

Universidade de Caxias do Sul  
Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Coordenadoria de Pós-graduação Stricto Sensu  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos  
Materiais

Lícia da Silva Alves Schiavo

**Efeito da umidade no comportamento  
viscoelástico de misturas argila-rocha**

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley cruz

Caxias do Sul, Maio de 2016

Licia da Silva Alves Schiavo

## **Efeito da umidade no comportamento viscoelástico de Misturas Argila-Rocha**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr.- Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz

Caxias do Sul  
2016

S329e Schiavo, Lícia da Silva Alves

Efeito da umidade no comportamento viscoelástico de misturas  
argila-rocha / Lícia da Silva Alves Schiavo. – 2016.

77 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.

Orientação: Robinson Carlos Dudley Cruz.

1. Argila. 2. Plasticidade. 3. Fluência. 4. Processamento. 5.  
Viscoelasticidade. I. Cruz, Robinson Carlos Dudley, orient. II. Título.

“Efeito da umidade no comportamento viscoelástico de misturas argila-rocha.”

**Lícia da Silva Alves Schiavo**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 13 de maio de 2016.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



Profa. Dra. Ana Maria Bastos Costa Segadães  
Universidade de Aveiro - Portugal



Profa. Dra. Maria Cristina Moré Farias  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni  
Universidade de Caxias do Sul

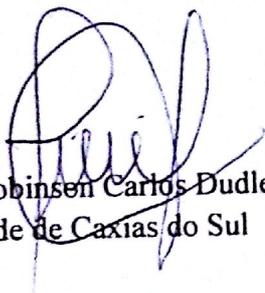
“Efeito da umidade no comportamento viscoelástico de misturas argila-rocha.”

**Lícia da Silva Alves Schiavo**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Caracterização e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 13 de maio de 2016.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Robinsen Carlos Dudley Cruz (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



Profa. Dra. Ana Maria Bastos Costa Segadães  
Universidade de Aveiro - Portugal



Profa. Dra. Maria Cristina Moré Farias  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Cláudio Antônio Perotoni  
Universidade de Caxias do Sul

## Agradecimentos

A Deus, por ter me permitido chegar até aqui.

Ao meu marido Vanderlei Luis Schiavo, por todo amor, apoio e paciência durante esse trabalho.

À minha família, em especial à minha avó, que mesmo distante sempre me enche de carinho e incentivos.

Ao meu orientador, professor Robinson C. D. Cruz, por ter aberto as portas do Instituto de Materiais Cerâmicos para que esse trabalho fosse realizado e por ter compartilhado comigo seus conhecimentos.

Aos colegas e funcionários do IMC, pelo apoio ao longo desta jornada.

Às amigas Laura Lopes, Marcele Peruzzo e Fernanda Dias, por acreditarem na minha capacidade mesmo quando eu duvidei.

## Resumo

Uma das etapas mais críticas no processo de conformação de uma peça cerâmica é a etapa de secagem. Nela podem aparecer defeitos como trincas e empenamentos na peça. Uma forma de minimizar esses defeitos é diminuir a quantidade de água utilizada na formação do corpo cerâmico. No entanto esta ação interfere diretamente na etapa de conformação. Este trabalho tem como objetivo avaliar o comportamento mecânico de peças cerâmicas à verde, para que se possa entender a interação de misturas argila-ar-água, e como o corpo cerâmico úmido se comporta mediante a adição de pó de rocha e surfactante. Para isso foram realizados tanto ensaios de compressão uniaxial quanto de fluência e relaxação. Através das curvas tensão vs. deformação geradas no ensaio de compressão foi possível avaliar a variação do comportamento plástico da argila mediante a variação do teor de umidade e da introdução de pó de rocha. Foram produzidas curvas de trabalhabilidade através do produto das tensões limites de escoamento e das deformações máximas. Os ensaios mostraram que o pó de rocha foi capaz de reduzir a umidade de trabalhabilidade máxima de 18,0% para 13,7%. A variação das densidades de empacotamento do corpo verde em função da umidade de conformação se correlaciona diretamente com o comportamento à compressão, especificamente com a tensão limite de escoamento. Isso tornou possível quantificar a coesão dos corpos cerâmicos produzidos. A adição de pó de rocha na argila diminuiu a coesão do corpo cerâmico verde. Foi possível identificar a existência de diferentes estados de hidratação/saturação do corpo verde: o estado pendular, funicular com porosidade aberta, funicular com porosidade fechada e capilar. Os ensaios de fluência e relaxação mostraram que a argila apresenta um comportamento viscoelástico, independentemente do teor de água do corpo verde. Também foi mostrado que o uso de 1,5% em massa de surfactante em relação a massa de argila pode reduzir o consumo de água de processamento sem afetar seu comportamento mecânico, pois é capaz de fazer com que uma argila com 18,3% de umidade flua da mesma forma que uma argila com aproximadamente 24,5% de umidade.

**Palavras-chave:** argila, plasticidade, fluência, processamento.

## Abstract

Drying is one of the most critical forming steps in the ceramic tile production. Usually defects such as cracks and surface distortion are produced in this processing step. One way to minimize these defects is to reduce the amount of water used to shape the ceramic body. However this water reduction directly interferes in the forming process. This work aims to evaluate the mechanical behavior of ceramic green bodies in order to understand the interactions of clay-air-water mixtures, and how it behaves when rock powder and surfactant are added. For that, uniaxial compression and creep and relaxation tests were performed. They allowed, through the stress-strain curve, to assess the clay plastic response to the variation of moisture contents and rock powder addition. Workability curves were produced by the product of the yield stress and maximum deformation. The tests showed that the rock powder was able to reduce moisture of maximum workability of 18.0% to 13.7%. The green body packing density variation as a function of the forming moisture directly correlates with its compressive behavior, specifically with the yield stress. It turns possible to quantify the cohesion of the produced ceramic bodies. The addition of rock powder to the clay decreased the cohesion of the ceramic green body. The existence of different green body hydration/saturation states were identified namely the pendulous, funicular with open porosity, funicular with closed porosity and capillary states. Creep and relaxation tests were performed which showed that the clay body has a viscoelastic behavior, i.e. deformation is a function of time, independently of the green body water content. It was also shown that the use of surfactant can reduce the processing water consumption without affecting its mechanical behavior, because it can cause a clay with 18.3% moisture to flow in the same way that a clay with about 24.5% moisture.

**Key-words:** clay, plasticity, creep, processing.

## Lista de Figuras

Figura 1.1 – Esquema de tensões presentes na peça cerâmica durante o processo de secagem. ....	11
Figura 3.1 – Arranjo tetraédrico e vista lateral de uma folha tetraédrica. ....	16
Figura 3.2 – Vista superior de uma folha tetraédrica. ....	17
Figura 3.3 – Arranjo octaédrico e vista lateral de uma folha octaédrica ....	17
Figura 3.4 – Estrutura cristalina da caulinita.....	18
Figura 3.5 – Estrutura cristalina da esmectita ....	18
Figura 3.6 – Diferentes redes de partículas.....	19
Figura 3.7 – Esquema de forças interpartículas .....	20
Figura 3.8 – Esquema de distribuição de cargas na partícula e forças atrativas resultantes.....	21
Figura 3.9 – Esquema de força capilar entre duas partículas paralelas de argila .....	22
Figura 3.10 – Mecanismos de adsorção de água.....	23
Figura 3.11 – Formação do estado pendular em sistema de duas partículas ..	25
Figura 3.12 – Estados pendular e funicular em um poro de uma peça cerâmica durante processo de secagem .....	26
Figura 3.13 – Representação esquemática da ligação da água com as partículas de argila .....	26
Figura 3.14 – Curva teórica tensão x deformação.....	28
Figura 3.15 – Curva experimental tensão x deformação para uma argila .....	30
Figura 3.16 – Curva de trabalhabilidade de uma argila .....	31
Figura 3.17 – Aplicação de carga no ensaio de fluência .....	33
Figura 3.18 – Tensão e deformação de um sólido ideal ao longo do tempo. ...	34
Figura 3.19 – Tensão e deformação de um líquido newtoniano ao longo do tempo .....	34
Figura 3.20 – Modelo viscoelástico de Maxwell .....	35
Figura 3.21 – Modelo viscoelástico de Kelvin-Voigt .....	36
Figura 3.22 – Modelo viscoelástico de Poynting-Thompson .....	37
Figura 3.23 – Modelo viscoelástico de Burger.....	38
Figura 4.1 – Fluxograma dos métodos utilizados .....	39
Figura 4.2 – Aparelho de Casagrande .....	42
Figura 4.3 – Aspecto da ranhura feita no centro da amostra. ....	43
Figura 4.4 – Determinação do limite de escoamento .....	45
Figura 5.1 – Curvas tensão x deformação para argila A2. ....	50
Figura 5.2 – $\sigma_{0,2}$ x Umidade para A2 .....	51
Figura 5.3 – Curvas tensão x deformação para argila A2 com 10% de rocha R1 .....	53
Figura 5.4 – $\sigma_{0,2}$ x Umidade para A2 com 10% de R1 .....	53
Figura 5.5 – Comparação entre as curvas $\sigma_{0,2}$ x Umidade para argila A2 e de A2 com adição de 10% de R1. ....	54
Figura 5.6 – Curva de trabalhabilidade de A2 .....	56
Figura 5.7 – Curva de trabalhabilidade da mistura de A2 e R1 .....	57
Figura 5.8 – Densidade x umidade de A2 pura .....	59
Figura 5.9 – Densidade x umidade para A2 com 10% de R1 .....	60
Figura 5.10 – $\sigma_{0,2}$ e densidade em função da umidade para A2 pura .....	61
Figura 5.11 – $\sigma_{0,2}$ e densidade em função da umidade para A2 com 10% de R1 .....	61

Figura 5.12 – Compliância experimental e ajuste numérico para A2 com 23,5% de umidade – etapa de fluência. ....	62
Figura 5.13 – Modelo equivalente de quatro elementos aplicado para ajuste das curvas de compliância dos ensaios de fluência e recuperação para as argilas, onde $J_1$ e $\lambda_1$ representam K-V-1 e $J_2$ e $\lambda_2$ representam K-V-2. ....	63
Figura 5.14 - Compliância em função do tempo para diferentes de umidades e adição de 1,5% em massa de tanino em amostra com 18% de umidade. ....	64
Figura 5.15 – Compliância $J(t)$ para um tempo de 200s em função da umidade e da adição de 1,5% em massa de tanino em amostra com 18% de umidade. ....	64
Figura 5.16 – Compliâncias para K-V-1 e K-V-2 e $J(t)$ da argila A2 com 1,5% de tanino em dependência do tempo. ....	66
Figura 5.17 – Compliância $J_1$ e $J_2$ da argila A2 em dependência do teor de umidade ....	67
Figura 5.18 – Tempos de retardação $\lambda_1$ e $\lambda_2$ da argila A2 em dependência do teor de umidade ....	67
Figura 5.19 - Compliância $J_1$ e tempo de retardação $\lambda_1$ da argila A2 em dependência do teor de umidade. ....	69
Figura 5.20- Compliância $J_2$ e tempo de retardação $\lambda_2$ da argila A2 em dependência do teor de umidade ....	70
Figura 5.21 – Compliâncias $J_1, J_2$ e $J(200s)$ da argila A2 em dependência do teor de umidade. ....	71

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Comparação entre os métodos para avaliação da plasticidade. .	29
Tabela 5.1 – Composição química dos materiais.....	48
Tabela 5.2 – Limite plástico, limite líquido e índice de plasticidade.....	49
Tabela 5.3 – Tensões limite de escoamento para A2 .....	50
Tabela 5.4 – Tensões limite de escoamento para A2 com 10% de R1 .....	52
Tabela 5.5 – Deformação máxima para os diversos valores de umidade de A2 .....	55
Tabela 5.6 – Deformação máxima para os diversos valores de umidade da mistura de A2 com R1 .....	56
Tabela 5.7 – Densidade a seco de A2 pura .....	58
Tabela 5.8 – Densidade a seco de A2 com 10% de R1 .....	58
Tabela 5.9 – Resultados dos ajustes numéricos para a compliância da argila A2 em função da umidade e de surfactante. ....	63

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1 argilas e argilominerais</b> .....	<b>15</b>
3.1.1 As argilas.....	15
3.1.2 Argilominerais.....	15
3.1.3 Estrutura cristalina.....	16
<b>3.2 estrutura de solos argilosos</b> .....	<b>19</b>
3.2.1 Rede de partículas .....	19
3.2.2 Forças de interação entre partículas .....	20
3.2.3 Interação água-partícula.....	23
<b>3.3 Mecanismos de hidratação das argilas</b> .....	<b>24</b>
<b>3.4 Plasticidade de argilas</b> .....	<b>27</b>
<b>3.5 Surfactantes</b> .....	<b>32</b>
<b>3.6 comportamento mecânico de solos argilosos</b> .....	<b>32</b>
3.6.1 Ensaio mecânico para medida de viscoelasticidade .....	33
3.6.2 Modelos teóricos de viscoelasticidade .....	33
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>39</b>
<b>4.1 Preparação dos materiais particulados</b> .....	<b>39</b>
<b>4.2 Caracterização dos materiais – Composição química e mineralógica</b>	<b>40</b>
<b>4.3 Determinação dos limites de Atterberg da argila</b> .....	<b>41</b>
<b>4.4 Curvas Tensão vs deformação</b> .....	<b>44</b>
<b>4.5 Densidade a seco dos corpos de prova</b> .....	<b>45</b>
<b>4.6 Ensaio de Fluência e recuperação</b> .....	<b>46</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>48</b>
<b>5.1 Caracterização dos materiais – composição química e mineralógica</b>	<b>48</b>
<b>5.2 Determinação dos limites de atterberg</b> .....	<b>49</b>
<b>5.3 Curvas Tensão x deformação</b> .....	<b>49</b>

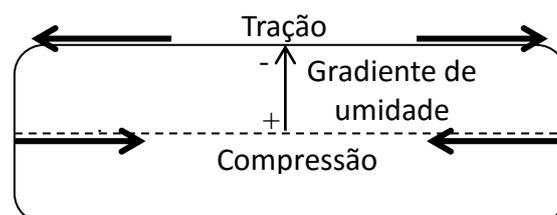
<b>5.4 Densidade a seco .....</b>	<b>57</b>
<b>5.5 Ensaio de fluência e recuperação.....</b>	<b>62</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>72</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>75</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Por definição, argila é um material natural composto por argilominerais de granulometria inferior a  $\sim 2 \mu\text{m}$  que desenvolve plasticidade quando em contato com uma quantidade limitada de água (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006). A plasticidade de uma argila é expressa por sua capacidade de se deformar quando submetida a ação de uma força, adquirir determinada forma sem se romper e manter esta forma mesmo depois da remoção da força aplicada (REED, 1995; SANTOS, 1989). A argila é a matéria prima utilizada na confecção de peças cerâmicas tradicionais, tais como tijolos e telhas.

Uma das etapas mais críticas no processo de conformação de uma peça cerâmica é a etapa de secagem, que é responsável por um gasto energético intensivo dentro do processo. Durante o processo de secagem é observado o aparecimento de um gradiente de umidade entre o interior da peça e sua superfície. Esse gradiente provoca contrações diferentes nas diversas partes da peça e essa diferença de contração gera tensões na mesma. A superfície, que perde água mais rápido, terá uma maior contração e por consequência uma tensão de tração atuando sobre ela. Já o interior da peça, que se encontra mais úmido, tem uma contração menor e sofre ação de uma tensão de compressão. As tensões de tração e compressão que surgem durante o processo de secagem estão esquematizadas na Figura 1.1 O aparecimento dessas tensões pode provocar trincas e empenamento da peça. Quando a peça cerâmica encontra-se ainda em seu estado plástico ocorre o empenamento, caso contrário o que acontece é o surgimento de trincas. Essas tensões também tornam o produto mais frágil quando seco (REED, 1995; VAN VLACK, 1973).

Figura 1.1 – Esquema de tensões presentes na peça cerâmica durante o processo de secagem.



Fonte: Do autor

Uma alternativa para solucionar esse problema seria a utilização de materiais não plásticos, que não desenvolvem plasticidade quando em contato com água, com uma granulometria um pouco superior à da argila utilizada no processo fabril. Esses materiais reduzem a quantidade de água necessária na confecção das peças cerâmicas, uma vez que não adsorvem água. Seu emprego gera também um aumento na porosidade, facilitando a saída da água e diminuindo o gradiente de umidade. O aumento da porosidade se dá devido à descontinuidade das forças de adesão das partículas (PRACIDELLI; MELCHIADES, 1997).

As argilas, a partir das quais se fabricam as peças cerâmicas, são matérias primas de origem natural, pois são um elemento constituinte do solo (MITCHELL; SOGA, 2005). Por isso, estão sujeitas às variações climáticas. As jazidas de onde são extraídas as argilas normalmente se encontram próximas às fabricas, que por sua vez se encontram próximas aos centros consumidores. Isso se dá devido ao grande volume de material processado e ao alto custo do transporte (MME, 2010).

A região do Vale do Caí, Rio Grande do Sul, caracteriza-se como um polo cerâmico por abrigar diversas indústrias do ramo. O excesso de chuvas na região faz com que a argila, em alguns períodos do ano, chegue à indústria com uma quantidade de água maior que a necessária para a confecção de blocos cerâmicos e telhas pelo método de extrusão. Hoje a indústria local não faz o controle preciso da umidade da argila que entra na extrusora, o que causa variação na qualidade final do produto acabado. Quando mais úmida do que o necessário, a argila dá origem a um produto de menor qualidade, o que faz com que a confiabilidade mecânica do produto diminua e conseqüentemente a credibilidade da empresa caia perante o mercado consumidor.

Além das tensões que surgem durante esta etapa, a secagem pode ser responsável pela amplificação ou relaxação de tensões que possam surgir durante a etapa de conformação a úmido. Levando-se em consideração este conjunto de fatores destaca-se que é imprescindível compreender a estrutura a verde de argilas em função da umidade de processamento para a obtenção de um corpo cerâmico livre de defeitos, principalmente daqueles que colocam em risco a integridade física do corpo seco, como empenamentos e trincas.

Portanto, demonstrar que um conjunto de técnicas experimentais, composto por ensaio de compressão uniaxial, ensaio de fluência e relaxação e determinação da densidade a verde, pode ser capaz de revelar as possibilidades de interação entre materiais particulados e os diferentes níveis de saturação de umidade que experimentam em nível microscópico durante o processamento, contribuirá significativamente para avaliar de modo robusto e num tempo aceitável tanto as características intrínsecas das matérias primas tradicionais (argilas) quanto de aditivos auxiliares de processamento (surfactantes e materiais não plásticos) de diferentes origens.

Caso essas técnicas sejam capazes de demonstrar essa interação, este trabalho terá contribuído com mais uma metodologia de investigação capaz de, se não resolver totalmente, ao menos minimizar as dificuldades encontradas no uso das matérias primas locais de consumo diário, as quais quando manipuladas de maneira inadequada geram prejuízos às indústrias de cerâmica no Vale do Cai.

## 2 OBJETIVOS

Objetivo geral:

- Avaliar o comportamento mecânico de uma argila em uso nas indústrias cerâmicas do Vale do Caí – RS.

Objetivos específicos:

- Avaliar o comportamento sob carga de compressão uniaxial ( $\sigma$  vs.  $\varepsilon$ ) de uma argila em função da umidade de conformação bem como o efeito da adição de material pulverulento não plástico (pó de rocha) nesta resposta mecânica.
- Avaliar a correlação da densidade de empacotamento a verde de uma argila plástica e de sua mistura com pó de rocha com a resistência mecânica à verde e a coesão da peça conformada.
- Identificar e validar a existência dos estados pendular, funicular com porosidade aberta, funicular com porosidade fechada e capilar de hidratação em argila e de sua mistura com pó de rocha.
- Avaliar a resposta da deformação no tempo com carga constante (fluência) de argilas em função da umidade e da adição de um surfactante (tanino).

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 ARGILAS E ARGILOMINERAIS**

##### **3.1.1 As argilas**

A palavra argila é usada tanto como um termo petrográfico, como um termo de definição de tamanho de partícula. Na petrografia é difícil definir precisamente uma argila, pois diferentes materiais são nomeados desta forma (GRIM, 1968). No geral, argila é um material natural, terroso, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água e endurece (desenvolve resistência mecânica) quando é seco ou queimado (GUGGENHEIM; MARTIN, 1995)

Quando utilizada para definir tamanho de partícula, a palavra argila representa uma fração de partículas pequenas. Pela escala de Wentworth argila é o material com granulometria inferior a 4  $\mu$ . Porém no estudo de solos, a argila é comumente definida como o material com granulometria inferior a 2  $\mu$ . Segundo Grim (1968), essa diferença se deve à dificuldade de definir uma fronteira precisa entre os tamanhos de partículas de argilominerais e minerais não argilosos. Ele ressalta também que vários estudos mostram que dificilmente encontra-se minerais não argilosos com granulometria inferior a 2  $\mu$ . Considerando assim a definição de que argila é um material com granulometria menor que 2  $\mu$ . Já Guggenheim e Martin (1995) acrescentam ainda que na química coloidal é considerado que as partículas de argila possuem uma granulometria inferior a 1  $\mu$ . Reconhecendo também a dificuldade de definir um tamanho adequado para as partículas da argila Guggenheim e Martin (1995) consideram como sendo mais preciso defini-lo como grãos inferiores a 4  $\mu$ .

##### **3.1.2 Argilominerais**

Por recomendação dos comitês de nomenclatura da Associação Internacional para Estudos de Argilas (AIPEA) e da Sociedade dos Argilominerais (CMS) os argilominerais são filossilicatos ou outros minerais capazes de conferir plasticidade as argilas quando em contato com a água e de endurecer após a secagem ou queima das mesmas (GUGGENHEIM; MARTIN,

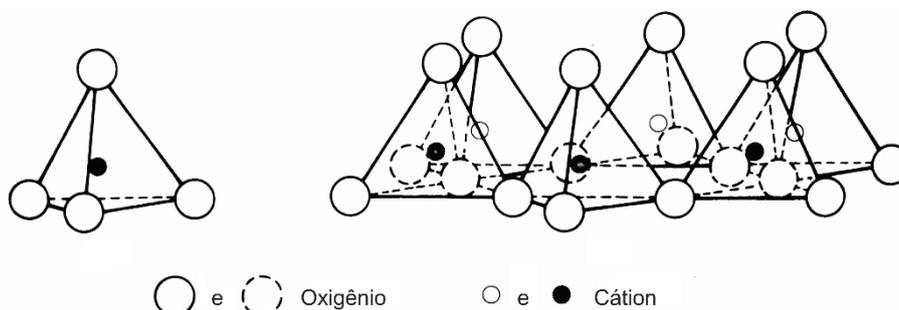
1995). Por essa definição o tamanho do grão não influencia na classificação do mineral como um argilomineral, bem como a sua natureza. Independentemente do tamanho e de ser um filossilicato ou não os minerais podem ser considerados argilominerais se conferirem as características de plasticidade e endurecimento às argilas.

### 3.1.3 Estrutura cristalina

Os filossilicatos, minerais mais comumente classificados como argilominerais, são materiais cristalinos compostos normalmente por folhas de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  ligadas a folhas de octaedros de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Estas podem estar arranjadas com razões 1:1, uma folha de tetraedro e uma de octaedro, ou 2:1, duas folhas de tetraedro e uma de octaedro (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006; MITCHELL; SOGA, 2005; SANTOS, 1989).

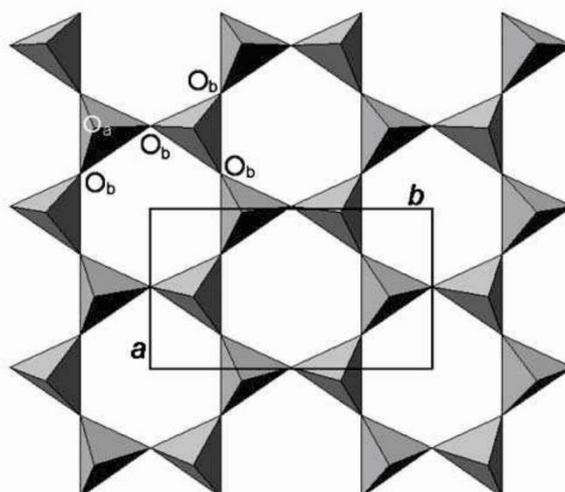
As folhas tetraédricas são formadas por tetraedros compostos por um cátion ligado a quatro oxigênios (Figura 3.1). Cada tetraedro compartilha três oxigênios basais (que pertencem à base do tetraedro) com seus vizinhos, e os oxigênios apicais (que pertencem à parte superior, pico, do tetraedro) não são compartilhados. Este arranjo forma uma rede hexagonal nas direções cristalográficas a e b conforme pode ser visto na Figura 3.2. Normalmente o cátion que compõe a folha tetraédrica é o  $\text{Si}^{4+}$ , mas também podem ser encontrados os cátions  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Figura 3.1 – Arranjo tetraédrico e vista lateral de uma folha tetraédrica.



Fonte: Adaptado de Mitchell e Soga (2005)

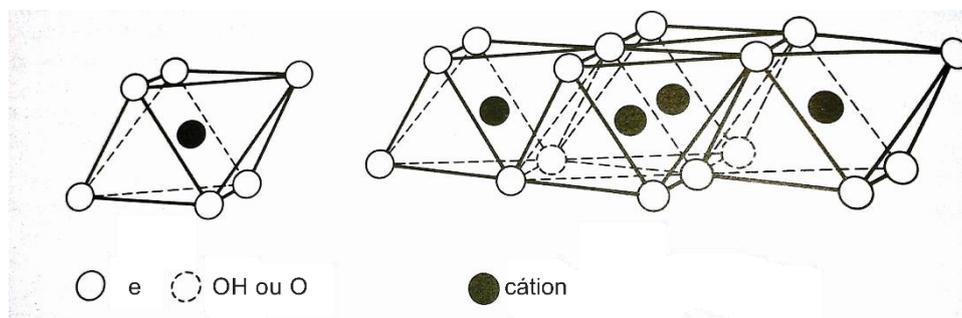
Figura 3.2 – Vista superior de uma folha tetraédrica.



**Fonte:** Adaptado de Bergaya, Theng e Lagaly (2006)

As folhas octaédricas são compostas por um cátion coordenado octaetricamente com oxigênios ou hidroxilas. Os cátions mais comuns nesta forma de arranjo cristalino são o  $\text{Al}^{3+}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$ . Quando o cátion é o alumínio a composição da folha é  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ . Outros cátions também podem estar presentes substituindo o alumínio e o magnésio, tais como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Li}^+$  (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006; GRIM, 1968; MITCHELL; SOGA, 2005). A Figura 3.3 mostra o arranjo octaédrico e como os octaedros se ligam para formar a folha. Um octaedro compartilha arestas com seus vizinhos (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

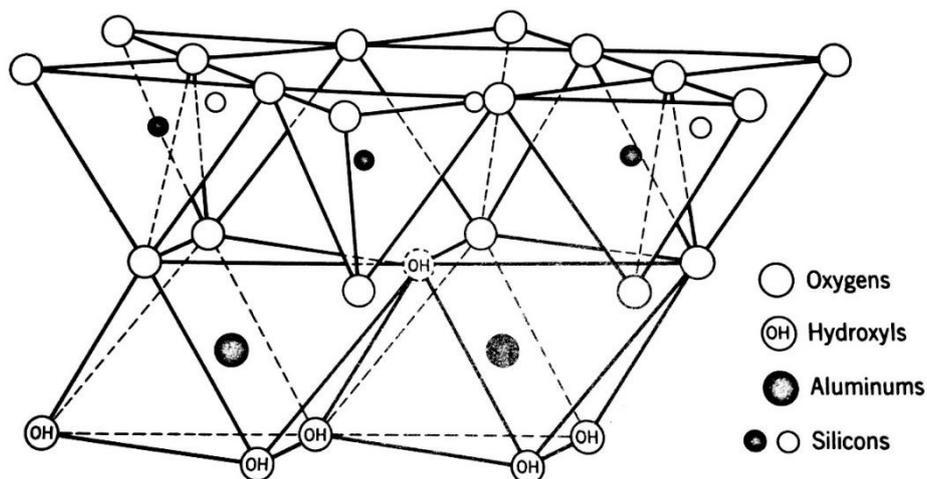
Figura 3.3 – Arranjo octaédrico e vista lateral de uma folha octaédrica



**Fonte:** Adaptado de Grim (1968)

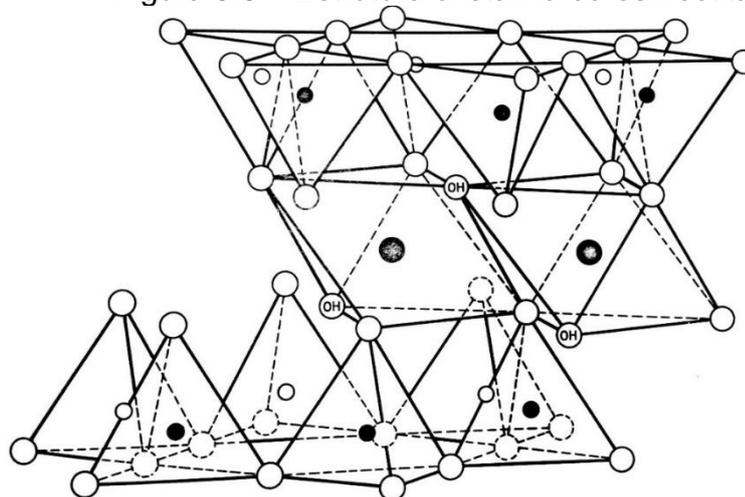
As folhas tetraédricas e octaédricas se combinam de forma que os oxigênios apicais dos tetraedros são compartilhados com a folha octaédrica. Como exemplo de argilomineral com estrutura 1:1 pode-se citar a caulinita (Figura 3.4) e como exemplo de argilomineral com estrutura 2:2 pode-se citar a esmectita (Figura 3.5) (GRIM, 1968).

Figura 3.4 – Estrutura cristalina da caulinita



Fonte: adaptado de Grim (1968)

Figura 3.5 – Estrutura cristalina da esmectita



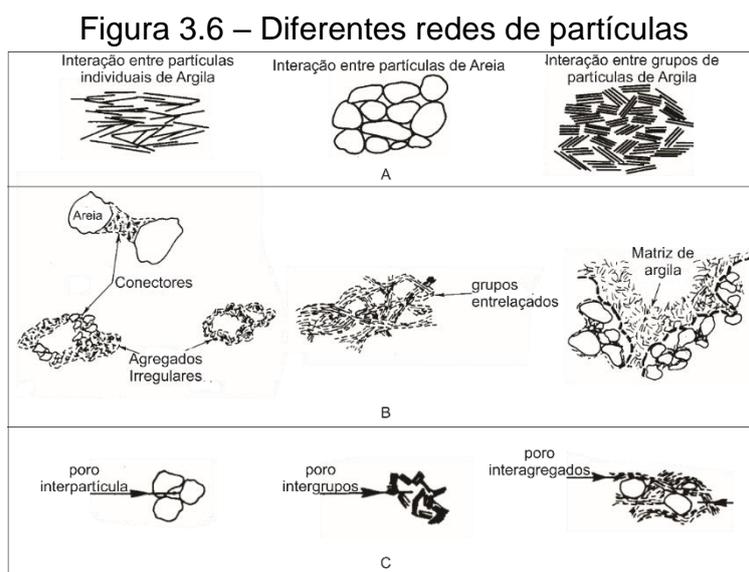
Fonte: Adaptado de Grim (1968)

## 3.2 ESTRUTURA DE SOLOS ARGILOSOS

Os termos rede de partículas e estrutura de partículas muitas vezes são usados como sinônimos. No entanto, Mitchell e Soga (2005) preferem diferenciá-los. O termo rede de partículas é usado quando se refere ao estado de floculação e aglomeração das partículas, enquanto o termo estrutura das partículas se refere a combinação dos fatores rede de partículas, composição e forças interparticulares presentes no solo.

### 3.2.1 Rede de partículas

Solos argilosos normalmente são compostos por agregados formados por diferentes partículas. No geral, podem ser encontradas em sua estrutura três tipos diferentes de redes de partículas: arranjos elementares, formas isoladas de interação entre as partículas de argila ou entre as partículas de silte ou areia; agregado heterogêneo, unidades de partículas ligadas fisicamente que podem ser compostas por um ou mais arranjos elementares; e poros, espaços vazios entre arranjos elementares e/ou agregados heterogêneos que podem ser preenchidos por gás ou líquido. A Figura 3.6 traz exemplos dessas três redes.



A – arranjos elementares; B – agregados heterogêneos; C – poros

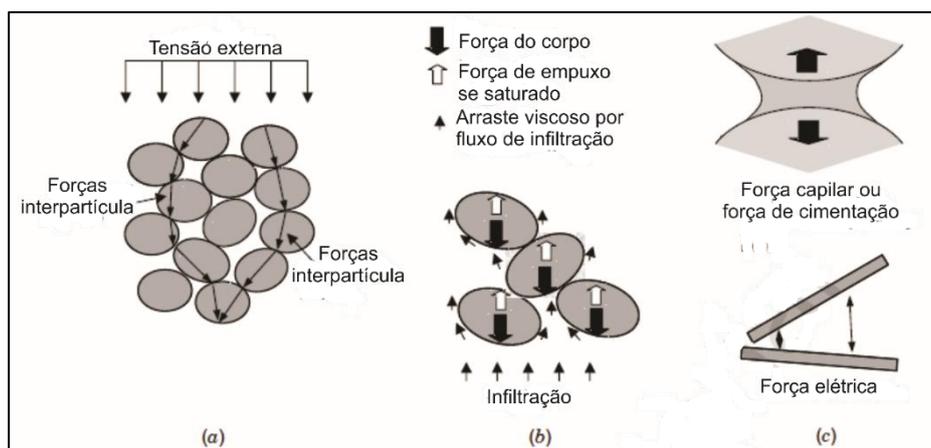
Fonte: adaptado de Mitchell e Soga (2005)

### 3.2.2 Forças de interação entre partículas

As forças interpartículas podem ser classificadas de acordo com a localização do mecanismo de geração das mesmas, em três categorias: forças devido a aplicação externa de tensão, que se caracterizam por serem transmitidas ao longo das cadeias granulares do interior da rede de partículas; forças a nível de partícula, tais como peso da partícula, empuxo e forças hidrodinâmicas; e forças a nível de contato, que podem ser forças capilares em solos insaturados, forças elétricas e forças de cimentação. Estas últimas são forças que se opõem ao movimento da rede de partículas provocado pela aplicação de uma força externa (SANTAMARINA, 2003).

A Figura 3.7 esquematiza essas forças. As forças devido a aplicação externa de tensão são forças do tipo tangencial e normal que surgem nos contatos entre as partículas e por isso se diferenciam em cada uma. (Figura 3.7(a)). As forças na escala da partícula estão representadas na Figura 3.7 (b). Quando o solo está seco há a atuação da força peso de cada partícula, já quando os poros estão preenchidos por líquidos há a ação da força de empuxo e das forças de arraste viscoso em caso de movimento desse líquido (MITCHELL; SOGA, 2005). As forças em nível de contato encontram-se esquematizadas na Figura 3.7 (c).

Figura 3.7 – Esquema de forças interpartículas

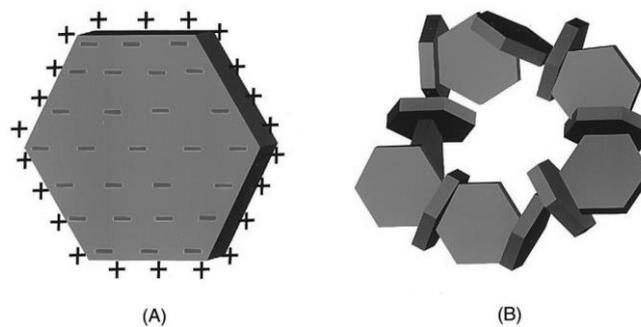


(a) Forças devido a aplicação externa de tensão, (b) Forças a nível de partícula, (c) forças a nível de contato

Fonte: adaptado de Mitchell e Soga (2005)

Partículas de argila podem interagir tanto atrativamente quanto repulsivamente. Como forças repulsivas pode-se ter forças eletrostáticas, que causam forte repulsão devido a sobreposição das nuvens de elétrons que circundam as partículas (MITCHELL; SOGA, 2005). No entanto quando as faces de uma partícula e suas arestas possuem cargas diferentes as forças eletrostáticas são atrativas e formam uma estrutura chamada de castelo de cartas (Figura 3.8) (LEWIS, 2000).

Figura 3.8 – Esquema de distribuição de cargas na partícula e forças atrativas resultantes



(A) Distribuição de cargas na partícula; (B) Estrutura castelo de cartas.

Fonte: Adaptado de Lewis (2000)

O comportamento mecânico de um solo argiloso é controlado a nível de partícula pela ação de forças repulsivas, tais como as causadas pela interação eletrostática das dupla camadas elétricas formadas ao redor de cada partícula, tanto quanto de forças atrativas, tais como a força de van der Waals e a força capilar (AMARASINGHE; ANANDARAJAH; GHOSH, 2014). No entanto as forças eletrostáticas e de van der Waals são consideradas forças de longo alcance e influenciam diretamente no estado de floculação, união entre as partículas, em solos argilosos em suspensão. Já no caso de solos densos, com uma quantidade inferior de água, a força que mais influencia na coesão dos mesmos é a força capilar (MITCHELL; SOGA, 2005).

O conceito de coesão de um solo está diretamente ligado a capacidade das suas partículas permanecerem unidas. Observando-se as forças capilares de atração, nota-se que a intensidade das mesmas é função da distância entre as partículas. Essa relação é descrita pela equação de Young-Laplace (Equação 3.1) Quanto maior a distância,  $d$ , entre as partículas, menor a força

atrativa,  $F_z$  (AMARASINGHE; ANANDARAJAH; GHOSH, 2014; MITCHELL; SOGA, 2005).

$$F_z = -TL_x \left[ \sin \theta + \frac{L_y}{d} \cos \theta \right] \quad (3.1)$$

Onde:

$F_z$  – Força capilar na direção z

T – tensão superficial na interface água-ar

$\theta$  – ângulo de contato entre a interface água-ar e a superfície da partícula

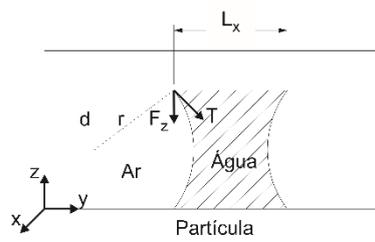
$L_x$  – tamanho da camada de argila na direção x

$L_y$  – tamanho da parte da partícula de argila que está em contato com a água

d – metade da distância entre as partículas

Para entender melhor a equação, a Figura 3.9 esquematiza a ação da força capilar entre duas partículas de argila paralelas. Na figura é possível ver que para que haja a força capilar é necessário que tenha uma ponte de líquido, água, que ligue as duas partículas (URSO; LAWRENCE; ADAMS, 1999). Esse fato permite concluir que quanto maior o grau de saturação (a quantidade de água presente no solo) do solo argiloso, menores as forças atrativas, menor a coesão. Franks e Lange (2001) mostram que quanto maior a fração de sólidos maior a coesão de massas cerâmicas. Desta forma espera-se que a adição de pó de rocha à argila com excesso de umidade cause o aumento da resistência a verde das peças produzidas por extrusão.

Figura 3.9 – Esquema de força capilar entre duas partículas paralelas de argila

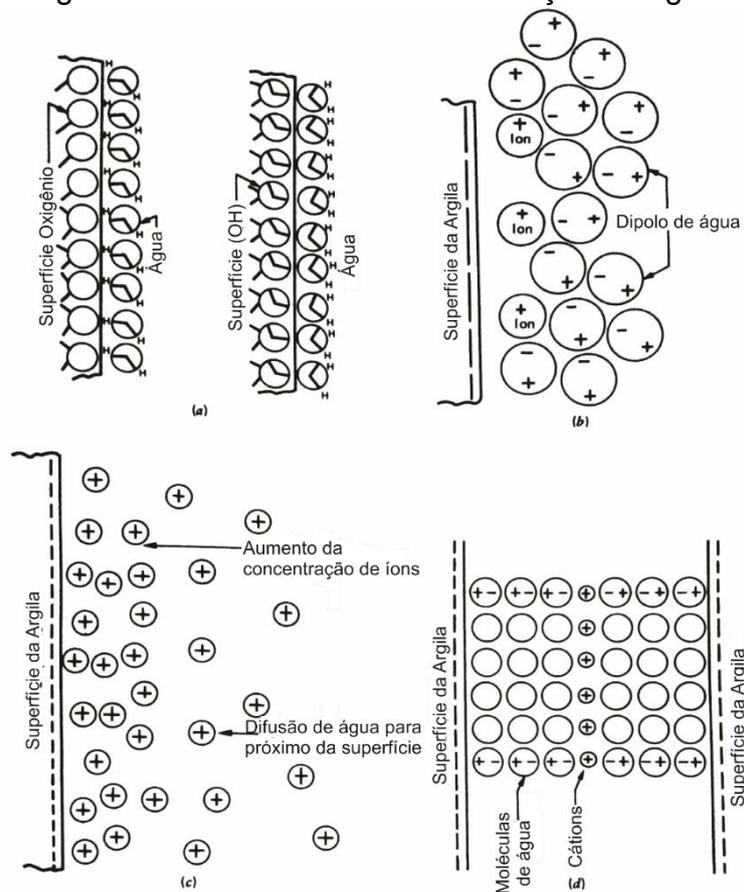


Fonte: Adaptado de Amarasingue, Anandarajah e Ghosh (2014)

### 3.2.3 Interação água-partícula

As argilas possuem alta capacidade de atrair moléculas de água, podendo até mesmo adsorver água de atmosferas com baixos valores de umidade relativa. Essa adsorção se dá por diferentes mecanismos como pontes de hidrogênio, hidratação de cátions trocáveis, osmose, atração dipolo-superfície, ligações de Van der Waals e condensação capilar (MITCHELL; SOGA, 2005). Alguns desses mecanismos encontram-se esquematizados na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Mecanismos de adsorção de água



Fonte: Adaptado de Mitchell e Soga (2005)

A adsorção através de ligações do tipo ponte de hidrogênio se dá pela ligação das moléculas de água com os oxigênios ou hidroxilas existentes na

superfície das partículas (Figura 3.10 (a)). Normalmente as superfícies possuem carga negativa, o que faz com que cátions sejam atraídos pela mesma. Esses cátions adsorvidos podem então ser hidratados pelas moléculas de água (Figura 3.10 (b)). A atração de cátions pela superfície da partícula é responsável também pelo mecanismo de atração de moléculas de água por osmose (Figura 3.10 (c)). O que acontece é que a concentração de cátions aumenta com a proximidade da superfície, isso gera um gradiente de concentração no espaço interparticular, o que faz com que as moléculas de água migrem para próximo à superfície, numa tentativa de anular este gradiente.

A atração superfície-dipolo (Figura 3.10(d)) acontece quando as moléculas de água se orientam a partir da carga superficial da partícula. Os dipolos assumem uma configuração ordenada quando próximos da superfície e essa ordenação diminui com o afastamento da mesma. Já as ligações de van der Waals, ligações dipolo-dipolo, acontecem quando dipolos temporários são gerados na partícula pela flutuação das nuvens de elétrons. A ordenação das moléculas de água neste tipo de ligação segue o mesmo esquema da atração superfície-dipolo. Quando a quantidade de água em um solo argiloso é menor do que a necessária para preencher todos os poros existentes ela é retida nos micro e miliporos através da combinação de efeitos da tensão superficial e da atração das superfícies das partículas. A este mecanismo de fixação de água dá-se o nome de condensação capilar.

### 3.3 MECANISMOS DE HIDRATAÇÃO DAS ARGILAS

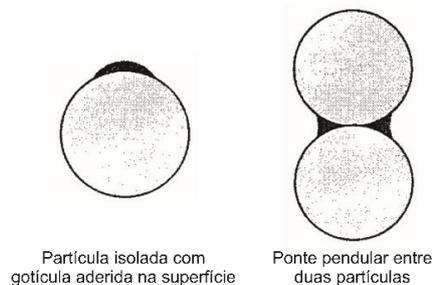
Devido a essa grande afinidade entre argila e água é necessário compreender melhor os mecanismos de hidratação das argilas. Tradicionalmente os autores descrevem três formas da água estar distribuída em uma massa cerâmica: água de plasticidade, água capilar e água adsorvida (SANTOS, 1989; VAN VLACK, 1973). A água de plasticidade ou água intercamadas é aquela que se encontra livre, não está diretamente ligada à superfície das partículas sólidas. Ela forma um filme de aproximadamente 50 nm que permite o escorregamento das camadas de argila umas sobre as outras. A água capilar é aquela que se encontra nos capilares, pequenos

canais existentes entre as partículas de argila. Por sua vez, a água adsorvida é aquela que se encontra ligada à superfície das partículas de argila.

A forma como a água se encontra distribuída em uma massa cerâmica depende do grau de saturação desta. A água de plasticidade é encontrada em argilas supersaturadas, com excesso de água; a água capilar está presente em argilas saturadas e a água adsorvida está presente tanto em argilas supersaturadas e saturadas quanto em argilas insaturadas. Quando a argila se encontra insaturada a água pode estar em estado pendular ou em estado funicular e quando saturada está em estado capilar (ZHANG; ZHAO, 2011).

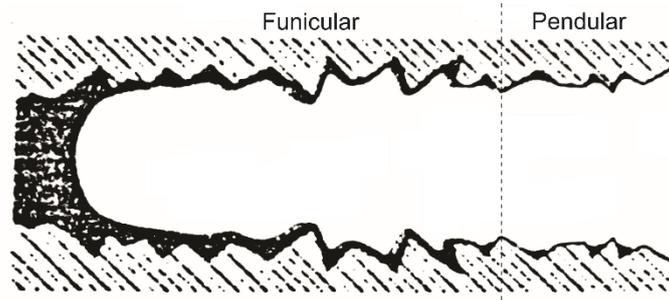
O estado pendular se caracteriza pela descontinuidade da fase líquida e a formação de meniscos localizados entre as faces de contato das partículas. Quando uma gotícula de líquido se prende a superfície de uma partícula e uma segunda partícula interage com esta mesma gotícula há a formação de uma ponte de líquido entre as duas partículas, e a gotícula assume o estado pendular de hidratação (Figura 3.11) (URSO; LAWRENCE; ADAMS, 1999). Somente no local dos meniscos, pontes pendulares, há a ação de forças capilares atrativas. O estado pendular é observado quando a umidade do material particulado é muito baixa (SANTAMARINA, 2003; URSO; LAWRENCE; ADAMS, 1999). Ao longo de um processo de secagem, após a perda da água livre, durante o processo de evaporação do líquido existente nos poros das peças cerâmicas, a porção mais externa de um poro se encontrará em estado pendular, enquanto a porção mais interna se encontrará no estado funicular (Figura 3.12) (SCHERER, 1990). O estado pendular é composto por porções isoladas de líquidos e filmes adsorvidos nas paredes dos poros.

Figura 3.11 – Formação do estado pendular em sistema de duas partículas



Fonte: Adaptado de Urso, Lawrence e Adams (1999)

Figura 3.12 – Estados pendular e funicular em um poro de uma peça cerâmica durante processo de secagem

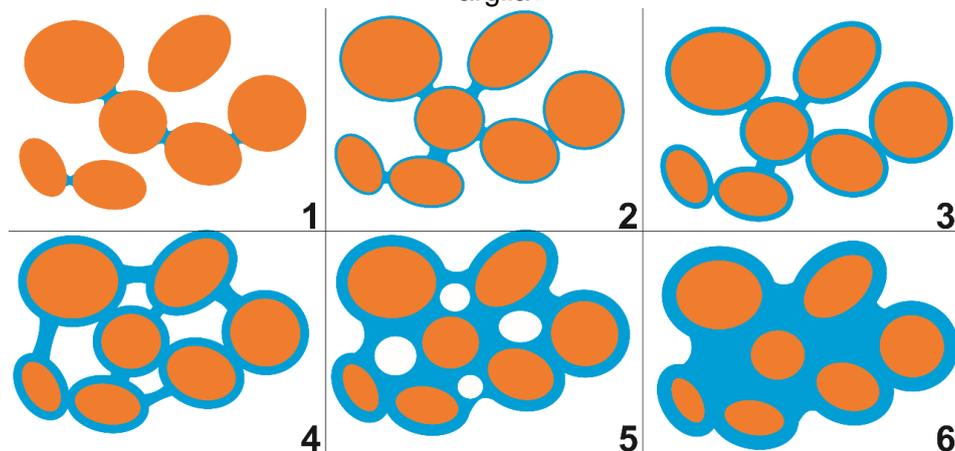


Fonte: Adaptado de Scherer (1990)

Quando o grau de saturação da argila aumenta passa-se para o estado funicular, que pode ser subdividido em estado funicular com porosidade aberta e estado funicular com porosidade fechada (ZHANG; ZHAO, 2011). Ambos os estados possuem fase líquida contínua e a água envolve toda a partícula, como uma membrana. No estado funicular com porosidade aberta a fase gasosa também é contínua. Já no estado funicular com porosidade fechada a fase gasosa é descontínua. O aumento da saturação da argila faz com que somente a fase líquida seja contínua, o que caracteriza o estado capilar.

A Figura 3.13 apresenta o estado pendular (1), estado funicular com porosidade aberta (2) e (3), estado funicular com porosidade fechada (4) e (5) e o estado capilar (6).

Figura 3.13 – Representação esquemática da ligação da água com as partículas de argila



(1) Estado pendular; (2) e (3) estado funicular com porosidade aberta; (4) e (5) estado funicular com porosidade fechada; (6) estado capilar.

Fonte: adaptado de Oliveira (2014)

### 3.4 PLASTICIDADE DE ARGILAS

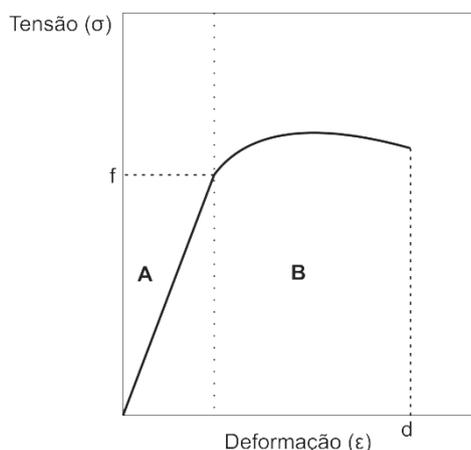
A plasticidade de uma argila é expressa por sua capacidade de se deformar quando submetida a ação de uma força, adquirir determinada forma sem se romper e manter esta forma mesmo depois da remoção da força aplicada (REED, 1995; SANTOS, 1989). Ela é influenciada diretamente pela sua distribuição de tamanho de partículas, superfície específica, composição mineralógica e estado de defloculação das partículas. Essas características influenciam na plasticidade da argila e na resistência do produto final produzido pela mesma (BARBA et al., 1997).

O mecanismo de coesão entre as partículas de argila pode ser descrito como sendo uma combinação de um esqueleto de partículas que estão em contato umas com as outras, fortemente ligadas por forças atrativas, interpenetrado por uma rede de partículas fracamente ligadas, em um estado de equilíbrio entre forças atrativas e repulsivas (FRANKS; LANGE, 2001). Esse tipo de estrutura é encontrado em argilas saturadas, que mediante a aplicação de uma força (esforço crítico de fluência) se deformam, podendo-se assim dizer que essa estrutura está presente nas argilas em seu estado plástico. Quando esse esqueleto é formado por um número muito grande de partículas a argila possui uma força de coesão muito alta e quando sob ação de uma força, não é capaz de fluir, sofrendo ruptura. Quando a argila encontra-se com excesso de líquido as partículas encontram-se muito afastadas, não havendo a presença do esqueleto. Neste estado de saturação a massa argilosa é capaz de fluir mediante ação de pequenas forças, como a gravidade. A argila assume o comportamento de uma suspensão.

O contato com a água é o que permite à argila desenvolver plasticidade. A Figura 3.14 exemplifica o comportamento de uma argila sob a ação de uma tensão de compressão. Na região A, a argila apresenta um comportamento elástico e a deformação sofrida é diretamente proporcional à tensão aplicada. Esse comportamento permanece até atingir-se uma determinada tensão (ponto f) denominada tensão limite de escoamento. A partir deste ponto, região B, pode-se observar o aparecimento do comportamento plástico, onde a argila sofre uma grande deformação mediante a aplicação de uma força quase constante. Em qualquer ponto desta região se a força for

cessada o corpo cerâmico manterá a forma assumida, deformação permanente. Se o corpo cerâmico continuar a ser deformado ele romperá, ponto d (GINÉS et al., 1997).

Figura 3.14 – Curva teórica tensão x deformação



Fonte: Adaptada de Ginés et al. (1997)

Para avaliar a plasticidade de uma argila podem ser usados diferentes métodos, que podem ser classificados como diretos ou indiretos (ANDRADE; AL-QURESHI; HOTZA, 2011; GINÉS et al., 1997). Os métodos diretos são aqueles que medem o efeito que o teor de umidade de uma massa tem sobre o comportamento esforço vs deformação. Normalmente os métodos assim classificados apresentam um elevado custo para sua realização. Pode ser citado como exemplo de método direto o método de compressão (curva tensão vs deformação). Os métodos indiretos são os que medem propriedades relacionadas com a plasticidade, normalmente são medidos os teores de umidade em que uma massa adquire determinada característica. Entre esses métodos se enquadram os métodos de Atterberg e de Pfefferkorn. Métodos indiretos são muito utilizados por apresentar um baixo custo de operação. A Tabela 3.1 apresenta uma comparação entre as principais características dos métodos citados.

Tabela 3.1 – Comparação entre os métodos para avaliação da plasticidade.

<b>Método</b>	<b>Atterberg</b>	<b>Pfefferkorn</b>	<b>Compressão</b>
Princípio de medida	Moldagem	Deformação por impacto	Pressão
Parâmetro medido ou calculado	Limites líquido e plástico e índice de plasticidade	Teor de umidade	Tensão, deformação
Velocidade	Baixa	Baixa	Média
Repetibilidade	Baixa	Média	Alta
Custo	Baixo	Baixo	Médio

Fonte: Adaptado de Andrade; Al-Qureshi; Hotza, 2011

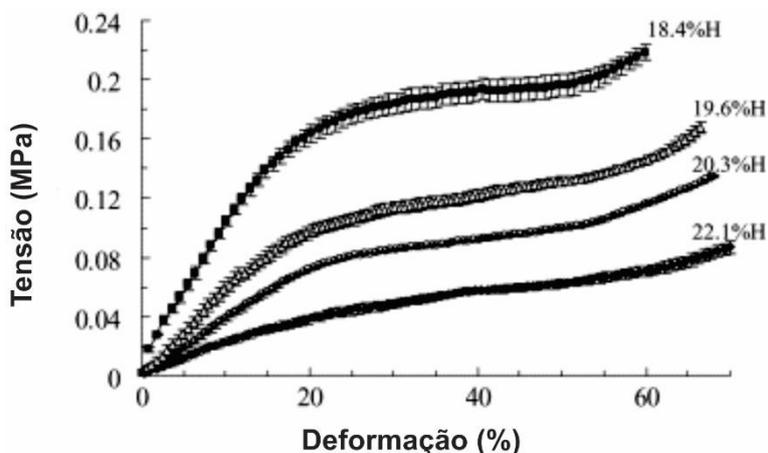
O método de Atterberg consiste em medir os chamados limites líquido e plástico da argila. O limite líquido (LL) é considerado como sendo o teor de umidade em que a argila adquire fluidez e o limite plástico (LP) é a umidade em que a argila pode ser usada para moldar pequenos cilindros sem os mesmos se partirem. A partir desses limites calcula-se o índice de plasticidade (IP), que nada mais é do que a diferença entre os dois limites ( $IP=LL-LP$ ). (ANDRADE; AL-QURESHI; HOTZA, 2011; GINÉS et al., 1997; RIBEIRO; FERREIRA; LABRINCHA, 2003). A determinação dos limites líquido e plástico e do índice de plasticidade é padronizada pela norma ASTM D4318 e pelo conjunto de normas da ABNT NBR 6457, 6459 e 7180.

O método de Pfefferkorn consiste na construção de uma curva deformação x umidade, onde o corpo de prova é deformado através da queda livre de uma punção com uma massa de 1,192 kg de uma altura de 186 mm. Os corpos de prova são moldados manualmente e possuem 33 mm de diâmetro por 40 mm de altura. São confeccionados corpos de prova com diferentes teores de umidade para a construção da curva. Considera-se o índice de plasticidade como sendo a umidade em que o corpo após a deformação possui 30% de sua altura inicial, quanto maior esse índice, mais

plástica é a argila (GINÉS et al., 1997; RIBEIRO; FERREIRA; LABRINCHA, 2003; VAN DER VELDEN, 1979). No entanto, Velden (1979) ressalta que corpos de prova preparados por extrusão, quando submetidos ao teste, possuem alturas finais que variam entre 50% e 80% da altura inicial dos mesmos.

O Método de avaliação de plasticidade por ensaios de compressão vem sendo utilizado recentemente para caracterização de sistemas argila-água. O método consiste na construção de curvas tensão x deformação. A Figura 3.15 apresenta uma curva experimental, que difere um pouco do comportamento teórico esperado. Ao submeter um corpo a ação de forças de compressão espera-se que após o rompimento do mesmo a tensão caia drasticamente. No entanto na parte final da curva experimental observa-se um aumento da tensão. Esse aumento se dá devido ao aumento da área de contato com o prato de compressão após a ruptura do corpo de prova (RIBEIRO; FERREIRA; LABRINCHA, 2003).

Figura 3.15 – Curva experimental tensão x deformação para uma argila



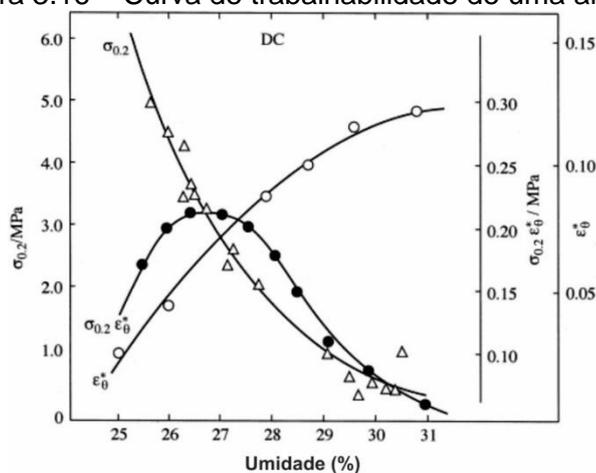
Fonte: Adaptado de Ribeiro; Ferreira; Labrincha (2005)

Os parâmetros da curva tensão x deformação que são usados para avaliar a plasticidade das argilas são a tensão limite de escoamento e a extensão da região de deformação a tensão constante (região de deformação plástica). Uma argila para ser considerada com tendo uma plasticidade adequada para trabalho deve apresentar um valor de tensão limite de escoamento suficientemente elevado a fim de que impossibilite deformações acidentais. Ao mesmo tempo deve apresentar uma região de deformação

plástica com grande extensão, para possibilitar a moldagem de peças sem haver ruptura das mesmas. No entanto o aumento de um parâmetro não significa o aumento do outro. Ao se aumentar o grau de umidade de uma mesma argila observa-se que a tensão de escoamento diminui enquanto a região de deformação plástica aumenta (BARAN et al., 2001), não sendo possível avaliar a trabalhabilidade da mesma pela observação de apenas um dos parâmetros. Então, pode ser considerado que o índice de plasticidade da argila é o produto da tensão de escoamento pela deformação máxima antes da ruptura do corpo de prova.

Baran et al. (2001) utiliza para determinação da trabalhabilidade de argilas a determinação dos parâmetros de tensão limite de escoamento ( $\sigma_{0,2}$ ) e da deformação intrínseca por tração ( $\epsilon_{\theta}^*$ ) para diferentes umidades. A tensão limite de escoamento é medida pelo método de deformação residual, onde é traçada uma reta paralela à parte inicial da curva tensão x deformação, relativa a deformação elástica, que intercepte o eixo da deformação em 0,2%. A tensão no ponto de interseção dessa reta com a curva experimental é considerada a tensão limite de escoamento. A deformação intrínseca por tração é a deformação na direção radial de um corpo de prova cilíndrico que desconsidera a deformação no eixo axial, deformação por compressão. Ao plotar uma curva que relaciona o produto entre  $\sigma_{0,2}$  e  $\epsilon_{\theta}^*$  com a umidade ele obtém a chamada curva de trabalhabilidade, mostrada na Figura 3.16. O máximo da curva é considerado a trabalhabilidade ótima da argila.

Figura 3.16 – Curva de trabalhabilidade de uma argila



Fonte: Adaptado de Baran et al. (2001)

### 3.5 SURFACTANTES

Surfactantes são compostos anfipáticos, que possuem uma parte hidrofóbica/apolar, cadeias do tipo  $C_xH_y$ , e uma parte hidrofílica/polar, grupamentos  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3$ ,  $-NH_4^+$ ,  $-NH_2$  (HAYASHI, 1991; REED, 1995). Devido a esta característica são usados como agentes modificadores de superfície em sistemas particulados. Podem ser utilizados tanto como dispersantes quanto como floculantes (ROSEN, 2004). No processamento de argilas são comumente empregados como dispersantes de partículas, a fim de melhorar a trabalhabilidade da massa cerâmica.

O mecanismo de ação dos surfactantes é a sua adsorção na superfície das partículas, que é promovida pela busca da redução da energia livre de Gibbs por parte do sistema argila-água-surfactante (REED, 1995). Os diversos mecanismos de adsorção podem ser vistos em Rosen (2004). Quando adsorvidos, os surfactantes promovem a dispersão através do impedimento estérico. Para que esse mecanismo de dispersão seja eficiente é necessário que a camada adsorvida tenha uma espessura e uma densidade suficientemente grandes para anular as forças atrativas entre as partículas (LEWIS, 2000).

A dispersão de partículas através da ação de surfactantes permite o aumento da concentração de sólidos durante o processamento, diminuindo a quantidade de líquido necessária nesta etapa, o que gera uma redução de custos na etapa de secagem (PANDOLFELLI et al., 2000). Outra vantagem é a diminuição dos defeitos comumente gerados na secagem, tais como trincas e empenamento da peça.

### 3.6 COMPORTAMENTO MECÂNICO DE SOLOS ARGILOSOS

Quando um solo é submetido à ação de uma força de compressão, a variação da deformação resultante não tem uma relação linear com a variação da força aplicada (VYALOV, 1986). Essa relação indica que o comportamento observado não é o de um material puramente elástico, ou seja, não apresenta a resposta esperada para um sólido rígido (SCHRAMM, 2006). O que já era de se esperar em um sistema trifásico composto por sólido, líquido e gás. Este tipo de comportamento caracteriza uma resposta viscoelástica, composta por

componentes elásticas e viscosas (plásticas) (SCHRAMM, 2006; VYALOV, 1986). E para entender melhor o comportamento plástico das argilas faz-se necessário estudar a natureza viscoelástica do sistema argila-água-ar.

### 3.6.1 Ensaio mecânico para medida de viscoelasticidade

As características viscoelásticas de um material podem ser medidas pela realização de ensaio de fluência (*creep*) e recuperação (SCHRAMM, 2006). O ensaio de fluência e recuperação é um ensaio mecânico que estuda a deformação de um material ao longo do tempo. Na etapa de fluência uma força é aplicada ao corpo durante determinado tempo e a sua deformação é medida. Após o tempo de aplicação da carga, a mesma é retirada e é medida a variação da deformação durante um tempo determinado, esta é a etapa de recuperação (VYALOV, 1986). A Figura 3.17 mostra a aplicação da carga na fase de fluência durante o ensaio.

Figura 3.17 – Aplicação de carga no ensaio de fluência



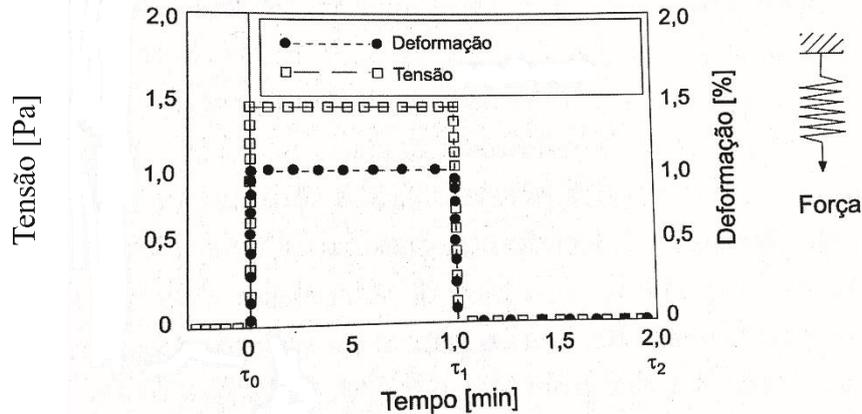
Fonte: adaptado de Dey e Basudhar (2010)

### 3.6.2 Modelos teóricos de viscoelasticidade

Existem alguns modelos que explicam diferentes comportamentos possíveis para os materiais viscoelásticos. Mas, para entender esses modelos primeiro é necessário entender a resposta de sólidos ideais e líquidos newtonianos mediante a aplicação de uma tensão de compressão em função do tempo. Os sólidos ideais quando sobe ação de uma tensão se deformam instantaneamente. A deformação não varia com o tempo de aplicação da tensão e quando a tensão é retirada o sólido volta para seu estado inicial,

deformação zero (Figura 2.18) (SCHRAMM, 2006). Esse comportamento, na área da reologia, é comparado com o com o comportamento de uma mola.

Figura 3.18 – Tensão e deformação de um sólido ideal ao longo do tempo.



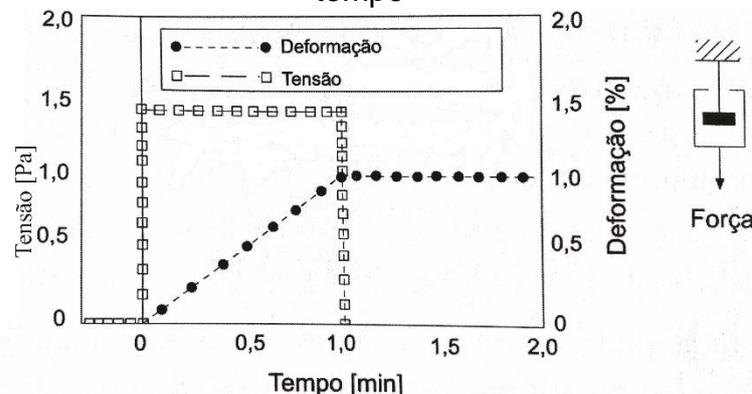
Fonte: Adaptado de Schramm (2006)

Matematicamente a relação entre a deformação e a tensão aplicada para um sólido ideal se dá através da Equação 3.2, que mostra que a deformação ( $\varepsilon$ ) é diretamente proporcional a tensão aplicada ( $\sigma$ ). O fator de proporcionalidade entre os dois parâmetros é o módulo de elasticidade ou módulo de Young.

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad \forall t \leq 1 \quad (3.2)$$

Os líquidos newtonianos ideais apresentam um comportamento de aumento linear da deformação com o tempo (Figura 3.19).

Figura 3.19 – Tensão e deformação de um líquido newtoniano ao longo do tempo



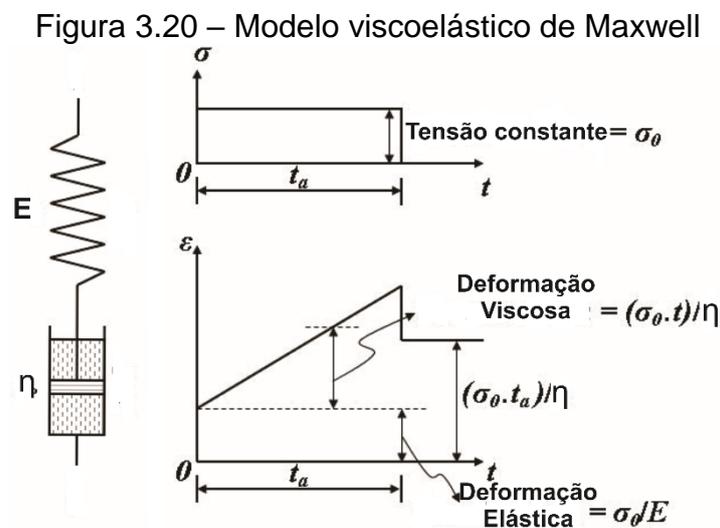
Fonte: Adaptado de Schramm (2006)

Ao retirar a tensão aplicada, a deformação máxima atingida é mantida. O líquido não retorna ao seu estado inicial. Esse tipo de resposta é associado ao comportamento de um amortecedor do tipo pistão em um cilindro de óleo (SCHRAMM, 2006). A Equação 3.3 mostra a relação entre a deformação e a tensão aplicada em função do tempo ( $t$ ). O elemento de proporcionalidade neste caso é a viscosidade ( $\eta$ )

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma \times t}{\eta} \quad \forall t \leq 1 \quad (3.3)$$

Os modelos reológicos de comportamento viscoelástico representam uma combinação dos elementos mola e amortecedor de diferentes formas. Alguns utilizam dois elementos, como o de Maxwell e o de Kelvin-Voigt. Mas também combinar três elementos como o de Poynting-Thompson ou quatro como o de Burger (DEY; BASUDHAR, 2010).

O modelo de Maxwell associa uma mola e um amortecedor em série. Esse tipo de configuração gera uma deformação igual à soma das deformações dos elementos individuais (Equação 3.4). Na Figura 3.20 é observada a geração de uma deformação instantânea no momento de aplicação da tensão e uma deformação com aumento linear ao longo do tempo ( $t$ ). Após o tempo total de aplicação ( $t_a$ ) a tensão é retirada e há a recuperação total da deformação elástica referente à mola.



Fonte: Adaptado de Dey e Basudhar (2010)

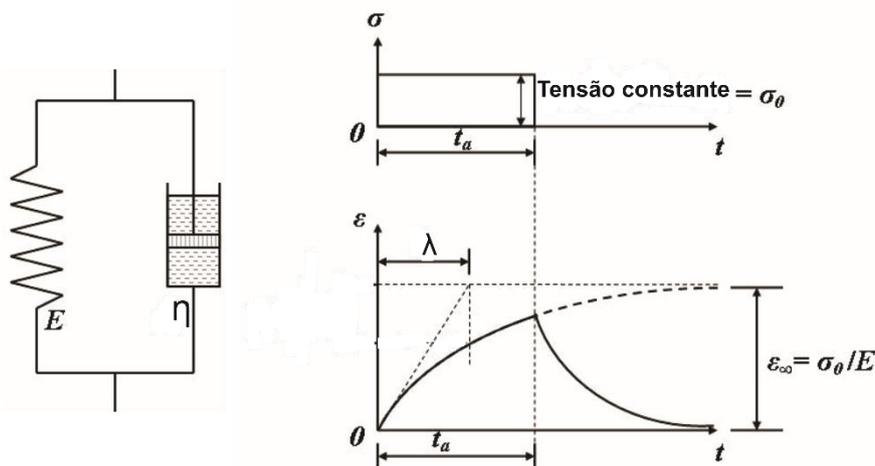
$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma \times t}{\eta} \quad \forall t \leq t_a \quad (3.4)$$

Outra associação possível é a mola e o amortecedor em paralelo, como no modelo de Kelvin-Voigt (Figura 3.21). Neste modelo não há o aparecimento de uma deformação instantânea, mas o retardamento da deformação elástica desde o início da aplicação da tensão. A Equação 3.5 mostra como a deformação se comporta ao longo do tempo. Se a tensão for aplicada por um tempo longo ( $t \rightarrow \infty$ ) a deformação tende assintoticamente à deformação elástica correspondente à deformação da mola.

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E \times t}{\eta}\right) \right] \quad \forall t \leq t_a \quad (3.5)$$

A razão entre  $\eta$  e  $E$  é chamada de tempo de retardação ( $\lambda$ ), que regula a rigidez (ou a fluidez) de um material viscoelástico. Graficamente (Figura 3.21) o tempo de retardação é o tempo correspondente ao ponto de interseção entre a reta tangente ao ponto inicial da curva de deformação e a reta assintótica correspondente a deformação elástica.

Figura 3.21 – Modelo viscoelástico de Kelvin-Voigt

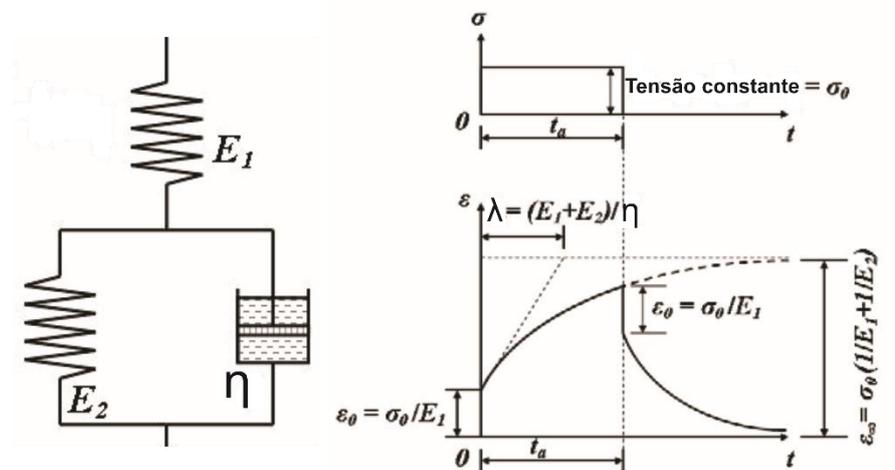


Fonte: Adaptado de Dey e Basudhar (2010)

Ao adicionar uma mola em série ao modelo de Kelvin-Voigt tem-se o modelo de Poynting-Thompson. Matematicamente é acrescentada uma parcela correspondente à deformação elástica da mola que se encontra em série (Equação 3.6). Graficamente isso aparece como uma deformação instantânea quando da aplicação da tensão (Figura 3.22)

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E_2 t}{\eta}\right) \right] \quad \forall t \leq t_a \quad (3.6)$$

Figura 3.22 – Modelo viscoelástico de Poynting-Thompson



Fonte: Adaptado de Dey e Basudhar (2010)

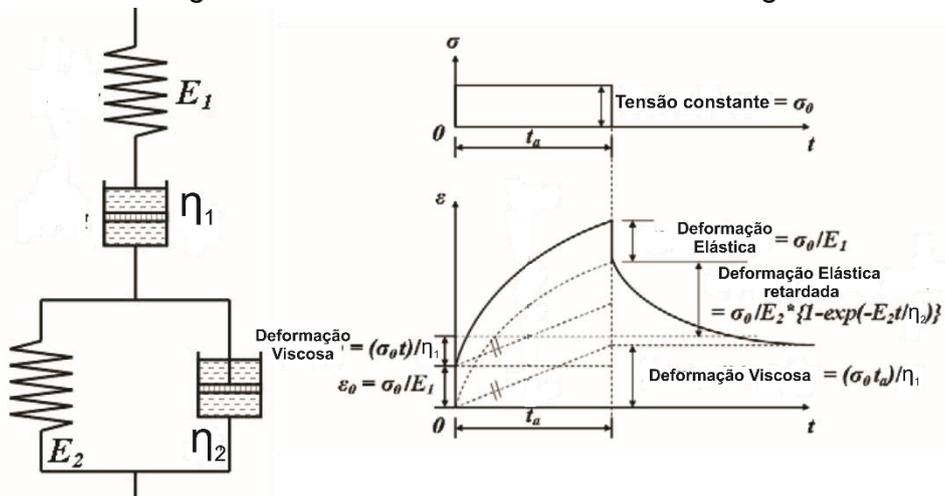
No modelo de Burger é adicionado um amortecedor, elemento retardante, em série ao modelo de Poynting-Thompson. Ou pode ser visto, também, como uma combinação dos modelos de Maxwell e Kelvin-Voigt. A deformação provocada pela aplicação da força nada mais é do que a soma das deformações já vistas nos modelos de Maxwell e Kelvin-Voigt (Equação 3.7)

$$\varepsilon(t) = \sigma \left\{ \frac{1}{E_1} + \frac{t}{\eta_1} + \frac{1}{E_2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E_2 t}{\eta_2}\right) \right] \right\} \quad \forall t \leq t_a \quad \text{Equação 3.7}$$

O modelo encontra-se esquematizado na Figura 3.23. Nele são observados o aparecimento de uma deformação instantânea no início da aplicação da tensão e a recuperação parcial da deformação após a retirada da

tensão. São recuperadas apenas a deformação elástica pura e a deformação elástica retardada. A deformação permanente observada é referente à deformação viscosa do primeiro amortecedor ( $\eta_1$ )

Figura 3.23 – Modelo viscoelástico de Burger



Fonte: Adaptado de Dey e Basudhar (2010)

Os modelos mecânicos descritos também podem ser representados pela compliância ( $J$ ) (BOTELLA, 2005), grandeza que correlaciona a deformação com a tensão aplicada segundo a Equação 3.8. O conceito de compliância permite que sejam comparados resultados para ensaios com aplicação de tensões diferentes. A Equação 3.9 apresenta a Equação 3.7 reescrita em termos de compliância.

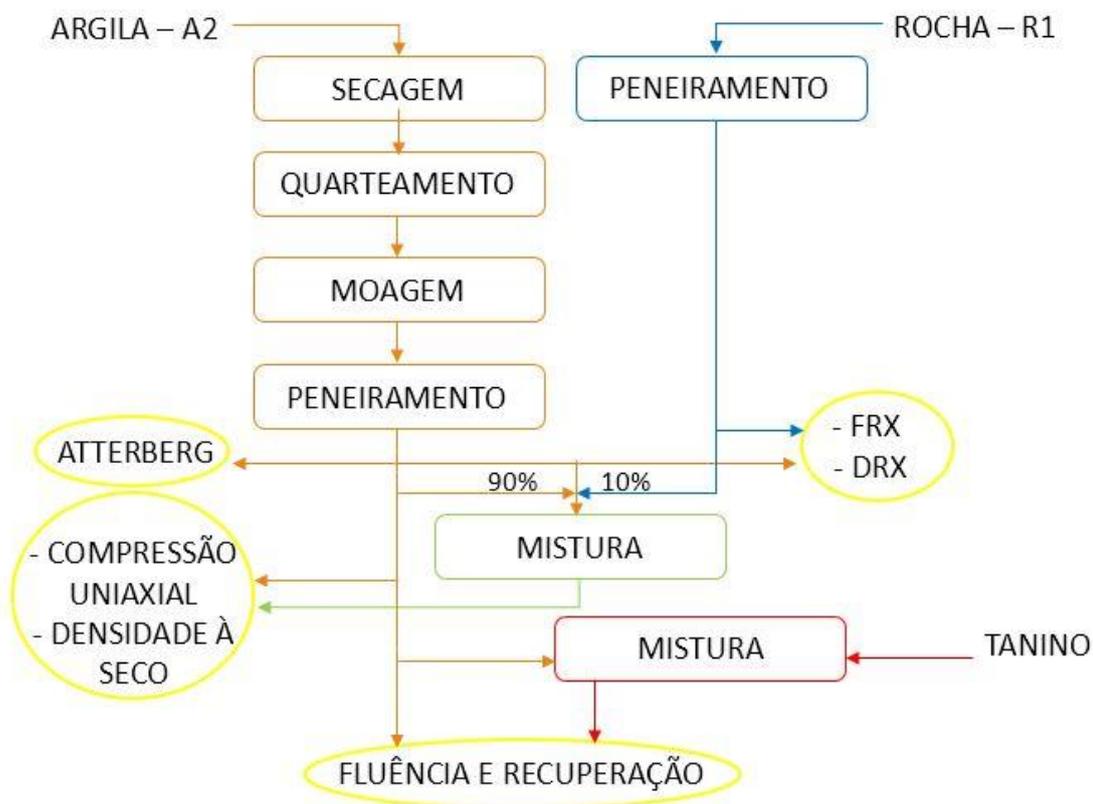
$$J(t) = \frac{\epsilon(t)}{\sigma_0} \quad (3.8)$$

$$J(t) = J_1 + \frac{t}{\eta_1} + J_2 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E_2 t}{\eta_2}\right) \right] \quad (3.9)$$

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foi selecionada uma argila representativa daquelas que são utilizadas nas indústrias do Vale do Caí, aqui denominada A2 e uma rocha, que é resíduo de britagem, denominada R1. A preparação dos materiais e os ensaios realizados encontram-se esquematizados na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Fluxograma dos métodos utilizados



Fonte: Do autor

### 4.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS PARTICULADOS

A argila utilizada foi previamente seca à 60°C por 48h em estufas com circulação de ar da marca Tecnal, modelo Te-394-2. Após a secagem, foi homogeneizada e quarteada para que pudesse ser retirada uma amostra representativa de todo o lote. Esta amostra foi moída em moinho de martelos da marca Servitech, modelo CT061/103, com abertura de grelha de 3 mm. Em

seguida, foi peneirada em um conjunto de peneiras de abertura ASTM 20, 25, 30, 35, 40 e 50, com o auxílio de um agitador mecânico de peneiras da marca Vibrotec, modelo CT 025/233. A fração passante na peneira de abertura ASTM 50 (0,300 mm) foi selecionada para utilização nos ensaios.

Para ser utilizada, a rocha foi peneirada em peneiras de abertura ASTM 10, 12, 14, 18, 20 e 25, com o auxílio do mesmo agitador mecânico de peneiras utilizado no peneiramento das argilas. A fração passante na peneira de abertura ASTM 25 (0,710 mm) foi selecionada para utilização nos ensaios.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

Os materiais foram caracterizados quanto sua composição química por fluorescência de raios X e quanto sua composição mineralógica por difração de raios X. Ambas as análises foram realizadas pelo Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

A técnica de fluorescência de raios X se baseia na medida da energia liberada pela transição eletrônica de um elétron entre as camadas eletrônicas de um átomo. Para que essa transição ocorra um feixe de raios X é incidido na amostra, promovendo a excitação dos elétrons nas camadas mais internas da mesma. Essa excitação provoca a ejeção do elétron, gerando uma lacuna no orbital ao qual pertencia. Como o arranjo eletrônico de um átomo tende sempre ao estado de menor energia possível, um elétron de uma camada mais externa migrará para a camada mais interna, com o objetivo de preencher a lacuna criada. Como o estado inicial desse elétron que migra entre as camadas é um estado de maior energia que o estado final há a liberação de energia por emissão de raios X. Esses raios X emitidos possuem um comprimento de onda característico para cada elemento químico, o que permite a identificação dos elementos presentes na amostra analisada (DINGER, 2005; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).

A análise de difração de raios X é utilizada para a determinação da estrutura cristalina do material em estudo. A técnica se baseia na incidência de raios X monocromáticos sobre uma amostra e a detecção dos raios difratados pela mesma. A análise segue os princípios da Lei de Bragg (Equação 4.1), que correlaciona a distância interplanar de uma estrutura cristalina com o

comprimento de onda dos raios incidentes que são difratados pela estrutura (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).

$$n\lambda = 2d \times \text{sen } \theta \quad (4.1)$$

Onde:

n: número inteiro

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios incidentes

d: distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

A determinação da composição mineralógica das amostras analisadas por este método é possível pelo fato de cada fase cristalina possuir um difratograma único, onde as posições dos picos são determinadas pelas dimensões da célula unitária. O difratograma é considerado como uma impressão digital da fase cristalina. Desta forma, a comparação dos difratogramas obtidos na análise com padrões pré-existentes permite a identificação dos argilominerais presentes nas amostras (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2009).

#### 4.3 DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE ATTERBERG DA ARGILA

Foi utilizado o método de Atterberg para determinar os limites líquido e plástico da argila. A metodologia seguida foi baseada nas normas ABNT NBR 6457, 6459 e 7180. Por ser um método rápido e fácil de ser executado, foi realizado para que se pudesse comparar seu resultado com os resultados obtidos nos ensaios de compressão uniaxial.

Por definição, o limite plástico é a quantidade mínima de água necessária para que a argila desenvolva plasticidade e o limite líquido é a quantidade de água necessária para que a argila deixe de ter um comportamento plástico e passe a fluir como uma suspensão.

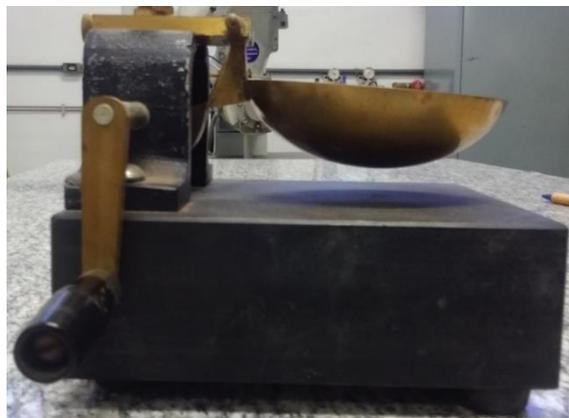
Para realização dos ensaios foi pesada uma amostra com 200 g da argila que foi umidificada até um ponto em que fosse observado o início do desenvolvimento de plasticidade, consistência pastosa. A mistura foi deixada

em repouso, hermeticamente fechada, por 24h, para que a água se difundisse por toda a amostra. Metade da mistura foi usada para a determinação do limite líquido e a outra metade para determinação do limite plástico.

O limite plástico, por esse método, é a umidade da argila que permite conformar um cilindro de 3 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento que se fragmente ao tentar ser estreitado. O procedimento para a determinação do limite plástico consiste em pegar aproximadamente 10 g da amostra, e sobre uma placa de vidro esmerilhada, somente com uma leve pressão da palma da mão, tentar moldar o cilindro. Para a verificação das dimensões do cilindro é usado um gabarito. Caso o cilindro se fragmente antes de atingir a espessura de 3 mm deve ser adicionada uma pequena quantidade de água à amostra e misturá-la constante e vigorosamente por 5 min. Após esse tempo deve ser tentado moldar o cilindro novamente. Caso o cilindro atinja as dimensões de 3 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento e se fragmente ao se tentar estreitá-lo, as partes do cilindro são imediatamente transferidas para um porta amostra e pesadas, afim de determinar a umidade. Este procedimento foi repetido 4 vezes, para que pudesse ser calculada a média dos valores de umidade encontrados.

O limite líquido é determinado com o auxílio de um aparelho chamado colher de Casagrande (Figura 4.2), que consiste em uma concha que pode ser golpeada ciclicamente sobre uma base de ebonite com uma altura de queda livre de 10 mm.

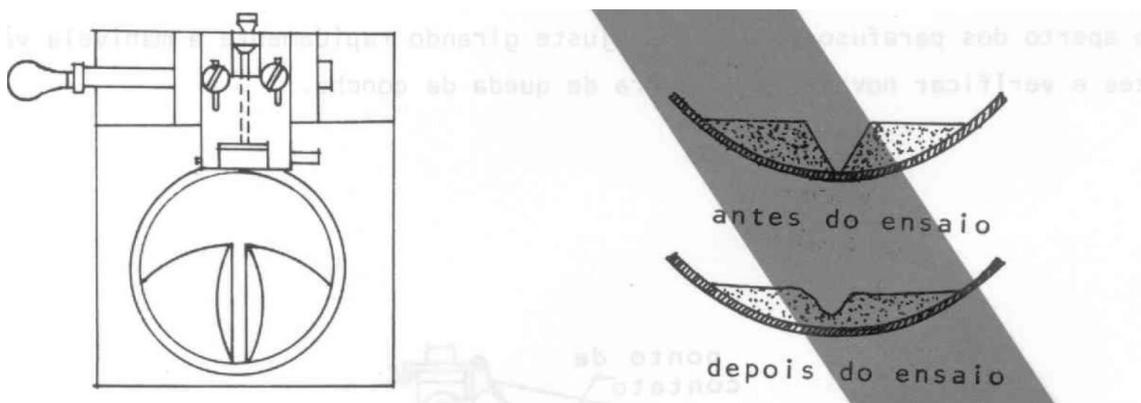
Figura 4.2 – Aparelho de Casagrande



Fonte: do autor

Para determinar o limite líquido é adicionada água à metade da amostra pré umidificada, a qual é misturada constante e vigorosamente por 5 min. Uma parte da amostra é então transferida para a concha e moldada de forma que não tenha nenhuma bolha de ar em seu interior e que a parte central possua uma espessura de aproximadamente 10 mm. Com o auxílio de um cinzel é aberta uma ranhura no centro da amostra. Após, a concha deve então ser golpeada, em uma razão de 2 batidas por segundo, até que a ranhura se feche por aproximadamente 13 mm (Figura 4.3), o número de golpes necessários para que a ranhura se feche deve ser contado e menor do que 35. Quando isso ocorre uma porção da amostra próxima a ranhura fechada deve ser retirada, transferida para um porta amostra e pesada imediatamente, afim de determinar a umidade da amostra. Esse procedimento deve ser repetido, com variação da quantidade de água na amostra, de modo a obter 4 pontos que devem estar compreendidos entre 35 e 15 golpes necessários para o fechamento da ranhura. A relação entre a umidade da amostra e o número de golpes necessários para fechar a ranhura é linear, desta forma com os valores de umidade e número de golpes é feito um ajuste linear e determinada essa razão. O calculado o limite líquido, que é a umidade em que são necessários 25 golpes para fechar a ranhura.

Figura 4.3 – Aspecto da ranhura feita no centro da amostra.



Fonte: NBR-6459 (1984)

Para a determinação da umidade de todos os pontos coletados, tanto para determinação do limite líquido quanto do limite plástico, as amostras foram

pesadas úmidas e depois de secas em estufa à 110°C por 24 h. As umidades foram determinadas segundo a Equação 4.2

$$U = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (4.2)$$

Onde:

U – umidade em %

$m_u$  – massa da amostra úmida em g

$m_s$  – massa da amostra seca em g

#### 4.4 CURVAS TENSÃO VS DEFORMAÇÃO

A confecção dos corpos de prova utilizados na determinação das curvas tensão vs deformação foi feita com o auxílio de uma prensa hidráulica. Foram confeccionados corpos de prova com argila pura e com 10% em massa de rocha em substituição à argila. A homogeneização da argila com a rocha foi feita a seco em gira moinho da marca Marconi modelo MA500CFT com rotação de 200 rpm por 24 h, sem o auxílio de esferas. Primeiramente, a argila e a rocha foram secas em estufa a 110°C por 24 h. Em seguida, a mistura da argila com 10% de rocha foi realizada.

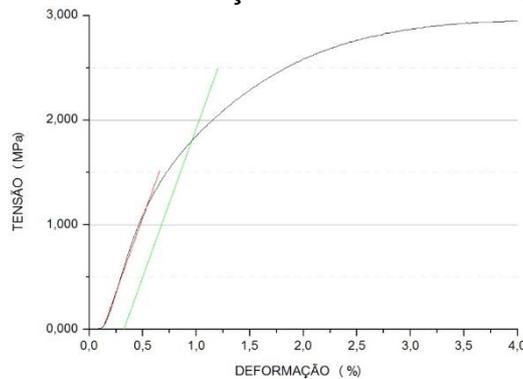
Para cada umidade testada foram pesados 250 g de material seco em balança Shimadzu modelo UX620H com resolução de 0,001 g e em seguida umidificado com água destilada a temperatura ambiente. As amostras úmidas foram deixadas em repouso, hermeticamente fechadas, por 24 h. Após o repouso, foram confeccionados corpos de prova cilíndricos com 20 mm de diâmetro e 25 mm de altura. A pressão de compactação utilizada foi de 9,2 MPa, que era o menor valor possível de ser aplicado, devido à prensa utilizada. Para minimizar a perda de umidade entre a confecção e a realização dos ensaios, os corpos de prova logo que retirados do molde foram embalados com filme de PVC e acondicionados em pequenos recipientes que continham um pedaço de tecido úmido.

As curvas tensão vs deformação foram obtidas por ensaio de compressão uniaxial em máquina de ensaio universal EMIC DL 2000, com taxa

de carregamento de 0,5 mm/min, em corpos de prova a verde. Foram utilizados 5 corpos de prova para cada umidade.

Das curvas tensão vs deformação foram tirados os dados de tensão limite de escoamento e deformação máxima. O método utilizado para a determinação da tensão limite de escoamento foi o da deformação residual 0,2%, onde é traçada uma reta paralela ao trecho elástico da curva, deslocada 0,2% do mesmo. A tensão limite de escoamento ( $\sigma_{0,2}$ ) é determinada pela interseção da reta com a curva experimental. O método está demonstrado na Figura 4.4. Já a deformação máxima foi considerada como sendo a deformação no ponto de tensão máxima.

Figura 4.4 – Determinação do limite de escoamento



Fonte: Do autor

#### 4.5 DENSIDADE A SECO DOS CORPOS DE PROVA

Foram calculadas, segundo a Equação 4.5, as densidades de corpos de prova confeccionados conforme descrito no item 4.4, após secagem dos mesmos em estufa a 110°C por 24 h. Dessa forma pôde ser observada a variação da densidade a seco com o teor de umidade na confecção dos corpos de prova.

$$\rho = \frac{m}{\pi \times \frac{d^2}{4} \times h} \quad (4.3)$$

Onde:

$\rho$  – densidade em g/cm<sup>3</sup>

m – massa do corpo de prova em g

d – diâmetro do corpo de prova em cm

h – altura do corpo de prova em cm

#### 4.6 ENSAIO DE FLUÊNCIA E RECUPERAÇÃO

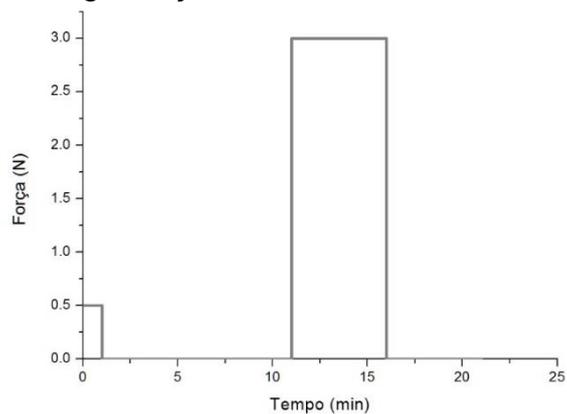
Foram realizados ensaios de fluência e recuperação em equipamento de Análise Dinâmico Mecânica, DMA, da marca NETZH modelo 242, a fim de observar o comportamento viscoelástico da argila úmida. Nesta etapa foi também avaliada a influência do uso de tanino como surfactante. A confecção dos corpos de prova com argila pura seguiu uma metodologia similar à dos corpos de prova para ensaio de tensão-deformação. No entanto a prensagem foi feita na EMIC DL 2000, pois a escala do manômetro da prensa hidráulica não permitia que fosse aplicada a mesma pressão de compactação usada para a confecção dos corpos de prova para a determinação das curvas tensão vs deformação nos corpos de prova para ensaio no DMA. Os corpos de prova para o ensaio de fluência e recuperação foram confeccionados com 12 mm de diâmetro e 3 mm de altura nas umidades de 12,5%, 15,9% e 23,4%.

Para análise da influência do tanino, usado como surfactante, no comportamento viscoelástico da argila foi preparada uma suspensão com 7,5 %vol de argila. O teor de surfactante foi de 1,5 % sobre a massa de argila. Foram adicionadas 3 esferas com 21,3 mm de diâmetro e 5 esferas com 12,5 mm de diâmetro em um frasco de polipropileno juntamente com a suspensão. A amostra ficou em agitação no moinho de bolas por 24 h à 200 rpm para que houvesse completa homogeneização do tanino com a argila e o mesmo pudesse ser adsorvido por todas as partículas de forma uniforme. Após a mistura, o material foi seco em estufa a 60°C por 48 h, e em seguida, cominuído em almofariz de porcelana. Após essa pré-preparação, o procedimento foi o mesmo utilizado para as amostras puras.

A programação do ensaio, que se encontra na Figura 4.5, consistiu em aplicação de 0,5 N de carga sobre a amostra durante 1 min, para eliminar possíveis desnivelamentos na sua superfície, seguida de 10 min sem aplicação

de carga, para relaxamento da amostra. Após essa primeira etapa a amostra foi submetida a um ciclo composto pela aplicação de uma carga de 3 N por 5 min e um período de relaxação também de 5 min. O ensaio fornece curvas do tipo deformação vs tempo, que mostram a variação da deformação do corpo de prova ao longo do tempo.

Figura 4.5 – Programação do ensaio de fluência e relaxação



Fonte: do autor

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS – COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

A Tabela 5.1 apresenta a composição química da argila e da rocha utilizadas nesse estudo, obtida através de Fluorescência de raios X. A argila A2 apresentou uma quantidade de sílica de 59,88%, de alumina de 14,60% e de óxido de ferro de 10,04%. A rocha R1 apresenta teores de sílica, alumina e óxido de ferro próximos aos da argila, no entanto apresenta teores mais elevados de óxidos de cálcio, potássio, magnésio e sódio. As informações de perda ao fogo (P.F.) mostram o quanto de matéria orgânica, água de coordenação, hidroxilas e hidróxidos o material possui. A argila A2 apresentou um valor de perda ao fogo de 10,01%, enquanto a rocha R1 apresentou um valor de perda ao fogo muito baixo, 0,71%, o que já era esperado.

Tabela 5.1 – Composição química dos materiais.

Componente	Porcentagem em Massa (%)	
	A2	R1
SiO <sub>2</sub>	59,88	56,88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6	14,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,04	9,98
CaO	0,87	7,09
MgO	0,92	4,03
K <sub>2</sub> O	1,26	2,37
Na <sub>2</sub> O	0,81	2,68
TiO <sub>2</sub>	1,4	1,31
MnO	0,19	0,15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17	0,28
P.F.	10,01	0,71

Fonte: Do autor

A análise mineralógica, feita por difração de raios X mostrou que a argila A2 é composta por quartzo, plagioclásio, feldspato alcalino, piroxênio, caolinita e argilomineral expansivo. Já a rocha R1 é composta por plagioclásio, piroxênio, feldspato alcalino, quartzo e esmectita.

## 5.2 DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE ATTERBERG

A Tabela 5.2 apresenta os limites, plástico e líquido e o índice de plasticidade de A2. A argila A2 apresentou um limite plástico de 29%, ou seja, necessita de 29% de água para desenvolver plasticidade. Um dos fatores que contribui para esse comportamento é a granulometria da argila. Partículas pequenas possuem maior área superficial e por isso são capazes de adsorver uma quantidade maior de água.

Tabela 5.2 – Limite plástico, limite líquido e índice de plasticidade.

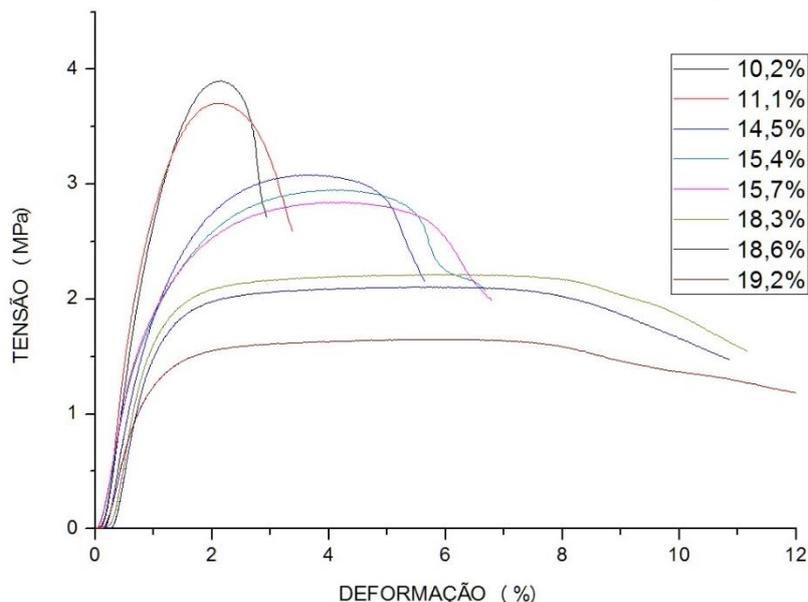
Propriedade	A2
Limite Líquido (%)	56
Limite Plástico (%)	29
Índice de Plasticidade	27

Fonte: Do autor

## 5.3 CURVAS TENSÃO X DEFORMAÇÃO

A partir dos resultados do ensaio de compressão uniaxial em corpos de prova a verde foram construídas curvas tensão x deformação para diferentes umidades. A argila foi ensaiada nas seguintes umidades: 10,2%, 11,1%, 14,5%, 15,4%, 15,7%, 18,3%, 18,6%, 19,2%. A Figura 5.1 mostra as curvas tensão-deformação para as diversas umidades. Nela é possível observar que com o aumento da umidade a tensão limite de escoamento, transição entre o regime elástico e o regime plástico, diminui. Em contrapartida a região de deformação plástica aumenta. Nas umidades de 10,2% e 11,1% não é possível observar a existência de uma região de deformação plástica.

Figura 5.1 – Curvas tensão x deformação para argila A2.



Fonte: Do autor

A Tabela 5.3 mostra os valores médios das tensões limites de escoamento e seus desvios padrões. Cada média foi calculada levando-se em consideração 5 corpos de prova.

Tabela 5.3 – Tensões limite de escoamento para A2

Umidade (%)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	Desvio Padrão (MPa)
10,2	3,10	0,08
11,1	2,85	0,04
14,5	2,13	0,04
15,4	1,93	0,03
15,7	1,90	0,03
18,3	1,72	0,04
18,6	1,70	0,03
19,2	1,39	0,05

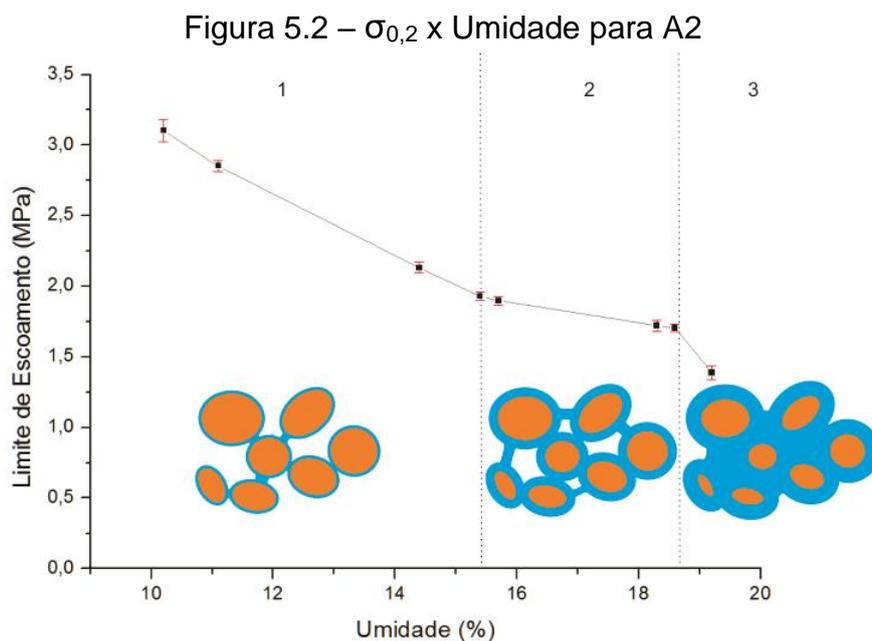
Fonte: Do autor

A Figura 5.2 mostra a variação da tensão limite de escoamento em função da umidade. Nela é possível observar que existem três regiões distintas de variação de  $\sigma_{0,2}$ . Entre 10,2% e 15,7% de umidade há uma queda significativa no valor de  $\sigma_{0,2}$ , região 1. Entre 15,7% e 18,6% observa-se uma queda menos acentuada, que pode ser considerada como um patamar de

tensão quase constante, região 2. Acima de 18,6% o que se observa é uma queda abrupta da tensão, região 3. É importante observar que a linha que liga os pontos no gráfico foi traçada somente para facilitar a visualização das regiões, não sendo uma linha de tendência.

O comportamento observado sugere que a variação da umidade na faixa analisada contempla uma variação nos estados de hidratação da argila. Espera-se que na região 1 a argila esteja em estado pendular e/ou funicular com porosidade aberta. A queda significativa da tensão de escoamento seria devido ao fato do aumento da umidade aumentar a lubrificação entre as partículas e diminuir o atrito entre elas, o que facilitaria o escoamento.

Na região 2, patamar de tensão quase constante, espera-se que o estado de hidratação seja o estado funicular com porosidade fechada. Nessa faixa a variação de umidade não influencia tanto a tensão limite de escoamento, pois as pontes de líquido que ligam uma partícula a outra e que são responsáveis pela força capilar atrativa já estão estabelecidas. O aumento da quantidade de água nessa região diminui o tamanho dos poros, que encontram-se preenchidos por ar, mas não altera a distância entre as partículas. Além disso, o ar, por ser um fluido compressível e estar confinado dentro da estrutura, atua como um dissipador de tensão.



Fonte: Do autor

A região 3, que apresenta uma queda abrupta na tensão, encontrar-se-ia em estado capilar de hidratação. Neste estado, o aumento da umidade geraria um afastamento das partículas de argila. A força coesiva mais importante em massas argilosas é a força capilar, e esta é inversamente proporcional a distância entre as partículas, como visto na Equação 2.1. Desta forma, o afastamento das partículas gera uma queda nas forças coesivas, o que facilita o escoamento e gera a queda mais acentuada da tensão limite de escoamento.

Este comportamento também foi observado quando analisada a mistura de A2 com 10% de R1. A mistura foi ensaiada nas umidades de 12,2%, 14,2%, 14,9%, 16,5%, 18,0% e 18,65%. A Tabela 5.4 mostra os valores médios das tensões limite de escoamento para cada umidade e seus desvios padrões. A Figura 5.8 mostra as curvas tensão-deformação para as diversas umidades de mistura argila-rocha.

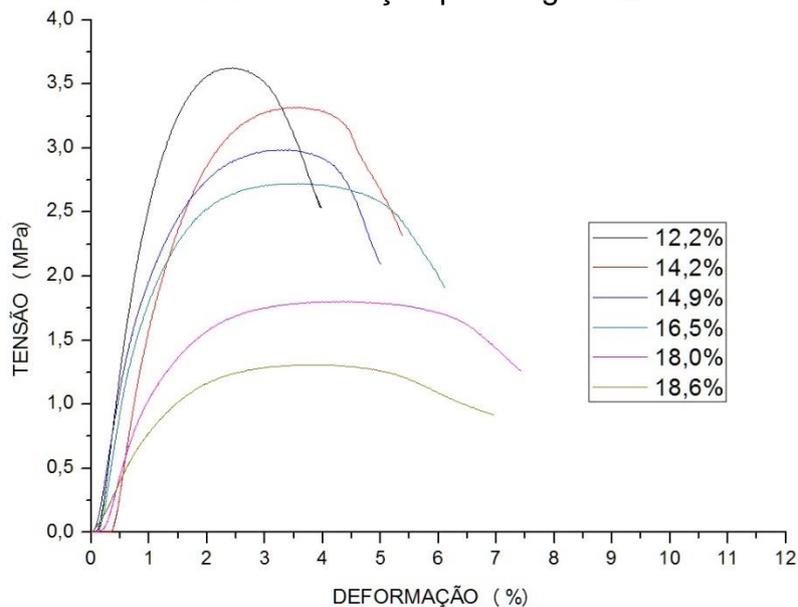
Tabela 5.4 – Tensões limite de escoamento para A2 com 10% de R1

Umidade (%)	$\sigma_{0,2}$ (MPa)	Desvio Padrão
12,2	2,23	0,07
14,2	1,72	0,06
14,9	1,52	0,08
16,5	1,52	0,08
18,0	1,09	0,02
18,6	0,96	0,02

Fonte: Do autor

Na Figura 5.3 observa-se que as regiões de deformação plástica são menores que as apresentadas na Figura 5.5, para a argila A2. Esse comportamento se deve ao fato da rocha R1 ser um material considerado não plástico, que não desenvolve plasticidade quando em contato com a água.

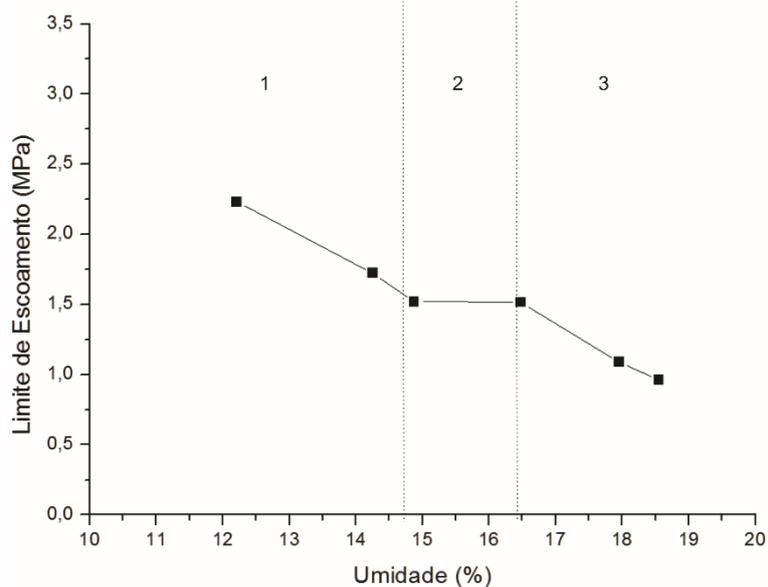
Figura 5.3 – Curvas tensão x deformação para argila A2 com 10% de rocha R1



Fonte: Do autor

A Figura 5.4 apresenta a variação de  $\sigma_{0,2}$  com a umidade para a mistura de A2 com 10% de R1. O comportamento observado foi o mesmo para A2. No entanto, o patamar de tensão constante parece ser menor que o observado anteriormente.

Figura 5.4 –  $\sigma_{0,2}$  x Umidade para A2 com 10% de R1

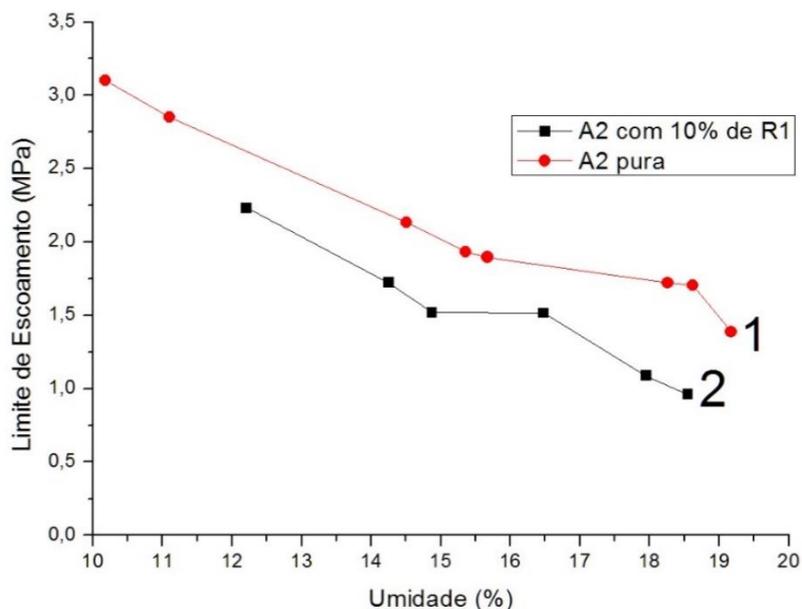


Fonte: Do autor

Ao comparar o comportamento das curvas das Figuras 5.2 e 5.4 (Figura 5.5) pode-se observar um deslocamento da curva de A2 com 10% de R1 (curva 2) em relação à curva de A2 pura (curva 1). Pode-se observar que na curva 1 (A2) a umidade de 18,3% corresponde a um valor de tensão de 1,72 MPa. Já na curva 2 (A2+10% R1) o mesmo valor de tensão corresponde a 14,2% de umidade. O deslocamento da curva 2 em relação a curva 1 mostra que é necessária uma quantidade menor de água na mistura para se ter um mesmo valor de tensão limite de escoamento que na argila pura. Esse comportamento é satisfatório do ponto de vista da secagem. Quanto menor a quantidade de água em uma peça cerâmica menor a quantidade de defeitos gerados durante o processo de secagem (BROSNAN; ROBINSON, 2003).

Quando umidificada com 18,6% A2 pura apresentou uma tensão limite de escoamento de 1,70 MPa, já a mistura entre A2 e R1 na mesma umidade apresentou uma tensão limite de escoamento de 0,96 MPa. A diminuição da tensão limite de escoamento para uma mesma umidade se dá devido a diminuição da coesão entre as partículas ao se adicionar R1 à A2, pelo fato das partículas de rocha não adsorverem água.

Figura 5.5 – Comparação entre as curvas  $\sigma_{0,2} \times$  Umidade para argila A2 e de A2 com adição de 10% de R1.



Fonte: Do autor

Ao comparar a forma das curvas obtidas experimentalmente com a curva apresentada na Figura 3.16 observa-se uma grande diferença. Enquanto as curvas experimentais apresentam a existência de três comportamentos distintos ao longo da variação da umidade, a curva apresentada por Baran et al. (2001) apresenta um comportamento assintótico. As condições do ensaio de compressão utilizadas neste estudo e por Baran et al. (2001) são as mesmas, no entanto a preparação dos corpos de prova foi distinta. No presente estudo os corpos de prova foram preparados por prensagem, enquanto que no estudo de Baran et al. (2001) foram preparados por extrusão. A faixa de umidade utilizada na confecção de corpos cerâmicos por extrusão é superior à utilizada no método de confecção por prensagem (REED, 1995). A faixa de umidade no estudo de Baran et al. (2001) foi de 25% à 30%, enquanto que neste trabalho foi de 10 à 20%. Desta forma é possível que a faixa de umidade utilizada por Baran et al. (2001) não contemplasse os mesmos estados de hidratação do presente trabalho.

As deformações máximas foram tiradas das curvas do ensaio de compressão uniaxial, sendo consideradas as deformações nos pontos de tensão máxima. Os valores médios encontram-se nas Tabelas 5.5 e 5.6, juntamente com os desvios padrões.

Tabela 5.5 – Deformação máxima para os diversos valores de umidade de A2

Umidade (%)	Deformação Máxima (%)	Desvio Padrão (%)
10,2	2,18	0,03
11,1	2,28	0,11
14,5	2,13	0,01
15,4	1,93	0,06
15,7	1,90	0,10
18,3	1,72	0,38
18,6	1,70	0,36
19,2	1,39	0,30

Fonte: Do autor

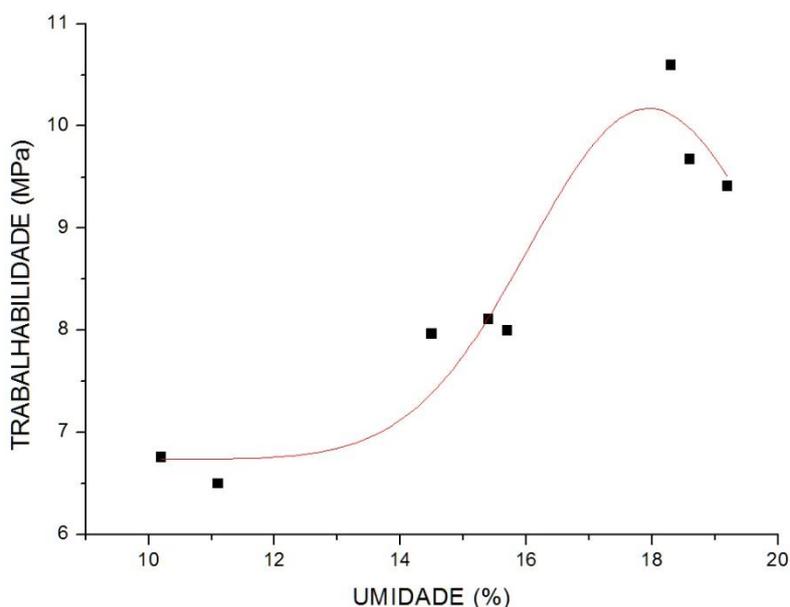
Tabela 5.6 – Deformação máxima para os diversos valores de umidade da mistura de A2 com R1

Umidade (%)	Deformação Máxima (%)	Desvio Padrão (%)
12,2	2,52	0,06
14,2	3,27	0,20
14,9	3,34	0,08
16,5	3,68	0,09
18,0	4,14	0,11
18,6	3,88	0,16

Fonte: Do autor

Foi calculado o produto das tensões limites de escoamento e das deformações máximas e com o resultado foram traçadas as curvas de trabalhabilidade tanto para A2 quanto para a mistura de A2 e R1 (Figuras 5.6 e 5.7). Aos pontos calculados foram ajustadas funções de curvas Gaussianas a fim de que se pudesse estimar o ponto de máxima trabalhabilidade.

Figura 5.6 – Curva de trabalhabilidade de A2

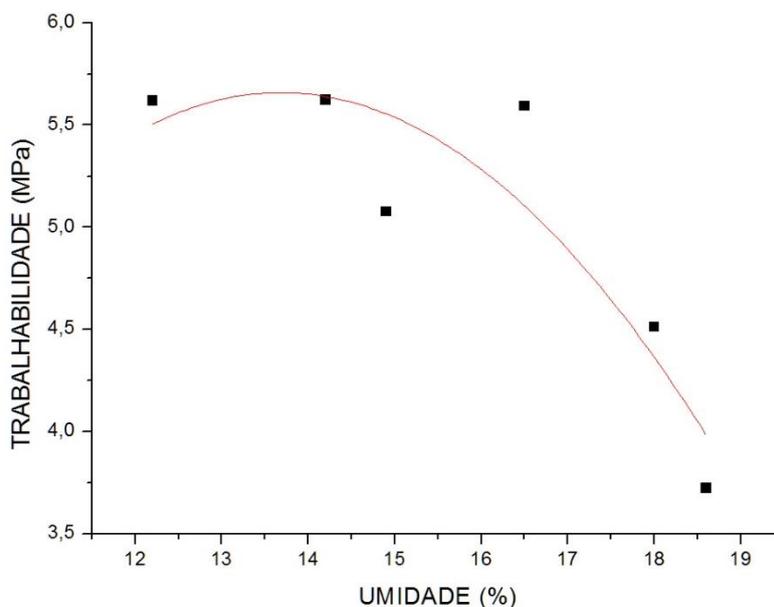


Fonte: Do autor

O ajuste feito para a curva de trabalhabilidade de A2 apresentou um coeficiente de correlação de 0,888. Por ele é possível estimar que a umidade

que apresenta um valor de trabalhabilidade máxima é de aproximadamente 18,0%. Já o ajuste feito para a curva de trabalhabilidade da mistura de A2 com R1 apresentou um coeficiente de correlação de 0,524. Esse valor mais baixo pode ser devido ao número menor de pontos utilizados para fazer o ajuste. Para a mistura a umidade que apresenta o valor de trabalhabilidade máxima foi estimada em aproximadamente 13,7%. Este resultado mostra que o pó de rocha R1 atua como um redutor de plasticidade, pois reduz a umidade que apresenta a trabalhabilidade ótima. O fato de ser necessário uma quantidade menor de água para desenvolver a trabalhabilidade ótima, é favorável do ponto de vista da secagem, pois quanto menor a quantidade de água no processamento, menor a quantidade de defeitos que surgem durante a etapa de secagem.

Figura 5.7 – Curva de trabalhabilidade da mistura de A2 e R1



Fonte: Do Autor

#### 5.4 DENSIDADE A SECO

As densidades foram calculadas segundo a Equação 4.3. Os valores médios, bem como seus desvios padrões, encontram-se nas Tabelas 5.7 e 5.8.

Tabela 5.7 – Densidade a seco de A2

Umidade (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio Padrão
10,2	1,734	0,004
11,1	1,747	0,009
14,5	1,858	0,005
15,4	1,875	0,006
15,7	1,874	0,007
18,3	1,875	0,004
18,6	1,872	0,002
19,2	1,853	0,006

Fonte: Do autor

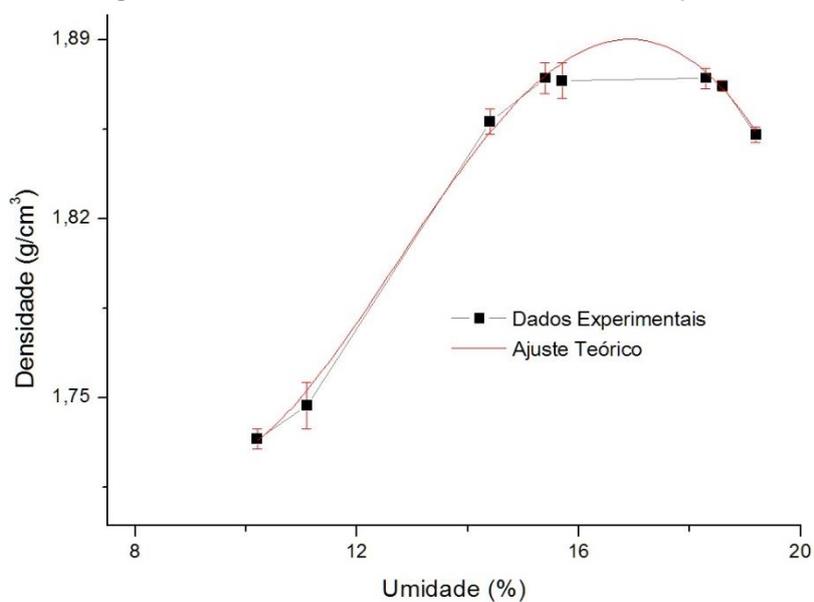
Tabela 5.8 – Densidade a seco de A2 com 10% de R1

Umidade (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio Padrão
12,2	1,819	0,005
14,2	1,848	0,005
14,9	1,863	0,005
16,5	1,868	0,005
18,0	1,843	0,004
18,6	1,829	0,002

Fonte: Do autor

Traçando um gráfico que correlaciona a densidade e a umidade (Figura 5.8), com os valores das tabelas, observa-se que a densidade aumentou com o aumento da umidade até um valor máximo. Quando a umidade continuou a ser aumentada os valores de densidade caíram. Na Figura 5.8, que apresenta a relação entre as densidades e umidades de A2, não é possível observar claramente qual umidade apresentaria uma densidade máxima. No entanto fica claro que este valor se encontra entre 15,7% e 18,3%. Foi feito então o ajuste de uma função do quarto grau que apresentou um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,994. Por este ajuste pode-se estimar que a densidade máxima seria de aproximadamente 1,890 g/cm<sup>3</sup> quando a argila tivesse aproximadamente 16,8% de umidade.

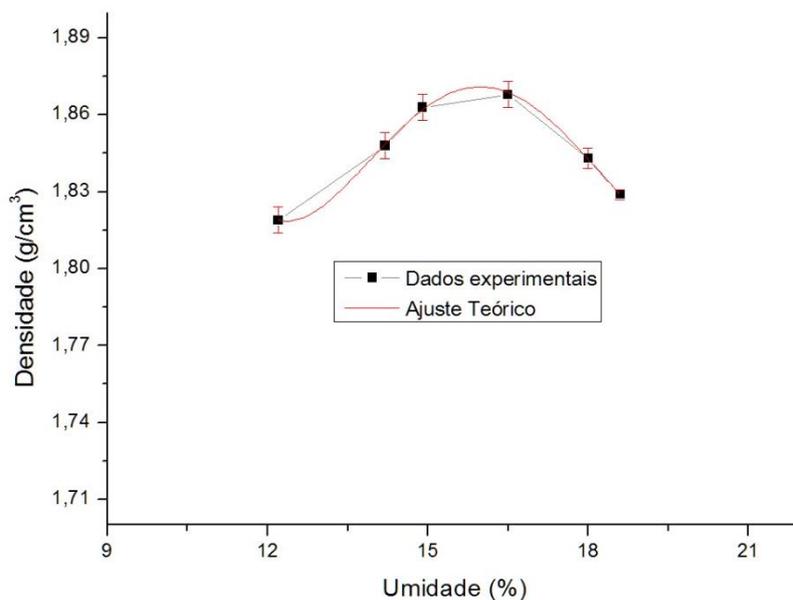
Figura 5.8 – Densidade x umidade de A2 pura



Fonte: Do autor

O mesmo comportamento é observado para a mistura de A2 e R1 e é apresentado na Figura 5.9. Apesar da existência de um pico de máximo ser mais clara, não é possível, também, determinar o valor da umidade correspondente a ele somente observando os dados experimentais. Porém espera-se que o mesmo se encontre entre 14,9% e 16,5% de umidade. O ajuste da função de quarto grau mostrou que a densidade máxima seria de aproximadamente 1,871 g/cm<sup>3</sup> quando a mistura possuísse aproximadamente 16,0% de umidade.

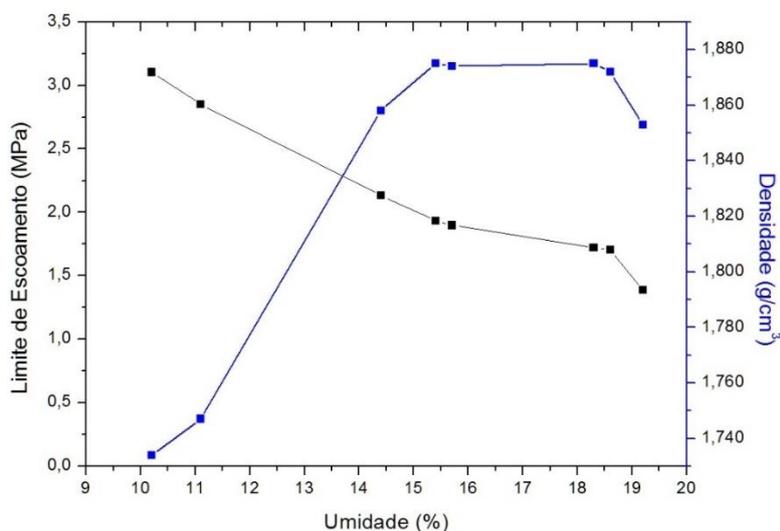
Figura 5.9 – Densidade x umidade para A2 com 10% de R1



Fonte: Do autor

Ao colocar no mesmo gráfico as curvas de tensão limite de escoamento e densidade (Figuras 5.10 e 5.11) podemos corroborar as hipóteses levantadas anteriormente. A Figura 5.10 mostra que para A2, entre 10,2% e 15,4% de umidade há um aumento considerável da densidade, o que caracteriza a transição entre os estados pendular, funicular com porosidade aberta e funicular com porosidade fechada. Nesta faixa há a substituição do ar presente nos poros por água. O aumento da quantidade de água gera o aumento das forças capilares atrativas entre as partículas sólidas, gerando uma densificação do corpo de prova. Entre 15,4% e 18,6% de umidade as densidades se mantêm quase constantes, mas é esperado, pelo ajuste dos pontos experimentais à uma curva, que haja um ponto de máximo em 16,8% de umidade. Isso indicaria uma transição entre o final do estado funicular com porosidade fechada e o início do estado capilar. O ponto de máxima densidade corresponde ao ponto de saturação da argila, onde todos os poros estão preenchidos por água. Ao ultrapassar 16,8% de umidade há um afastamento das partículas sólidas, o que gera a queda da densidade. A queda abrupta na densidade para umidades acima de 18,6% indica então uma evolução da estrutura do estado capilar.

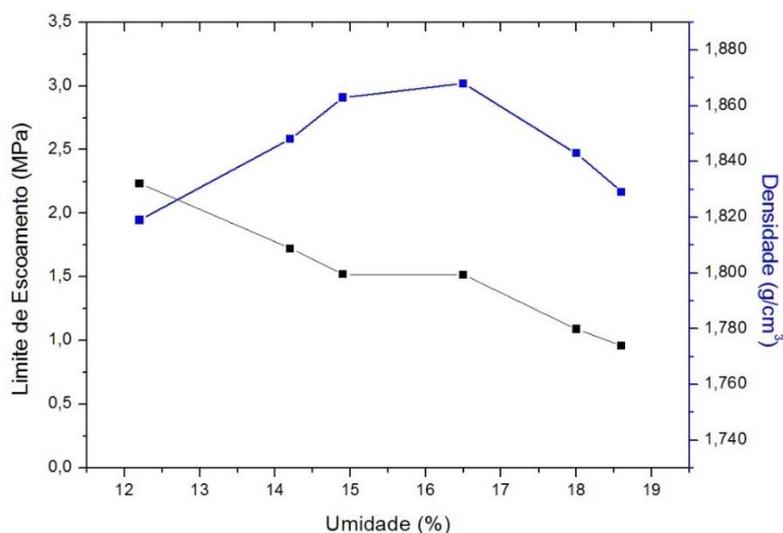
Figura 5.10 –  $\sigma_{0,2}$  e densidade em função da umidade para A2 pura



Fonte: Do autor

O mesmo acontece para a mistura de A2 com 10% de R1 e está apresentado na Figura 5.11. O aumento da densidade é observado entre 12,2% e 14,9% de umidade. A região onde se encontrar a densidade máxima estimada coincide com a região do patamar de tensão constante, entre 14,9% e 16,5% de umidade. Acima de 16,5% de umidade a densidade cai, bem como a tensão limite de escoamento.

Figura 5.11 –  $\sigma_{0,2}$  e densidade em função da umidade para A2 com 10% de R1



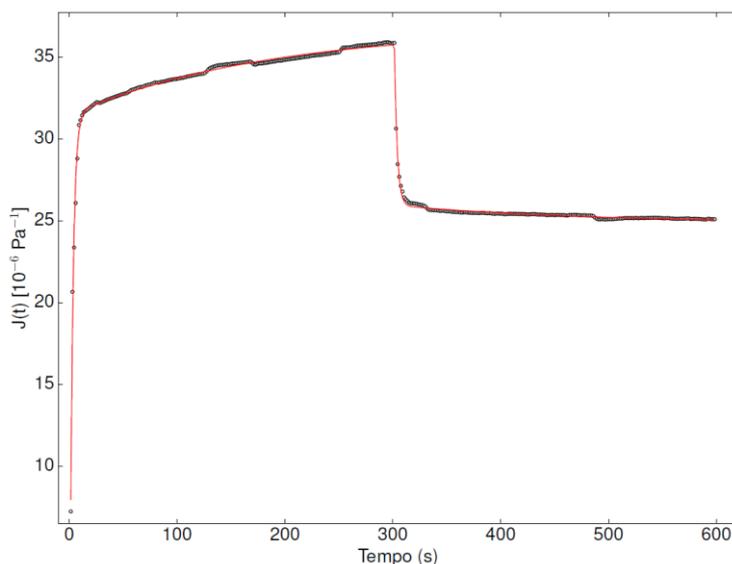
Fonte: Do autor

## 5.5 ENSAIO DE FLUÊNCIA E RECUPERAÇÃO

Os ensaios de fluência e recuperação foram realizados em corpos de prova preparados somente com A2 nas umidades de 12,5%, 15,9% e 23,4%, e com A2 com 1,5% em massa de tanino e 18,3% de umidade.

Para facilitar a análise dos dados obtidos experimentalmente e permitir a proposição de um modelo reológico para o comportamento da argila, os resultados experimentais de fluência e recuperação expressos nas curvas de deformação vs. tempo foram convertidos em compliância vs. tempo. Um exemplo gráfico do ajuste obtido para as curvas de compliância é mostrado na Figura 5.12

Figura 5.12 – Compliância experimental e ajuste numérico para A2 com 23,5% de umidade – etapa de fluência.



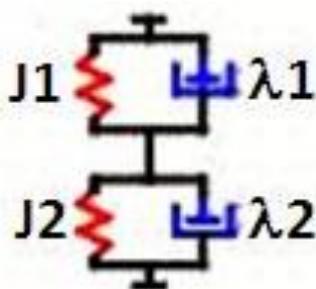
Fonte: Do autor

A função compliância,  $J(t)$ , em função do tempo, obtida através do ajuste, encontra-se representada na Equação 5.1. Ela representa o modelo mecânico equivalente composto por quatro (4) elementos, sendo dois elementos viscosos e dois elementos elásticos, e é o resultado da associação de dois modelos de Kelvin-Voigt (K-V-1 e K-V-2) em série, próprio de matérias sólidos viscoelásticos. Na equação,  $J_1$  e  $J_2$  representam as compliâncias provenientes dos elementos elásticos (molas) e  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  representam os

tempos de retardação provenientes dos elementos viscosos (amortecedores) como mostrados na Figura 5.13.

$$J(t) = J1[1 - e^{(-t/\lambda1)}] + J2[1 - e^{(-t/\lambda2)}] \quad (5.1)$$

Figura 5.13 – Modelo equivalente de quatro elementos aplicado para ajuste das curvas de compliância dos ensaios de fluência e recuperação para as argilas, onde J1 e  $\lambda1$  representam K-V-1 e J2 e  $\lambda2$  representam K-V-2.



Fonte: Do autor

Foi feito o ajuste numéricos para todas as amostras analisadas, e calculadas as compliâncias J1 e J2, os tempos de retardação  $\lambda1$  e  $\lambda2$ , bem como as viscosidades  $\eta1$  e  $\eta2$ . A Tabela 5.9 apresenta os resultados obtidos em função da umidade e adição de surfactante.

Tabela 5.9 – Resultados dos ajustes numéricos para a compliância da argila A2 em função da umidade e de surfactante.

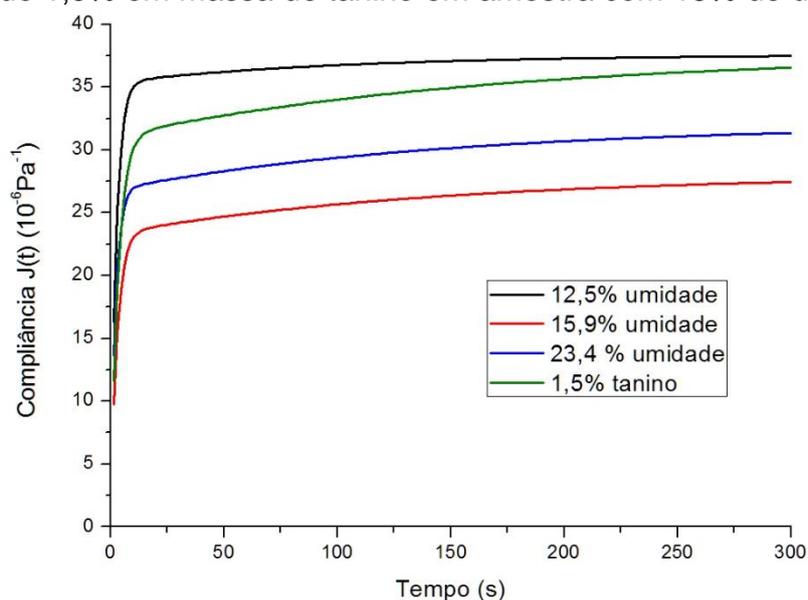
% umidade	J1 ( $10^{-6}$ Pa $^{-1}$ )	$\lambda1$ (s)	$\eta1$ (Pa.s)	J2 ( $10^{-6}$ Pa $^{-1}$ )	$\lambda2$ (s)	$\eta2$ (Pa.s)
12,5	35,33	2,44	6,89E+04	2,25	100,94	4,49E+07
15,9	23,31	2,79	1,20E+05	4,74	145,23	3,06E+07
23,4	5,24	147,33	2,81E+07	26,80	2,12	7,92E+04
18,3 + 1,5% Tanino	31,05	3,23	1,04E+05	6,62	169,48	2,56E+07

Fonte: Do autor

Uma vez que por definição materiais compliantes são aqueles que possuem baixo módulo de elasticidade, estes se deixam deformar com determinada facilidade. A estrutura da argila (sólido viscoelástico resultante da

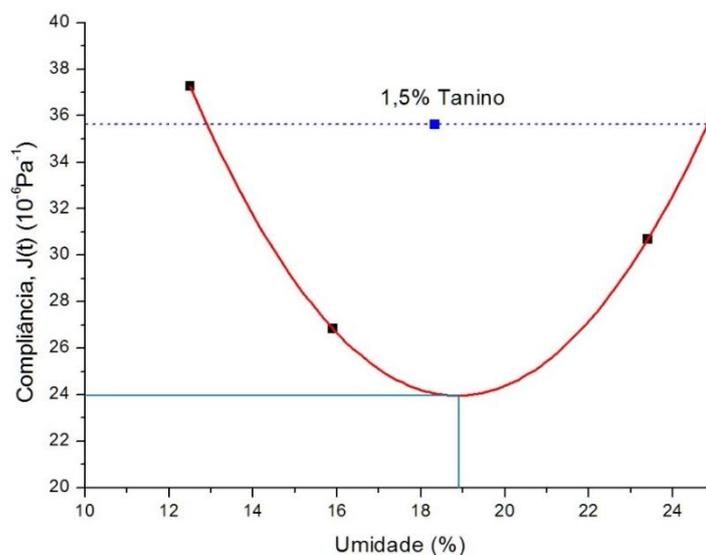
mistura partícula-ar-água) responde a uma deformação controlada no tempo (compliância) em função do teor de umidade seguindo a mesma tendência do observado para o ensaio de compressão uniaxial, conforme mostrado na Figura 5.14 e especificamente para um tempo de 200s na Figura 5.15. Os resultados mostrados representam a curva média de três curvas obtidas após os ajustes numéricos para cada teor de umidade.

Figura 5.14 - Compliância em função do tempo para diferentes de umidades e adição de 1,5% em massa de tanino em amostra com 18% de umidade.



Fonte: do autor

Figura 5.15 – Compliância  $J(t)$  para um tempo de 200s em função da umidade e da adição de 1,5% em massa de tanino em amostra com 18% de umidade.



Fonte: Do autor

Na Figura 5.15, a compliância apresentada para a argila A2 pode ser ajustada por um polinômio do segundo grau com coeficiente de correlação igual a 1. Assim foi possível estimar, pela derivada 1ª. da função ajustada numericamente aos pontos experimentais, uma compliância mínima de  $23,95 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$  que esse material apresentaria se fosse umidificado com um teor de umidade de aproximadamente 18,9%.

A variação da compliância com o teor de umidade pode ser associada aos estados de hidratação da argila. Quando a argila se encontra com 12,5% de umidade, existe uma pequena quantidade de água nos seus poros e por consequência uma baixa densidade, o que facilita sua deformação ao longo do tempo quando sob a ação de uma força de compressão. Desta forma a argila apresenta uma compliância alta. O baixo teor de umidade indica que a argila se encontra parcialmente em estado pendular ou funicular com porosidade aberta.

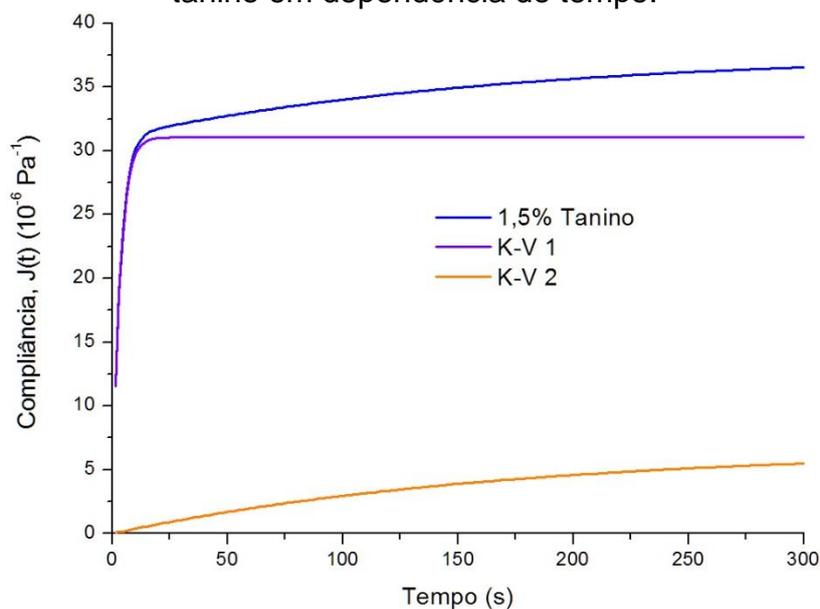
O aumento do teor de umidade da argila gera uma queda na compliância, uma vez que provoca o aumento da densidade dos corpos de prova, das pontes pendulares presentes na estrutura e por consequência o aumento da coesão entre as partículas. A compliância mínima pode ser considerada como o ponto de máxima coesão entre as partículas, maior rigidez da estrutura, ou seja, o ponto de saturação da argila. Os valores encontrados a partir do ajuste feito na Figura 5.8 mostrou que o ponto de saturação era de aproximadamente 16,8%, distante do valor de 18,9% encontrado no ajuste da curva de compliância. Essa diferença se dá, principalmente, pelo fato de não existirem ainda modelos matemáticos para o comportamento da densidade em função da umidade, nem da compliância em função da umidade, fazendo com que as funções ajustadas fossem escolhidas pela aproximação da tendência da curva gerada pelos dados experimentais.

Quando o teor de umidade da argila é de 23,4%, a mesma se encontra no estado capilar de hidratação. Neste ponto, a queda na coesão entre as partículas, gerada pelo seu afastamento, causa um aumento na compliância. A adição de 1,5% em massa de tanino à argila com 18,3% de umidade gera uma compliância de  $35,63 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ , equivalente a compliância esperada para uma argila com aproximadamente 24,5% de umidade. Isso se dá devido ao fato do

tanino ao ser adsorvido pelas partículas de argila ser capaz de diminuir as forças de coesão entre elas.

A curva de compliância de cada amostra é a soma das curvas geradas por cada elemento de Kelvin-Voigt separadamente. Afim de correlacionar cada elemento com a sua colaboração efetiva para o comportamento de cada amostra, foi traçado um gráfico que compara a compliância total para a amostra de A2 com 18,2% de umidade e 1,5% em massa de tanino com os compliâncias geradas pelos elementos K-V-1 e K-V-2 dela em separado (Figura 5.16). Nele é possível observar que o elemento K-V-1 é responsável pela resposta em tempos curtos, comportamento típico de materiais que apresentam uma resposta predominante elástica. Em contrapartida, o elemento K-V-2 é responsável pela resposta em tempos longos, comportamento típico de materiais que apresentam uma resposta predominantemente viscosa.

Figura 5.16 – Compliâncias para K-V-1 e K-V-2 e  $J(t)$  da argila A2 com 1,5% de tanino em dependência do tempo.

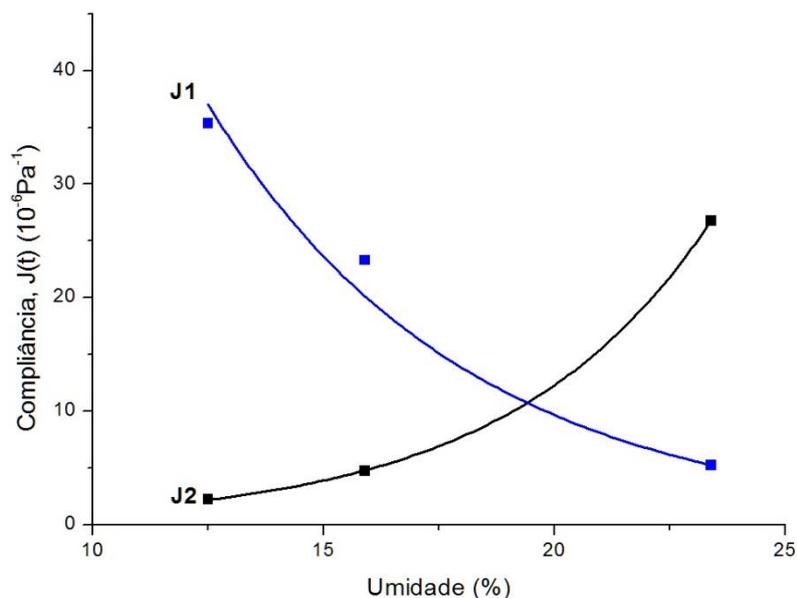


Fonte: Do autor

Após identificada a colaboração de cada elemento de Kelvin-Voigt no comportamento da compliância ao longo do tempo, os parâmetros obtidos dos ajustes numéricos,  $J$  e  $\lambda$ , foram avaliados em função do teor de umidade das amostras e da adição de surfactante (1,5% em massa de tanino), conforme

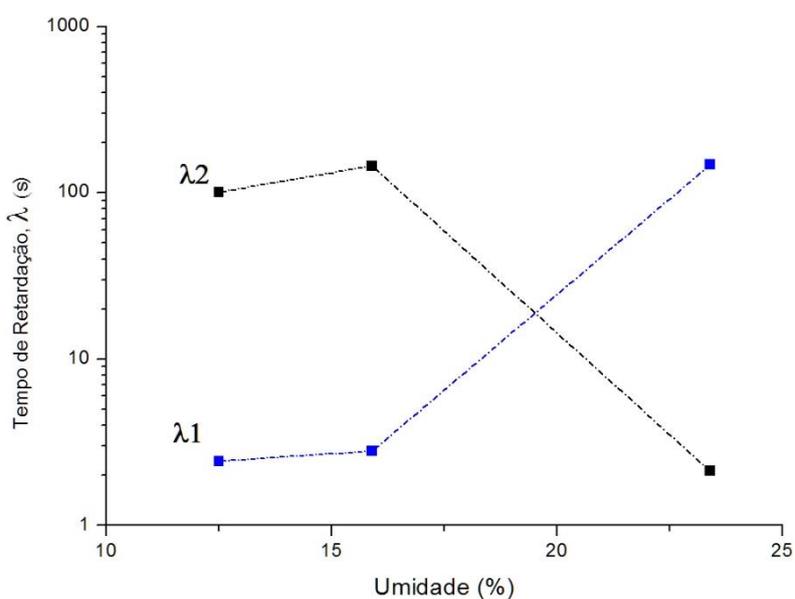
mostrado nas Figuras 5.17 e 5.18. Na Figura 5.17 as variações das compliâncias foram ajustadas por funções exponenciais. O ajuste da variação de  $J_1$  apresentou um coeficiente de correlação de 0,972 enquanto o ajuste da variação de  $J_2$  apresentou um coeficiente de correlação de 0,999. As variações de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  não foram ajustadas a nenhuma função.

Figura 5.17 – Compliância  $J_1$  e  $J_2$  da argila A2 em dependência do teor de umidade



Fonte: Do autor

Figura 5.18 – Tempos de retardação  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  da argila A2 em dependência do teor de umidade



Fonte: Do autor

Tanto J1 quanto J2 se ajustam bem a uma variação exponencial em dependência da umidade das amostras. A compliância J1 diminui com o teor de umidade, ou seja, a umidade adicionada provoca gradativamente um enrijecimento da estrutura trifásica da argila (mistura partícula-ar-água), uma vez que a compliância é o inverso da rigidez ( $J(t)=1/E$ ). Sabe-se que a compliância representada por J1 responde de forma quase imediata às deformações aplicadas em tempos curtos, como aqueles que são registrados no início deste tipo de ensaio. De fato J1 é muito maior que J2, o que caracteriza uma resposta quase instantânea (1ª. mola retardada) da estrutura para teores baixos de umidade. Para 12,5% de umidade J1 é aproximadamente 16 vezes maior J2.

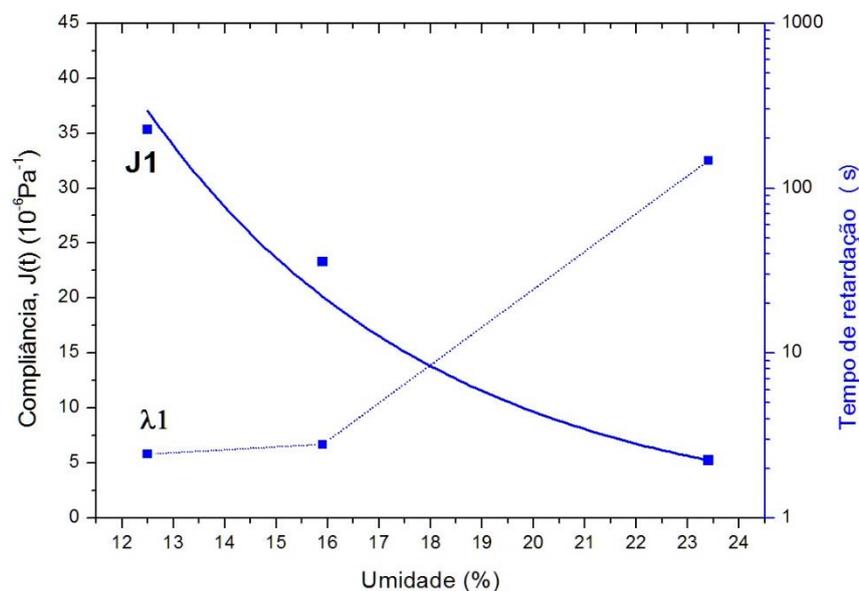
Essa resposta predominante de J1 pode ser confirmada quando se analisa a Figura 5.18. Pode-se verificar que  $\lambda_1$  possui os tempos de retardação mais baixos das amostras analisadas para baixos teores de umidade, aproximadamente 2,6 s. Essa resposta se justifica pois, a estrutura, ao ter sua porosidade preenchida com teores cada vez maiores de água, apresenta proporcionalmente uma diminuição da porosidade interparticular. Esse estado de hidratação pode ser identificado com uma estrutura inicial do tipo pendular e/ou funicular com porosidade aberta, característica estrutural que facilita a fluência do material (o ar é compressível e não oferece resistência significativa à deformação aplicada).

Gradativamente, com o aumento da umidade, a estrutura na argila vai sendo alterada até que sua porosidade seja preenchida pela água adicionada. Essa transformação da estrutura faz com que a argila revele uma resposta característica de um estado predominantemente capilar e, portanto de baixa compressibilidade na faixa de umidade analisada. Isso se traduz, por um lado, numa contribuição cada vez maior para a rigidez da estrutura da argila e, por outro lado, revela uma compliância que tende a zero devido a quantidade de água que se acumula na estrutura antes aerada. De fato, quando se atinge 23,5% de umidade na amostra  $\lambda_1$  é mais do que 52 vezes maior que os tempos de retardação para teores mais baixos de umidade e é 69 vezes maior que  $\lambda_2$ . Tempos cada vez maiores de retardação indicam também

predominância da resposta elástica do material viscoelástico que fica cada vez mais saturado com o aumento de umidade.

Resumidamente,  $J_1$  e  $\lambda_1$  captam o efeito viscoelástico revelado pela estrutura da argila, provocado principalmente pela modificação causada em sua estrutura porosa. Essa estrutura inicialmente aberta e compressível, tendo ar como fase interparticular contínua foi modificada pela adição de uma fase incompressível (água) que se torna contínua ao se atingir teores de umidade elevados, neste trabalho 23,5%. A transição destas estruturas pode ser acompanhada pela variação de  $J_1$  e  $\lambda_1$  em função da umidade como mostrado na Figura 5.19.

Figura 5.19 - Compliância  $J_1$  e tempo de retardação  $\lambda_1$  da argila A2 em dependência do teor de umidade.

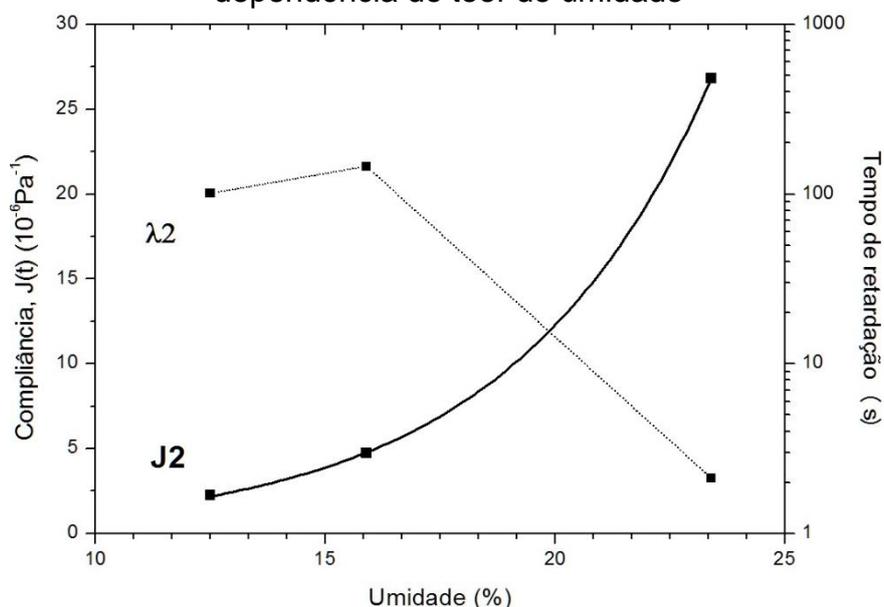


Fonte: Do autor

De modo análogo,  $J_2$  aumenta com o teor de umidade. Esse é um comportamento que se poderia esperar para uma resposta predominantemente viscosa da estrutura. Porém para baixos teores de umidade há relativamente pouco líquido livre nas amostras analisadas, sendo a contribuição da compliância  $J_2$  muito pequena. De fato, o efeito predominante da compliância da resposta viscosa só se faz perceber para teores de umidade maiores que 16%. Para estes valores  $J_2$  aumenta continuamente indicando que sua

contribuição só é marcante para a compliância da estrutura quando esta já se encontra saturada e com sua porosidade fechada pela água adicionada, onde a estrutura encontra-se num estado predominantemente capilar e, portanto, como descrito, incompressível como estrutura, mas suscetível à relaxação de tensões, com a compliância  $J_2$  tendendo a infinito e  $\lambda_2$  tendendo a zero. Estas características são evidências da existência de frações de água livre na estrutura. Observa-se que para 23,5% de umidade  $J_2$  é aproximadamente 5 vezes maior que  $J_1$ . A contribuição da resposta da fase viscosa na compliância das amostras pode ser acompanhada pela variação de  $J_2$  e  $\lambda_2$  em função da umidade como mostrado na Figura 5.20.

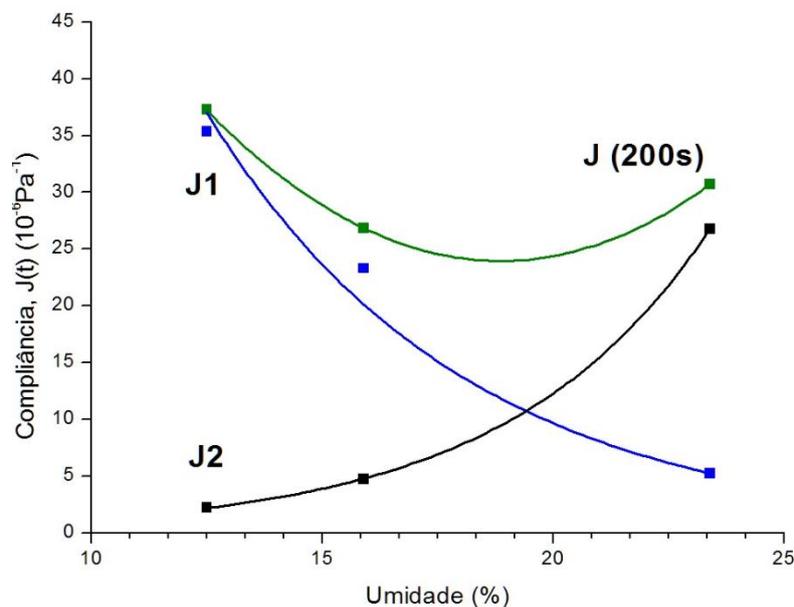
Figura 5.20- Compliância  $J_2$  e tempo de retardação  $\lambda_2$  da argila A2 em dependência do teor de umidade



Fonte: Do autor

A fim de tornar mais claras as contribuições dos parâmetros obtidos pelos ajustes numéricos, a Figura 5.21 mostra a comparação da variação de  $J_1$  e  $J_2$  com valores de  $J(t)$  para um tempo de 200s. Fica evidente nesta comparação em que faixa de umidade cada compliância responde pelo comportamento da amostra em função da umidade adicionada à estrutura da argila.

Figura 5.21 – Compliâncias J1, J2 e J(200s) da argila A2 em dependência do teor de umidade.



Fonte: Do autor

Pode-se deduzir também destas curvas que a argila analisada deve possuir uma compliância mínima para um teor de aproximadamente 19,5% de umidade. Nesta condição de hidratação da amostra a compliância total aumentaria, por um lado, para teores menores de umidade devido ao aumento da fase gasosa, compliante, na estrutura (predominância de J1) e, por outro lado, aumentaria para teores maiores de umidade devido ao aumento da contribuição da fase líquida livre (predominância de J2).

## 6 CONCLUSÕES

O ensaio de plasticidade pelo método de Atterberg mostrou que a argila A2 possui um índice de plasticidade igual a 27% e limites líquido e plástico de 56% e 29%, respectivamente. Esse resultado indica que por este método a argila considerada plástica já se encontra em um estado capilar de hidratação.

As curvas tensão vs deformação mostraram que a região de deformação plástica aumenta quando se aumenta a umidade da amostra, e que a tensão limite de escoamento diminui com o aumento da umidade. Quando se compara as curvas para argila pura e para a mistura argila rocha é possível confirmar o comportamento não plástico das rochas. As curvas para mistura argila-rocha apresentaram patamares de deformação plástica menores que os das curvas para argila pura. Para umidades muito baixas os patamares de deformação plástica não são observados.

As curvas tensão limite de escoamento vs umidade mostraram que a estrutura da mistura argila/água/ar pode ser dividida em três regiões. A primeira com uma queda significativa de  $\sigma_{0,2}$ , uma segunda representada por um patamar de tensão constante e uma terceira região indicada pela queda abrupta de  $\sigma_{0,2}$ . Essas regiões correspondem à transição entre os diferentes estados de hidratação da argila e da estrutura resultante. A primeira região corresponde aos estados pendular e funicular com porosidade aberta. A região do patamar corresponde ao estado funicular com porosidade fechada e a terceira região corresponde ao estado capilar.

As curvas de trabalhabilidade mostraram que a substituição de 10% de A2 por R1 foi capaz de reduzir em aproximadamente 23,9% a quantidade de água necessária para desenvolver a trabalhabilidade ótima. Mostrando que o emprego de pó de rocha é uma solução eficaz para a redução de defeitos provenientes da etapa de secagem.

A variação da densidade a seco em função da umidade dos corpos de prova tanto para A2 quanto para A2 com 10% de R1 identificou e confirmou que as variações dos estados de hidratação da argila e das estruturas resultantes das misturas analisadas possuem correlação com as diferentes

respostas à deformação que definem as três diferentes regiões classificadas nos gráficos de tensão limite de escoamento x umidade.

A curva de tensão limite de escoamento vs. umidade para A2 com 10% de R1 mostrou que a rocha diminui as forças de coesão existentes no corpo de prova. Isso permite que seja atingido um mesmo nível de deformação com uma quantidade inferior de água quando comparado com A2 pura. Este comportamento é satisfatório quando analisado do ponto de vista de secagem, pois diminui a quantidade de água necessária para o processamento da massa cerâmica, reduzindo a quantidade de defeitos provenientes da etapa de secagem.

As curvas do ensaio de fluência e recuperação demonstram que a argila apresenta um comportamento viscoelástico e que este comportamento varia de acordo com o estado de hidratação no qual ela foi processada.

O ajuste das curvas de compliância mostrou que estas podem ser representadas por dois elementos de Kelvin-Voigt associados em série.

A análise dos parâmetros ajustados das curvas de compliância mostrou que um dos elementos de Kelvin-Voigt está relacionado à estrutura da argila (resposta em tempos curtos) e o outro está relacionado à água livre presente na argila (resposta em tempos longos).

O conjunto de análises dos fatores, tensão limite de escoamento, densidade e compliância demonstrou ser robusto para a determinação da estrutura das argilas, seu estado de hidratação em função da umidade e de suas propriedades mecânicas.

O ensaio de fluência e recuperação para A2 com adição de 1,5% m de tanino mostra que este aditivo de fonte renovável é eficaz na sua atuação como surfactante, pois promove um nível de deformação em uma argila com 18,3% de umidade similar ao de uma argila com 23,4% de umidade. A diminuição da quantidade de água necessária para processar essa argila também contribuirá para a redução de tensões na peça verde e conseqüentemente diminuirá os defeitos provenientes da etapa de secagem.

As práticas de correção de defeitos, através da adição de um material não plástico (rocha) e da alteração dos parâmetros do processo (adição de um surfactante), demonstraram-se capazes de alterar o comportamento mecânico da argila e sua estrutura.

A combinação dessas práticas com os métodos de caracterização apresentados poderá contribuir para a redução de defeitos de processamento de argilas.

## 7 REFERÊNCIAS

- AMARASINGHE, P. M.; ANANDARAJAH, A.; GHOSH, P. Molecular dynamic study of capillary forces on clay particles. **Applied Clay Science**, v. 88-89, p. 170–177, 2014.
- ANDRADE, F. A.; AL-QURESHI, H. A.; HOTZA, D. Measuring the plasticity of clays: A review. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 1-2, p. 1–7, jan. 2011.
- BARAN, B. et al. Workability test method for metals applied to examine a workability measure (plastic limit) for clays. **Applied Clay Science**, v. 20, p. 53–63, 2001.
- BARBA, A. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 1ª. ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 1997.
- BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2006.
- BOTELLA, R. M. **Reología de Suspensiones Cerámicas**. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.
- BROSNAN, D. A.; ROBINSON, G. C. **Introduction to Drying of Ceramics**. Westerville: The American Ceramic Society, 2003.
- DEY, A.; BASUDHAR, P. K. **Applicability of Burger Model in Predicting the Response of Viscoelastic Soil Beds** GeoFlorida 2010. **Anais...** Reston, VA: American Society of Civil Engineers, 15 fev. 2010 Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/41095%28365%29265>>
- DINGER, D. R. **Characterization Techniques for Ceramists**. 1. ed. Kearney: Dennis R. Dinger, 2005.
- FRANKS, G. V.; LANGE, F. F. Plastic clay-like flow stress of saturated advanced ceramic powder compacts. **Journal of the European ceramic Society**, v. 21, p. 893–899, 2001.
- GINÉS, F. et al. Análisis de los métodos tradicionales utilizados para evaluar la plasticidad. **Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidro**, v. 36, n. 1, p. 25–30, 1997.
- GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. 2ª. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1968.
- GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R. T. DEFINITION OF CLAY AND CLAY MINERAL: JOINT REPORT OF THE AIPEA NOMENCLATURE AND CMS NOMENCLATURE COMMITTEES. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 2, p. 255–256, 1995.
- HAYASHI, F. **Surface Chemistry of Ceramic Shaping Processes** FC annual report for overseas readers: **Fine Ceramics for Future Creation**. [s.l.: s.n.].
- LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 10, p. 2341–2359, 20 dez. 2000.
- MITCHELL, J. K.; SOGA, K. **Fundamentals of Soil Behavior**. 3ª. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

- MME, M. DE M. E E.-. **Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos**, 2010. Disponível em: <www.mme.gov.br>
- OLIVEIRA, K. DE. **Avaliação da Plasticidade de Argilas sob Compressão**. [s.l.] Universidade de Caxias do Sul, 2014.
- ORTEGA, F. DOS S. et al. Influência dos Modelos de Alfred e Andreasen Sobre a Microestrutura e Densidade a Verde de Compactos Cerâmicos Obtidos por Colagem ou Prensagem. **Cerâmica**, v. 43, p. 183–189, 1997.
- PANDOLFELLI, V. C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas**. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.
- PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2<sup>a</sup>. ed. Boston, MA: Springer US, 2009.
- PRACIDELLI, S.; MELCHIADES, F. G. Importância na Composição Granulométrica de Massas para a Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, n. 02, p. 31–35, 1997.
- REED, J. S. **Principles os Ceramics Processing**. 2<sup>a</sup>. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, A. A. L.; LABRINCHA, J. A. Aspectos Fundamentais Sobre a Extrusão de Massas de Cerâmica Vermelha. **Cerâmica Industrial**, v. 8, n. 1, p. 37–42, 2003.
- RIBEIRO, M. J.; FERREIRA, J. M.; LABRINCHA, J. A. Plastic behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion. **Ceramic International**, v. 31, p. 515–519, 2005.
- ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 3. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- SANTAMARINA, J. C. **Soil Behavior at the Microscale: Particle Forces** Soil Behavior and Soft Ground Construction. **Anais...** Reston, VA: American Society of Civil Engineers, 13 jan. 2003 Disponível em: <[http://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/40659\(2003\)2](http://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/40659(2003)2)>
- SANTOS, P. DE S. **Ciência e tecnologia de Argilas**. 2<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989.
- SCHERER, G. W. Theory of Drying. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 3–14, 1990.
- SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: fundamentos teóricos e práticos**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Pinciples of Instrumental Analysis**. 6. ed. Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2007.
- URSO, M. E. D.; LAWRENCE, C. J.; ADAMS, M. J. Pendular, Funicular and Capillary Bridges: Results for Two Dimensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 220, p. 42–56, 1999.
- VAN DER VELDEN, J. H. Analysis of the Pfefferkorn Test. **Ziegelindustrial International**, v. 32, n. 9, p. 532–542, 1979.

VAN VLACK, L. H. **Propriedades dos Materiais Cerâmicos; tradução**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973.

VYALOV, S. S. **Fundamentals of Soil Mechanics**. New York: Elsevier, 1986.

ZHANG, W.; ZHAO, C. Micromechanics Analysis for Unsaturated Granular Soils. **Acta Mechanica Sinica**, v. 24, n. 3, p. 273–281, 2011.