–703.
- Anandarajah, A., & Lu, N. (1991). Structural analysis by distinct element method. *J. Eng. Mech.*, 117, 2156–2163.
- Andreola, F., Castellini, E., Manfredini, T., & Romagnoli, M. (2004). The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(7), 2113–2124. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00366-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00366-2)
- Andreola, F., Castellini, E., Ferreira, J. M. F., Olhero, S., & Romagnoli, M. (2006a). Effect of sodium hexametaphosphate and ageing on the rheological behaviour of kaolin dispersions. *Applied Clay Science*, 31(1–2), 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.08.004>
- Andreola, F., Romagnoli, M., Castellini, E., Lusvardi, G., & Menabue, L. (2006b). Role of the surface treatment in the deflocculation of kaolinite. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(3), 1107–1109. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00814.x>
- Andreola, F., Castellini, E., Lusvardi, G., Menabue, L., & Romagnoli, M. (2007). Release of ions from kaolinite dispersed in deflocculant solutions. *Applied Clay Science*, 36(4), 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.10.002>

- Bandera, S., O'Sullivan, C., Tangney, P., & Angioletti-Uberti, S. (2021). Coarse-grained molecular dynamics simulations of clay compression. *Computers and Geotechnics*, 138. <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2021.104333>
- Bahri, Y., Kadmon, J., Pennington, J., Schoenholz, S., Sohl-Dickstein, J., & Ganguli, S. (2020). Statistical Mechanics of Deep Learning. *The Annual Review of Condensed Matter Physics* Is, 11, 501–529. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys>
- Bayesteh, H., & Mirghasemi, A. A. (2015). Numerical simulation of porosity and tortuosity effect on the permeability in clay: Microstructural approach. *Soils and Foundations*, 55(5), 1158–1170.
- Bono, J. P., & McDowell, G. R. (2022). Discrete element modelling of normal compression of clay. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 162. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2022.104847>
- Borges, C. R. (2014). Estudo microestrutural do comportamento hidromecânico do solo de Brasília-DF, Distrito Federal, 2014. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-102/14, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 112p.
- Burton, G. J., Pineda, J. A., Sheng, D., & Airey, D. (2015). Microstructural changes of an undisturbed, reconstituted and compacted high plasticity clay subjected to wetting and drying. *Engineering Geology*, 193, 363–373. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2015.05.010>
- Butt, H.-J., Graf, K., Kappl, M., GmbH, W., & KGaA, C. (2003). *Physics and Chemistry of Interfaces* (Wiley-VCH GmbH&Co.).
- Casarella, A., Pedrotti, M., Tarantino, A., & di Donna, A. (2021). A Critical Review of the Effect of Temperature on Clay Inter-particle Forces and Its Effect on Macroscopic Thermal Behaviour of Clay. *Lecture Notes in Civil Engineering*, 125, 608–615. https://doi.org/10.1007/978-3-030-64514-4_62
- Chappell, A. (1998). 1998- Dispersing sandy soil for the measurement of particle size distribution using optical laser diffraction- Chappell. *Catena*, 31, 271–281.
- Chen, J., Anandarajah, A. e Inyang, H. (2000). Pore fluid properties and compressibility of kaolinite. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 126:9
- Choudhury, C., & Bharat, T. V. (2018). Wetting-induced collapse behavior of kaolinite: Influence of fabric and inundation pressure. *Canadian Geotechnical Journal*, 55(7), 956–967. <https://doi.org/10.1139/cgj-2017-0297>
- Chow, J. K., Li, Z., & Wang, Y. H. (2019). Comprehensive microstructural characterizations of 1-D consolidated kaolinite samples with fabric tensors and pore elongation factors. *Engineering Geology*, 248, 22–33. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2018.10.016>
- Cordão Neto, M. P., Hernández, O., Lorenzo Reinaldo, R., Borges, C., & Caicedo, B. (2018). Study of the relationship between the hydromechanical soil behavior and microstructure of a structured soil. *Earth Sciences Research Journal*, 22(2), 91–101. <https://doi.org/10.15446/esrj.v22n2.65640>

- Cordão-Neto, M. P., Lopes, B. C. F. L., Mascarenhas, M. M. A., & Romero, E. (2017). A Microstructural Cam Clay Model for Hydro-Mechanical Behavior of Unsaturated Soils. *Soils and Rocks*, 40(1), 3–16. <https://www.researchgate.net/publication/319179621>
- Dabat, T., Hubert, F., Paineau, E., Launois, P., Laforest, C., Grégoire, B., Dzas, B., Tertre, E., Delville, A., & Ferrage, E. (2019). A general orientation distribution function for clay-rich media. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13401-0>
- Dabat, T., Porion, P., Hubert, F., Paineau, E., Dzas, B., Grégoire, B., Tertre, E., Delville, A., & Ferrage, E. (2020). Influence of preferred orientation of clay particles on the diffusion of water in kaolinite porous media at constant porosity. *Applied Clay Science*, 184. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105354>
- de Bono, J. P., & McDowell, G. R. (2022). Discrete element modelling of normal compression of clay. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 162. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2022.104847>
- Derjaguin, B. and Landau, L.D. (1941) Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Acta Physicochimica U.R.S.S.*, 14, 633-662.
- Delage, P. (2010). A microstructure approach to the sensitivity and compressibility of some eastern Canada sensitive clays. *Geotechnique*, 60(5), 353–368. <https://doi.org/10.1680/geot.2010.60.5.353>
- Delage, P., & Lefebvre, G. (1984). Study of the structure of a sensitive Champlain clay and of its evolution during consolidation. *Can. Geotech. J*, 21, 21–35.
- Djeran-Maigre, I., Tessierb, D., Grunberger, D., Velded, B., & Vasseup, G. (1998). Marine and Petroleum Geology Evolution of microstructures and of macroscopic properties of some clays during experimental compaction. *Marine and Petroleum Geology*, 15, 109–128.
- Du, J., Zhou, A., Lin, X., Bu, Y., & Kodikara, J. (2021). Prediction of swelling pressure of expansive soil using an improved molecular dynamics approach combining diffuse double layer theory. *Applied Clay Science*, 203. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.105998>
- Fukue, M. e Mulligan, C. (2009) Equations of State in Soil compression based o statistical Mechanics, *Soils and Foundations*, 49 (1), 99-114
- Griffiths, F. J., & Joshi, R. C. (1990). Clay Fabric Response to Consolidation. In *Applied Clay Science* (Vol. 5).
- Gupta, V., & Miller, J. D. (2010). Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 344(2), 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.012>
- Gupta, V., Hampton, M. A., Stokes, J. R., Nguyen, A. v., & Miller, J. D. (2011). Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(1), 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.043>

- Hattab, M., & Fleureau, J. M. (2011). Experimental analysis of kaolinite particle orientation during triaxial path. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 35(8), 947–968. <https://doi.org/10.1002/nag.936>
- Hattab, M., & Fleureau, J. M. (2010). Experimental study of kaolin particle orientation mechanism. *Geotechnique*, 60(5), 323–331. <https://doi.org/10.1680/geot.2010.60.5.323>
- Helmy, A. K., & Natale, I. M. (1985). Effect of the dielectric constant on the double layer of clays. *Clays & Clay Minerals*, 33(4), 329–332. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1985.0330408>
- Hernandez, O., Cordão Neto, M. P., & Caicedo, B. (2018). Structural features and hydro-mechanical behaviour of a compacted andesitic volcanic soil. *Geotechnique Letters*, 8(3), 195–200. <https://doi.org/10.1680/jgele.18.00056>
- Israelachvili, & Jacob N. (2011). *Intermolecular and Surface Forces: Vol. Third edition*. Elsevier.
- Jaynes, E.T. (1957) *Information Theory and Statistical Mechanics*. *The Physical Review*, 106, 620-630. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.620>
- Jensen, R. P., Plesha, M. E., Edil, T. B., Bosscher, P. J., Kahla, N. B. (2001). DEM Simulation of Particle Damage in Granular Media — Structure Interfaces, *International Journal of Geomechanics*, 1 (1), 21-39, DOI: 10.1080/15323640108500148
- Khabazian, M., Mirghasemi, A. A., & Bayesteh, H. (2022). Discrete-element simulation of drying effect on the volume and equivalent effective stress of kaolinite. *Geotechnique*, 72(2), 95–107. <https://doi.org/10.1680/jgeot.18.P.239>
- Kuhn, V. O. (2019). *Comportamento Hidromecânico de solos artificiais bimodais*. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-338/19, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 141p.
- Kumar, N., Andersson, M. P., van den Ende, D., Mugele, F., & Siretanu, I. (2017). Probing the Surface Charge on the Basal Planes of Kaolinite Particles with High-Resolution Atomic Force Microscopy. *Langmuir*, 33(50), 14226–14237. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03153>
- Kusmartsev, F. v. (2011). Statistical mechanics of economics I. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 375(6), 966–973. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2011.01.003>
- Lagaly, G. (1989). Principles of Flow of Kaolin and Bentonite Dispersions. *Applied Clay Science*, 4, 105–123.
- Lambe, T.W. 1960. A mechanistic picture of shear strength in clay. In *ASCE Conference on Shear Strength of Cohesive Soils*. Boulder, Colo. pp. 503-532.
- Lambe, T. W., & Whitman, R. v. (1969). *Soil Mechanics*. John Wiley & Sons.

- Liu, J., Sandaklie-Nikolova, L., Wang, X., & Miller, J. D. (2014). Surface force measurements at kaolinite edge surfaces using atomic force microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 420, 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.12.053>
- Liu, H., He, J. tao, Zhao, Q., & Wang, T. hang. (2021). An experimental investigation on engineering properties of undisturbed loess under acid contamination. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(23), 29845–29858. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12749-5>
- Liu, J., Lin, C. L., & Miller, J. D. (2015). Simulation of cluster formation from kaolinite suspensions. *International Journal of Mineral Processing*, 145, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.07.004>
- Liu, J. (2015). Surface properties of kaolinite particles-their interactions and flotation considerations.
- Liu, M. D., & Carter, J. P. (2002). A structured Cam Clay model. *Canadian Geotechnical Journal*, 39(6), 1313–1332. <https://doi.org/10.1139/t02-069>
- Lopes, B. C. F. L. (2016). Microstructural-based approach to the interpretation of clays and transitional soils behaviour, Distrito Federal, 2016. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-115/16, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília-DF, 133p.
- Lu, N., & Anandarajah, A. (1992). Empirical estimation of double-layer repulsive force between two inclined clay particles of finite length. *J. Geotech. Engrg.*, 118, 628–634.
- Luzzi, R. (1999). MECANICA I ESTATISTICA Volume 1: Ensembles Clássicos em Equilíbrio. Unicamp, Campinas.
- Ma, M. (2012). The dispersive effect of sodium hexametaphosphate on kaolinite in saline water. *Clays and Clay Minerals*, 60(4), 405–410. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600406>
- Martin, R. T., & Ladd, C. C. (1975). Fabric of consolidated kaolinite. In *Clays and Clay Minerals* (Vol. 23). Pergamon Press.
- Miller, J. D., Nalaskowski, J., Abdul, B., & Du, H. (2007). Surface Characteristics of Kaolinite and other Selected Two Layer Silicate Minerals. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85, 617–624.
- Mirghasemi, A. A., Rothenburg, L. e Matyas, E. L. (2002). Influence of particle shape on engineering properties of assemblies of two-dimensional polygon-shaped particles, *Géotechnique*, 52 (3), 209-217
- Mitchell, J. K. (James K., & Soga, K. (2005). *Fundamentals of soil behavior* (3rd edition). John Wiley & Sons.
- Moore, C. A., & Mitchell, J. K. (1974). Electromagnetic forces and soil strength. *Géotechnique*, 24(4), 627–640.

- Morais, L. P., Tarantino, A., & Cordão Neto, M. P. (2021). Investigation on the attractive forces controlling clay particles' interactions. *Geotechnique Letters*, 11(4), 313–320. <https://doi.org/10.1680/jgele.21.00053>
- Morais, L., Cordão-Neto, M., & Tarantino, A. (2019). Aggregation process of kaolinite clay. *E3S Web Conf*, 92, p. 03002. doi:10.1051/e3sconf/20199203002.
- Muneer, R., Rehan Hashmet, M., & Pourafshary, P. (2020). Fine Migration Control in Sandstones: Surface Force Analysis and Application of DLVO Theory. *ACS Omega*, 5(49), 31624–31639. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03943>
- Otálvaro Calle, I. F. (2013). Comportamento hidromecânico de um solo tropical compactado. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-082/13, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 122p.
- Otalvaro, I. F., Neto, M. P. C., Delage, P., & Caicedo, B. (2016). Relationship between soil structure and water retention properties in a residual compacted soil. *Engineering Geology*, 205, 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2016.02.016>
- Pagano, A. G., Magnanimo, V., Weinhart, T., & Tarantino, A. (2020). Exploring the micromechanics of non-active clays via virtual DEM experiments. *Geotechnique*, 70(4).
- Pedrotti, M. (2016). An experimental investigation on the micromechanics of non-active clays in saturated and partially saturated states. PhD Thesis, University of Strathclyde.
- Pedrotti, M., & Tarantino, A. (2015). Physicochemical conceptual model on reversible and non-reversible volumetric variations in non-swelling clays. *Geomechanics from Micro to Macro - Proceedings of the TC105 ISSMGE International Symposium on Geomechanics from Micro to Macro, IS-Cambridge 2014*, 2, 845–850. <https://doi.org/10.1201/b17395-151>
- Pedrotti, M., & Tarantino, A. (2019). A conceptual constitutive model unifying slurried (saturated), compacted (unsaturated) and dry states. *Geotechnique*, 69(3), 217–233.
- Pedrotti, M., & Tarantino, A. (2018). An experimental investigation into the micromechanics of non-active clays. *Geotechnique*, 68(8), 666–683.
- Queiroz, A. C. G. (2015). Estudo do comportamento microestrutural de solos tropicais compactados. Distrito Federal, 2015. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-104/15, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 108p.
- Peña, A. A., Lind, P. G. e Herrmann, H. J. (2008) Modeling slow deformation of polygonal particles using DEM. *Particuology*, 6 (6), 506-514
- Rao, S. M., & Sridharan, A. (1985). Mechanism controlling the volume change behavior of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 33(4), 323–328.
- Ryzak, M., & Bieganowski, A. (2011). Methodological aspects of determining soil particle-size distribution using the laser diffraction method. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 174(4), 624–633. <https://doi.org/10.1002/jpln.201000255>

- Sachan, A., Vikash, G., & Prashant, A. (2013). Development of Intermediate Microfabric in Kaolin Clay and Its Consolidation Behaviour. *Geotechnical and Geological Engineering*, 31(1), 23–34. <https://doi.org/10.1007/s10706-012-9557-7>
- Sachan, A. (2008). Use of atomic force microscopy (AFM) for microfabric study of cohesive soils. *Journal of Microscopy*, 232, 422–431.
- Sachan, A., & Penumadu, D. (2007). Effect of Microfabric on Shear Behavior of Kaolin Clay. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 133(3), 306–318. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)1090-0241\(2007\)133:3\(306\)](https://doi.org/10.1061/(asce)1090-0241(2007)133:3(306))
- Salina, S. R. A. (2005). *Introdução à Física Estatística* (2 ed.). Editora da Universidade de São Paulo.
- Sallam, A.M. (2004) Studies on modeling angular soil particles using the discrete element method. Ph.D. dissertation. College of Engineering, University of South Florida, USA
- Santamarina, J. C., Klein, K. A., Palomino, A., & Guimaraes, M. S. (2001). Micro-scale aspects of chemical-mechanical coupling: Interparticle forces and fabric. *Chemo-Mechanical Coupling in Clays-from Nano-Scale to Engineering Applications*. Proceedings of the Workshop., 47–64.
- Santamarina, J. C. (2003). Soil Behavior at the Microscale: Particle Forces. *Geotechnical Special Publication*.10.1061/40659(2003)2.
- Sasanian, S., & Newson, T. A. (2013). Use of mercury intrusion porosimetry for microstructural investigation of reconstituted clays at high water contents. *Engineering Geology*, 158, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2013.03.002>
- Scelsi, G., Abed, A. A., della Vecchia, G., Musso, G., & Sołowski, W. T. (2021). Modelling the behaviour of unsaturated non-active clays in saline environment. *Engineering Geology*, 295. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2021.106441>
- Sridharan, A. (1990). *Engineering Behaviour of Fine Grained Soils A Fundamental Approach - Thirteenth IGS Annual Lecture*.
- Sridharan, A. (2014). Soil clay mineralogy and physico-chemical mechanisms governing the fine-grained soil behaviour. *Indian Geotechnical Journal*, 44(4), 371–399. <https://doi.org/10.1007/s40098-014-0136-0>
- Sridharan, A., & Jayadeva, M. S. (1982). 1982-A. Sridharan Double Layer theory and compressibility of clays. *Geotechnique*, 32(2), 133–144.
- Sridharan, A., & Rao, G. V. (1973). Mechanisms controlling volume change of saturated clays and the role of the effective stress concept. *Géotechnique*, 23(3), 359–382.
- Sridharan, A., Rao, G. V., & Pandian, R. S. (1973). Volume change behaviour of partly saturated clays during soaking and the role of effective stress concept. *Soils and Foundations*, 13(3).

- Tarantino, A., & de Col, E. (2008). Compaction behaviour of clay. *Geotechnique*, 58(3), 199–213. <https://doi.org/10.1680/geot.2008.58.3.199>
- Taurozzi, J. S., Hackley, V. A., & Wiesner, M. R. (2011). Ultrasonic dispersion of nanoparticles for environmental, health and safety assessment issues and recommendations. *Nanotoxicology*, 5(4), 711–729. <https://doi.org/10.3109/17435390.2010.528846>
- Thompson, D. W., Macmillan, J. J., & Wyatt, D. A. (1981). Electron Microscope Studies of the Surface Microstructures of Layer-Lattice Silicates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 82(2), 362–372.
- van Olphen, H. (1951). Rheological phenomena of clay soils rheological phenomena of clay soils in connection with the charge distribution on the micelles.
- van Olphen, H. (1977) *An Introduction to Clay Colloid Chemistry: For Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists*. 2^a Edição, Wiley, New York.
- Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.Th.G. (1948) *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer*. Elsevier, Amsterdam.
- Wang, Y. H., & Siu, W. K. (2006). Structure characteristics and mechanical properties of kaolinite soils. II. Effects of structure on mechanical properties. *Canadian Geotechnical Journal*, 43(6), 601–617. <https://doi.org/10.1139/T06-027>
- Wang, Y. H., & Siu, W. K. (2006). Structure characteristics and mechanical properties of kaolinite soils. I. Surface charges and structural characterizations. *Canadian Geotechnical Journal*, 43(6), 587–600. <https://doi.org/10.1139/T06-026>
- Wensrich, C., Pineda, J., Luzin, V., Suwal, L., Kisi, E., & Allameh-Haery, H. (2017). Deformation and Fabric in Compacted Clay Soils. *Physical Review Applied*, 9(5). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.054003>
- Yao, M., & Anandarajah, A. (2003). Three-Dimensional Discrete Element Method of Analysis of Clays. *J. Eng. Mech.*, 129, 585–596. <https://doi.org/10.1061/ASCE0733-93992003129:6585>
- Yin, X., Gupta, V., Du, H., Wang, X., & Miller, J. D. (2012). Surface charge and wetting characteristics of layered silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 179–182, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.06.004>
- Zbik, M. S., Smart, R. S. C., & Morris, G. E. (2008). Kaolinite flocculation structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(1), 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.063>
- Zbik, M.S., Frost, R.L., Song, Y.F., Chen, Y.M., Chen, J.H. (2008) Transmission X-ray microscopy reveals the clay aggregate discrete structure in aqueous environment, *J. Colloid Interface Sci.* 319, 457–461.
- Zhang, Z., Zhao, L., Li, Y., & Chu, M. (2015). A modified method to calculate critical coagulation concentration based on DLVO theory. *Mathematical Problems in Engineering*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/317483>

Zhou, & Gunter. (1992). The nature of the surface charge of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 40(3), 365–398.

APÊNDICE A- MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

Para obter a função de distribuição dos níveis de energia das partículas, a entropia S precisa ser maximizada com relação a $Pr(e_i)$. A seguir é apresentado o uso do método de multiplicadores de Lagrange, utilizando como restrições as equações 5.4 e 5.5. A função a ser maximizada é:

$$G = -S + \alpha(\sum P_r(\varepsilon_i) - 1) + \beta(\sum \varepsilon_i P_r(\varepsilon_i) - \langle E \rangle) \quad (A1)$$

onde α e β são multiplicadores de Lagrange que serão definidos usando as equações 5.4 e 5.5 como restrições.

A derivada da Equação (A1) com relação a $Pr(e_i)$ é:

$$\frac{\partial G}{\partial P_r} = k_B \log P_r(\varepsilon_i) + 1 + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 \quad (A2)$$

Rearranjando:

$$k_B \log P_r(\varepsilon_i) = -1 - \alpha - \beta \varepsilon_i \quad (A3)$$

e

$$P_r(\varepsilon_i) = e^{-\frac{(1+\alpha)}{k_B}} e^{-\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B}} \quad (A4)$$

Se $Z = e^{\frac{(1+\alpha)}{k_B}}$ então:

$$P_r(\varepsilon_i) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B}} \quad (A5)$$

onde Z é a função de partição. Usando a equação 5.4 como restrição, então:

$$\sum P_r(\varepsilon_i) = \sum \frac{1}{Z} e^{-\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B}} = 1 \quad (A6)$$

então:

$$Z = \sum e^{-\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B}} \quad (A7)$$

Derivando Z com relação a β :

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{k_B} \sum \varepsilon_i e^{-\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B}} \quad (A8)$$

outro jeito de escrever a Equação (A8) é:

$$-\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{k_B} \sum \varepsilon_i \frac{1}{Z} e^{-\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B}} \quad (\text{A9})$$

Ainda, outro jeito de escrever a Equação (A8) é:

$$-k_B \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \langle E \rangle \quad (\text{A10})$$

Substituindo a entropia (Eq.5.8) na Equação (A5), então:

$$S = -k_B \sum \frac{1}{Z} e^{-\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B}} \left(-\beta \frac{\varepsilon_i}{k_B} - \log Z \right) \quad (\text{A11})$$

Ou ainda:

$$S = \beta \langle E \rangle + k_B \log Z \quad (\text{A12})$$

O diferencial da Equação (A12) é:

$$dS = d\beta \langle E \rangle + \beta d\langle E \rangle + k_B \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} d\beta \quad (\text{A13})$$

Usando a Equação (A10),

$$dS = d\beta \left(-k_B \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \right) + \beta d\langle E \rangle + k_B \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} d\beta \quad (\text{A14})$$

E então, β é dado por:

$$\beta = \frac{dS}{d\langle E \rangle} \quad (\text{A15})$$

Da relação básica de termodinâmica, a entropia, S , é relacionada a energia total do sistema, E , ou com a energia média da partícula, $\langle E \rangle$. Como $E = N\langle E \rangle$, a relação é dada por:

$$\frac{dS}{d\langle E \rangle} = \frac{1}{T} \quad (\text{A16})$$

então,

$$\beta = \frac{1}{T} \quad (\text{A17})$$