



Marta Serenela Meneses Ribeiro de Moura

MELHORAMENTO DE DISPERSÕES DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICAÇÃO NA ESTABILIZAÇÃO QUÍMICA DE SOLOS

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química,
Apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Junho 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Marta Serenela Meneses Ribeiro de Moura

MELHORAMENTO DA DISPERSÕES DE NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICAÇÃO NA ESTABILIZAÇÃO QUÍMICA DE SOLOS

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, sob orientação da Professora Doutora Maria da Graça Bomtempo Vaz Rasteiro e do Professor Doutor António Alberto Santos Correia, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professora Doutora Maria da Graça Bomtempo Vaz Rasteiro
Professor Doutor António Alberto Santos Correia

Coimbra

2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

“Si no escalas la montaña jamás podras disfrutar el paisaje.”

Pablo Neruda

AGRADECIMENTOS

A realização de uma dissertação de mestrado é um processo complexo e, na perspetiva de alguns, algo solitário. O percurso percorrido na elaboração deste documento leva-me a discordar desta perspetiva, visto que o resultado só se tornou possível graças ao suporte de varias pessoas imprescindíveis, às quais gostaria de deixar o meu agradecimento.

À *Professora Doutora Maria da Graça Rasteiro*, expresso o meu profundo agradecimento pela orientação e apoio, que muito elevaram os meus conhecimentos científicos, por todas as sugestões e correções.

Ao *Professor Doutor António Alberto Santos Correia* pela sua orientação, disponibilidade, pelas muitas correções, sugestões, dúvidas esclarecidas e por todos os conhecimentos transmitidos que permitiram a realização desta dissertação.

À *Vanessa Antunes* por todo o apoio, pelo trabalho realizado e por toda a disponibilidade e ajuda.

Ao *Senhor José António* pelo incansável auxílio prestado na componente laboratorial decorrida no Laboratório de Geotecnia do Departamento de Engenharia Civil da FCTUC, pela boa disposição e companhia.

À AQUATECH, na pessoa de *Doutor David Hunkeler* pelo fornecimento dos surfactantes, à *Cimpor*, nas pessoas de Eng. Paulo Rocha e Eng. Teresa Martins, pelo fornecimento do ligante, e ao Instituto Pedro Nunes pela cedência da sonda de ultrassons.

A todos os meus amigos, nomeadamente à Ana Bento, Ana Carvalho, Cátia Correia, João Costa, Mafalda Cardoso, Patrícia Amado, Ricardo Santos, Sara Fernandes, Sérgio Miranda, Sónia Mendes e Tiago Henriques, por todas as memórias e histórias, por todas as experiências, por todos os instantes de aprendizagem académica e social, por toda a contribuição para a pessoa que sou hoje e por todos os momentos que certamente levarei comigo para a vida.

Por último, tendo consciência que sozinha nada disto teria sido possível, dirijo um agradecimento especial aos meus pais, por serem modelos de coragem, pelo seu apoio incondicional, incentivo, amizade e paciência demonstrados e total ajuda na superação dos obstáculos que ao longo desta caminhada foram surgindo. A eles dedico este trabalho!

RESUMO

Na atualidade a Engenharia Civil depara-se constantemente com o problema da escassez de áreas competentes para a construção sob o ponto de vista geotécnico, o que tem conduzido à necessidade de construir sobre solos com pobres características geotécnicas, exigindo-se para tal soluções técnicas adequadas para melhorar tais características.

A presente dissertação pretende estudar o comportamento do solo mole do Baixo Mondego (caracterizado por fracas características mecânicas), depois de estabilizado quimicamente com ligante e nanotubos de carbono. O desenvolvimento dos nanotubos de carbono, com características únicas, veio revolucionar o futuro dos materiais e são já inúmeras as aplicações em que são utilizados. No entanto, o maior desafio à sua aplicação está associado à tendência natural que têm para agregar, o que resulta na perda de grande parte dos benefícios associados. Por forma a contornar este problema é comum recorrer-se a surfactantes e/ou energia ultrassónica para promover a dispersão dos nanotubos de carbono em suspensão.

Neste trabalho, avaliar-se-á o desempenho de diferentes dispersões de nanotubos de carbono, obtidas com diversos tipos e concentrações de surfactantes (Amber 2006, Amber 2002 e Amber 2001), quando adicionadas a matrizes de cimento Portland e ao solo do Baixo Mondego. Por forma a correlacionar as características do surfactante com o seu desempenho na dispersão dos nanotubos de carbono, realizou-se a caracterização dos surfactantes recorrendo a técnicas de dispersão de luz, nomeadamente *Dynamic Light Scattering (DLS)* para o raio hidrodinâmico e *Static Light Scattering* para o peso molecular. Posteriormente avaliou-se usando a técnica de DLS o grau de dispersão dos nanotubos obtido com os diferentes surfactantes. Verificou-se que todos os surfactantes tinham a capacidade de dispersar os nanotubos de carbono.

Seguidamente moldaram-se provetes de solo estabilizado quimicamente e “enriquecido” com *multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)*, previamente dispersos numa solução com surfactante. As amostras foram sujeitas a ensaios diversos, com o objetivo de caracterizar o desempenho mecânico (mediante a realização de ensaios UCS), a microestrutura (através da realização de ensaios de porosimetria de mercúrio), e a eventual libertação de MWCNTs (através de ensaios de lixiviação).

Dos resultados obtidos a partir dos ensaios UCS não se registaram melhorias significativas no comportamento mecânico com a adição das dispersões de MWCNTs, possivelmente devido a inibição da ação do surfactante no meio. Quanto aos ensaios de porosimetria, concluiu-se que a adição de surfactante e MWCNTs origina uma pequena diminuição da porosidade do material. Dos ensaios de lixiviação verificou-se que a quantidade

Resumo

de material libertado não é significativa e por análise de imagens SEM concluiu-se que não existem vestígios de nanotubos de carbono nos lixiviados. Destas análises pôde-se concluir que os mesmos se encontram “aprisionados” na matriz sólida não existindo riscos ambientais decorrentes da sua libertação.

ABSTRACT

Nowadays, Civil Engineering constantly faces the problem of shortage of qualified areas for building from the geotechnical point of view, what lead to the need to build on soils with poor geotechnical characteristics. This demanded the search for technical solutions suitable to improve such characteristics.

This thesis aims to study the behavior of soft soil of Baixo Mondego (characterized by poor mechanical properties), after chemical stabilization with binder and carbon nanotubes. The development of carbon nanotubes with unique characteristics, has revolutionized the future of materials and there are already numerous applications in which they are used. However, the biggest challenge associated with its application is the natural tendency to aggregate, which results in the loss of much of the associated benefits. In order to circumvent this problem, it is common to resort to surfactants and / or ultrasonic energy to promote the dispersion of carbon nanotubes in suspension.

This work will evaluate the performance of different dispersions of carbon nanotubes obtained with different types and concentrations of surfactants (Amber 2006 , Amber 2002 and Amber 2001), when added to Portland cement matrices and soil of the Baixo Mondego. In order to correlate surfactants characteristics with performance in the dispersion of carbon nanotubes, surfactants characterization was carried out using light scattering techniques, namely Static and Dynamic Scattering Light for molecular weight and size characterization, respectively. From this study it was found that all surfactants had the ability to disperse the carbon nanotubes.

Then they were used to produce stabilized soil samples chemically “enriched” with *multiwalled carbon nanotubes* (MWCNTs) previously dispersed in a solution with surfactant. The samples were subjected to several tests in order to characterize the mechanical performance (by conducting UCS tests), the microstructure (by conducting mercury porosimetry tests), and the eventual release of MWCNTs (through Leaching tests).

The results obtained from the UCS trials show that there is no significant improvements in mechanical behavior with the addition of the MWCNTs dispersions, possibly due to inhibition of surfactant action in the soil medium. As for the porosimetry tests, it is concluded that, the addition of surfactant and MWCNTs, causes the slight decrease of the material porosity. From the leaching tests, it was found that the amount of material released is not significant and with SEM image analysis it was possible to conclude that there were no traces of carbon nanotubes in the leachate. From the analysis could be concluded that they are "trapped" in the solid matrix; therefore, there are no environmental risks associated with its release.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT.....	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xx
NOMENCLATURA E SIMBOLOGIA	xxii
1. Introdução.....	1
2. Estado da arte	3
2.1. Nanotubos de Carbono	3
2.1.1. Background	3
2.1.2. Classificação dos CNTs	3
2.1.3. Propriedades dos CNTs.....	5
2.2. Formação de nanocompósitos	6
2.2.1. Dispersão por método químico	8
2.2.2. Dispersão por método mecânico	12
2.3. Estabilização química do solo	13
3. Caracterização de materiais e procedimentos experimentais	17
3.1. Materiais.....	17
3.1.1. Nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs).....	17
3.1.2. Surfactantes	18
3.1.3. Ligantes	18
3.1.4. Solo.....	19
3.2. Procedimento Experimental	20
3.2.1. Técnicas de Caracterização	20
3.2.1.1 Diâmetro hidrodinâmico	20
3.2.1.2 Peso molecular	22

3.2.1.3	Potencial zeta.....	24
3.2.1.4	Índice de refração	25
3.2.1.5	Viscosidade.....	25
3.2.1.6	Concentração Micelar Critica (CMC)	25
3.2.2.	Caracterização de Surfactantes	26
3.2.3.	Caracterização de dispersões de MWCNTs	27
3.2.4.	Ensaio UCS	28
3.2.5.	Porosimetria de Mercúrio	31
3.2.6.	Ensaio de Lixiviação	32
3.2.7.	Microscopia Ótica.....	32
3.2.8.	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	33
4.	Discussão de resultados.....	35
4.1.	Dispersões de MWCNTs	35
4.2.	Aplicação de MWCNTS no solo	37
4.2.1.	Amber 2006	39
4.2.1.1.	Influência da concentração de MWCNTs	43
4.2.1.2.	Influência da concentração de surfactante.....	43
4.2.2.	Amber 2002	45
4.2.3.	Amber 2001	47
4.2.4.	Discussão dos resultados	49
4.3.	Porosidade.....	55
4.4.	Ensaio de lixiviação	55
5.	Conclusões e perspectivas futuras.....	59
5.1.	Conclusões	59
5.2.	Perspectivas futuras.....	60
	Bibliografia.....	61
	Anexo I – Determinação do incremento do índice de refração (dn/dc)	67
	Anexo II – Determinação da concentração micelar crítica (CMC).....	68

Anexo III – Distribuição de tamanhos das moléculas de surfactantes.....	69
Anexo IV – Pesos moleculares dos surfactantes.....	70
Anexo V – Gráficos UCS do surfactante Amber 2006.....	73
Anexo VI – Gráficos UCS para o surfactante Amber 2002.....	75
Anexo VII – Gráficos UCS para o surfactante Amber 2001	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de surfactantes e respectivas propriedades fornecida pelo fabricante.....	18
Tabela 2 - Constituição do Cimento de Portland fornecidos pelo fabricante.....	19
Tabela 3 - Resultados obtidos para a caracterização dos três surfactantes.....	27
Tabela 4 - Plano de ensaios realizado para o Amber 2006.....	29
Tabela 5 - Plano de ensaios de porosimetria de mercúrio para 7 dias de cura.	32
Tabela 6 - Resumo da caracterização das dispersões.	37
Tabela 7 - Viscosidades dos surfactantes.	37
Tabela 8 - Resultados dos ensaios UCS obtidos para a amostra referência.	38
Tabela 9 - Resultados dos ensaios UCS obtidos para as amostras com MWCNTs para um tempo de cura de 7 dias.....	38
Tabela 10 - Resultados dos ensaios UCS obtidos para as amostras com MWCNTs para um tempo de cura de 28 dias.....	39
Tabela 11 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2006 para um tempo de cura de 7 dias.....	42
Tabela 12 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2006 para um tempo de cura de 28 dias.....	42
Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2002 para um tempo de cura de 7 dias.....	45
Tabela 14 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2002 para um tempo de cura de 28 dias.....	45
Tabela 15 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2001 para um tempo de cura de 7 dias.....	47
Tabela 16 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2001 para um tempo de cura de 28 dias.....	47
Tabela 17 - Resultados de porosimetria de mercúrio para 7 dias de cura.	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - a) Folha de grafeno enrolada na forma de SWCNT (Grafeno,2015), b) Representação de um SWCNT (à esquerda) e de um MWCNT (à direita) (Intech,2015)..... 4

Figura 2 - Estruturas de SWCNT. Zig-zag (a), *armchair* (b), chiral (c). 4

Figura 3 - Imagens SEM de pastas de cimento com MWCNTs não dispersos (a) e dispersos (b)..... 8

Figura 4 - Resistência à flexão a partir de ensaios mecânicos de flexão de pasta de cimento reforçado com MWCNT com 28 dias de cura (Konsta-Gdoutos *et al.*, 2010a). 10

Figura 5 - Variação da viscosidade de pastas de cimento reforçadas com MWCNTs em função da tensão de corte aplicada (in Konsta-Gdoutos *et al.*, 2010a). 13

Figura 6 - Gráficos tensão-extensão apresentados por Figueiredo (2014). Influência da concentração de MWCNTs para uma concentração de 2% de Glicerox..... 15

Figura 7 - Correlações típicas para partículas de pequenas e grandes dimensões (ZSN User Manual, 2004). 21

Figura 8 - Gráfico de Debye. 24

Figura 9 - Suspensão de MWCNTs antes da aplicação de ultrassons (a) e depois da aplicação de ultrassons (b). 28

Figura 10 - Distribuição de tamanhos dos MWCNTs para as quatro concentrações testadas do surfactante Amber 2006..... 35

Figura 11 - Distribuição de tamanhos dos MWCNTs para as quatro concentrações testadas do surfactante Amber 2002..... 36

Figura 12 - Distribuição de tamanhos dos MWCNTs para as quatro concentrações testadas do surfactante Amber 2001..... 36

Figura 13 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2006 com uma concentração de 0,1% para um tempo de cura de 7 dias. 40

Figura 14 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2006 com uma concentração de 0,1% para um tempo de cura de 28 dias. 40

Figura 15 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de Amber 2006 para (A) amostras sem MWCNTs, (B) amostras com 0,001% de MWCNTs e (C) amostras com 0,01% de MWCNTs para um tempo de cura de 7 dias. 41

Figura 16 - Evolução de $q_{u \max}$ com a concentração de Amber 2006 (A), Amber 2002 (B) e Amber 2001 (C) para cada concentração de MWCNTs para um tempo de cura de 7 dias.	50
Figura 17 - Evolução de $q_{u \max}$ com a concentração de Amber 2006 (A), Amber 2002 (B) e Amber 2001 (C) para cada concentração de MWCNTs para um tempo de cura de 28 dias.	52
Figura 18 – Comparação entre resultados obtidos para os ensaios UCS deste estudo e por Figueiredo (2014) para amostras com 2% de Glycerox e 0,01% de MWCNTs para amostras com um tempo de cura de 7 dias.	54
Figura 19 - Imagens de microscopia ótica do lixiviado com 7 dias para uma concentração de 0,1% de Amber 2001 com 0,01% de MWCNTs.	56
Figura 20 - Imagens SEM do lixiviado aos 7 dias para uma concentração de 0,1% de Amber 2001 com 0,01% de MWCNTs.	57

NOMENCLATURA E SIMBOLOGIA

Nomenclatura

CEM I 42.5 R Portland – Cimento Portland tipo I 42.5 R

CMC – Concentração Micelar Crítica

CNFs – Nanofibras de Carbono (Carbon Nanofibers)

CNTs – Nanotubos de Carbono (Carbon Nanotubes)

DEC-UC – Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Coimbra

DEQ-UC – Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra

DLS – Dispersão da Luz Dinâmica (Dynamic Light Scattering)

MW – Peso Molecular (Molecular weight)

MWCNT – Nanotubos de Carbono de Parede Multipla (Multi-wall Carbon Nanotubes)

PVC – Policloreto de Vinilo

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento (Scanning Electron Microscope)

SLS – Dispersão de Luz Estática (Static Light Scattering)

SWCNT – Nanotubos de Carbono de Parede Simples (Single-Wall Carbon Nanotubes)

UCS – Resistência à Compressão Simples ou Não Confinada (Unconfined Compressive Strength)

ZSN – ZetaSizer Nano ZS

Símbolos

$\Delta\delta_v$ - Variação da deformação vertical

A – Área da secção transversal

A_2 – Segundo coeficiente virial

A_c – Área da secção transversal corrigida

Al_2O_3 – Alumina

A_v – Valores médios

CaO – Oxido de Cálcio

D – Diâmetro da amostra

D_c – Coeficiente de difusão

D_h – Diâmetro hidrodinâmico

D_i – Diâmetro hidrodinâmico da classe i

dn/dc – Incremento diferencial do índice de refração versus concentração.

D_z – Diâmetro médio

E_{u50} – Módulo de deformabilidade não drenado definido para 50% da tensão de rotura

F - Força

Fe_2O_3 – Óxido de ferro

h – Altura da amostra

k – Constante de *Boltzman's*

K – Constante Ótica

MgO – Óxido de Magnésio

n – Índice de refração

N_A – Constante de *Avogadro*

P_θ – Fator geométrico estático

q_u – Resistência à compressão não confinada

$q_{u\ max}$ – Resistência máxima à compressão não confinada

R_T – Razão de *Rayleigh* do Tolueno

R_θ – Razão de *Rayleigh*

SiO_2 – Sílica (ou dióxido de silício)

SO_3 – Óxido sulfúrico

var – Variância em relação aos valores de referência

W_f – Teor em água final

ε - Extensão vertical

λ – Comprimento de onda

μ – Viscosidade dinâmica

1. Introdução

O crescente desenvolvimento socioeconômico latente nas sociedades modernas, e a sua constante evolução e expansão, conduziu a uma necessidade de explorar solos com pobres propriedades geotécnicas, caracterizados por exibirem baixa resistência mecânica e elevada deformabilidade. É neste contexto que surge a técnica de estabilização química de solos, que não é mais que a introdução no solo de materiais com características aglomerantes (ligantes), esperando que o material resultante adquira um melhor desempenho mecânico. Contudo, devido aos requisitos estruturais é crucial o desenvolvimento de técnicas que otimizem o desempenho dos solos estabilizados com cimento, em particular que melhorem a resistência mecânica.

Com o presente trabalho, pretende-se avaliar o comportamento do solo mole do Baixo Mondego estabilizado quimicamente com ligantes e com a adição de nanotubos de carbono. O objetivo será avaliar as repercussões da adição de Nanotubos de Carbono (CNTs) ao solo, nomeadamente no que respeita à efetivação da estabilização química do mesmo, e perceber qual a melhor forma de integrar os CNTs na matriz do solo, por forma a maximizar as propriedades mecânicas do solo estabilizado.

Os nanotubos de carbono foram descobertos recentemente, no início da década de 90, e são já inúmeras e em diversas áreas, as pesquisas que envolvem aplicações deste material. O desenvolvimento desta estrutura, com características únicas, veio revolucionar o futuro dos materiais, uma vez que estes apresentam propriedades muito aliciantes para aplicações em diferentes áreas. A incorporação destes em compósitos de polímeros ou outros materiais é bastante vantajosa, uma vez que aumenta certas propriedades e melhora o desempenho do produto final.

O desempenho da estabilização química dos solos pode ser consideravelmente melhorado por meio da incorporação de partículas nanométricas na matriz modificada do solo-ligante, uma vez que estas têm a capacidade de preencher nanometricamente os poros da matriz, o que se reflete numa matriz mais preenchida e mais resistente. No entanto, a aplicação direta destes não é possível devido à tendência natural de agregação destas partículas, o que faz com que os efeitos benéficos associados à sua incorporação se percam, não acrescentando neste caso nenhum tipo de vantagem à matriz. Assim, uma etapa importante do processo de aplicação de nanotubos de carbono é a sua dispersão, podendo utilizar-se para este fim técnicas mecânicas (ultrassons) e/ou técnicas químicas (adição de surfactantes).

No presente trabalho, a dispersão dos CNTs é efetuada com recurso a ambas as técnicas tendo-se adotado a seguinte estratégia: procedeu-se à caracterização de três surfactantes, Amber

1. Introdução

2006, Amber 2002 e Amber 2001, todos eles poliamidas e do tipo catiónico. Após a caracterização dos surfactantes caracterizaram-se as dispersões de nanotubos de carbono para várias concentrações de surfactante, por forma a determinar a melhor concentração a utilizar na estabilização do solo. Com o intuito de avaliar o desempenho mecânico, foram realizados ensaios de resistência à compressão simples ou não confinada (UCS), para diversas amostras de solo estabilizado, variando a concentração de surfactante e de nanotubos de carbono para cada surfactante testado. Quanto maiores os valores da resistência mecânica e da rigidez mais efetiva é a estabilização do solo.

Para alcançar os objetivos acima descritos estruturou-se o trabalho nos seguintes 5 capítulos:

- O capítulo 1 é a introdução, onde é exposto o problema e os objetivos;
- O capítulo 2 é o estado da arte, onde se expõem os fundamentos globais, trabalhos similares e conclusões de outros autores;
- No capítulo 3 é apresentada a caracterização dos materiais utilizados e procedimentos experimentais aplicados neste trabalho;
- No capítulo 4 apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos;
- Por ultimo, o capítulo 5 resume as principais conclusões do trabalho e apresenta algumas sugestões e perspetivas futuras.

2. Estado da arte

2.1. Nanotubos de Carbono

2.1.1. Background

O termo nanotecnologia foi introduzido pela primeira vez pelo laureado com o prêmio Nobel Richard P. Feynman em 1959, que defendia que a matéria deveria ser manipulada por forma a atingir dimensões ao nível das moléculas e dos átomos, ou seja, à nanoescala (Sanchez, 2010). Estudos elaborados posteriormente em áreas como a física, a química e a biologia, foram demonstrando que esta manipulação da matéria era benéfica para diversas aplicações (Drexler, 1981). Foi num destes estudos que, no ano de 1991, Sumio Iijima, um físico japonês e investigador no *NEC Corporation*, publicou a preparação de uma nova estrutura de carbono. Quando observada por microscopia eletrónica de transmissão, esta estrutura apresentava forma de micro tubo, com paredes compostas por átomos de carbono ligados entre si, de forma hexagonal, longos e com cerca de 2 a 20 camadas concêntricas, organizadas numa estrutura tubular. O tubo mais pequeno tinha cerca de 2.2 nm de diâmetro, o que corresponde a um anel de 30 hexágonos de átomos de carbono e foi precisamente devido a este diâmetro nanométrico que Sumio Iijima os denominou de nanotubos de carbono (*carbon nanotubes-CNTs*) (Iijima, 1991).

O desenvolvimento desta estrutura, com características únicas, veio revolucionar o futuro dos materiais. Os nanotubos de carbono apresentam propriedades muito aliciantes para aplicações em diversas áreas, tais como a eletrónica, a energia, a saúde, ambiente e materiais. A forma mais comum de integração destes nanotubos é como reforço dos materiais convencionais já utilizados nas diversas aplicações. No entanto, e visto que os CNTs são um material relativamente recente, vários estudos continuam a ser efetuados de modo a perceber todas as suas potencialidades e possíveis aplicações.

2.1.2. Classificação dos CNTs

A versatilidade do átomo de carbono possibilita a formação de um vasto leque de estruturas. Este possui quatro eletrões na camada de valência, que podem ser configurados de distintas formas para originar ligações covalentes, dando assim origem às hibridizações sp^3 , sp^2 e sp . Dependendo do tipo de hibridização pode formar estruturas frágeis como a grafite ou estruturas rígidas como o diamante. Os CNTs constituem um novo alótropo de carbono equivalente a folhas de grafeno enroladas, na forma de um tubo cilíndrico, como se pode observar na **Figura 1a**) (Vaisman *et al.*, 2006).

2. Estado da Arte

No que concerne à sua configuração, os CNTs podem ser classificados de duas formas, *single-walled carbon nanotube* (SWCNT) e *multiwalled carbon nanotube* (MWCNT). Os SWCNTs são constituídos por uma única folha de grafeno perfeitamente enrolada num tubo cilíndrico, enquanto os MWCNTs compreendem um conjunto de folhas de grafeno enroladas concêntricamente como se pode observar na **Figura 1b**).

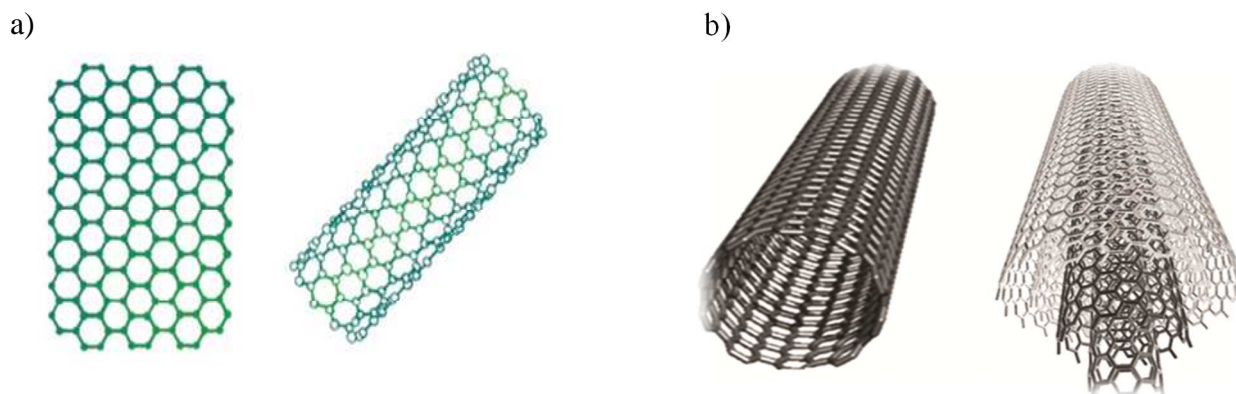


Figura 1 - a) Folha de grafeno enrolada na forma de SWCNT (Grafeno,2015), b) Representação de um SWCNT (à esquerda) e de um MWCNT (à direita) (Intech,2015).

Os SWCNTs podem ser metálicos ou semicondutores, dependendo da orientação da folha de grafeno aquando do seu enrolamento. Esta orientação define a estrutura final podendo ser classificada em: *zig-zag*, *armchair* e *chiral* como se pode observar respetivamente na **Figura 2** (Baughman *et al.*, 2002).

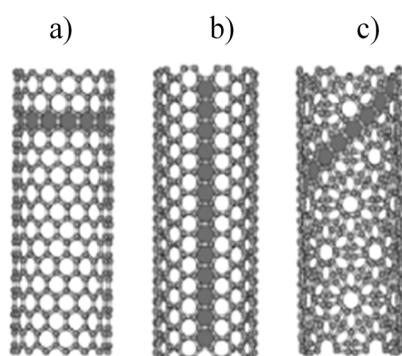


Figura 2 - Estruturas de SWCNT. Zig-zag (a), armchair (b), chiral (c).

Outro parâmetro característico dos CNTs é o diâmetro. Os SWCNTs apresentam diâmetros na ordem dos 0.4-3 nm enquanto os MWCNTs variam desde 1.4-100 nm. Por outro lado os MWCNTs têm uma maior disponibilidade no mercado, devido a uma produção menos dispendiosa, tendo além disso, uma resistência química superior quando comparados com os SWCNTs (Baughman *et al.*, 2002).

2.1.3. Propriedades dos CNTs

Os CNTs são dos materiais mais resistentes e mais rígidos conhecidos pelo homem. Estes possuem átomos de carbono interligados em rede por ligações covalentes do tipo sp^2 , dotando os CNTs de propriedades excepcionais (Makar e Beaudoin, 2003).

Os CNTs são materiais bastante flexíveis que não sofrem danos na sua estrutura quando submetidos a grandes tensões. Quando os MWCNTs são submetidos a tensões elevadas, apenas a última camada tem tendência a romper. A existência de imperfeições na sua estrutura leva a que o valor da resistência baixe, no entanto, ainda que esta diminuição se verifique, o seu valor continua a ser consideravelmente mais alto quando comparado com o obtido para outros materiais (Yakobson e Avouris, 2001). Estas imperfeições, como é referido na **secção 2.2.1**, podem resultar da funcionalização da superfície dos CNTs que neste caso, devido à existência de vários tubos concêntricos, podem ser favoráveis às ligações de MWCNTs com a matriz envolvente. No caso de SWCNTs a funcionalização covalente quebra algumas ligações carbono-carbono, criando defeitos nas paredes dos nanotubos com a consequente diminuição do valor da resistência. A resistência dos CNTs é também dependente do número de defeitos nas paredes. Apesar dos CNTs atingirem o auge das suas propriedades quando não existem defeitos, por outro lado a sua ligação à matriz cimentícia é favorecida quando estes defeitos estão presentes (Choudhary e Gupta, 2011).

No que concerne às propriedades mecânicas dos CNTs, destaca-se o facto de estes serem nanomateriais com grande potencial no reforço de matrizes de diversos materiais, apresentando elevada resistência e rigidez na direção axial e extraordinária flexibilidade na direção transversal. O módulo de *Young* ou de elasticidade nos CNTs de melhor qualidade atinge valores na ordem de 1 TPa que é cerca de 5 vezes superior ao do aço e, quanto ao valor da resistência à tração, este apresenta-se na ordem dos 65-93 GPa, isto é cerca de 100 vezes superior ao do aço. A densidade é de cerca de 1800 kg/m^3 , aproximadamente um quarto da do aço e o rácio diâmetro/comprimento pode atingir o valor de 1000 ou superior. (Konsta-Gdoutos *et al.*, 2010a).

No que respeita às propriedades elétricas, ressalta-se que estas são diretamente dependentes do diâmetro e quiralidade dos CNTs, uma vez que a orientação da folha de grafeno vai ter grande influência na posição das camadas de valência e na capacidade de condução do material (Dresselhaus *et al.*, 2001). Deste modo, os CNTs podem apresentar um comportamento metálico ou semicondutor, como foi referido na **secção 2.1.2**.

2.2. Formação de nanocompósitos

Com o desenvolvimento de materiais à escala nanométrica surge uma nova categoria de compósitos, os nanocompósitos, cuja principal característica reside no facto de possuírem nanopartículas na sua matriz. A utilização de nanopartículas que apresentam apenas alguns nanómetros de dimensão (~ 10 mil vezes mais finos que um cabelo humano), permite usufruir da elevada área interfacial por unidade de volume entre o elemento nano e a matriz, o que resulta numa melhor resistência do material sem comprometer a sua rigidez intrínseca (Choudhary e Gupta, 2011). Devido às suas reduzidas dimensões, as nanopartículas ocupam os espaços existentes entre as partículas dos materiais que constituem o compósito, favorecendo a interação entre os mesmos, contribuindo para a melhoria das propriedades do material.

As mais recentes pesquisas procuram estabelecer a melhor forma de incorporar os CNTs nas diversas matrizes, a fim de melhorar os métodos de processamento, desempenho mecânico e outras possíveis aplicações. Com uma panóplia de excelentes propriedades, os CNTs trouxeram a possibilidade de desenvolvimento de uma alargada gama de materiais para diversas aplicações. A incorporação de CNTs em diversas matrizes levou ao desenvolvimento de materiais passíveis de serem utilizados em diversas aplicações de alto desempenho em engenharia.

Atualmente a aplicação de nanocompósitos à base de CNTs é particularmente relevante na área da eletrónica, nomeadamente para proteção contra a interferência eletromagnética e dissipação de carga eletrostática (Choudhary e Gupta, 2011). Algumas características interessantes dos CNTs prendem-se com a sua capacidade de absorção de micro-ondas, que pode ser utilizada para aquecer estruturas de armazenamento/alojamento temporário com possíveis aplicações na exploração espacial (Bradley e Westling, 2003), assim como a sua alta resistência mecânica que pode ser aproveitada para melhoramento da performance de materiais utilizados em desporto. Os CNTs são também candidatos promissores para a absorção de metais pesados permitindo reduzir problemas ambientais como a presença de metais pesados das águas residuais (Mubarak *et al.*, 2014).

Visando a melhoria das propriedades de materiais de construção, os CNTs têm sido incorporados em matrizes cimentícias, com o objetivo de melhorar a sua durabilidade e resistência mecânica, aumentando assim a resistência das estruturas (Hanus e Harris, 2013). A produção de compósitos de matriz cimentícia reforçada com CNTs foi abordada pela primeira vez por Makar e Beaudoin (2003). Apesar de não apresentarem resultados de ensaios mecânicos, estes autores destacam que a principal vantagem do reforço com CNTs se prende essencialmente com o aumento da resistência mecânica.

A principal particularidade associada à utilização de CNTs em matrizes cimentícias prende-se com o facto destes atuarem como agentes de enchimento à escala nano, o que permite o nanoreforço do cimento, tornando o material mais denso através da diminuição da sua porosidade. Além disso, possuem a capacidade de inibir o desenvolvimento de fendas e por conseguinte a sua propagação (Cwirzen *et al.*, 2008).

Apesar das múltiplas vantagens do reforço de matrizes cimentícias com CNTs, ainda existem dificuldades intrínsecas à sua aplicação, não havendo evidência de CNTs em materiais de construção disponíveis comercialmente (Hanus e Harris, 2013). Embora se reconheça que a nanoengenharia tem um grande potencial, alguns desafios ainda persistem, com especial destaque para a dificuldade de obtenção de adequadas dispersões de CNTs à escala nanométrica, o *scale-up* e a redução da relação custo / benefício.

A principal dificuldade associada à qualidade da dispersão de CNTs provém do facto destes serem materiais altamente hidrofóbicos e possuírem forças de *van der Waals* elevadas, dotando-os de uma tendência natural para formarem agregados. Dispersões de má qualidade tendem a formar anomalias na estrutura dos nanocompósitos limitando a eficiência dos CNTs na matriz de cimento. (Al-rub *et al.*, 2012). É de notar que a elevada área de superfície dos CNTs por um lado é vantajosa, na medida em que favorece a interação química entre os nanotubos e o material, no entanto, esta propriedade favorece a formação de aglomerados. Evitar a aglomeração das partículas, isto é, conseguir uma boa dispersão dos CNTs, constitui um dos maiores desafios associados à sua utilização no reforço de matrizes cimentícias.

Konsta-Gdoutos *et al.*, (2010b) estudaram uma matriz de cimento com MWCNTs. Para dispersar os MWCNTs homogeneamente na água de mistura, foram preparadas suspensões de MWCNTs com uma solução aquosa enriquecida com um agente dispersante (ou surfactante). Às dispersões resultantes foram aplicados ultrassons à temperatura ambiente, seguindo o método descrito por Konsta-Gdoutos *et al.* (2008) e Konsta-Gdoutos *et al.* (2009). Foram utilizados dois tipos de MWCNTs, longos e curtos, todos com o mesmo diâmetro. À solução aquosa foram adicionados MWCNTs com as seguintes concentrações: 0,048%, 0,08% e 0,1% (MWCNTs - curto) e 0,025%, 0,048% e 0,08% (MWCNTs - longo) referido à massa de cimento. A suspensão de MWCNTs com um rácio de MWCNT/surfactante igual a 4, em massa, foi adicionado à pasta de cimento Portland com uma rácio de água/cimento de 0,3 em massa.

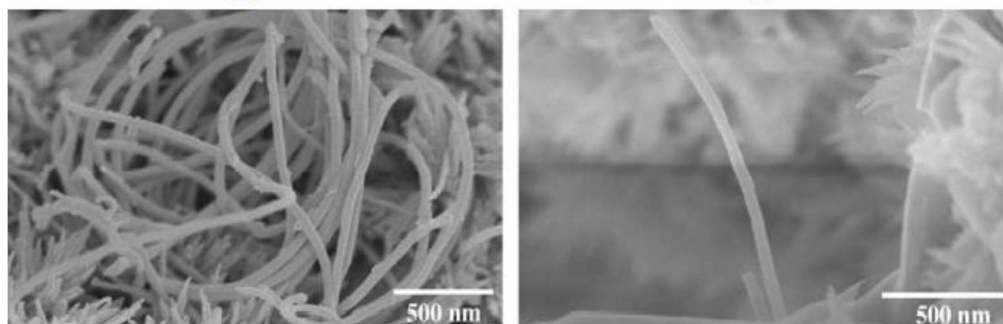


Figura 3 - Imagens SEM de pastas de cimento com MWCNTs não dispersos (a) e dispersos (b).

Os nanocompósitos resultantes foram avaliados utilizando microscopia eletrônica de varrimento (Scanning Electron Microscope, SEM), cujas imagens são apresentadas na **Figura 3**. Quando a dispersão não é eficaz existem grandes aglomerados de MWCNTs como se pode observar na **Figura 3a**. Por outro lado, quando se consegue uma boa dispersão podem distinguir-se perfeitamente os MWCNTs (**Figura 3b**).

Existem duas abordagens distintas para dispersar CNTs: métodos químicos e mecânicos. No entanto estes dois métodos são geralmente aplicados simultaneamente por forma a atingir uma maior eficiência. Ambos os métodos estão descritos na próxima **subsecção**.

2.2.1. Dispersão por método químico

Um dos métodos utilizados para dispersar CNTs, é o método químico. Este é caracterizado por alterar a energia de superfície dos sólidos e pode ser classificado como covalente ou não-covalente.

Como foi referido na **secção** anterior, os CNTs são conhecidos como materiais altamente hidrofóbicos e com forças de *Van der Waals* elevadas, o que lhes confere uma tendência natural para aglomerarem rapidamente, quando dispersos em água sem qualquer alteração da sua superfície.

As interações químicas entre CNTs podem ser modificadas adicionando à sua superfície grupos funcionais que conseguem estabelecer ligações covalentes com os CNTs, alterando assim as suas estruturas químicas. Este processo é denominado de funcionalização covalente e geralmente pressupõe a adição de grupos carboxílico ou hidroxilo por forma a facilitar a dispersão dos CNTs em água (Newman *et al.*, 2013).

A existência de defeitos nas paredes dos CNTs permite a formação de ligações, melhorando assim a afinidade entre os CNTs e o meio (solvente ou solução polimérica), o que permite reduzir a tendência para a aglomeração (Al-rub *et al.*, 2012). No entanto, quando é realizada uma funcionalização covalente muito agressiva, como aquela que se verifica ao

utilizar ácidos fortes, podem introduzir-se defeitos estruturais significativos que afetam as propriedades dos CNTs (Nesibulina *et al.*, 2012).

Uma das funcionalizações covalentes típica utiliza dois ácidos altamente concentrados, o ácido nítrico (HNO_3), que oxida a superfície e o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que torna a superfície rugosa. Quando o ácido sulfúrico atua, algumas ligações carbono-carbono são quebradas criando defeitos, isto permite que o ácido nítrico crie grupos funcionais na superfície dos CNTs. No entanto, com a quebra das ligações carbono-carbono, a resistência, entre outras propriedades, fica comprometida, podendo até levar à quebra total do CNT reduzindo o seu comprimento (Al-rub *et al.*, 2012).

No que diz respeito ao método químico não-covalente, também conhecido por funcionalização não-covalente, este apresenta uma grande vantagem em relação à funcionalização covalente, uma vez que possibilita a adsorção de diversos grupos na superfície dos CNTs sem alterar a estrutura da ligação sp^2 .

A alteração da superfície dos CNTs por adição de surfactantes tem sido vastamente estudada e utilizada na preparação de suspensões, tanto aquosas como orgânicas, por forma a obter uma fração elevada de CNTs individualmente dispersos.

Os surfactantes são polímeros de natureza anfifílica, compostos por uma parte polar também designada por hidrofílica e outra apolar também designada por hidrofóbica. É este carácter anfifílico que lhes permite adsorver na interface de fases imiscíveis, tais como óleo e água ou partículas e um líquido, diminuindo a tensão superficial. Os surfactantes podem ser classificados como iónicos (aniónicos ou catiónicos), não iónicos ou anfotéricos segundo a natureza da carga da parte hidrofílica.

Duas características importantes que caracterizam os surfactantes são a adsorção na interface ou superfície e a auto-acumulação em estruturas supramoleculares, tornando-os vantajosos na preparação de dispersões coloidais estáveis. Por norma a adsorção de surfactantes em superfícies orgânicas ou inorgânicas depende geralmente das características químicas das partículas, da estrutura dos surfactantes e do solvente (Vaisman *et al.*, 2006).

A adsorção de surfactantes com carga, ou seja os surfactantes iónicos, é conseguida devido às interações de Coulomb entre a parte hidrofóbica do surfactante e a superfície do sólido, sendo que, ambas as estruturas devem apresentar cargas opostas.

No caso de surfactantes não iónicos, estes aderem á superfície hidrofóbica através da parte apolar devido a forças de *Van der Waals*. Depois do surfactante adsorvido na superfície e com o aumento da concentração deste no meio, diminui a área disponível em relação ao número de moléculas, havendo uma tendência para estes se auto-organizarem em micelas. Esta auto-organização ocorre a partir da concentração micelar crítica (CMC) e, após este ponto, o aumento

2. Estado da Arte

da concentração de surfactante tem um efeito reduzido na tensão superficial da dispersão. Geralmente em sistemas aquosos, a CMC tem tendência a aumentar com o aumento do comprimento da cadeia alquila da parte hidrofóbica do surfactante (Myers, 1999).

Como a funcionalização não-covalente tem a vantagem de não alterar as propriedades dos CNTs, esta torna-se bastante atrativa uma vez que é possível melhorar as propriedades de certos materiais, como o cimento, com a introdução de dispersões estáveis de CNTs. No entanto esta funcionalização continua a ser alvo de estudos, no sentido de se conseguir garantir uma dispersão estável a longo prazo.

Konsta-Gdoutos *et al.*, (2010a) investigaram o efeito da concentração de surfactantes na dispersão de MWCNTs no reforço de pastas cimentícias, conduzindo uma série de ensaios de caracterização mecânica por flexão. Foram preparadas amostras de MWCNTs com diferentes proporções de surfactante em massa. Na **Figura 4** observa-se que as amostras tratadas com diferentes quantidades de surfactante exibem uma resistência à flexão mais elevada do que a amostra sem surfactante. As amostras com um rácio surfactante/MWCNTs de 4,0 são as que apresentam a resistência à flexão mais elevada. Os autores concluem que este é o rácio surfactante/MWCNTs ótimo e que qualquer rácio inferior ou superior a 4,0 produz amostras com menor resistência à flexão. Os autores explicam ainda que quanto menor o rácio de surfactante/MWCNTs, menos moléculas de surfactantes são adsorvidos à superfície do carbono e a proteção contra a aglomeração é reduzida. Nos rácios mais elevados de surfactante/MWCNTs, pode ocorrer floculação por pontes entre as moléculas de surfactante. Uma elevada concentração de surfactante na solução aquosa pode reduzir as forças de repulsão electroestáticas entre os MWCNTs levando-os a reagregar. Os resultados indicam que, para uma dispersão eficaz, existe uma proporção em massa ótima de surfactante/MWCNTs próximo de 4,0.

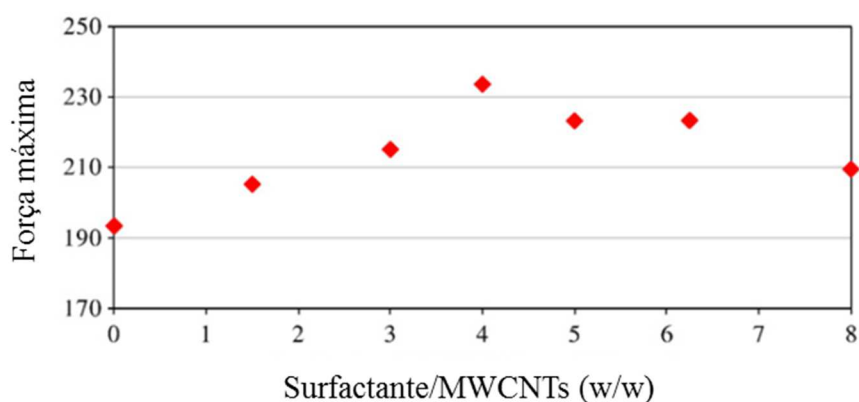


Figura 4 - Resistência à flexão a partir de ensaios mecânicos de flexão de pasta de cimento reforçado com MWCNT com 28 dias de cura (Konsta-Gdoutos *et al.*, 2010a).

Moore *et al.*, (2003) estudaram dispersões de SWCNTs em meio aquoso utilizando vários tipos de surfactantes, aniônicos, catiônicos e não iônicos. Os autores verificaram que polímeros não iônicos com pesos moleculares mais elevados facilitam a dispersão de CNTs, mesmo com uma concentração mais elevada. A explicação apresentada pelos autores foca-se no facto de surfactantes com um peso molecular mais elevado possuírem grupos hidrofóbicos mais longos, conseguindo-se uma maior estabilização estérea. Este tipo de estabilização não ocorre nos surfactantes iônicos dado que o fator dominante a impedir a agregação é a repulsão entre cargas.

Abu Al-Rub *et al.*, (2011) estudaram os efeitos de CNTs e nanofibras de carbono (Carbon Nanofibers - CNFs), funcionalizados covalentemente com ácido e não funcionalizados, nas propriedades mecânicas de compósitos de cimento. Os CNTs e CNFs foram adicionados a pastas de cimento em concentrações de 0,1% e 0,2% referidos à massa de cimento. Cada amostra foi sujeita a ensaios de resistência à flexão por forma a registar as propriedades mecânicas das pastas cimentícias (módulo de Young, resistência à flexão, módulo de ductilidade e de tenacidade) com o tempo de cura de 7, 14 e 28 dias. Verificou-se que o comportamento dos materiais compósitos varia significativamente ao longo do tempo de cura. Os resultados mostraram claramente uma diminuição das propriedades mecânicas quando são utilizados CNTs e CNFs funcionalizados, quando comparados com os não funcionalizados. Este decaimento nas propriedades mecânicas é atribuído à excessiva formação de etringite (Sulfoaluminato de Cálcio hidratado) causada pela presença de sulfatos. Comparando as pastas de cimento reforçadas com CNFs não funcionalizadas com o cimento comum, ambos para um período de cura de 28 dias, é possível concluir que a ductilidade média aumentou cerca de 73%, a resistência média à flexão aumentou cerca de 60%, o módulo de elasticidade média de Young aumentou cerca 25% e a resistência média aumentou cerca de 170%. Para estes resultados, os autores apontam a presença de ligações entre os CNFs e o cimento como o fator responsável pela melhoria das propriedades mecânicas da pasta de cimento, ainda que estas apenas se tenham verificado para as CNFs não funcionalizadas.

A concentração de 0,2% de CNTs e CNFs foi considerada excessiva para o reforço de pastas de cimento, levando os autores a recomendar uma concentração de cerca de 0,1%, em massa, por forma a alcançar uma melhor dispersão dos CNTs e CNFs.

2.2.2. Dispersão por método mecânico

A dispersão mecânica, utilizando ultrassons, é adequada para quebrar as forças de *Van Der Waals* entre os CNTs e assegurar uma boa dispersão dos mesmos. A onda mecânica gerada pelos ultrassons propaga-se ao longo da suspensão, provocando a desestabilização do sistema, o que conseqüentemente favorece a separação das estruturas e formação de uma suspensão estável.

De modo a dispersar os CNTs de uma forma eficaz, devem ser selecionados uma energia e tempo de sonificação adequados. Se forem utilizadas quantidades excessivas de energia ou um elevado tempo de sonificação na suspensão, existe um risco de fragmentação dos CNTs, o que levaria a um decréscimo no rácio diâmetro/comprimento, alterando as suas propriedades. A utilização repetida de ultrassons no mesmo sistema deve ser evitada sob pena de provocar a quebra dos CNTs, tornando-os sucessivamente mais finos e mais curtos, obtendo-se no limite carbono amorfo (Rossell *et al.*, 2013).

A utilização de ultrassons pode ser feita de forma individualizada ou conjugada com a funcionalização covalente e não covalente.

No que respeita à utilização de ultrassons em conjunto com a funcionalização covalente destaca-se o facto de a ultrassonificação promover a formação de defeitos que permitem a ligação de grupos funcionais. Posto isto, é possível ligar grupos covalentemente à estrutura, que favorecem a interação entre os CNTs e a matriz cimentícia.

Em relação à funcionalização não covalente, após a adsorção do surfactante à superfície do CNT é possível recorrer à ultrassonificação com o objetivo de intensificar a separação dos CNTs via repulsão estérica ou electrostática, conseguindo-se desta forma a formação de uma suspensão mais estável (Rossell *et al.*, 2013).

Konsta-Gdoutos *et al.*, (2010a) efetuaram estudos no sentido de aferir qual o efeito da energia de ultrassonificação na qualidade das dispersões de CNTs, sendo os resultados apresentados na **Figura 5**. Para tal mediram as propriedades reológicas das pastas de cimento reforçadas com MWCNTs com e sem utilização de ultrassons. Os resultados obtidos pelos autores permitem verificar algumas diferenças significativas entre o comportamento das pastas de cimento reforçadas com MWCNTs com e sem tratamento de sonificação. Para as pastas sem tratamento de sonificação e considerando baixas tensões de corte verifica-se que a viscosidade é significativamente superior àquela que se obteve para as pastas após o tratamento de sonificação. Os autores atribuem este aumento da viscosidade à presença de aglomerados de maior escala nas pastas que não foram submetidas a sonificação. É no entanto de notar que para valores mais elevados de tensão de corte, a diferença entre a viscosidade das pastas (com e sem

tratamento de sonificação) é menos significativa. O aumento da tensão de corte é acompanhado pela rotura dos aglomerados responsáveis pela viscosidade superior das pastas que não sofreram tratamento de sonificação, conduzindo a aproximação dos valores da viscosidade entre as pastas sonificadas e não sonificadas. Estes resultados confirmam a existência de aglomerados nas pastas de cimento não submetidas a tratamento de sonificação, permitindo desta forma concluir que a aplicação de energia ultrassónica é fundamental para se obter uma dispersão adequada de MWCNTs.

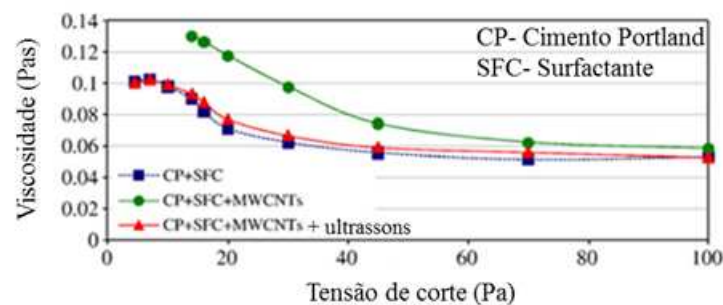


Figura 5 - Variação da viscosidade de pastas de cimento reforçadas com MWCNTs em função da tensão de corte aplicada (in Konsta-Gdoutos *et al.*, 2010a).

2.3. Estabilização química do solo

A estabilização química do solo surgiu com a necessidade da construção de estruturas em solos com fracas características geotécnicas, nomeadamente no que respeita à sua baixa resistência e elevada deformabilidade. Comumente a estabilização química de solos pressupõe a mistura destes com materiais que apresentam propriedades aglomerantes mediante a alteração da composição química da matriz, resultando num material compósito (solo estabilizado) mais estável do ponto de vista da sua utilização para construção.

Na tentativa de aumentar a estabilidade dos solos adicionam-se materiais com propriedades cimentícias ou aglomerantes, designados genericamente por ligantes. Da mistura solo-ligantes resultam interações físico-químicas entre as partículas do solo, os ligantes e a água presente no solo, resultando um material compósito cujas propriedades lhe conferem um comportamento mecânico diferente do apresentado pelo solo original.

Dos diferentes ligantes utilizados na estabilização química de solos destacam-se o cimento Portland e a cal viva, sendo que a escolha do ligante mais adequado é efetuada com base nas características do solo assim como no resultado que se pretende obter após a estabilização. Em relação a este aspeto destaca-se a utilização do cimento Portland para o aumento da resistência mecânica de solos orgânicos, pois este possui elevada capacidade de se

2. Estado da arte

misturar com a água (devido à elevada razão cal:sílica) desencadeando reações de hidratação espontaneamente (Correia, 2011).

Apesar de tudo, verifica-se que na maioria dos casos a adição de apenas um ligante ao solo não é suficiente, atendendo a características do solo tais como, a existência de matéria orgânica, teor em água muito elevado e heterogeneidade do solo em profundidade. Posto isto recorre-se à adição de aditivos ao ligante base com o objetivo de se efetivar o resultado pretendido. Dos diferentes tipos de aditivos utilizados na estabilização de solos destacam-se a escória granulada de alto forno, cinzas volantes e a sílica de fumo (Correia, 2011). Chen & Lin (2009) utilizaram lamas de ETAR (Estação de tratamento de águas residuais) como aditivo do cimento com o intuito de melhorar a estabilização dos solos moles. Lin *et al.*, (2007), aplicaram nanosílica (nano-SiO₂) como aditivo para melhorar as propriedades das cinzas volantes. Estes autores mostraram que a resistência à flexão das cinzas volantes aumentou com o aumento da quantidade de nano-SiO₂. Hurley & Thornburn (1972) estudaram o efeito do silicato de sódio na estabilização de cal e cimento, e concluíram que este melhora a resistência do solo quando aplicado em conjunto com a cal e o cimento.

Para além dos aditivos referidos anteriormente, há que referir as nanopartículas, com particular destaque para os CNTs abordados neste trabalho. Casaleiro (2014) conduziu uma serie de ensaios de compressão simples (UCS) utilizando solo do Baixo Mondego estabilizado com cimento Portland aditivado com CNTs. O autor concluiu que para se conseguir uma boa dispersão de MWCNTs em meio aquoso é necessário a utilização de ultrassons durante 5 minutos com uma potência de 500W e de um surfactante. Figueiredo (2014) realizou ensaios UCS com o mesmo solo que Casaleiro (2014), no entanto estudou a influência de diversos tipos e concentrações de surfactantes, sendo os que apresentaram melhores resultados o surfactante catiónico (Amber 4001) e não-iónico (Glycerox) devido ao caracter negativo dos MWCNTs. Na **Figura 6** é apresentado um dos gráficos obtidos pelo autor, da qual se pode observar que para todas as concentrações de MWCNTs existe uma melhoria face à referência. O autor também observou que estes surfactantes possuíam peso molecular e raio hidrodinâmico superior quando comparados com os surfactantes aniónicos (Disperse 31 e Disperse 32), o que pode ajudar na estabilização química do solo. Além disso, a adição de MWCNTs dispersos em meio aquoso melhora as propriedades mecânicas do solo mole estabilizado com cimento. Dos resultados destes dois trabalhos (Casaleiro, 2014; Figueiredo, 2014; Figueiredo *et al.*, 2015), constatou-se que também a carga e a concentração de surfactante, bem como a quantidade de MWCNTs têm um papel crucial nas propriedades finais do material compósito.

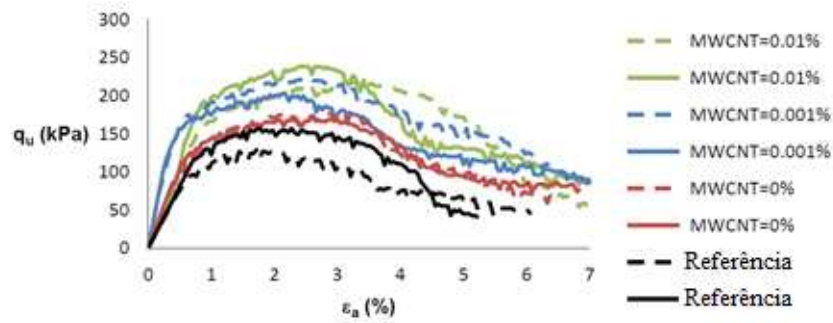


Figura 6 - Gráficos tensão-extensão apresentados por Figueiredo (2014). Influência da concentração de MWCNTs para uma concentração de 2% de Glicerol.

Neste trabalho, avaliar-se-á o desempenho de diferentes dispersões de CNTs, obtidas com diversos tipos e concentrações de surfactante, quando adicionadas a matrizes de cimento Portland e ao solo mole do Baixo Mondego. O objetivo será avaliar as repercussões da adição de CNTs ao solo, nomeadamente no que respeita à efetivação da estabilização química do mesmo, e perceber qual a melhor forma de integrar os CNTs na matriz do solo, por forma a maximizar as propriedades mecânicas do solo estabilizado.

3. Caracterização de materiais e procedimentos experimentais

No presente capítulo apresentam-se os materiais utilizados no procedimento experimental, assim como, as técnicas de caracterização adotadas para atingir o objetivo do presente estudo: caracterização de dispersões de nanotubos de carbono para estabilização química de solos. Os ensaios a realizar foram conduzidos sobre amostras preparadas em laboratório, seguindo procedimentos de forma a garantir a homogeneidade e a reprodutibilidade das amostras.

Tendo em conta a informação apresentada no capítulo anterior, uma boa dispersão de MWCNTs requer a presença de surfactantes e a utilização de ultrassons. Para se identificar a melhor dispersão de MWCNTs, testaram-se diferentes concentrações de vários tipos de surfactantes, mantendo-se constante o tempo de utilização de ultrassons.

Primeiramente, realizou-se a caracterização dos surfactantes determinando o diâmetro hidrodinâmico e o peso molecular de cada um deles. Posteriormente fez-se a caracterização das dispersões de nanotubos para as diferentes concentrações dos vários surfactantes, avaliando-se a qualidade da dispersão por meio da análise da distribuição do tamanho das partículas.

Seguidamente moldaram-se provetes de solo estabilizado quimicamente e enriquecido com MWCNTs, previamente dispersos numa solução com surfactante. Por ultimo as amostras foram sujeitas a ensaios diversos, com o objetivo de caracterizar o desempenho mecânico (mediante a realização de ensaios UCS), a microestrutura (através da realização de ensaios de porosimetria de mercúrio), e a eventual libertação de MWCNTs (através de ensaios de lixiviação).

3.1. Materiais

3.1.1. Nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs)

Os nanotubos de carbono utilizados neste estudo são do tipo parede múltipla CN7000 (MWCNTs), fabricados pela empresa Nanocyl. A razão pela qual se optou por trabalhar com este tipo de CNTs prende-se com o preço, o qual é substancialmente inferior ao dos SWCNTs como referido no **Capítulo 2**.

De acordo com os dados do fabricante os MWCNTs CN7000 apresentam um diâmetro médio de 9.5 nm, um comprimento médio de 1500 nm e uma superfície específica entre 250 000 e 300 000 m²/kg. Os MWCNTs são constituídos maioritariamente por carbono puro (90%) apresentando alguns óxidos metálicos (10%). A caracterização dos MWCNTs foi

3. Caracterização de materiais e procedimentos experimentais

complementada no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra (DEQ-UC) com a avaliação do potencial Zeta, tendo-se medido o valor de -25.2 mV (Casaleiro, 2014).

3.1.2. Surfactantes

Como referido na **secção 2.2.1**, os surfactantes em análise são polímeros que têm a capacidade de adsorver à superfície dos MWCNTs, promovendo a dispersão destes em meio aquoso. Neste estudo foram testados três surfactantes diferentes de forma a determinar aquele que potencialmente melhor promove a dispersão dos MWCNTs. Na **Tabela 1** encontra-se a informação cedida pelo fornecedor. Todos os surfactantes foram produzidos e fornecidos pela empresa AQUATECH.

Tabela 1 - Lista de surfactantes e respetivas propriedades fornecida pelo fabricante.

Surfactante (-)	Concentração (%w)	Viscosidade (mPa s)	Tipo (-)	Carga (-)
Amber 2001	50	2000-4000	Poliamina	Catiónico
Amber 2002	50	400-800	Poliamina	Catiónico
Amber 2006	50	150-600	Poliamina	Catiónico

A fim de compreender melhor o desempenho destes surfactantes, procedeu-se à sua caracterização determinando o raio hidrodinâmico e o peso molecular utilizando o equipamento ZetaSizer Nano Zs (ZSN) da Malvern, instalado no Laboratório de Tecnologia de sólidos do DEQ-UC. Os resultados obtidos serão apresentados posteriormente.

3.1.3. Ligantes

De acordo com a **secção 2.3**, são adicionados ligantes ao solo por forma a estabilizá-lo quimicamente. Esta estabilização é conseguida por intermédio de reações físico-químicas entre o ligante, o solo e a água, conduzindo a alterações do comportamento mecânico do solo uma vez estabilizado. Estas alterações dependem da composição e da quantidade do ligante bem como das características do solo.

Neste trabalho o ligante escolhido foi o cimento de Portland do tipo I classe de resistência mecânica 42,5 (CEM I 42,R), podendo observar-se na **Tabela 2** a sua composição química em termos dos principais constituintes. O cimento é carregado negativamente apresentando um potencial Zeta de -2.14 mV de acordo com Srinivasan et al. (2010).

Tabela 2 - Constituição do Cimento de Portland fornecidos pelo fabricante.

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃
Quantidade (%)	62,84	19,24	4,93	3,17	2,50	3,35

3.1.4. Solo

O solo utilizado neste trabalho foi recolhido a uma profundidade de 2.5 m, numa parcela de terreno agrícola localizada na Quinta da Foja entre Coimbra e Figueira da Foz, sendo posteriormente transportado para o laboratório de geotecnia do Departamento de Engenharia Civil da UC em três caixas com aproximadamente 1 m³ cada, devidamente protegidas com manga plástica e filmes plásticos por forma a evitar a perda de água do solo.

A composição do solo é maioritariamente silte, argila, partículas de areia e matéria orgânica. Este é caracterizado como um solo mole, de baixa resistência e elevada deformabilidade, o que se reflete em fracas características geotécnicas. O solo mole contém uma elevada quantidade de matéria orgânica que afeta negativamente o processo de hidratação do ligante, logo com impacto na estabilização. Neste tipo de solos, é de todo crucial uma boa escolha do tipo de ligante e a quantidade a aplicar por forma a atingir a estabilização com sucesso.

Um dos parâmetros do solo com elevado impacto na estabilização química é a elevada quantidade de água do solo. Em princípio, para uma dada quantidade de ligante, existe um valor acima do qual a quantidade de água presente no solo começa a ser contraproducente em termos de estabilização. A água “livre” que não participa nas reações de hidratação do ligante promove o aumento da porosidade, conduzindo a um menor desempenho mecânico do solo estabilizado.

A preparação do solo em laboratório iniciou-se com a homogeneização de uma certa quantidade de solo utilizando uma betoneira de eixo vertical (Casaleiro, 2014) por forma a garantir que não se verifiquem variações significativas nas principais características do solo. Após a homogeneização determinou-se o teor em matéria orgânica sendo este de 7,42%, e o teor em água que é cerca de 80,87%. Posteriormente o solo necessário à realização deste trabalho foi acondicionado na câmara termohigrométrica à temperatura de 20±2°C e humidade relativa de 95±5% até à data da sua utilização. A descrição detalhada do solo em estudo pode ser obtida em Correia (2011) e Casaleiro (2014).

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Técnicas de Caracterização

Numa primeira fase pretende-se caracterizar os surfactantes com o recurso ao equipamento ZetaSizer Nano ZS (Malvern, UK) - ZSN por forma a determinar o diâmetro hidrodinâmico, peso molecular e potencial zeta. Complementarmente avaliou-se o índice de refração, a viscosidade e o CMC. Nas subsecções seguintes, são descritas as técnicas utilizadas na determinação destes parâmetros.

3.2.1.1 Diâmetro hidrodinâmico

A maioria dos materiais são constituídos por partículas de diferentes formas e tamanhos, sendo crucial definir uma dimensão equivalente passível de ser medida e relacionada com o tamanho das partículas. No presente estudo irá medir-se o diâmetro hidrodinâmico, que é o diâmetro esférico equivalente à dimensão da molécula.

O ZSN é um equipamento que permite determinar o tamanho e a distribuição de tamanhos das partículas utilizando um processo denominado de *Dynamic light scattering* (DLS), também conhecida por *Quasi-Elastic Light Scattering* (QELS) ou *Photon Correlation Spectroscopy* (PCS). Este é um método não invasivo e bem estabelecido, passível de ser utilizado em moléculas ou partículas de suspensões cujas dimensões se encontram na região submicrónica. O equipamento tem um princípio de funcionamento simples: sobre a amostra incide um feixe laser e o movimento browniano das partículas em suspensão faz com que a luz laser seja dispersa com intensidades diferentes (ZSN User Manual, 2004). A análise dessas flutuações de intensidade da luz dispersa permite determinar a velocidade das partículas difundidas devido ao movimento Browniano. O equipamento ZSN mede esta taxa de flutuação da intensidade da luz dispersa e, em seguida, utiliza-a para calcular o tamanho de partículas. O sinal de intensidade da luz dispersa pelas partículas diminui com o tempo e o sistema ZSN consegue medir diversos sinais à escala de nanosegundos. A semelhança entre dois sinais de intensidade é denominada de correlação, sendo que, dois sinais consecutivos são fortemente correlacionados e dois sinais separados no tempo serão menos correlacionados até não existir qualquer tipo de correlação (ZSN User Manual, 2004). As funções de correlação para partículas pequenas são diferentes das funções de correlação para as partículas de maior dimensão. Na **Figura 7** são apresentadas funções de correlação para ambas as partículas. Como se pode observar, para partículas de menor dimensão a taxa de decaimento é superior as de maior dimensão, dado que as partículas de maior dimensão se movem mais lentamente.

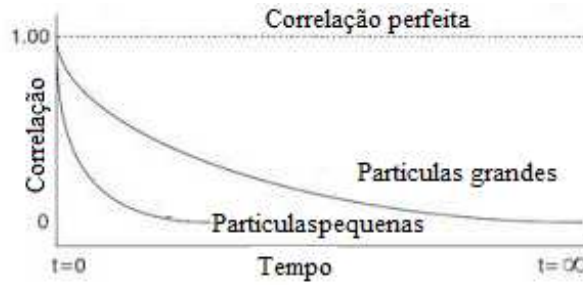


Figura 7 - Correlações típicas para partículas de pequenas e grandes dimensões (ZSN User Manual, 2004).

É na curva de correlação que encontramos toda a informação acerca da dispersão de tamanhos das partículas da amostra. Ajustando a curva de correlação a uma função exponencial (método de cumulantes) ou a uma soma de funções exponenciais (método CONTIN, adequado para amostras mais complexas), a distribuição do coeficiente de difusão (D_c) pode ser calculada, a partir da qual é possível a conversão para uma distribuição do diâmetro hidrodinâmico utilizando a equação de Stokes-Einstein (Equação 1).

$$D_c = \frac{K_B T}{3\pi\mu D_h} \quad (1)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, μ é a viscosidade dinâmica e D_h é o diâmetro hidrodinâmico.

O *Z-average* é o parâmetro médio usado em DLS para caracterizar a distribuição média de tamanhos, também conhecido pela média de cumulantes, que traduz o melhor resultado da distribuição do diâmetro hidrodinâmico (Malvern Instruments Worldwide, 2011). Para caracterizar o tamanho das partículas utiliza-se o diâmetro hidrodinâmico (D_h) que é o diâmetro equivalente de uma esfera que possui o mesmo coeficiente de difusão translacional da partícula que está a ser medida. O *software* assume que a dispersão de luz pelas partículas obedece à teoria de Rayleigh (intensidade da luz dispersa proporcional a D_i^6) e o valor do diâmetro médio ou *Z-average* (D_z) pode ser determinado a partir da distribuição de tamanhos utilizando a Equação 2.

$$D_z = \frac{\sum(I_i)}{\sum\left(\frac{I_i}{D_i}\right)} \quad (2)$$

onde I_i é a intensidade da luz dispersa da classe i e D_i é o diâmetro hidrodinâmico da classe i .

O parâmetro que define o tamanho médio molecular dos surfactantes ou das partículas de MWCNTs da suspensão é D_z , e para este ser determinado é necessário preparar uma solução com uma concentração ótima. Por concentração ótima entende-se uma solução o mais diluída

3. Caracterização de materiais e procedimentos experimentais

possível, por forma a evitar a formação de agregados e dispersão múltipla, no entanto é necessário garantir uma quantidade de partículas suficientes para realizar a análise (boa relação sinal/ruído). O *software* do ZSN permite um controlo sobre esta quantidade de partículas através do parâmetro *count-rate*, que deve ser mantido acima de 50. Com o aumento da concentração da amostra, existe a possibilidade dos espaços entre as partículas diminuírem, permitindo assim que ocorram efeitos inter-partículas, como a dispersão múltipla. Como a concentração ótima varia para cada material é necessário analisar varias concentrações por forma a obter uma boa análise da amostra e evitar uma situação indesejada como a dispersão múltipla. Esta informação fornecida pelo *quality report* produzido pelo *software* do ZSN. Apesar de este método ser um método bem estabelecido, ele considera apenas que as partículas se movimentam devido ao movimento browniano, logo existe um fator de erro a ter em conta. Todas as medições foram realizadas a uma temperatura de 25°C.

3.2.1.2 Peso molecular

O peso molecular de uma substância é o peso em unidades de massa atômica de todos os átomos numa molécula dessa substância. No caso dos materiais poliméricos, este parâmetro está fortemente relacionado com o comprimento da cadeia polimérica. Esta propriedade é bastante relevante aquando da utilização de surfactantes, pois em função do peso molecular estes exibem diferentes mecanismos de atuação à superfície das partículas.

A determinação deste parâmetro foi efetuada no equipamento ZSN com recurso ao método *Static Light Scattering* (SLS). Este método determina o peso molecular relacionando-o com a intensidade da luz dispersa por cada molécula segundo a teoria de *Rayleigh*. Esta afirma que para uma dada fonte de luz, as moléculas de maiores dimensões dispersam uma quantidade de luz superior que as moléculas de menor dimensão, ou seja, a intensidade da luz dispersa é proporcional ao peso molecular das moléculas (ZSN User Manual, 2004). O peso molecular é determinado medindo a quantidade de luz dispersa de amostras com diferentes concentrações e aplicando a equação de *Rayleigh* (Equação 3).

$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \left(\frac{1}{MW} + 2A_2C \right) P_{\theta} \quad (3)$$

onde K é a constante ótica, C é a concentração da amostra, R_{θ} é a razão *Rayleigh*, MW é o peso molecular da amostra, A_2 é o 2º coeficiente virial e P_{θ} é o fator geométrico estático. O 2º coeficiente virial é a propriedade que descreve a força da interação entre as partículas e o solvente e permite medir a solubilidade das moléculas. A constante ótica, K é determinada a partir da Equação 4.

$$K = \frac{2\pi^2}{\lambda_o^4 N_A} \left(n_o \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (4)$$

onde N_A é a constante de *Avogadro*, λ_o é o comprimento de onda da luz do laser, n_o é o índice de refração do solvente e dn/dc é o incremento diferencial do índice de refração da solução ou polímero versus concentração.

O procedimento estabelecido para determinar o peso molecular passa primeiramente por medir a intensidade de luz dispersa de uma substância padrão, ou seja, um líquido puro com uma razão de *Rayleigh* conhecida, para posteriormente determinar a razão de *Rayleigh* da amostra. A substância padrão utilizada neste trabalho foi o tolueno, pois este é um líquido que produz medições precisas e a razão de *Rayleigh* é conhecida para uma vasta gama de temperaturas e comprimentos de onda. A razão de *Rayleigh* pode ser determinada a partir da Equação 5.

$$R_\theta = \frac{I_A n_o^2}{I_T n_T^2} R_T \quad (5)$$

onde I_A é a intensidade residual da luz dispersa da amostra, I_T é a intensidade da luz dispersa do tolueno, n_T é o índice de refração do tolueno e o R_T é a razão de *Rayleigh* do tolueno.

O fator geométrico estático, P_θ é um fator de correção que varia consoante as diferentes formas da mesma partícula. Quando as partículas em solução tem uma dimensão muito mais pequena que o comprimento de onda da luz incidente, é possível evitar este fenómeno. Sob estas condições, P_θ toma o valor de 1 e a Equação 3 dá origem a uma linha reta na qual a ordenada na origem é $1/MW$.

O resultado final da medição das diferentes concentrações utilizando SLS origina um gráfico de *Debye* como se pode observar na Figura 8. Este é constituído por duas linhas, a linha de *Debye* e a linha de intensidade. Da linha de *Debye*, obtém-se o peso molecular a partir da interseção com o eixo das ordenadas onde a concentração é zero, já da linha de intensidade é possível identificar se existe dispersão múltipla. Esta geralmente ocorre sempre que a linha decresce com o aumento da concentração entre dois pontos. Caso esta situação ocorra, é necessário a preparação de uma nova solução com uma concentração intermedia por forma a eliminar o efeito da dispersão múltipla.

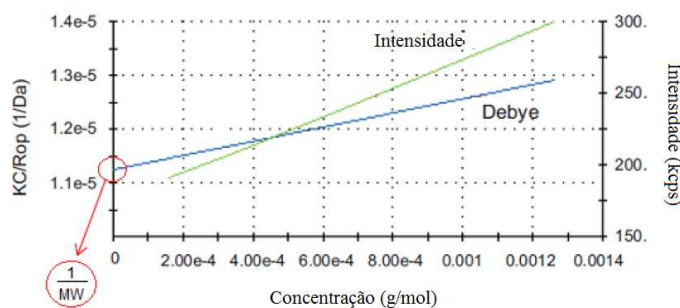


Figura 8 - Gráfico de Debye.

3.2.1.3 Potencial zeta

O potencial zeta é uma medida da magnitude da repulsão ou atração eletrostática entre as partículas e é um dos parâmetros fundamentais que afeta a estabilidade de um sistema disperso (ZSN User Manual, 2004). Este parâmetro permite caracterizar a estabilidade da suspensão, permitindo identificar se as partículas imersas num líquido tendem a agregar ou não. Se todas as partículas em suspensão tiverem um grande potencial zeta negativo ou positivo então estas têm tendência para se repelirem umas das outras e não agregam. Contudo, se as partículas tiverem valores de potencial zeta baixos significa que não existe nenhuma força para prevenir que as partículas se agreguem e floculem. Desta forma, consideram-se partículas estáveis aquelas que possuem potencial zeta mais positivo que +30 mV ou mais negativo que -30 mV (ZSN User Manual, 2004).

Laboratorialmente o potencial zeta dos surfactantes foi determinado com recurso ao equipamento ZSN, utilizando a técnica de *Electrophoretic Light Scattering* (ELS). O princípio físico utilizado é a eletroforese e consiste na introdução da amostra numa célula que contém dois elétrodos, através dos quais se aplica um campo elétrico. As partículas que têm carga efetiva deslocam-se em direção ao elétrodo de carga oposta com uma velocidade denominada de velocidade de mobilidade. Esta velocidade das partículas é medida utilizando o efeito de *Laser Doppler Velocimetry* (LDV). A velocidade das partículas é dependente da força do campo elétrico, da constante dielétrica do meio, da viscosidade do mesmo e do potencial zeta das partículas (ZSN User Manual, 2004). Esta técnica permite medir a mobilidade eletroforética das partículas em suspensão, ou das moléculas em solução, e de seguida convertê-la em potencial zeta a partir da Equação 6.

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\mu} \quad (6)$$

onde U_E é a mobilidade electroforética, z é o potencial zeta, ε é a constante dielétrica e $f(ka)$ é a função de *Henry*. No caso dos surfactantes o valor do potencial Zeta dá uma indicação da carga das moléculas.

3.2.1.4 Índice de refração

O índice de refração é um número adimensional definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo, e a velocidade da luz no meio, e pode ser determinado através de um refratómetro. Este parâmetro foi determinado através do equipamento *Refractometer Atago RX-5000 CX*. Para a sua determinação, primeiramente procedeu-se à calibração com o solvente utilizado nas soluções (água ultrapura), colocando duas gotas na célula de leitura. Todas as leituras foram efetuadas a uma temperatura de 25°C. Após calibração, colocaram-se duas gotas da solução na célula de leitura para cada concentração testada. Entre medições, a célula de leitura deve ser bem limpa com papel ótico para não danificar a célula e também para que não existam resíduos que interfiram com a leitura seguinte.

Uma vez conhecido o índice de refração para as diversas concentrações, é possível fazer uma regressão que relaciona estes dois parâmetros, determinando-se desta forma a razão dn/dc , a qual é requerida na determinação do peso molecular por SLS como referido na **secção 3.2.1.2**. As regressões calculadas para cada surfactante são apresentadas no Anexo I.

3.2.1.5 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade física associada ao atrito interno causado pelas interações moleculares de um fluido e reflete-se numa maior ou menor resistência ao escoamento a uma certa temperatura. Quanto maior a viscosidade, menor a velocidade com que o fluido se movimenta, refletindo o facto de a sua estrutura molecular dar origem a um atrito interno elevado. A viscosidade dos surfactantes foi determinada através de um reómetro de tensão controlada da *Haake* modelo *RS1*, para o qual se usou um sensor cilíndrico de base cónica (Z34) e uma temperatura de 25°C, mantida constante através de um banho termostático.

Para determinar a viscosidade foram utilizados 50 mL de solução de cada concentração, por forma a manter o sensor submerso na solução. Os resultados obtidos correspondem à viscosidade dinâmica encontrando-se o valor final de cada solução apresentado na **secção 3.2.2**

3.2.1.6 Concentração Micelar Critica (CMC)

A CMC é a menor concentração para a qual ocorre a formação de micelas de um surfactante. O aumento da concentração de surfactante após este ponto tem pouco efeito na tensão superficial da solução na qual o surfactante está presente. Assim quando é atingido o valor mínimo da tensão superficial é possível identificar a CMC da solução, sendo este parâmetro determinado com recurso ao tensiómetro *Sigma 70*. O princípio de funcionamento é

3. Caracterização de materiais e procedimentos experimentais

relativamente simples e baseia-se em medições de força da interação de uma sonda com a superfície da interface de dois fluidos, tendo sido utilizado no presente estudo a interface ar/solução de surfactante. A sonda utilizada foi *DuNoy ring*, e encontra-se acoplada a uma balança. Durante a medição a sonda entra em contacto com a superfície do líquido a testar gerando uma força. A força medida pela balança aquando da interação sonda/superfície do líquido é utilizada para determinar a tensão superficial. Para se identificar a CMC dos diferentes surfactantes, foram preparadas soluções com diferentes concentrações e determinaram-se as respetivas tensões superficiais até se atingir um mínimo. Os resultados são apresentados na **secção 3.2.2** e os gráficos encontram-se no **Anexo II**.

3.2.2. Caracterização de Surfactantes

Por forma a determinar o raio hidrodinâmico das moléculas de cada surfactante foram preparadas soluções de 50 mL com uma concentração de 0.04% em massa de cada surfactante. De cada solução foi retirada uma amostra para ser analisada no equipamento ZSN. Neste trabalho todas as concentrações são em massa logo sempre que se refira concentrações estas referem-se a massa. As soluções foram preparadas num goblé onde se adicionou cerca de 40 mL de água ultrapura ao surfactante, posteriormente recorreu-se a uma placa de agitação com aquecimento onde a solução ficou a agitar durante doze horas, quatro das quais a solução esteve sujeita a uma temperatura de 40°C, por forma a promover a dissolução das partículas do surfactante na água. Após as doze horas a solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, onde se completou a solução com água ultra pura até perfazer os 50 mL. Com a ajuda de uma pipeta de *Pasteur*, colocou-se uma pequena quantidade da solução numa célula de vidro quadrada e introduziu-se no equipamento ZSN onde se fixou a temperatura da câmara em 25°C.

Para garantir a reprodutibilidade dos resultados, todas as medições foram efetuadas duas vezes e o resultado final corresponde à média aritmética de todas as medições realizadas para a mesma solução. Todas as distribuições de tamanhos podem ser encontradas no **Anexo III**.

Para a mesma solução utilizada para determinar o tamanho das moléculas, também se determinou o potencial Zeta (Z) e o índice de refração (n) como descrito nas **subsecções 3.2.1.3** e **3.2.1.4**, para 25°C. Para a determinação da CMC de cada surfactante, prepararam-se várias soluções com diferentes concentrações de cada surfactante e realizaram-se as medições da tensão superficial como descrito na **subsecção 3.2.1.6**.

Para determinar o peso molecular (MW), foram preparadas quatro soluções de cada surfactante com concentrações de 0,01%, 0,02%, 0,03% e 0,04%. Com os valores da concentração e dos índices de refração foi possível construir um gráfico de concentração em

função do índice de refração, a partir do qual se retirou o valor do declive, dn/dc , necessário introduzir no *software* do ZSN para calcular o peso molecular. Os gráficos das regressões lineares construídos para cada surfactante são apresentados no Anexo I.

Tal como descrito na **subsecção 3.2.1.2** o peso molecular é obtido por aplicação da Equação 3 no gráfico de *Debye*, sendo necessário introduzir os valores da concentração de cada amostra manualmente. Todos os gráficos de *Debye* podem ser consultados no **Anexo III**.

Como as medições efetuadas para obter o peso molecular são bastantes sensíveis, é de todo crucial que as células onde se efetuam as medições estejam completamente limpas. Por forma a garantir a reprodutibilidade dos resultados realizaram-se diversas medições para cada surfactante. Os resultados obtidos para os 3 surfactantes estão resumidos na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Resultados obtidos para a caracterização dos três surfactantes.

Surfactante	D_z (nm)	D_z^{av} (nm)	MW (kDa)	MW^{av} (kDa)	Z (mV)	$n_{solução\ 0,04\%}$ (n)	CMC (%)
Amber 2006	$\frac{71,24}{88,13}$	79,68	$\frac{228}{234}$	231	63,2	1,33260	1
Amber 2002	$\frac{92,89}{94,31}$	93,60	$\frac{330}{343}$	336,5	62	1,33253	1
Amber 2001	$\frac{166,68}{175,01}$	170,84	$\frac{1150}{1160}$	1155	66,7	1,33254	4

3.2.3. Caracterização de dispersões de MWCNTs

Após a caracterização dos surfactantes, caracterizaram-se as dispersões dos MWCNTs. Para tal adicionaram-se MWCNTs a uma solução de surfactante e posteriormente aplicou-se energia ultrassónica. O objetivo último é identificar a concentração ótima de surfactante e de MWCNTs. As concentrações de surfactantes analisadas foram 0,1%, 0,5%, 1% e 2%, e as de MWCNTs foram 0,001% e 0,01%.

Para se estudar a qualidade das dispersões, primeiramente prepararam-se quatro soluções em goblés de 150 mL de cada concentração de surfactante como descrito na **secção 3.2.2**, onde de seguida foram adicionados os MWCNTs. Depois da suspensão preparada, esta foi sujeita a ultrassons com uma frequência de 20 kHz e uma potência de 500 W durante 5 min (o valor de potencia e do tempo de energia ultrassónica foram definidos em Casaleiro, 2014), com recurso ao equipamento *Sonics Vibracell 501* cedido pelo Instituto Pedro Nunes (IPN). Com a simples aplicação de ultrassons, Casaleiro (2014) observou um aumento da temperatura da suspensão até 47°C, o que pode provocar efeitos pouco favoráveis à dispersão. Por forma a

3. Caracterização de materiais e procedimentos experimentais

controlar a temperatura e evitar estes efeitos, foi preparado um banho refrigerante externo com circulação de água, ao qual se adicionou gelo constantemente. Na **Figura 9** pode-se observar de forma clara os efeitos bem distintos da dispersão de MWCNTs através da aplicação de ultrassons.

Após a aplicação de ultrassons, determinou-se o tamanho médio das partículas D_z presentes na dispersão recorrendo ao equipamento ZSN. As medições foram realizadas para todas as concentrações de surfactantes e de MWCNTs para uma temperatura de 25°C. Os resultados da caracterização das dispersões são apresentados no capítulo seguinte.



Figura 9 - Suspensão de MWCNTs antes da aplicação de ultrassons (a) e depois da aplicação de ultrassons (b).

3.2.4. Ensaio UCS

3.2.4.1. Plano de ensaios

A fim de estudar e caracterizar o comportamento mecânico do solo mole do Baixo Mondego estabilizado quimicamente com a incorporação de MWCNTs, foi definido um plano de ensaios que se baseou em ensaios de compressão simples (UCS). Estes visam o estudo do comportamento do material quando sujeito a esforços de compressão numa condição de não confinamento. Na **Tabela 4** é apresentado o plano de ensaios UCS para os diferentes surfactantes. Para obter um valor referência, foram produzidos provetes onde apenas se adicionou água ao cimento misturado posteriormente com o solo. Os surfactantes podem promover não só a dispersão de MWCNTs mas também a dispersão das partículas de cimento e solo, logo por forma a estudar estas interações, foram realizados ensaios apenas com surfactante para todas as concentrações de surfactante a estudar.

Tabela 4 - Plano de ensaios realizado para o Amber 2006.

Surfactante	Concentração (%)	MWCNTs (%)	Tempo de cura (dias)
-	-	-	7
-	-	-	28
-	-	0,001	7
-	-	0,001	28
-	-	0,01	7
-	-	0,01	28
Amber 2006	0,1; 0,5; 1,0; 2,0	-	7
		0,001	28
		0,01	
Amber 2002	0,1; 0,5; 1,0; 2,0	-	7
		0,001	28
		0,01	
Amber 2001	0,1; 0,5; 1,0; 2,0	-	7
		0,001	28
		0,01	

O programa de ensaios contempla o estudo de diferentes concentrações de surfactante e MWCNTs mantendo a dosagem de ligante base (cimento Portland) de 175 kg/m³ de solo. Para cada ensaio foram produzidos dois provetes semelhantes, cujos resultados apenas eram validos caso existisse um intervalo de variação de $\pm 15\%$ relativamente à media dos dois resultados.

3.2.4.2. Procedimento de UCS

O estudo do solo mole do Baixo Mondego estabilizado quimicamente com ligantes com a incorporação de MWCNTs foi realizado a partir de amostras preparadas em laboratório. O procedimento experimental envolve duas fases, a preparação das amostras propriamente ditas e os ensaios UCS.

A preparação das amostras em laboratório foi realizada segundo o procedimento indicado por Correia (2011). Primeiramente prepararam-se moldes a partir de tubos de PVC, com o diâmetro de 37 mm e altura de 325 mm, aos quais se fez um revestimento com vaselina nas paredes internas, posteriormente colocou-se fita adesiva na base do molde e com recurso a uma tesoura foram efetuados pequenos furos na fita adesiva por forma a assegurar a drenagem pela base. Seguidamente foi introduzido um filtro geotêxtil circular pelo interior do molde de forma a este ficar colado na fita adesiva. Depois dos moldes preparados retirou-se o solo da camara termohigrométrica e homogeneizou-se manualmente para que as amostras retiradas fossem representativas de todo o solo. Pesou-se aproximadamente 900 g de solo, das quais cerca

3. Caracterização de materiais e procedimentos experimentais

de 840 g permaneceram no recipiente de mistura e a restante massa foi distribuída por duas cápsulas utilizadas para controlar o teor em água do solo. De seguida pesou-se 98,97 g de cimento Portland, equivalente a uma concentração de 175 kg de cimento por metro cubico de solo, o qual foi depois misturado num goblé com água, ou com água e MWCNTS, ou com solução de surfactantes ou suspensão de MWCNTs em solução de surfactante, de acordo com a amostra a preparar. Depois da mistura preparada, esta foi adicionada ao solo e sujeita a uma mistura mecânica na misturadora *Hobart N50*, a uma velocidade de 136 rpm. A mistura mecânica foi realizada durante 3 min com um intervalo aos 90 segundos, onde com o auxílio de espátulas, desprenderam-se as porções de material que haviam aderido às paredes do balde da misturadora para garantir que a mistura final fosse homogénea.

Depois de concluída a mistura. O material resultante foi introduzido no molde em seis camadas de ± 50 g cada. Após a introdução no molde de uma camada da mistura, aplicou-se uma ligeira compactação com uma placa circular tentando eliminar o máximo possível as bolhas de ar. Este processo foi realizado em cada uma das seis camadas, e findo este processo, limpou-se o interior do molde livre e colocou-se um filtro geotêxtil circular no topo do provete. Após a preparação dos provetes, estes foram colocados na posição vertical num tanque de cura, cheio de água a uma temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Durante o período de cura requerido a cada amostra aplicou-se uma pressão vertical de 24 kPa no topo de cada provete, de forma a simular a tensão efetiva vertical de campo a uma profundidade de 5m.

No final do tempo de cura especificado (7 ou 28 dias), as amostras estão prontas para a segunda fase, os ensaios UCS. Para tal, os provetes foram desmoldados com recurso a um extrator hidráulico. Os provetes tinham dimensões superiores às requeridas para os ensaios UCS, logo foi necessário cortá-los de forma a ficarem com uma altura de 76 mm. Por fim pesou-se a amostra para a avaliação de peso volúmico, e colocou-se cuidadosamente na prensa de ensaios por forma a garantir que a força fosse aplicada verticalmente no centro da amostra. Para realizar o ensaio UCS foi definida uma velocidade de deformação de 1%/min em relação à altura da amostra, o que corresponde a 0,76 mm/min. Durante o ensaio registou-se de forma automática a força aplicada sobre a amostra (F) e a deformação axial (δ_v). Estas grandezas foram medidas com recurso a uma célula de carga e a um transdutor de deslocamentos. Após a rutura da amostra, esta foi retirada da prensa de ensaios. A resistência à compressão não confinada (q_u) é obtida através da equação 7.

$$q_u = \frac{F}{A} \quad (7)$$

onde F é a força aplicada sobre a amostra e A_c é a área corrigida da secção transversal da amostra.

A força máxima registada no decorrer do ensaio corresponde à resistência máxima das amostras à compressão (q_u^{\max}), parâmetro este que assume importância extrema na caracterização do comportamento do solo quimicamente estabilizado quando sujeito a esforços de compressão. Os gráficos tensão-extensão (σ - ε) são construídos a partir das duas grandezas medidas (força exercida sobre a amostra e deformação vertical) e com base na geometria da amostra. Deste modo, a extensão é calculada a partir da variação do deslocamento considerando-se válida a hipótese simplificativa de distribuição uniforme da deformação da amostra (Equação 8).

$$\varepsilon = \frac{\Delta\delta_v}{h} \times 100 \quad (8)$$

onde ε é a deformação vertical, $\Delta\delta_v$ é a variação da deformação vertical e h a altura da amostra.

A tensão à compressão foi calculada pela equação 7.

$$A_c = \frac{\pi \times D^2}{4 \times \left(1 - \frac{\varepsilon}{100}\right)} \quad (9)$$

onde D é o diâmetro da amostra e para A tomou-se o valor corrigido da área transversal da amostra, A_c , de modo a considerar a deformação radial experimentada pelo provete (Head, 1985).

3.2.5. Porosimetria de Mercúrio

A porosidade é normalmente definida como a razão entre o volume de vazios existente na amostra e o seu volume total, sendo frequentemente determinado por porosimetria de mercúrio. Este é um líquido não molhante, que por isso não penetra no interior da amostra a menos que seja forçado por aplicação de uma pressão exterior.

As amostras foram analisadas através do equipamento *Micromeritics autopore IV*, disponibilizado pelo IPN. O princípio de funcionamento deste é relativamente simples, consistindo basicamente em forçar o mercúrio a penetrar nos espaços vazios da amostra por aplicação de pressões sucessivamente crescentes, até um valor máximo. Durante o ensaio regista-se o volume de mercúrio que entra nos poros, em função da pressão aplicada. O plano de ensaios é apresentado na **Tabela 5**.

3. Caracterização de materiais e procedimentos experimentais

Tabela 5 - Plano de ensaios de porosimetria de mercúrio para 7 dias de cura.

Surfactante	Concentração de surfactante (%)	Concentração de MWCNTs (%)
Amber 2001	0,1	-
		0,001
		0,01
	2	-
		0,001
		0,01
Amber 2006	0,1	0,001
		0,01
		0,001
	2	0,001
		0,01
		0,001
Amber 2002	2	0,01
	0,1	0,01
	0,5	0,01
	1	

3.2.6. Ensaios de Lixiviação

Foram realizados ensaios de lixiviação segundo a norma NEN 7345 (2014) por forma a determinar o comportamento de lixiviação de materiais monolíticos (provetes) em relação aos MWCNTs, através de testes de difusão. Os resultados permitem avaliar se a libertação de MWCNTs segue ou não um mecanismo difusional.

Para realizar os ensaios de lixiviação submergiu-se o provete num reservatório com água, com dimensões tais que este fique pelo menos 2 cm abaixo da superfície água. A quantidade de água a adicionar ao reservatório foi 5 vezes o volume do provete, e o provete foi suspenso no reservatório de forma que fique em contacto com a solução em toda a superfície.

Após os tempos de lixiviação requeridos (1, 4, 7 e 14 dias) o lixiviado foi retirado e substituído por água fresca. A avaliação da presença dos MWCNTs nos lixiviados foi realizada através da técnica DLS, descrita na **secção 3.2.1.1**, através de microscopia ótica e SEM, técnicas descritas nas subsecções seguintes.

3.2.7. Microscopia Ótica

O microscópio ótico é um instrumento usado para ampliar, através de lentes, estruturas pequenas impossíveis de visualizar a olho nu. Este é constituído por uma componente mecânica que suporta/estabiliza e permite controlar uma componente ótica que amplia as imagens

Depois do lixiviado retirado do reservatório, pipetaram-se 50 mL para um recipiente em alumínio e tapou-se com papel de alumínio. Este foi colocado na estufa a 70°C com o objetivo de evaporar a água presente no lixiviado. Depois de a água evaporar, retirou-se com o auxílio de uma espátula uma pequena amostra do pó que permaneceu no recipiente, colocou-se numa lâmina, e hidratou-se com água ultrapura. Após este procedimento foi colocada uma lamela cuidadosamente por cima da amostra e observou-se no microscópio *Olympus BH2* instalado no Laboratório de Tecnologia de sólidos do DEQ-UC, e com o auxílio de uma câmara fotográfica *Color View III* conectada ao microscópio captaram-se imagens dos respectivos lixiviados que serão apresentadas no **Capítulo 4**.

3.2.8. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Os pós resultantes da evaporação dos lixiviados foram também analisados através de SEM, realizado no IPN. O SEM permitiu avaliar mais pormenorizadamente a eventual presença de MWCNTs no lixiviado. O princípio de funcionamento do SEM é relativamente simples. Um feixe de eletrões é produzido na parte superior do microscópio através de uma espécie de canhão de eletrões. Este feixe é direcionado verticalmente para a amostra ao longo do microscópio, o qual é mantido em vácuo. Até atingir a amostra, o feixe de eletrões atravessa campos e lentes eletromagnéticas que focam o feixe na direção pretendida. Quando o feixe atinge a amostra, eletrões e raios-X são refletidos a partir desta, sendo medidos a partir de detetores que os convertem num sinal que é enviado para um monitor, produzindo a imagem final (Purdue University, 2015).

A preparação das amostras para o ensaio SEM segue o procedimento descrito na **secção** precedente. Após a evaporação de água colocou-se a amostra numa fita adesiva de grafite, colocada sobre o suporte metálico do microscópio eletrónico e secaram-se as amostras a 40 °C. Como se trata de partículas não-metálicas, foi necessário o seu revestimento com uma camada de ouro uma vez que estas não são condutoras. Os resultados destes ensaios serão apresentados em conjunto com os de microscopia ótica no **capítulo 4**

4. Discussão de resultados

O presente **capítulo** destina-se à apresentação e análise dos resultados obtidos relativos à caracterização das dispersões de MWCNTs e à sua aplicação na estabilização química do solo mole do Baixo Mondego. São também apresentados os resultados referentes à microestrutura dos materiais produzidos e a eventual libertação dos MWCNTs dos mesmos.

Todos os ensaios foram conduzidos rigorosamente de forma a minimizar os erros experimentais e promover a reprodutibilidade dos resultados como descrito no **Capítulo 3**.

4.1. Dispersões de MWCNTs

Como referido no **Capítulo 3**, foram preparadas dispersões de MWCNTs com três surfactantes: Amber 2006, Amber 2002 e Amber 2001. De acordo com o fornecedor todos os surfactantes são catiónicos, o que à priori facilita a adsorção à superfície negativa dos MWCNTs, evitando a sua agregação devido às forças repulsivas existentes entre as cadeias de moléculas de surfactante. Os resultados referentes à distribuição de tamanhos das dispersões de MWCNTs são apresentadas na **Figura 10, 11 e 12** e o sumário dos resultados é apresentado na **Tabela 6**.

Na **Figura 10** apresentam-se as curvas da distribuição de tamanhos para cada uma das concentrações testadas de Amber 2006. É de notar que a concentração que apresenta uma melhor distribuição de tamanhos, ou seja, partículas de menores dimensões, é a concentração de 0,1% e a concentração que apresenta partículas de maiores dimensões é a de 2%. De acordo com a **Tabela 6**, com o aumento da concentração de surfactante, também aumenta o D_z , logo a melhor dispersão de MWCNTs é obtida para a concentração de 0,1% de Amber 2006.

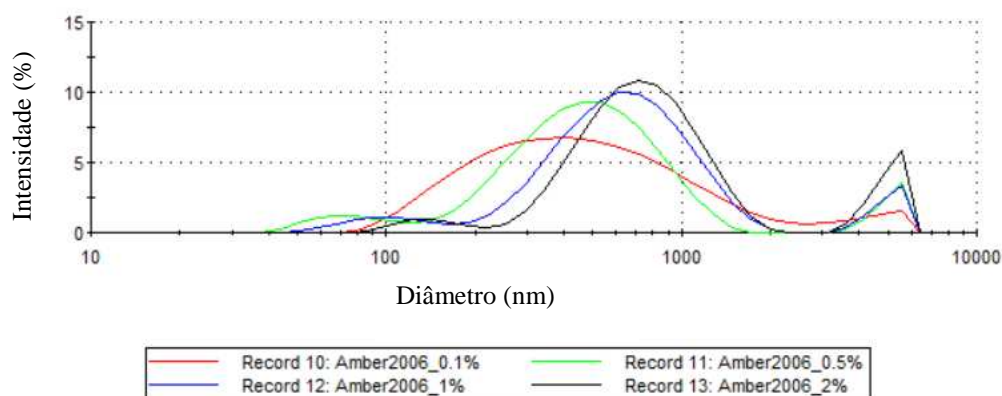


Figura 10 - Distribuição de tamanhos dos MWCNTs para as quatro concentrações testadas do surfactante Amber 2006.

4. Discussão de Resultados

Na **Figura 11** apresentam-se as curvas da distribuição de tamanhos para cada uma das concentrações testadas de Amber 2002. Constata-se que, de acordo com a **Tabela 6**, é a concentração de 0,5% que apresenta um D_z menor, ou seja, esta é a concentração que assegura melhor a distribuição das partículas de MWCNTs.

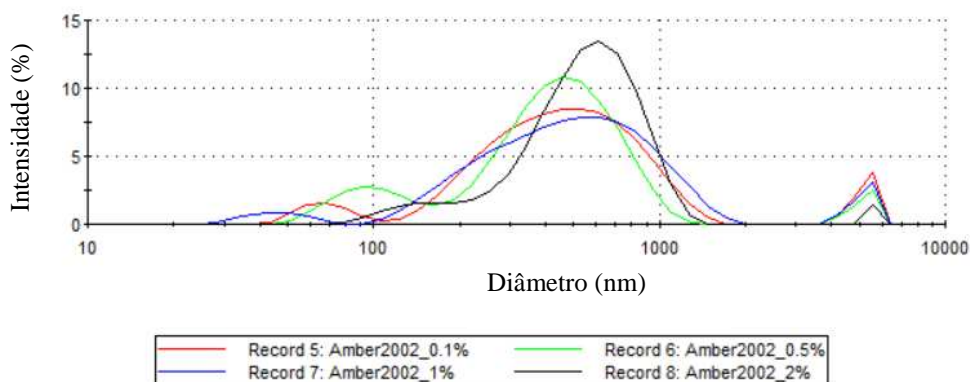


Figura 11 - Distribuição de tamanhos dos MWCNTs para as quatro concentrações testadas do surfactante Amber 2002.

Na **Figura 12** apresentam-se as curvas da distribuição de tamanhos para cada das concentrações testadas de Amber 2001. Conclui-se que a concentração que apresenta partículas de menores dimensões é de 0,5%, no entanto a dimensão das partículas da dispersão com uma concentração de 0,1% é semelhante. Para este surfactante, constata-se que de entre as concentrações testadas, existem duas concentrações (0,1 e 0,5%) que fornecem melhores dispersões das partículas de MWCNTs, ainda que os resultados obtidos sejam qualitativamente inferiores aos fornecidos por qualquer um dos outros surfactantes. Este resultado é, em princípio, consequência do peso molecular de Amber 2001 ser muito superior quando comparado ao do Amber 2006 e Amber 2002, podendo estar a haver um efeito de formação de pontes entre as moléculas de surfactante.

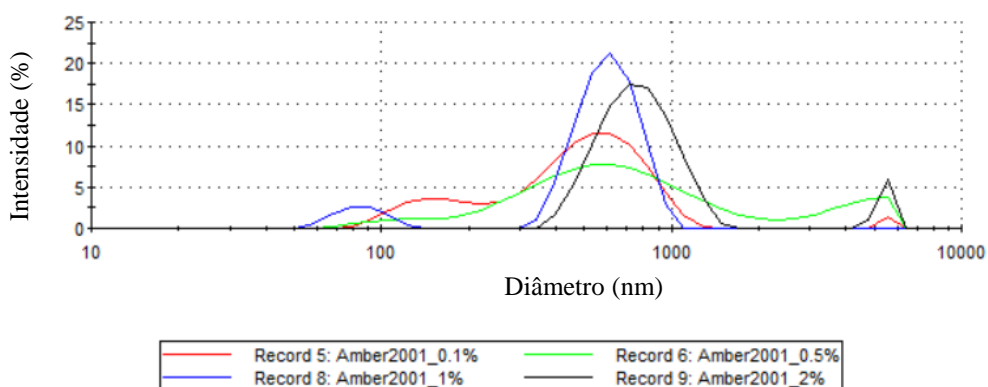


Figura 12 - Distribuição de tamanhos dos MWCNTs para as quatro concentrações testadas do surfactante Amber 2001.

Tabela 6 - Resumo da caracterização das dispersões.

Surfactante	Concentração (%)	D_z^{av} (nm)
Amber 2006	0,1	354,9
	0,5	431,1
	1	514,9
	2	816,0
Amber 2002	0,1	424,0
	0,5	304,1
	1	399,9
	2	623,2
Amber 2001	0,1	550,0
	0,5	548,0
	1	871,6
	2	985,0

Para complementar a caracterização dos surfactantes, e permitir uma melhor análise das dispersões e dos ensaios UCS, determinaram-se as viscosidades dos três surfactantes para as concentrações utilizadas nas soluções a adicionar aos MWCNTs. Como se pode observar na **Tabela 7**, a viscosidade de todos os surfactantes aumenta com o aumento da concentração. Desta, pode ainda concluir-se que apesar das viscosidades do Amber 2002 serem superiores às do Amber 2006, elas são muito similares. Já as viscosidades do Amber 2001 são superiores quando comparadas com as do Amber 2006 e Amber 2002 como esperado, dado o seu maior peso molecular.

Tabela 7 - Viscosidades dos surfactantes.

Concentração (%)	Amber 2006 (Pa.s)	Amber 2002 (Pa.s)	Amber 2001 (Pa.s)
0,1	0,002249	0,002351	0,002752
0,5	0,002482	0,002742	0,003117
1	0,002926	0,003055	0,003845
2	0,003461	0,003538	0,004488

4.2. Aplicação de MWCNTs no solo

Os resultados referentes aos ensaios UCS para as dispersões de MWCNTs aplicadas na estabilização química do solo mole do Baixo Mondego planeadas no **capítulo 3** são apresentados seguidamente. Serão estudados três parâmetros: o teor em água final (W_f), o qual permite medir indiretamente as reações químicas de hidratação do ligante, a resistência máxima à compressão simples ($q_{u\ max}$), que caracteriza a resistência à compressão do material, e o módulo de deformabilidade não drenado secante definido para 50% de $q_{u\ max}$ (E_{u50}), que traduz a rigidez das amostras. Como foram realizados dois ensaios para cada amostra, as conclusões

4. Discussão de Resultados

serão baseadas na média dos valores para cada ensaio (indicada com ^{av}). Nas **subsecções** seguintes analisam-se os resultados obtidos para os três surfactantes e a título de exemplo são apresentados os gráficos dos ensaios UCS para o surfactante Amber 2006. Todos os gráficos dos ensaios UCS referentes às concentrações de Amber 2006, de Amber 2002 e Amber 2001 podem ser consultados no **Anexo V**, **Anexo VI** e **Anexo VII**, respetivamente. Os resultados foram organizados por forma a analisar a influência da concentração de MWCNTs e, posteriormente, a analisar a influência da concentração de surfactante.

Na **Tabela 8** são apresentados os resultados obtidos nos ensaios UCS da amostra de referência (apenas com solo e ligante), e nas **Tabelas 9 e 10** das amostras com MWCNTs (sem surfactante) para um tempo de cura de 7 de 28 dias, respetivamente. Para além da média dos valores, as **Tabelas 9 e 10** incluem a variação percentual de E_{u50} e $q_{u\ max}$ face aos valores de referência. Da consulta das tabelas constata-se não existir variação assinalável em termos de teor em água final, refletindo o carácter inerte dos MWCNTs. O mesmo não acontece com os parâmetros E_{u50} e $q_{u\ max}$, registando-se em qualquer dos casos uma perda de rigidez e resistência face à referência. Tal facto deve resultar de uma má dispersão dos MWCNTs, dado que não foi utilizado qualquer dispersante. Em qualquer dos casos, o comportamento mecânico das amostras melhora com o tempo de cura.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios UCS obtidos para a amostra referência.

Surfactante (%)	MWCNTs (%)	Tempo cura (dias)	W_f (%)	W_f^{av} (%)	E_{u50} (MPa)	E_{u50}^{av} (MPa)	$q_{u\ max}$ (kPa)	$q_{u\ max}^{av}$ (kPa)
-	-	7	$\frac{75,12}{75,71}$	75,42	$\frac{27,77}{26,64}$	27,20	$\frac{194,85}{181,20}$	188,03
-	-	28	$\frac{73,98}{75,63}$	74,80	$\frac{54,34}{30,72}$	42,53	$\frac{390,16}{359,61}$	374,88

Tabela 9 - Resultados dos ensaios UCS obtidos para as amostras com MWCNTs para um tempo de cura de 7 dias.

Surfactante (%)	MWCNTs (%)	W_f (%)	W_f^{av} (%)	E_{u50} (MPa)	E_{u50}^{av} (MPa)	E_{u50}^{var} (%)	$q_{u\ max}$ (kPa)	$q_{u\ max}^{av}$ (kPa)	$q_{u\ max}^{var}$ (%)
-	0,001	$\frac{75,21}{75,87}$	75,54	$\frac{15,87}{13,14}$	14,51	-47	$\frac{155,91}{172,73}$	164,32	-13
-	0,01	$\frac{74,53}{75,45}$	74,99	$\frac{14,19}{15,43}$	14,82	-28	$\frac{179,96}{195,70}$	187,84	-0,1

Tabela 10 - Resultados dos ensaios UCS obtidos para as amostras com MWCNTs para um tempo de cura de 28 dias.

Surfactante (%)	MWCNTs (%)	W_f (%)	W_f^{av} (%)	E_{u50} (MPa)	E_{u50}^{av} (MPa)	E_{u50}^{var} (%)	$Q_{u\ max}$ (kPa)	$Q_{u\ max}^{av}$ (kPa)	$Q_{u\ max}^{var}$ (%)
-	0,001	73,56	74,41	27,59	25,48	-40	314,19	324,45	-14
		75,27		23,39			334,71		
	0,01	73,89	74,60	20,94	23,76	-44	341,74	323,69	-12
		75,31		26,58			305,65		

4.2.1. Amber 2006

Nas **Figuras 13** e **14** são apresentadas as curvas tensão-extensão resultantes dos ensaios UCS realizados sobre amostras com uma concentração de 0,1% de Amber 2006 para um tempo de cura de 7 e 28 dias, respectivamente. Para cada gráfico manteve-se a concentração de surfactante e fez-se variar a concentração de MWCNTs por forma a estudar a influência desta sob o solo estabilizado quimicamente. O gráfico também contém as curvas correspondentes à amostra de referência (apenas com solo e ligante).

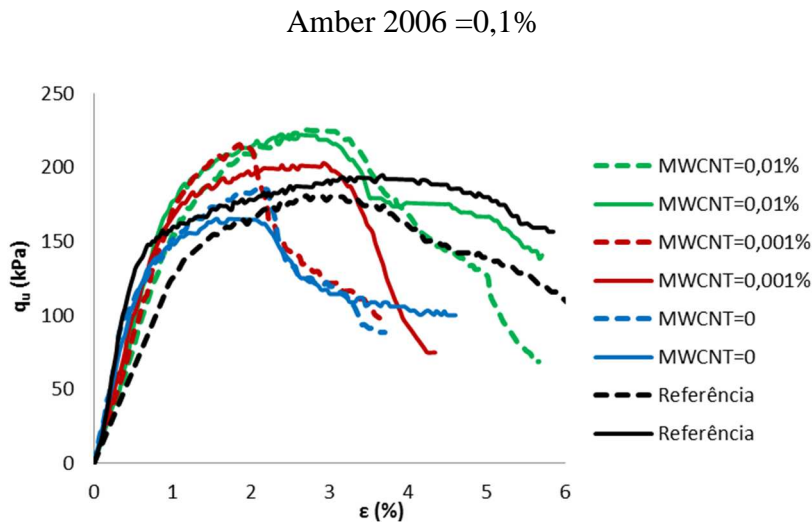


Figura 13 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2006 com uma concentração de 0,1% para um tempo de cura de 7 dias.

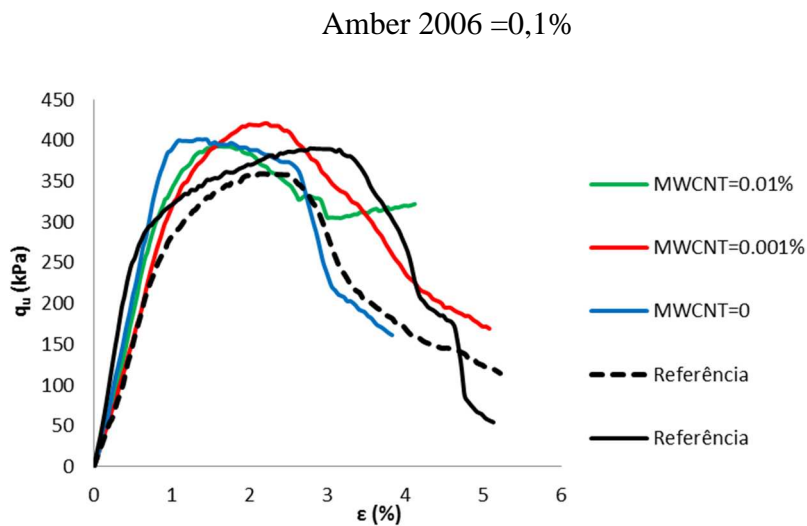


Figura 14 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2006 com uma concentração de 0,1% para um tempo de cura de 28 dias.

Na **Figura 15** são apresentadas as curvas tensão-extensão dos ensaios UCS para a amostra de referência e para amostras com diferentes concentrações de Amber 2006. Para cada gráfico manteve-se a concentração de MWCNTs e fez-se variar a concentração de surfactante.

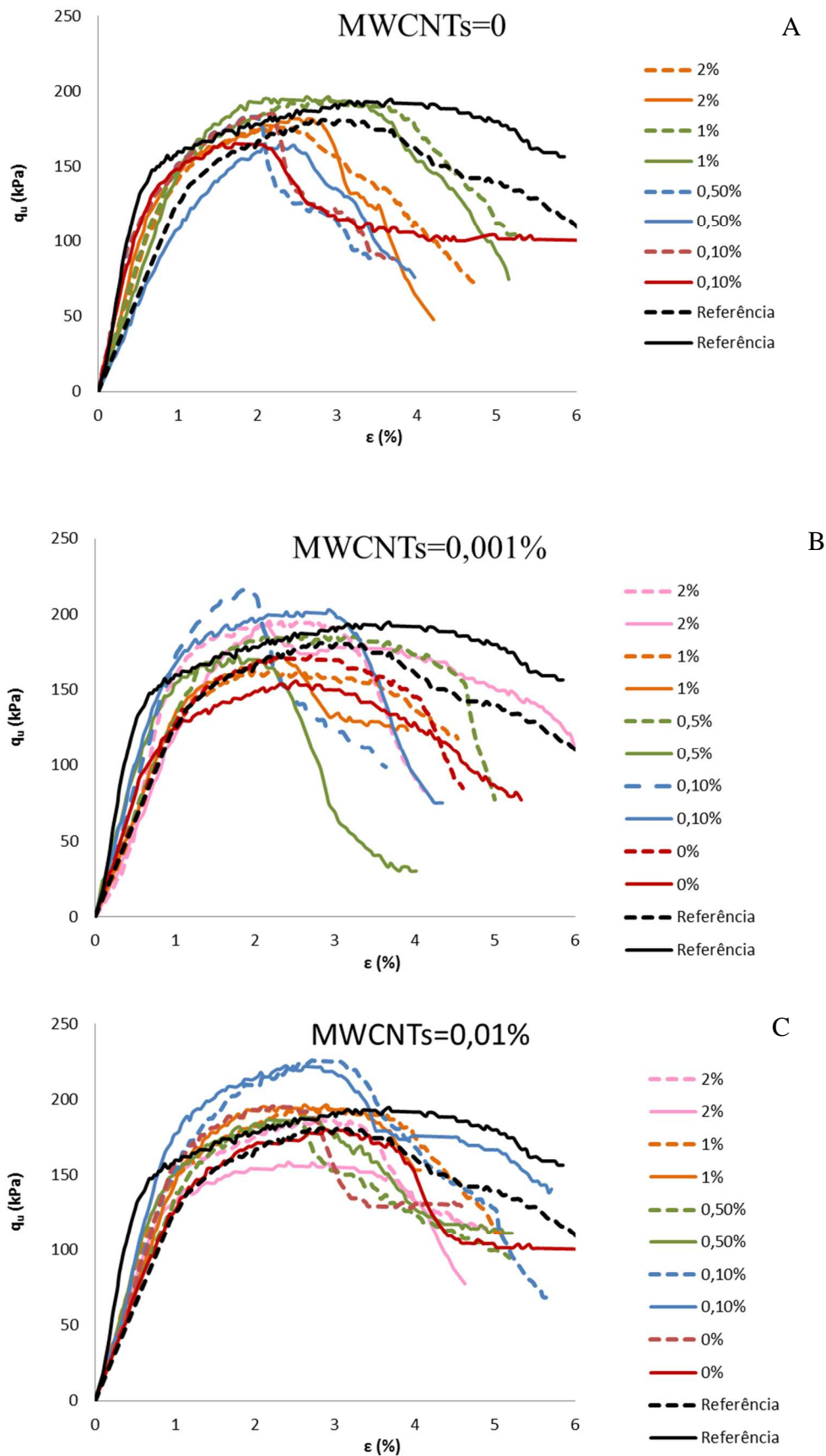


Figura 15 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de Amber 2006 para (A) amostras sem MWCNTs, (B) amostras com 0,001% de MWCNTs e (C) amostras com 0,01% de MWCNTs para um tempo de cura de 7 dias.

4. Discussão de Resultados

Nas **Tabelas 11 e 12** são apresentados os resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com Amber 2006, com um tempo de cura de 7 e 28 dias, respectivamente. Estes parâmetros são obtidos a partir dos gráficos acima apresentados à exceção do W_f .

Tabela 11 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2006 para um tempo de cura de 7 dias.

Surfactante (%)	MWCNTs (%)	W_f (%)	W_f^{av} (%)	E_{u50} (MPa)	E_{u50}^{av} (MPa)	E_{u50}^{var} (%)	$q_{u\ max}$ (kPa)	$q_{u\ max}^{av}$ (kPa)	$q_{u\ max}^{var}$ (%)
0,1%	0	$\frac{74,10}{73,11}$	73,60	$\frac{23,65}{27,65}$	25,65	-6	$\frac{165,45}{185,18}$	175,32	-7
	0,001	$\frac{72,21}{73,72}$	72,97	$\frac{19,78}{17,4}$	18,59	-32	$\frac{203,00}{215,81}$	209,41	11
	0,01	$\frac{74,21}{72,01}$	73,11	$\frac{19,12}{16,07}$	17,60	-35	$\frac{220,41}{225,54}$	223,98	19
0,5%	0	$\frac{77,93}{77,92}$	77,92	$\frac{20,20}{25,49}$	22,85	-16	$\frac{164,59}{183,03}$	173,81	-8
	0,001	$\frac{76,62}{73,97}$	75,29	$\frac{11,38}{13,14}$	12,36	-55	$\frac{172,90}{186,43}$	179,66	-4
	0,01	$\frac{73,95}{73,74}$	73,84	$\frac{18,46}{14,01}$	16,24	-40	$\frac{188,29}{184,90}$	186,60	-1
1%	0	$\frac{72,95}{73,62}$	73,28	$\frac{14,74}{17,32}$	16,03	-41	$\frac{166,18}{165,85}$	166,02	-12
	0,001	$\frac{75,61}{75,05}$	75,33	$\frac{13,65}{13,34}$	13,49	-50	$\frac{171,51}{162,06}$	166,79	-11
	0,01	$\frac{74,67}{73,74}$	74,20	$\frac{13,77}{12,12}$	12,94	-52	$\frac{196,54}{196,17}$	196,36	4
2%	0	$\frac{77,38}{76,55}$	76,96	$\frac{19,89}{16,77}$	18,33	-33	$\frac{181,97}{178,62}$	180,30	-4
	0,001	$\frac{75,15}{77,40}$	76,28	$\frac{11,80}{14,79}$	13,29	-51	$\frac{192,80}{194,85}$	193,83	3
	0,01	$\frac{74,07}{74,33}$	74,20	$\frac{17,54}{16,58}$	17,06	-37	$\frac{158,67}{188,53}$	173,60	-8

Tabela 12 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2006 para um tempo de cura de 28 dias.

Surfactante (%)	MWCNTs (%)	W_f (%)	W_f^{av} (%)	E_{u50} (MPa)	E_{u50}^{av} (MPa)	E_{u50}^{var} (%)	$q_{u\ max}$ (kPa)	$q_{u\ max}^{av}$ (kPa)	$q_{u\ max}^{var}$ (%)
0,1%	0	$\frac{76,16}{*}$	76,16	$\frac{29,28}{*}$	29,28	-31	$\frac{401,41}{*}$	401,41	7
	0,001	$\frac{75,40}{*}$	75,40	$\frac{32,12}{*}$	32,12	-24	$\frac{420,87}{*}$	420,87	12
	0,01	$\frac{73,73}{*}$	73,73	$\frac{37,29}{*}$	37,29	-12	$\frac{392,91}{*}$	392,91	5
1%	0	$\frac{75,28}{75,97}$	75,63	$\frac{29,36}{23,87}$	26,61	-37	$\frac{308,48}{312,76}$	310,62	-17
	0,001	$\frac{76,16}{*}$	76,16	$\frac{35,75}{*}$	35,75	-25	$\frac{299,29}{*}$	299,29	-20
	0,01	$\frac{76,40}{76,51}$	76,45	$\frac{20,63}{29,37}$	25,00	-49	$\frac{242,13}{212,77}$	227,45	-39

*Perda de resultados ou ensaio não executado.

4.2.1.1. Influência da concentração de MWCNTs

Da **Figura 13** pode observar-se que o $q_{u \max}$ aumenta quando comparado com a referência para as amostras com MWCNTs, e diminui para a amostra sem MWCNTs e apenas com surfactante. Quando a concentração de MWCNTs aumenta de 0,001% para 0,01% nota-se um aumento do $q_{u \max}$ de cerca 19% face à referência. Com o aumento do tempo de cura para 28 dias (**Figura 14** e **Tabela 12**), regista-se uma diminuição da eficácia dos MWCNTs, ainda que continue a ser benéfico face à referência. Relativamente ao módulo de deformabilidade E_{u50} , os resultados indicam que a presença dos MWCNTs é sempre prejudicial, o que é explicado pela reologia dos MWCNTs utilizados, os quais se caracterizam pelas elevadas resistências associadas a grandes deformações. Ou seja, a presença dos MWCNTs na estrutura do solo estabilizado pode contribuir para o aumento da resistência mas aumenta igualmente as deformações, dando origem a uma quebra na rigidez (Figueiredo, 2014). Relativamente ao parâmetro teor em água final, este não apresenta variação definida, encontrando-se os resultados dentro da variação experimental. O efeito dos MWCNTs passa de benéfico a contraproducente quando se aumenta a concentração de surfactante (**Figura 15** e **Tabelas 11** e **12**), facto este melhor analisado na **subsecção** seguinte.

4.2.1.2. Influência da concentração de surfactante

A **Figura 15 (A)** representa a influência da concentração de Amber 2006 nas amostras sem MWCNTs, ou seja, amostras às quais apenas se adicionou uma solução aquosa de surfactante. Constata-se não existir nenhuma melhoria do comportamento mecânico face à amostra de referência para todas as concentrações de Amber 2006 testadas, o que sugere que o surfactante em causa não tem efeito na dispersão das partículas de ligante.

A **Figura 15 (B)** representa a influência da concentração de Amber 2006 nas amostras com uma concentração de MWCNTs de 0,001%. Verifica-se que existe um aumento de $q_{u \max}$ em 11% face à referência para a amostra com 0,1% de Amber 2006. Aumentando a concentração de surfactante, os resultados degradam-se ainda que exista uma ligeira recuperação de resistência para a concentração de 2% de Amber 2006 (resultado dentro da incerteza experimental).

A **Figura 15 (C)** representa a influência da concentração de Amber 2006 nas amostras com uma concentração de MWCNTs de 0,01%. Observa-se um claro aumento da resistência à compressão (19%) face à referência para a amostra com 0,1% de Amber 2006. Para as restantes

4. Discussão de Resultados

concentrações de surfactante não existe uma tendência clara ainda que os valores tendam a ser inferiores aos da referência.

A **Tabela 11** resume os resultados apresentados na **Figura 15**, constatando-se que quando os MWCNTs estão na presença do surfactante, o seu desempenho passa a ser positivo, resultado este que realça a importância da dispersão dos MWCNTs. Contudo, o efeito benéfico em termos de resistência apenas ocorre para a menor das concentrações de surfactante, perdendo-se com o aumento da concentração do surfactante, uma vez que se atinge a concentração micelar crítica (CMC). Quando o surfactante atinge a CMC, existem demasiadas moléculas de surfactante no meio, que ao invés de adsorverem à superfície dos MWCNTs e promoverem a dispersão começam a formar micelas. Este comportamento, num meio com partículas de dimensões grandes como o solo e o cimento, pode dificultar as reações entre o cimento e a água, piorando o comportamento mecânico da mistura.

A partir das tabelas apresentadas verifica-se que relativamente aos teores em água finais, os valores não têm variações significativas face ao ensaio de referência, refletindo que a adição de MWCNTs e surfactantes à mistura não tem influência no consumo de água.

Na **Tabela 12**, para 28 dias de cura, pode concluir-se que o desempenho obtido segue a mesma tendência do obtido para as amostras com um tempo de cura de 7 dias no que concerne à concentração de surfactante, sendo novamente a concentração de 0,1% a única a produzir resultados positivos.

Da análise global é possível concluir que a presença combinada do surfactante, na menor das concentrações testada, com MWCNTs pode resultar num benefício em termos de resistência à compressão simples ($q_{u\ max}$ pode aumentar até 19% face à referência), existindo no entanto uma perda significativa de rigidez (E_{u50}). Esta aparente contradição entre $q_{u\ max}$ e E_{u50} foi já identificada por Figueiredo (2014), tendo o autor justificado este efeito com o carácter extremamente dúctil dos MWCNTs. Em termos de resistência à compressão os MWCNTs apresentam elevadíssima resistência mas têm uma deformação na rotura muito elevada, superior a 10%, ou seja, se numa ligação cimentícia existirem MWCNTs, esta ligação ao ser solicitada irá deformar-se de forma significativa, traduzindo-se numa diminuição do E_{u50} .

4.2.2. Amber 2002

Nas **Tabelas 13** e **14** são apresentados os resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2002 para um tempo de cura de 7 e 28 dias, respectivamente.

Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2002 para um tempo de cura de 7 dias.

Surfactante (%)	MWCNTs (%)	W_f (%)	W_f^{av} (%)	E_{u50} (MPa)	E_{u50}^{av} (MPa)	E_{u50}^{var} (%)	$Q_{u\ max}$ (kPa)	$Q_{u\ max}^{av}$ (kPa)	$Q_{u\ max}^{var}$ (%)
0,1%	0	$\frac{74,85}{73,52}$	73,68	$\frac{25,29}{26,21}$	25,75	-5	$\frac{197,36}{198,68}$	198,02	5
	0,001	$\frac{74,46}{74,43}$	74,44	$\frac{19,5}{18,90}$	19,20	-29	$\frac{214,64}{228,62}$	221,63	18
	0,01	$\frac{75,24}{75,44}$	75,34	$\frac{14,27}{16,29}$	15,28	-44	$\frac{179,64}{201,76}$	190,7	1
0,5%	0	$\frac{78,54}{77,50}$	78,02	$\frac{15,32}{12,30}$	13,31	-51	$\frac{170,52}{146,35}$	158,44	-16
	0,001	$\frac{73,46}{73,64}$	73,55	$\frac{10,96}{11,39}$	11,17	-59	$\frac{196,80}{191,16}$	193,98	3
	0,01	$\frac{73,33}{74,66}$	74,09	$\frac{15,47}{13,70}$	14,59	-46	$\frac{196,32}{217,03}$	206,68	10
1%	0	$\frac{74,10}{77,53}$	75,81	$\frac{14,45}{12,80}$	13,66	-50	$\frac{163,60}{143,47}$	153,54	-18
	0,001	$\frac{74,58}{76,01}$	75,29	$\frac{10,91}{17,64}$	14,28	-95	$\frac{150,29}{157,73}$	154,01	-18
	0,01	$\frac{74,20}{75,12}$	74,66	$\frac{13,61}{21,36}$	17,48	-68	$\frac{192,21}{161,14}$	166,68	-6
2%	0	$\frac{776,25}{74,05}$	75,15	$\frac{12,62}{15,31}$	13,96	-49	$\frac{200,86}{200,53}$	200,70	7
	0,001	$\frac{73,98}{74,43}$	74,20	$\frac{21,02}{19,15}$	20,09	-51	$\frac{229,87}{212,29}$	221,08	18
	0,01	$\frac{76,08}{77,97}$	77,03	$\frac{20,60}{15,95}$	18,28	-44	$\frac{187,95}{203,45}$	195,70	4

Tabela 14 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2002 para um tempo de cura de 28 dias.

Surfactante (%)	MWCNTs (%)	W_f (%)	W_f^{av} (%)	E_{u50} (MPa)	E_{u50}^{av} (MPa)	E_{u50}^{var} (%)	$Q_{u\ max}$ (kPa)	$Q_{u\ max}^{av}$ (kPa)	$Q_{u\ max}^{var}$ (%)
0,1%	0	$\frac{75,25}{*}$	75,25	$\frac{42,03}{*}$	42,03	-1,2	$\frac{279,02}{*}$	279,02	-26
	0,001	$\frac{73,89}{75,27}$	74,58	$\frac{28,62}{19,19}$	23,96	-44	$\frac{350,54}{292,22}$	321,38	-14
	0,01	$\frac{75,65}{74,80}$	75,22	$\frac{41,61}{38,15}$	39,87	-11	$\frac{362,05}{320,46}$	341,26	-9
1%	0	$\frac{76,16}{75,70}$	75,93	$\frac{41,32}{33,71}$	37,52	-12	$\frac{256,97}{324,36}$	290,67	-22
	0,001	$\frac{75,83}{75,68}$	75,75	$\frac{20,88}{36,93}$	28,90	-36	$\frac{318,70}{336,49}$	347,59	-7
	0,01	$\frac{75,25}{*}$	75,25	$\frac{17,14}{*}$	17,14	-88	$\frac{279,02}{*}$	279,02	-26

*Perda de resultados ou ensaio não executado.

4.2.2.1. Influência da concentração de MWCNTs

Da **Tabela 13**, para 7 dias de cura, constata-se que os resultados para o Amber 2002 são genericamente semelhantes aos resultados do Amber 2006 analisado anteriormente. Em termos de rigidez verifica-se, que a introdução de MWCNTs resulta numa diminuição da rigidez do material compósito devido ao seu carácter dúctil dos MWCNTs, como referido anteriormente.

Quanto aos valores da resistência, constata-se que face à referência existe um efeito positivo com a adição de MWCNTs, à exceção da amostra com 1% de surfactante. Para as amostras com 0,1% e 2% de surfactante, o aumento da concentração de MWCNTs diminui o valor da resistência, sendo a concentração de 0,001% de MWCNTs a que apresenta o melhor desempenho mecânico. No entanto, este efeito é revertido para as amostras com 0,5% e 1%, sendo a concentração maior de MWCNTs a que apresenta melhor desempenho.

Na **Tabela 14**, para 28 dias de cura, é de registar que em termos de resistência, face a referência, não existe qualquer efeito positivo na adição de surfactante ou MWCNTs ao contrário do que acontece para o Amber 2006, facto que pode estar associado ao seu maior peso molecular (**Tabela 3**).

4.2.2.2. Influência da concentração de surfactante

Pode constatar-se pela **Tabela 13**, para 7 dias de cura, que a adição de surfactante produz um efeito positivo para a menor concentração de surfactante. No entanto, à semelhança dos resultados obtidos para o Amber 2006, este efeito perde-se com o aumento da concentração de surfactante o que uma vez mais parece estar relacionado com a CMC. Aquando da introdução de MWCNTs, verifica-se de novo que a concentração de surfactante que apresenta melhor desempenho mecânico é a mais pequena.

Da **Tabela 14**, conclui-se que os resultados após 28 dias não são positivos para nenhuma das concentrações de surfactante ou de MWCNTs testadas. Globalmente o desempenho deste surfactante não é positivo, apesar de apresentar melhorias no comportamento mecânico para o tempo de cura de 7 dias.

4.2.3. Amber 2001

As **Tabelas 15** e **16** apresentam os resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com surfactante Amber 2001 para um tempo de cura de 7 e 28 dias, respectivamente.

Tabela 15 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2001 para um tempo de cura de 7 dias.

Surfactante (%)	MWCNTs (%)	W_f (%)	W_f^{av} (%)	E_{u50} (MPa)	E_{u50}^{av} (MPa)	E_{u50}^{var} (%)	$Q_{u\ max}$ (kPa)	$Q_{u\ max}^{av}$ (kPa)	$Q_{u\ max}^{var}$ (%)
0,1%	0	$\frac{75,21}{75,87}$	75,54	$\frac{19,44}{16,85}$	18,14	-33	$\frac{198,40}{203,55}$	200,97	7
	0,001	$\frac{74,34}{75,51}$	74,92	$\frac{11,04}{9,29}$	10,16	-63	$\frac{214,03}{218,70}$	216,37	15
	0,01	$\frac{74,62}{73,06}$	73,84	$\frac{13,44}{17,51}$	15,47	-43	$\frac{208,24}{189,78}$	199,01	6
0,5%	0	$\frac{76,13}{75,56}$	75,84	$\frac{14,27}{18,36}$	16,32	-40	$\frac{221,51}{256,80}$	239,16	27
	0,001	$\frac{77,63}{75,18}$	76,40	$\frac{13,54}{17,10}$	15,32	-44	$\frac{206,87}{227,24}$	217,06	15
	0,01	$\frac{74,39}{*}$	73,39	$\frac{12,63}{*}$	12,63	-54	$\frac{227,21}{*}$	227,21	21
1%	0	$\frac{75,93}{74,27}$	75,10	$\frac{30,93}{25,73}$	28,33	4	$\frac{251,85}{248,45}$	250,15	33
	0,001	$\frac{78,02}{78,00}$	78,01	$\frac{18,52}{20,29}$	19,40	-29	$\frac{223,12}{204,71}$	213,92	14
	0,01	$\frac{73,09}{74,83}$	73,96	$\frac{12,98}{12,48}$	12,73	-53	$\frac{197,89}{176,01}$	186,95	-1
2%	0	$\frac{74,33}{73,09}$	73,61	$\frac{10,08}{14,84}$	12,46	-54	$\frac{231,09}{248,68}$	239,88	33
	0,001	$\frac{72,66}{74,59}$	73,63	$\frac{13,09}{13,93}$	13,51	-50	$\frac{171,92}{191,94}$	181,93	14
	0,01	$\frac{72,74}{72,11}$	72,43	$\frac{15,39}{14,39}$	14,89	-45	$\frac{204,84}{194,89}$	199,87	1

*Perda de resultados ou ensaio não executado.

Tabela 16 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios UCS para as amostras com o surfactante Amber 2001 para um tempo de cura de 28 dias.

Surfactante (%)	MWCNTs (%)	W_f (%)	W_f^{av} (%)	E_{u50} (MPa)	E_{u50}^{av} (MPa)	E_{u50}^{var} (%)	$Q_{u\ max}$ (kPa)	$Q_{u\ max}^{av}$ (kPa)	$Q_{u\ max}^{var}$ (%)
0,1%	0	$\frac{73,89}{75,27}$	74,57	$\frac{33,12}{42,03}$	37,57	-12	$\frac{336,02}{292,22}$	314,12	-16
	0,001	$\frac{74,89}{75,30}$	75,09	$\frac{29,59}{28,72}$	29,15	-31	$\frac{376,90}{350,55}$	363,72	-3
	0,01	$\frac{74,52}{75,01}$	74,77	$\frac{31,69}{32,05}$	31,87	-25	$\frac{350,29}{347,81}$	349,06	-7
1%	0	$\frac{75,60}{76,01}$	75,80	$\frac{24,24}{31,34}$	27,79	-35	$\frac{312,90}{296,34}$	304,62	-19
	0,001	$\frac{75,47}{74,86}$	75,16	$\frac{31,34}{23,57}$	27,45	-35	$\frac{353,79}{313,48}$	333,63	-11
	0,01	$\frac{74,69}{75,08}$	74,88	$\frac{30,10}{19,78}$	24,94	-41	$\frac{313,56}{272,33}$	292,94	-22

4.2.3.1. Influência da concentração de MWCNTs

Pela **Tabela 15**, para 7 dias de cura, pode observar-se que a adição de MWCNTs tem um efeito positivo no comportamento mecânico para concentrações de surfactante até 1%. Com o aumento da concentração de MWCNTs este efeito tende a ser menor. Excetua-se a amostra com 0,5% de surfactante que apresenta um melhor desempenho mecânico para a concentração maior de MWCNTs, embora exista apenas um ensaio válido o que limita as conclusões. Os resultados para a concentração de 2% de surfactante são os piores o que poderá estar relacionado com o facto de este surfactante possuir um peso molecular elevado podendo estar a ocorrer um efeito de formação de pontes entre as moléculas de surfactante.

Na **Tabela 16**, para 28 dias de cura, pode verificar-se que a adição de MWCNTs, face à referência, tem um efeito negativo tanto na resistência como na rigidez das amostras, efeito que é acentuado com o aumento da concentração de MWCNTs.

4.2.3.2. Influência da concentração de surfactante

Constata-se da análise da **Tabela 15**, que para 7 dias de cura o efeito da adição de surfactante e de MWCNTs sobre a rigidez é globalmente negativo, à exceção da concentração de 1% de surfactante (sem MWCNTs). Para esta concentração existe apenas uma pequena variação de 4% face a referência. Esta amostra é também aquela que tem o melhor desempenho quanto à resistência, quando se adicionou apenas surfactante. Isto indica uma potencial aptidão do surfactante para a dispersão das partículas de cimento. Este desempenho positivo só é reproduzido pelas duas concentrações maiores, o que significa que só a partir de 1% existe quantidade suficiente de surfactante para dispersar as partículas de cimento. Contrariamente aos surfactantes analisados anteriormente, quando se adicionou apenas surfactante ao sistema, para este surfactante a gama de resultados obtidos tem um balanço positivo. Tal poderá dever-se ao maior peso molecular, muito superior em comparação com os restantes surfactantes, o que lhe concede uma maior capacidade de dispersar as partículas de cimento pois possui uma maior energia de interação com estas (Klingeler & Sim, 2011).

Pela **Tabela 16**, para 28 dias de cura, verifica-se que a adição de surfactante Amber 2001 e/ou de MWCNTs não produz um desempenho positivo tanto para a rigidez como para a resistência do material.

4.2.4. Discussão dos resultados

Na **Figura 16** são apresentados os gráficos da evolução da resistência em função da concentração de surfactante para um tempo de cura de 7 dias. Pode concluir-se que para cada surfactante é sempre possível identificar uma concentração tal que a adição de MWCNTs e surfactante tem um efeito positivo no desempenho mecânico face à referência para os três surfactantes. No entanto, destaca-se o bom desempenho mecânico que o surfactante Amber 2001 produz na ausência de MWCNTs, indicando a sua potencial aptidão para a dispersão das partículas de cimento como referido anteriormente.

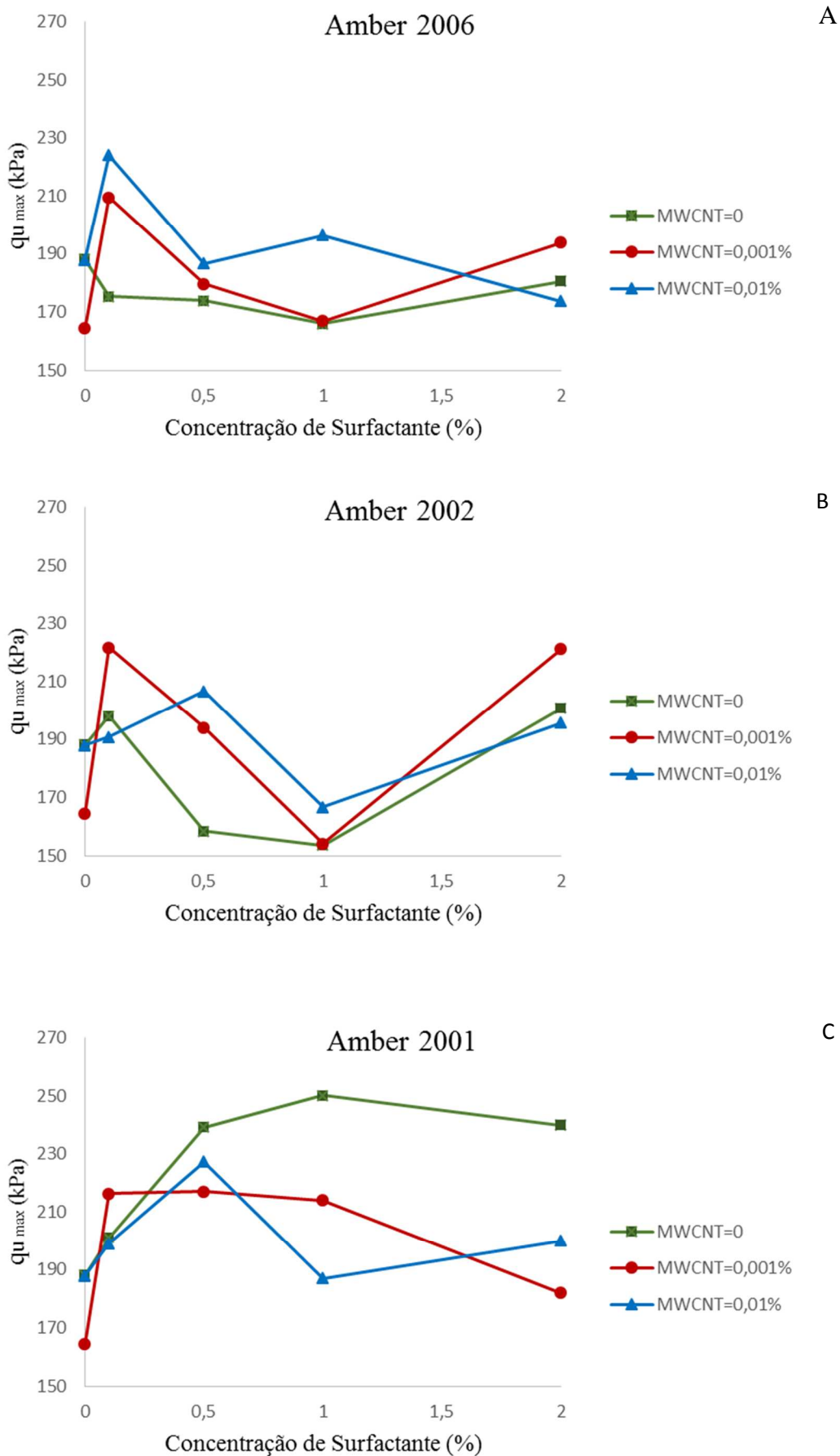


Figura 16 - Evolução de $q_{u\ max}$ com a concentração de Amber 2006 (A), Amber 2002 (B) e Amber 2001 (C) para cada concentração de MWCNTs para um tempo de cura de 7 dias.

Na **Figura 17** são apresentados os gráficos da evolução da resistência em função da concentração de surfactante para um tempo de cura de 28 dias. Ao contrário do que acontece para 7 dias de cura em termos globais, para 28 dias não se identificam melhorias face à referência, nem pela adição de surfactante nem de MWCNTs. Apenas existem melhorias, pouco significativas, quando se adiciona apenas 0,1% de Amber 2006.

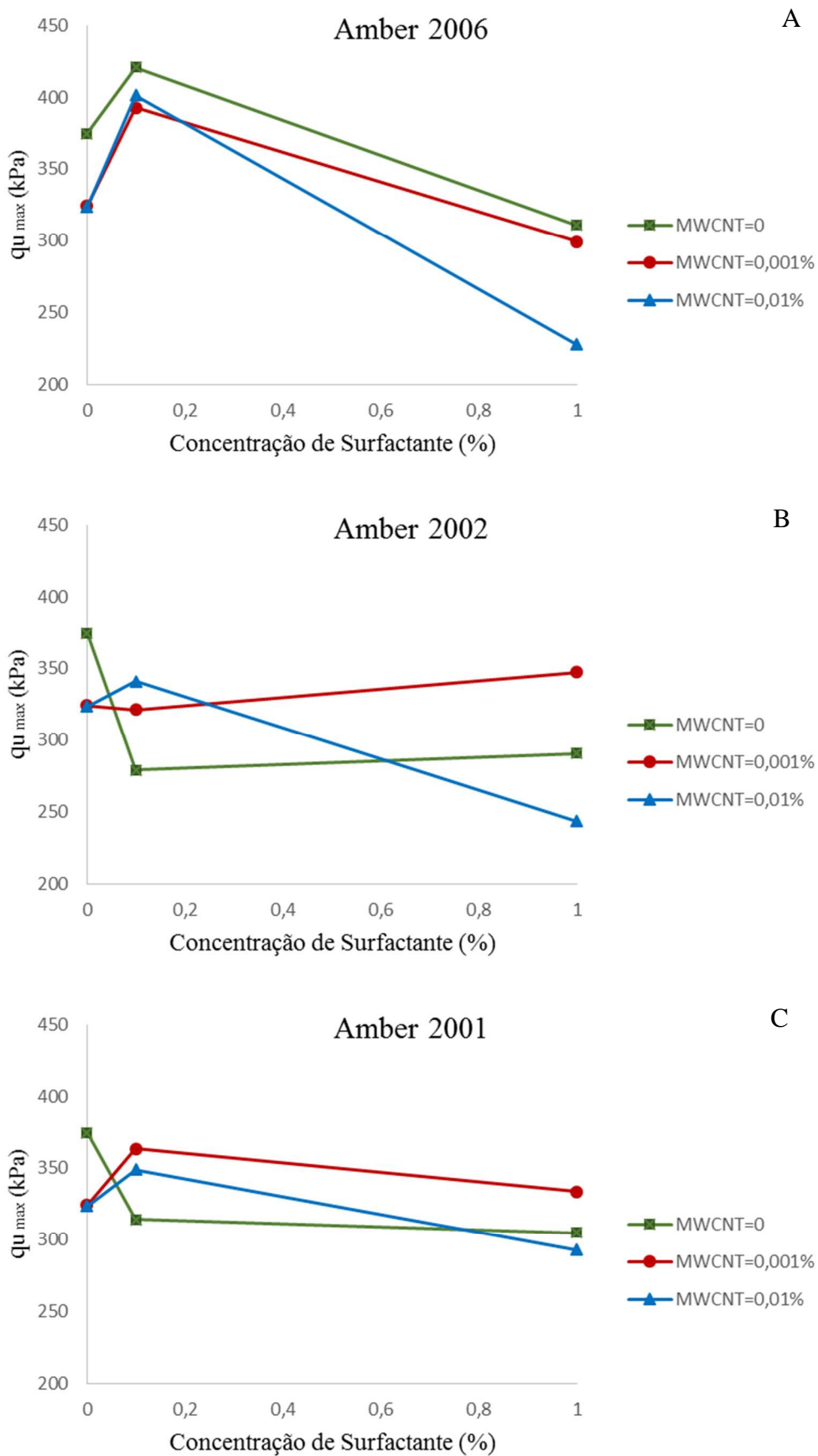


Figura 17 - Evolução de $q_{u\max}$ com a concentração de Amber 2006 (A), Amber 2002 (B) e Amber 2001 (C) para cada concentração de MWCNTs para um tempo de cura de 28 dias.

Da análise global dos resultados, conclui-se que o tipo de surfactante não tem grande influência sobre os resultados, sendo o comportamento de todos os surfactantes semelhante. Os resultados obtidos nos ensaios UCS não são significativamente favoráveis apesar da relativa boa dispersão obtida na caracterização das dispersões, provavelmente porque o meio onde se estudaram as dispersões é diferente do meio dos ensaios UCS. Para o primeiro caso, as dispersões foram analisadas num meio onde os MWCNTs foram adicionados a uma solução aquosa de surfactante. Já para os ensaios UCS, as dispersões foram colocadas num meio completamente diferente, onde existia, para além de partículas de solo, partículas de cimento a reagir com a água. O solo possui um pH ácido o que favorece o desempenho dos surfactantes, no entanto aquando da adição de cimento este pH aumenta, podendo produzir uma inibição na ação dos surfactantes.

Os solos moles têm uma porosidade elevada devido à sua composição. A adição de cimento ao solo permite o parcial preenchimento desses poros pelos produtos das reações químicas de hidratação, estabelecendo ligações entre as partículas do solo, produzindo uma matriz mais densa, resistente e rígida. Ao enriquecer o cimento com MWCNTs, o aumento das propriedades mecânicas é favorecido, uma vez que estes possuem elevadas propriedades mecânicas desde que se garanta uma boa dispersão. No entanto, globalmente a adição de MWCNTs tem um efeito positivo sobre a resistência e negativo sobre a rigidez das amostras, o que é explicado pelo carácter extremamente dúctil dos MWCNTs.

Confrontando o atual estudo com os resultados de Figueiredo (2014), verificou-se que os resultados obtidos dos ensaios UCS para a amostra referência eram superiores aos obtidos em Figueiredo (2014) como se pode observar pela **Figura 18**. Assim decidiu-se realizar um estudo complementar ao solo utilizado, o qual à partida é igual em ambos os estudos. Por forma a verificar a composição do solo, realizou-se uma análise granulométrica e determinou-se o teor em matéria orgânica. Pelos resultados da análise granulométrica, quando comparados com os obtidos por Figueiredo (2014), conclui-se que a granulometria de solo não se havia alterado. Contudo, os resultados do teor em matéria orgânica apresentaram uma discrepância de 1,5% (neste estudo a percentagem de matéria orgânica foi de 7.5%, no estudo realizado por Figueiredo (2014) era de 9%) quando comparados com os obtidos por Figueiredo (2014). Este parâmetro apresenta uma importância bastante significativa, uma vez que, como determinado por Correia (2011), solos moles com percentagem de matéria orgânica diferente, exibem resistências significativamente diferentes, sendo que quanto menor a percentagem de matéria orgânica melhor o comportamento mecânico do solo.

Como as resistências das amostras de referência e a percentagem em matéria orgânica em ambos os estudos resultaram em valores diferentes, decidiu-se produzir amostras tendo por

4. Discussão de Resultados

base o mesmo surfactante, tendo-se escolhido o surfactante Glycerox utilizado por Figueiredo (2014). Na **Figura 18** pode observar-se as curvas tensão-extensão de amostras com 2% de Glycerox e 0,01% de MWCNTs obtidas por Figueiredo (2014), e a curva obtida neste estudo para a mesma amostra. Conclui-se que os valores do ensaio com Glycerox obtidos por Figueiredo (2014) são semelhantes ao que se obteve no presente estudo. Validando-se desta forma os resultados respeitantes à referência.

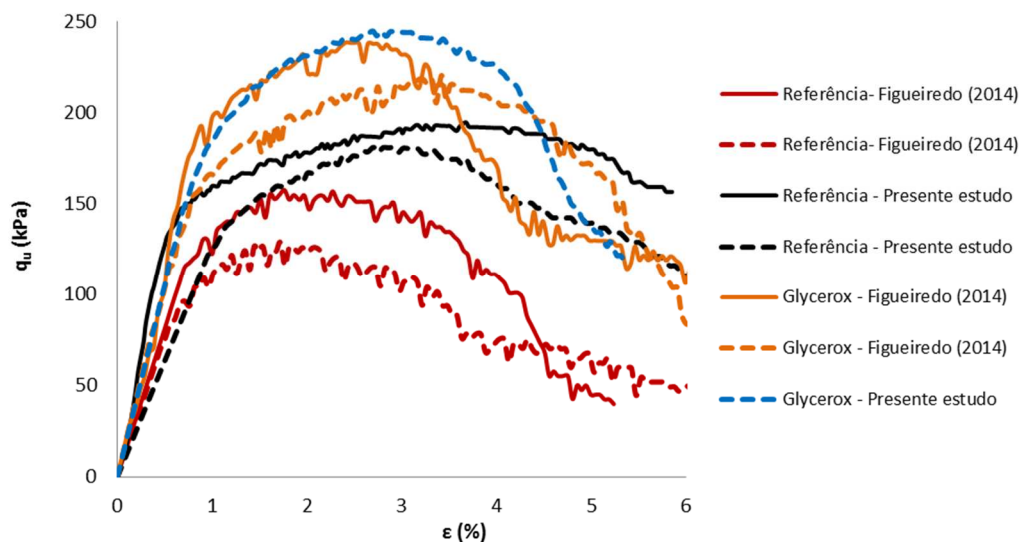


Figura 18 – Comparação entre resultados obtidos para os ensaios UCS deste estudo e por Figueiredo (2014) para amostras com 2% de Glycerox e 0,01% de MWCNTs para amostras com um tempo de cura de 7 dias.

Face a estes resultados parece legítimo concluir que os surfactantes usados neste estudo conduziram a um pior desempenho do que o Glycerox, podendo não ser os mais adequados para o efeito pretendido, isto é, dispersar os MWCNTs e melhorar o desempenho mecânico do solo estabilizado. O Glycerox é um surfactante não iónico de elevado peso molecular, enquanto os Amber são surfactantes catiónicos de peso molecular variável. Se bem que ambos os surfactantes tiveram um bom desempenho na dispersão dos MWCNTs, é possível que na presença do cimento (constituído por partículas de cargas positivas e negativas e com um potencial Zeta ligeiramente negativo), o surfactante catiónico tenha mais dificuldade em dispersar as partículas de cimento, e daí piores resultados em termos de desempenho mecânico. Acresce a isto que os surfactantes iónicos são mais sensíveis às características do meio (pH, carga iónica, etc...). De futuro, seria importante efetuar estudos de dispersão dos MWCNTs pelo menos para vários valores de pH.

4.3. Porosidade

Com o intuito de caracterizar a microestrutura do material resultante da adição de surfactantes e MWCNTs, realizaram-se ensaios de porosimetria de mercúrio. Na **Tabela 17** são apresentadas as porosidades de amostras segundo o plano de ensaios apresentado na **subsecção 3.2.5**. Dos resultados obtidos conclui-se que a porosidade diminui para todas as amostras aquando da adição de surfactantes e/ou de MWCNTs, contudo, não se identifica qualquer tendência nos resultados. Registe-se que os resultados estão dentro da variação experimental pelo que esta conclusão carece de melhor validação.

Tabela 17 - Resultados de porosimetria de mercúrio para 7 dias de cura.

Surfactante	Concentração de surfactante (%)	Concentração de MWCNTs (%)	Porosidade (%)
Referência	-	-	59.53
Amber 2006	0.1	0.001	56.21
	2		58.15
	0.1	0.01	56.87
	2		58.56
Amber 2002	2	0.001	58.56
	0.1		56.87
	0.5		58.53
	1	0.01	56.18
	2		58.9
Amber 2001	0.1	-	58.62
	2	-	57.46
	0.1	0.001	59.10
	2		56.59
	0.1	0.01	57.12
	2		57.00

4.4. Ensaio de lixiviação

Por forma a avaliar uma eventual libertação de MWCNTs dos materiais compósitos com 7 dias de cura, realizaram-se ensaios de lixiviação segundo a metodologia apresentada em 3.2.6, destes ensaios resultaram lixiviados que foram sujeitos a medições no equipamento ZSN. A partir de medições de DLS realizadas para os lixiviados com 1, 4, 7 e 14 dias concluiu-se que a quantidade de material que se liberta não é significativa e não possui as dimensões características de MWCNTs.

Para complementar este estudo, observaram-se os pós resultantes da evaporação dos lixiviados ao microscópio ótico (**Figura 19**) e SEM (**Figura 20**). Como se pode observar na

4. Discussão de Resultados

Figura 19 existem dois tipos de materiais: os materiais em forma de agulha são silicatos de cálcio, materiais presentes na composição do cimento que ao reagirem com a água formam agulhas, e os materiais em forma de poliedros irregulares são partículas de solo. Pela observação da **Figura 20** pode concluir-se que não existem vestígios de MWCNTs nos lixiviados. Em suma, a partir de análises realizadas aos lixiviados resultantes de ensaios de lixiviação, conclui-se que a quantidade de material libertado não é significativo e não contém vestígios de MWCNTs.

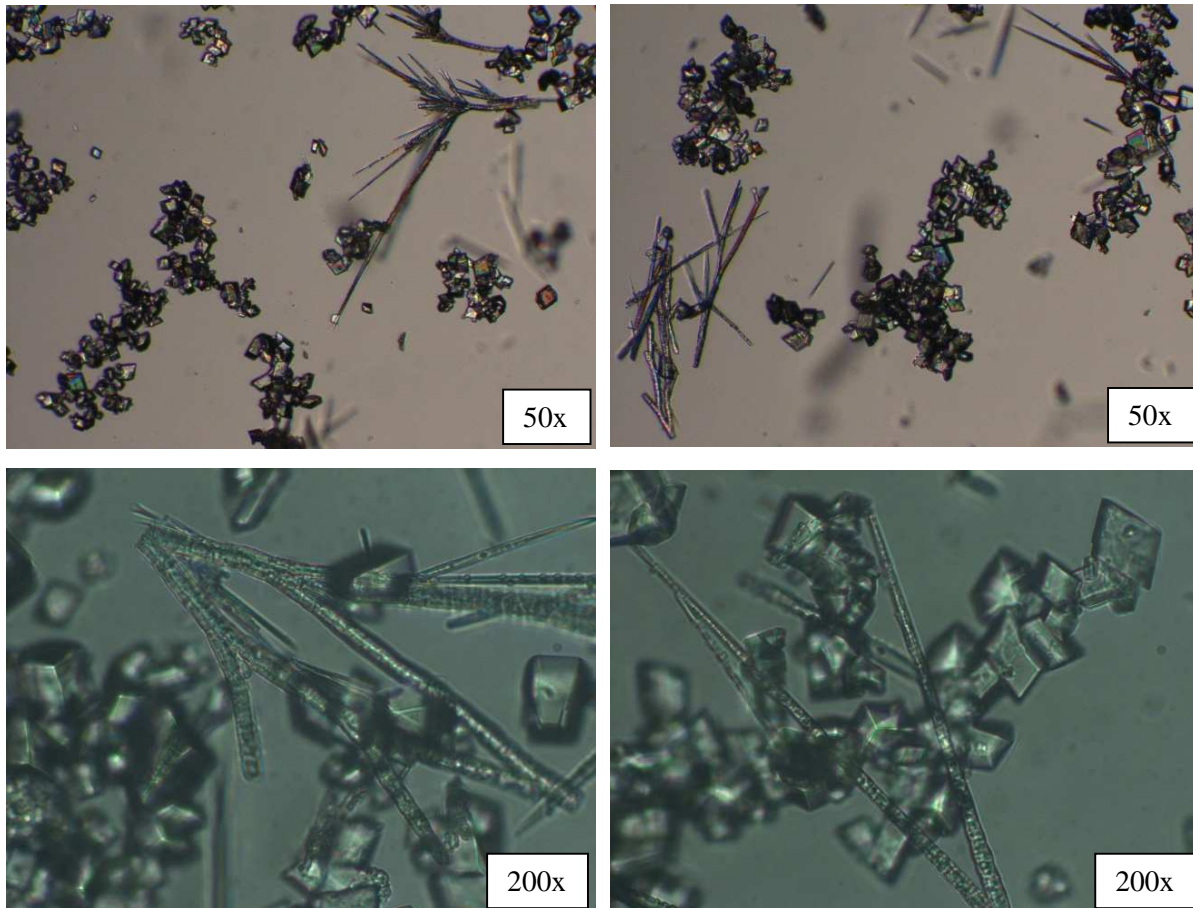


Figura 19 - Imagens de microscopia ótica do lixiviado com 7 dias para uma concentração de 0,1% de Amber 2001 com 0,01% de MWCNTs.

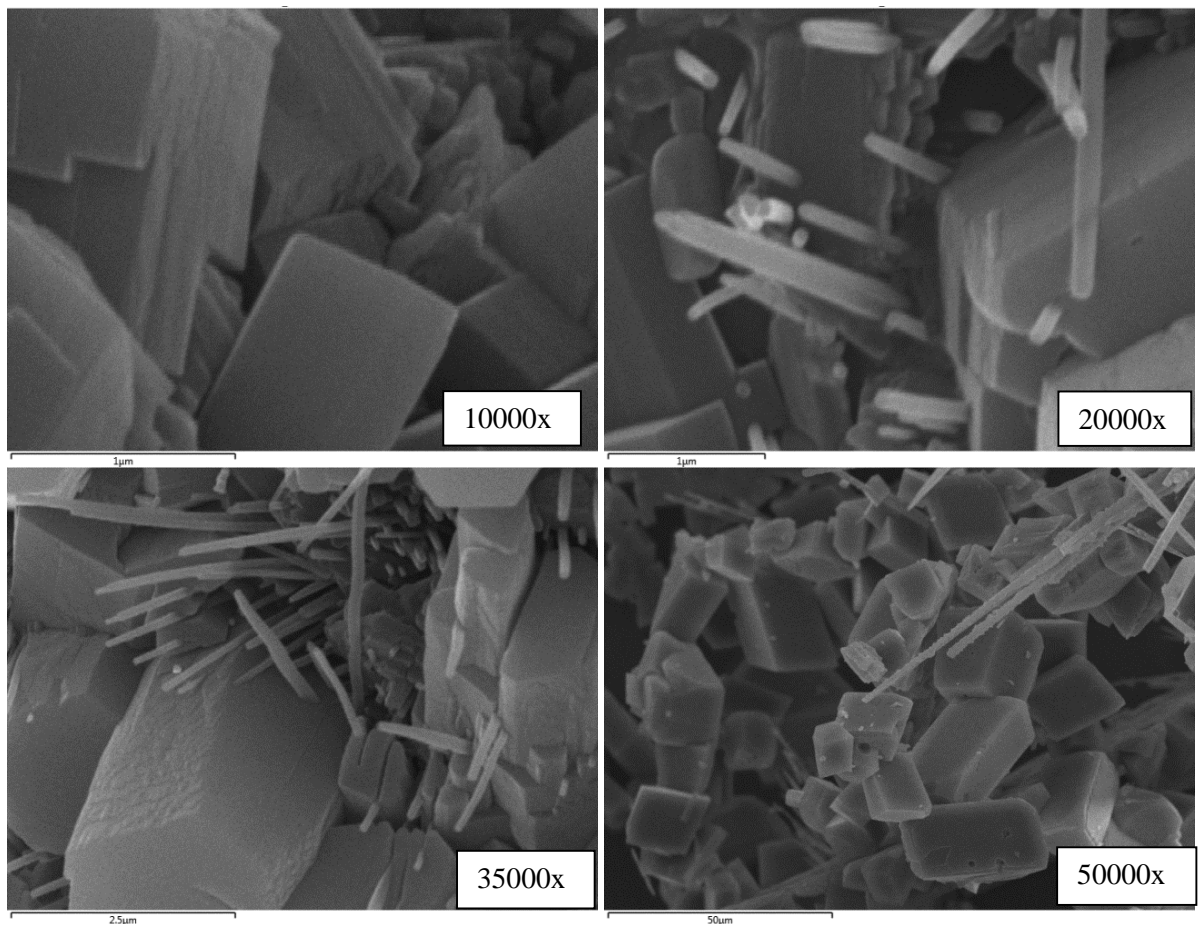


Figura 20 - Imagens SEM do lixiviado aos 7 dias para uma concentração de 0,1% de Amber 2001 com 0,01% de MWCNTs.

5. Conclusões e perspectivas futuras

5.1. Conclusões

O presente trabalho de investigação procurou caracterizar o comportamento mecânico do solo do Baixo Mondego quimicamente estabilizado com MWCNTs dispersos por surfactantes, quando sujeito a esforços de compressão simples, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos formados.

Do estudo realizado conclui-se ser possível uma melhoria das propriedades mecânicas do solo apenas quando a dispersão dos MWCNTs é efetiva. Os resultados demonstraram que todos os surfactantes testados (Amber 2006, Amber 2002 e Amber 2001) possuem a capacidade de dispersar os MWCNTs. Isto pode ser explicado pelo facto de que todos os surfactantes são catiónicos e os MWCNTs possuem cargas negativas, o que facilita a interação entre surfactante/MWCNTs.

Com base em ensaios UCS, avaliou-se a influência da concentração de MWCNTs e da concentração e tipo de surfactante na resistência e no módulo de deformabilidade dos compósitos, para tempos de cura de 7 e 28 dias. Os resultados mostraram que a concentração de surfactante tem pouca influência sobre os resultados, sendo o comportamento dos surfactantes semelhante entre si, com um comportamento ligeiramente mais favorável do surfactante de maior peso molecular (Amber 2001). Para além disso, concluiu-se que esse surfactante tem também uma melhor capacidade de dispersar as partículas de cimento, destacando-se um aumento de 33% face à referência para a amostra com 1% de Amber 2001 e sem MWCNTs.

Dos resultados obtidos é ainda possível concluir que a rigidez das amostras diminui com a adição de MWCNTs. Isto pode ser explicado devido ao carácter extremamente dúctil dos MWCNTs. Apesar de os MWCNTs terem um efeito negativo na rigidez, têm um efeito positivo em termos de resistência, tendo-se obtido um acréscimo de 19% face à referência para a concentração de 0,1% de Amber 2006 com 0,01% de MWCNTs.

Com base em ensaios de lixiviação avaliou-se a eventual libertação de MWCNTs através de diversas técnicas, tais como, DLS, microscopia ótica e SEM, concluindo-se que a quantidade de material libertada não é significativa e não contém vestígios de MWCNTs.

Apesar de estudos prévios provarem que adição de uma boa dispersão de MWCNTs ao solo aumenta significativamente as propriedades mecânicas deste (Figueiredo, 2014; Casaleiro, 2014), a aplicação dos três surfactantes analisados não se mostrou expressivamente eficiente. De notar que os resultados mais favoráveis apresentados por Figueiredo (2014) basearam-se na utilização de um surfactante não iónico de elevado peso molecular. No presente estudo

5. Conclusões e perspetivas futuras

utilizaram-se surfactantes altamente catiónicos de peso molecular crescente. Embora estes surfactantes tenham sido efetivos na dispersão dos MWCNTs, a interação com as partículas de cimento pode ser menos favorável, dado que o cimento possui simultaneamente partículas negativas e positivas sendo o potencial Zeta médio ligeiramente negativo. Tal facto pode conduzir a uma menor efetividade da dispersão de MWCNTs no material compósito. De notar que o surfactante que demonstrou uma melhor efetividade no cimento foi precisamente o de maior peso molecular, onde o efeito de dispersão estérico é mais importante. Acresce ainda que os surfactantes iónicos são mais sensíveis às características do meio (pH, cargas iónicas, etc...), o que pode afetar o seu desempenho.

5.2. Perspetivas futuras

De forma a complementar o estudo realizado nesta dissertação, e ampliar o conhecimento sobre a aplicabilidade de MWCNTs ao solo mole do Baixo Mondego, seria importante efetuar como trabalhos futuros:

- A caracterização dos surfactantes a estudar num meio que possua um pH próximo do meio onde serão aplicados, por forma a prever o seu comportamento;
- A utilização de outros surfactantes catiónicos com uma arquitetura diferente;
- A utilização de dois tipos de surfactante e estudar o rácio ótimo de cada um para obter uma boa dispersão dos MWCNTs;
- Estudar a possibilidade de utilizar biosurfactantes para dispersar os MWCNTs a adicionar ao solo.

Bibliografia

- Al-rub, R. K. A., Tyson, B. M., Yazdanbakhsh, A., & Grasley, Z. (2012). Mechanical Properties of Nanocomposite Cement Incorporating Surface-Treated and Untreated Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers, (March) 3-8.
- Baughman, R. H., Zakhidov, A. a, & de Heer, W. a. (2002) - *Carbon nanotubes--the route toward applications. Science (New York, N.Y.)*, 297(5582), 787–92.
- Bradley, E. C., Westling, W. A. (2003) – *The space elevator* , A Revolucionary Earth-to-space Transportation System.-carbon-nanotube-nanocomposites no dia 6 de Março de 2015.
- Casaleiro P.D.F. (2014), -“*Estabilização química do Solo Mole do Baixo Mondego por recurso a nanomateriais*”. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da FCTUC, Coimbra.
- Chen L., Lin D. F. (2009) - *Stabilization treatment of soft subgrade soil by sewage sludge ash and cement*, Journal of Hazardous Materials, 162 (1); pp. 321-327.
- Choudhary, V., & Gupta, A. (2011) - *Polymer / Carbon Nanotube Nanocomposites*, Carbon Nanotubes – polymer Nanocomposites, Siva Yellampalli.
- Correia, A.A.S. (2011) - ” *Aplicabilidade da técnica de deep mixing aos solos moles do Baixo Mondego*”. Dissertação de Doutoramento, Departamento de Engenharia Civil da FCTUC, Coimbra.
- Cwirzen, A., Penttala, V., Habermehl-Cwirzen, K. (2008) - *Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites*, Advances in Cement Research, 20(2), 65–73.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Avouris, P. (2001) - *Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, ed. Springer.
- Drexler, K.E. (1981) – *Molecular Engineering - An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Physical Sciences,. 78(9), 5275-5278.
- EA NEN 7375, (2004), -“*Leaching Characteristics of Moulded or Monolithic Building and Waste Materials*, Environment Agency, version 1.0, 1–32.
- Figueiredo, D. T. (2014) - Characterization of Carbon Nanotubes dispersions for application in soil stabilization Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química da FCTUC, Coimbra.
- Figueiredo, D.T., Correia, A.A.S., Hunkeler, D., Rasteiro, M.G.B. (2015) - *Surfactants for dispersion of carbon nanotubes applied in soil stabilization*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.

- Grafeno, *Los caminos del grafeno hacia el mercado*. Disponível em: <http://grafeno.com/los-caminos-del-grafeno-hacia-el-mercado/> no dia 6 de Março de 2015.
- Hanus, M. J., & Harris, A. T. (2013) - Nanotechnology innovations for the construction industry. *Progress in Materials Science*, 58 (7), 1056–1102.
- Hurley, C.H., Thornburn, T.H. (1972) - *Sodium Silicate Stabilization of Soils: A Review of the Literature*. Highway Research Record, (381); pp 46-79 (1972).
- Iijima, S. (1991) - *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature (London), 56–58.
- Intech, Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites. Disponível em <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubespolymernanocomposites/> polymer
- Klingeler, R. & Sim, R. B. (2011) – *Carbon Nanotubes for Biomedical Applications*, Springer
- Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P. (2008) - *Nanoimaging of highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials*, Proceedings of the Seventh International RILEM Symposium on Fiber Reinforced Concrete: Design and Applications, R. Gettu, ed., RILEM Publications S.A.R.L.; pp 125-131.
- Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P. (2009) - *Carbon nanotubes reinforced concrete, nanotechnology of concrete: The next big thing is small*, SP-267, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI; pp. 11-20.
- Konsta-Gdoutos, M. S., Metaxa, Z. S., Shah, S. P. (2010b) - *Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites*. Cement and Concrete Composites, 32(2), 110–115.
- Konsta-Gdoutos, M. S.; Zoi S. M.; Surendra, P. S. (2010a) - *Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials*. Cement and Concrete Research, 40(7), 1052-1059.
- Lin, D.F., Luo H.L., Zhang, S.W. (2007) - *Effects of nano-SiO₂ on tiles manufactured with clay and incinerated sewage sludge ash*, J. Mater. Civil Eng., ASCE 19(10); pp 801-808.
- Makar, J., Beaudoin, J.J. (2003)- *Carbon Nanotubes and Their Application in the Construction Industry*. International Symposium on Nanotechnology in Construction, Paisley, Scotland. pág. 331-341.
- Malvern Instruments Worldwide (2011) - *Dynamic light scattering common terms defined*.
- Malvern, Dynamic Light Scattering (DLS). Disponível em http://www.malvern.com/en/products/technology/dynamic-light-scattering/default.aspx?gclid=CL2smYaG7sECFW_JtAod5B0AOA no dia 29 de abril de 2015.
- Mubarak N. M., Sahu J. N, Abdullah E.C., Jayakumar N.S. (2014) - *Removal of heavy metals from wastewater using carbon nanotubes*, Separation & Purification Reviews, 43(4); pp 311-338.

- Myers, D. (1999) - *Surfaces, interfaces, and colloids: Principles and applications*, 2nd ed.; WileyVCH: New York; pp 21-24, 407-408.
- Nasibulina, L. I., Anoshkin, I. V., Nasibulin, A. G., Cwirzen, A., Penttala, V., Kauppinen, E. I. (2012) - *Effect of Carbon Nanotube Aqueous Dispersion Quality on Mechanical Properties of Cement Composite*. *Journal of Nanomaterials*, pp 1-6.
- Newman, P. Minett, A. Ellis-Behnke, R. Zreiqat. H. (2013) - “*Carbon nanotubes: Their potential and pitfalls for bone tissue regeneration and engineering*”, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, 9(8); pp 1139-1158.
- Purdue University, Radiological and Environmental Management, Scanning Electron Microscope. Disponível em: <http://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm> no dia 13 de Maio de 2015.
- Rossell, M. D., Kuebel, C., Ilari, G., Rechberger, F., Heiligttag, F. J., Niederberger, M., Erni, R. (2013) - *Impact of sonication pretreatment on carbon nanotubes: A transmission electron microscopy study*. *Carbon*, 61, pp 404 - 411.
- Sanchez, F. and Sobolev K. (2010) - *Nanotechnology in concrete - A review*. *Construction and Building Materials*, 24(11); pp 2060-2071.
- Srinivasan, S., Barbhuiya, S.A. ; Charan, D.; Pandey, S. P. (2010) - “*Characterising cement – superplasticiser interaction using zeta potential measurements*”. *Construction and Building Materials*, 24(12); pp 2517-2521.
- Vaisman, L., Wagner, H. D., & Marom, G. (2006) - *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128-130, pp 37-46.
- Yakobson, B., Avouris, P. (2001) - *Mechanical Properties of Carbon Nanotubes*, Ed, Springer Berlin / Heidelberg. 287-327.
- ZSN User Manual (2004), Malvern Instruments Ltd. 2004. Disponível em http://www.biophysics.bioc.cam.ac.uk/files/Zetasizer_Nano_user_manual_Man0317-1.1.pdf no dia 29 de Abril de 2015.

ANEXOS

Anexo I – Determinação do incremento do índice de refração (dn/dc)

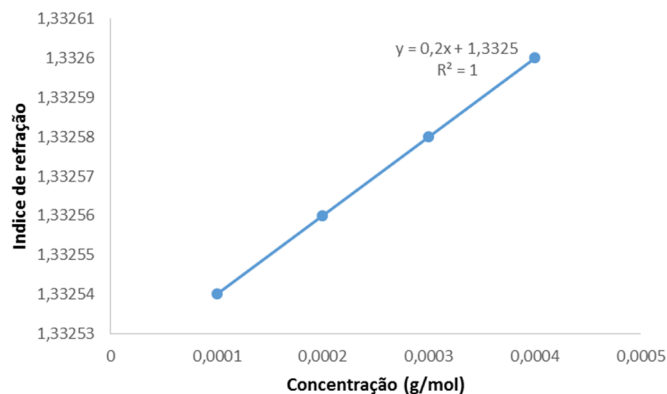


Figura I1- Determinação do parâmetro dn/dc do surfactante Amber 2006.

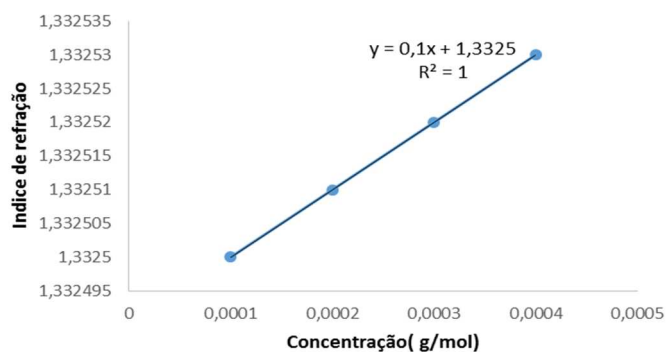


Figura I2- Determinação do parâmetro dn/dc do surfactante Amber 2002.

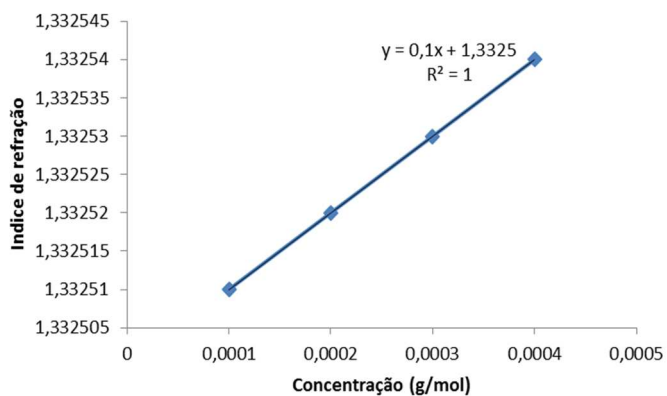


Figura I3- Determinação do parâmetro dn/dc do surfactante Amber 2001.

Anexo II – Determinação da concentração micelar crítica (CMC)

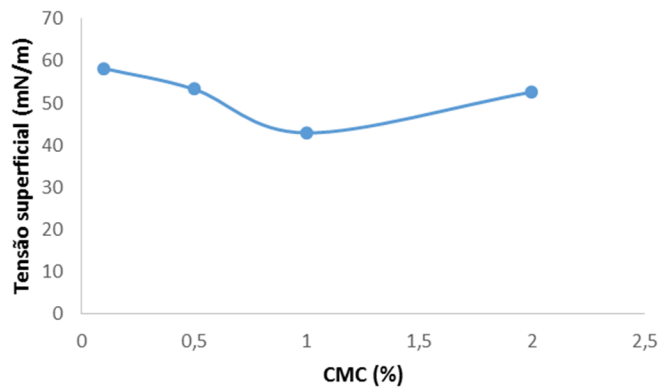


Figura II1- Determinação da CMC do surfactante Amber 2006.

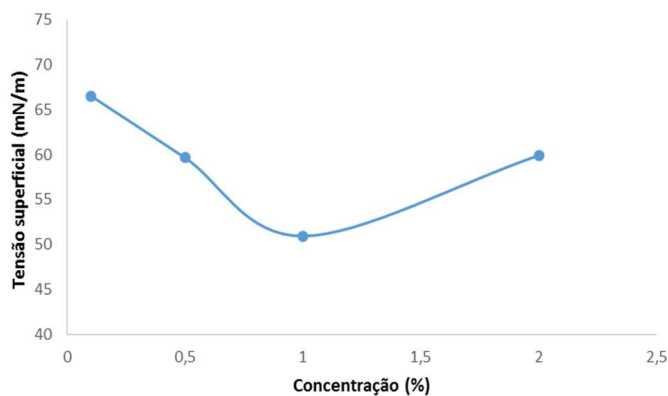


Figura II2- Determinação da CMC do surfactante Amber 2002.

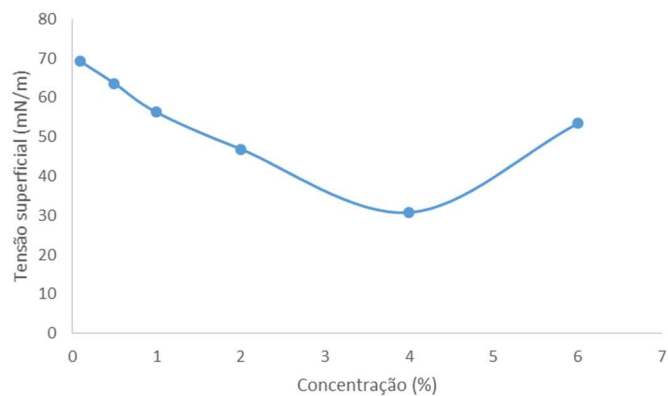
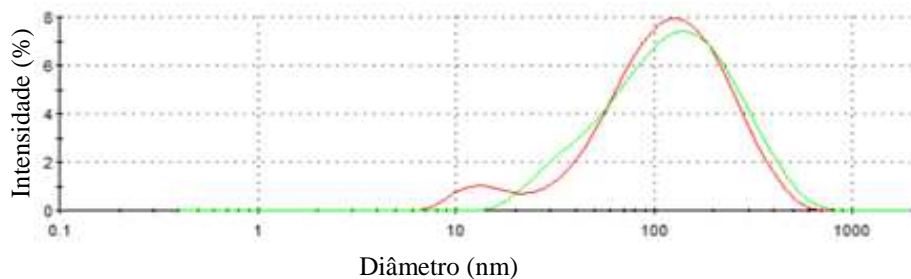
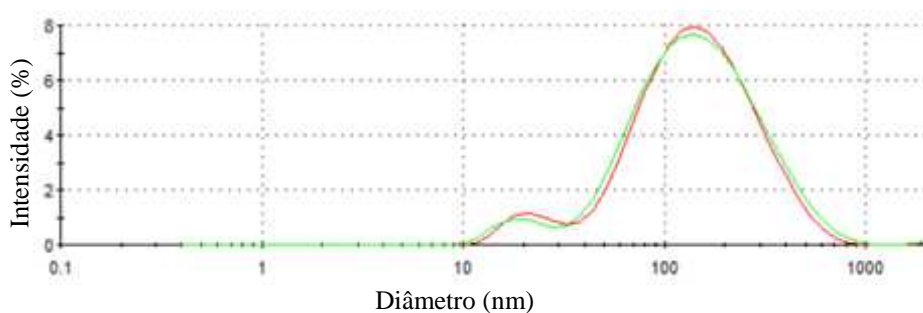
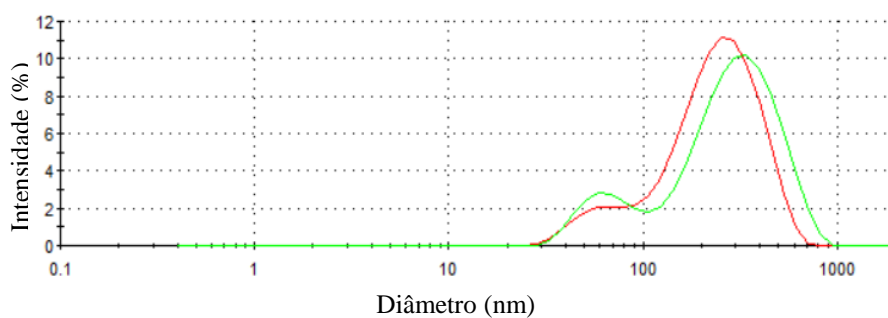


Figura II3- Determinação da CMC do surfactante Amber 2001.

Anexo III – Distribuição de tamanhos das moléculas de surfactantes

**Figura III1-** Distribuição de tamanhos de partículas do surfactante Amber 2006.**Figura III2-** Distribuição de tamanhos de partículas do surfactante Amber 2002.**Figura III3-** Distribuição de tamanhos de partículas do surfactante Amber 2001.

Anexo IV – Pesos moleculares dos surfactantes

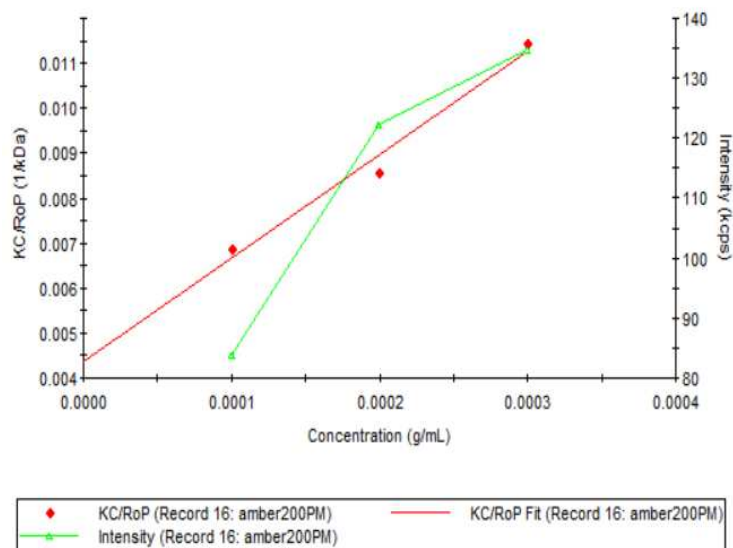


Figura IV1- Gráfico Debye utilizado para determinar o peso molecular do surfactante Amber 2006 - Amostra 1.

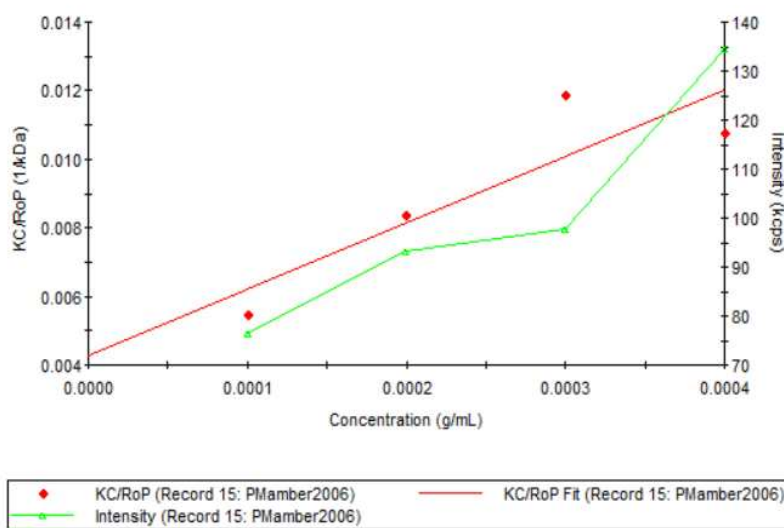


Figura IV2- Gráfico Debye utilizado para determinar o peso molecular do surfactante Amber 2006 - Amostra 2.

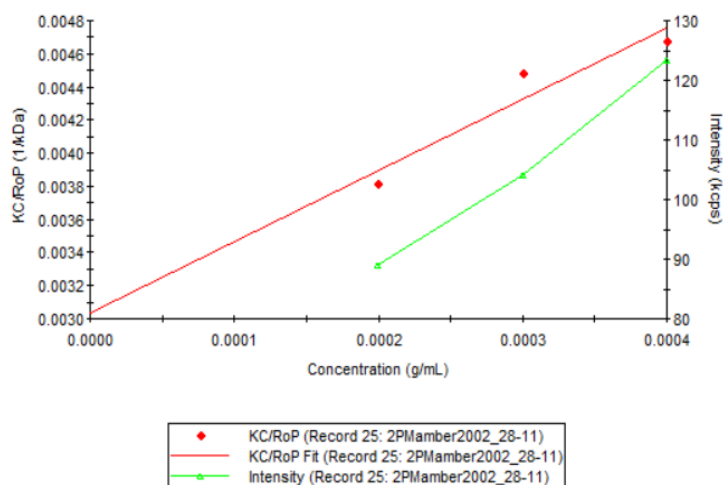


Figura IV3- Gráfico Debye utilizado para determinar o peso molecular do surfactante Amber 2002 - Amostra 1.

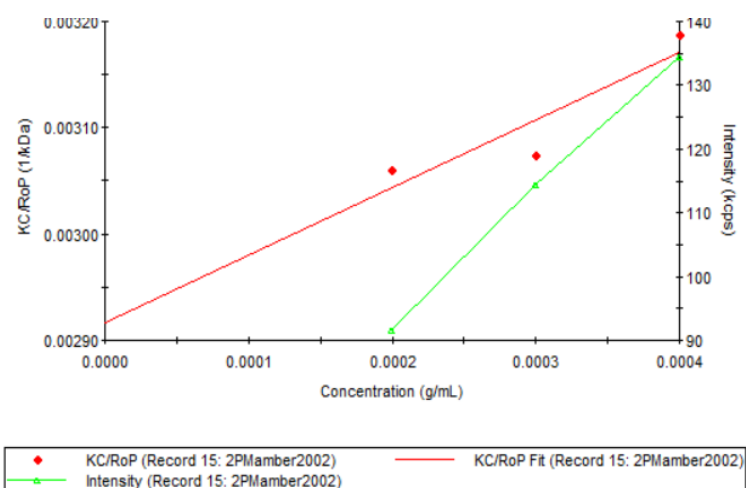


Figura IV4- Gráfico Debye utilizado para determinar o peso molecular do surfactante Amber 2002 - Amostra 2.

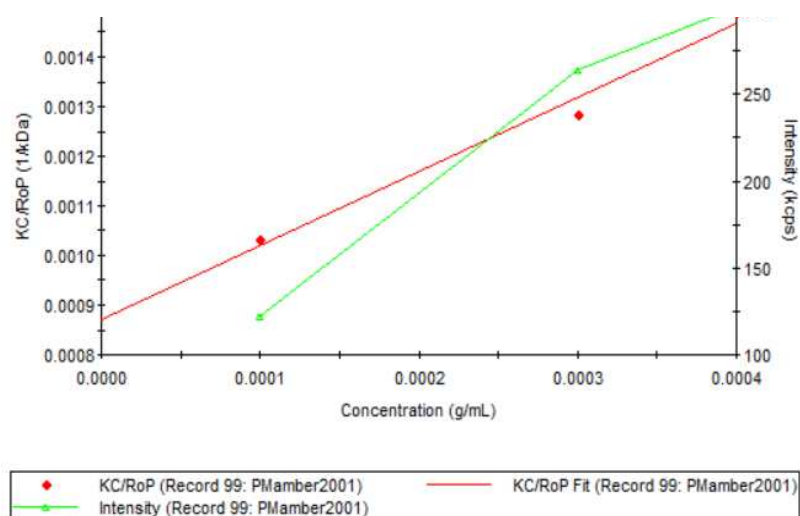


Figura IV5- Gráfico Debye utilizado para determinar o peso molecular do surfactante Amber 2001 - Amostra 1.

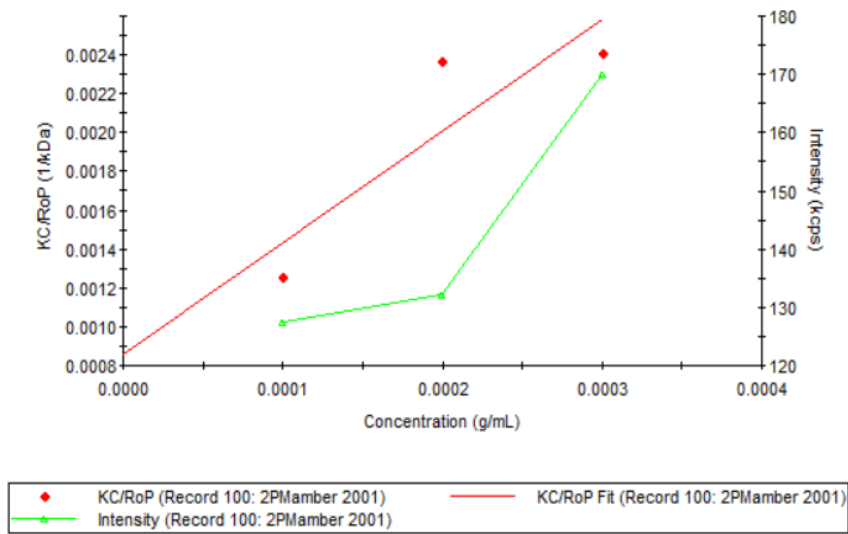


Figura IV6- Gráfico Debye utilizado para determinar o peso molecular do surfactante Amber 2006 - Amostra 2.

Anexo V – Gráficos UCS do surfactante Amber 2006

Influência da concentração de MWCNTs

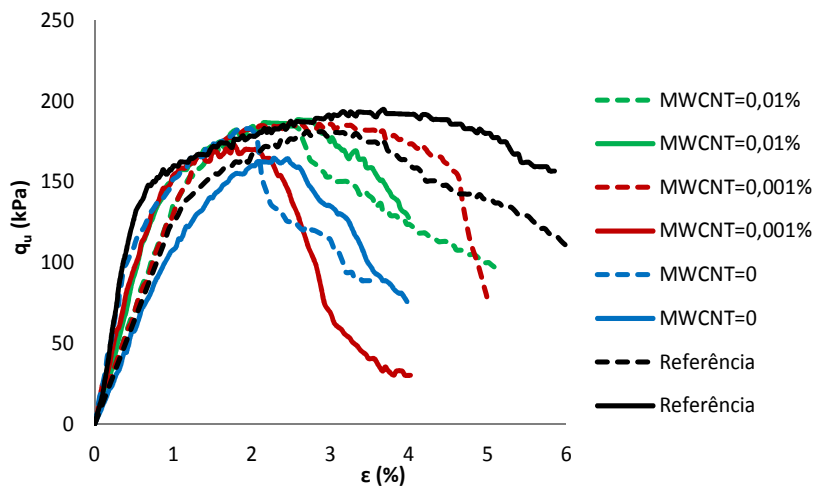


Figura V1- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2006 com uma concentração de 0,5% para um tempo de cura de 7 dias.

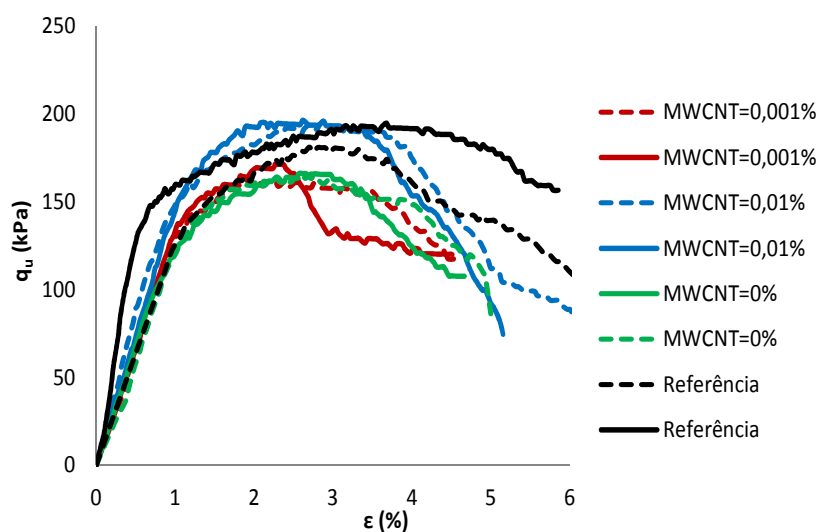


Figura V2- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2006 com uma concentração de 1% para um tempo de cura de 7 dias.

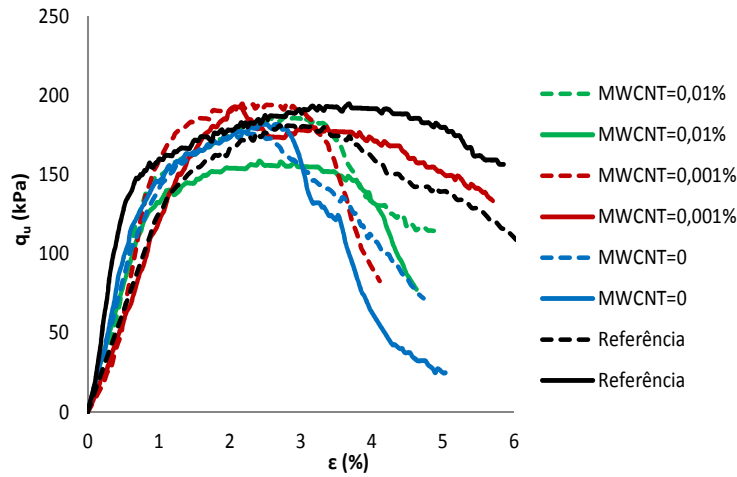


Figura V3- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2006 com uma concentração de 2% para um tempo de cura de 7 dias.

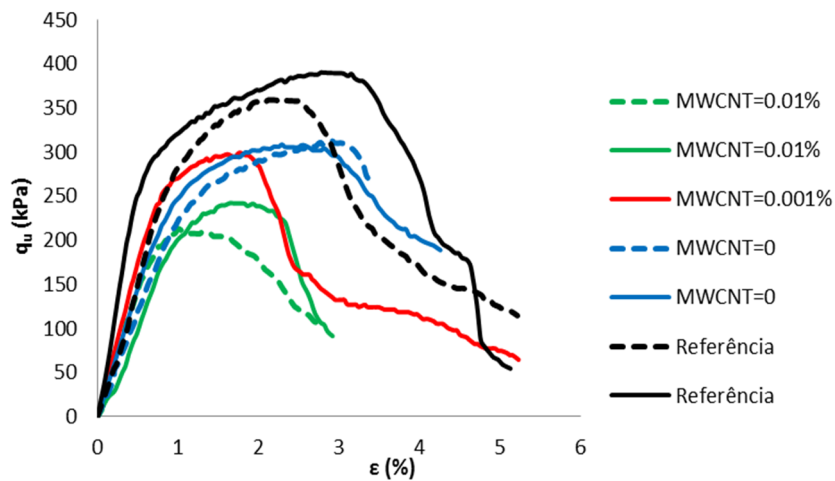


Figura V4- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2006 com uma concentração de 1% para um tempo de cura de 28 dias.

Anexo VI – Gráficos UCS para o surfactante Amber 2002

Influência da concentração de MWCNTs

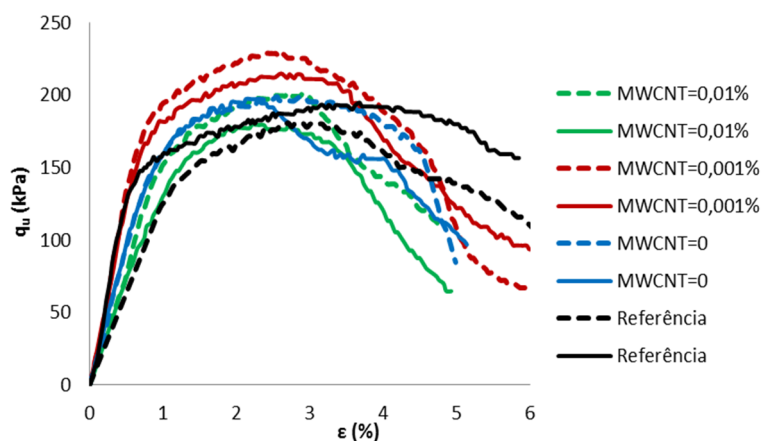


Figura VII- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2002 com uma concentração de 0.1% para um tempo de cura de 7 dias.

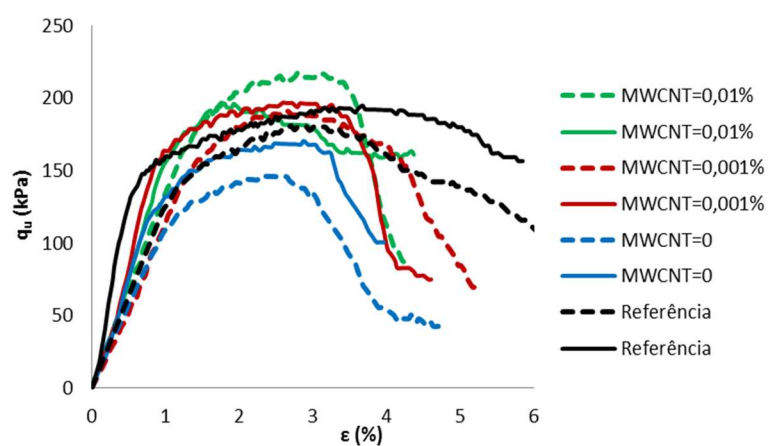


Figura VI2- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2002 com uma concentração de 0.5% para um tempo de cura de 7 dias.

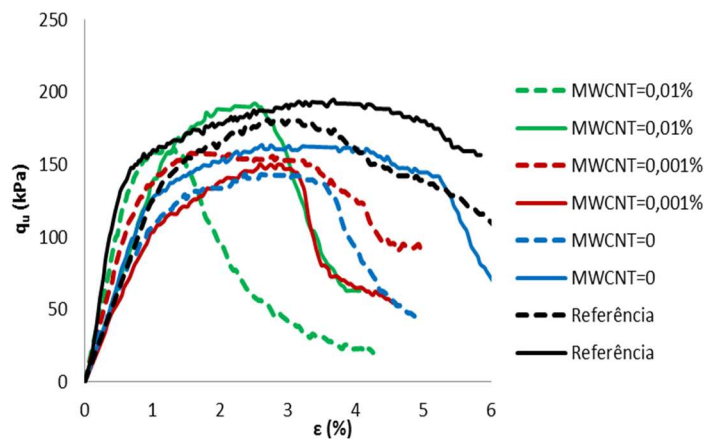


Figura VI3- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2002 com uma concentração de 1% para um tempo de cura de 7 dias.

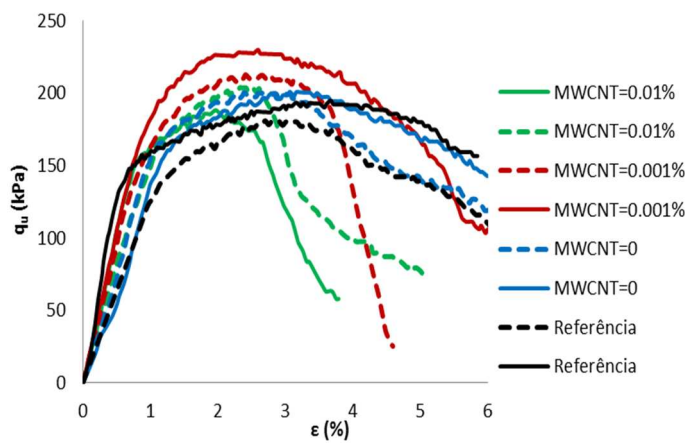


Figura VI4- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2002 com uma concentração de 2% para um tempo de cura de 7 dias.

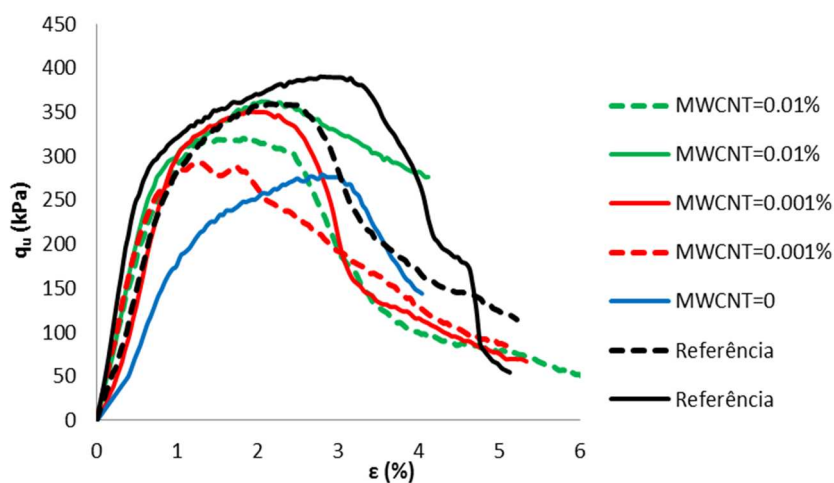


Figura VI5- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2002 com uma concentração de 0,1% para um tempo de cura de 28 dias.

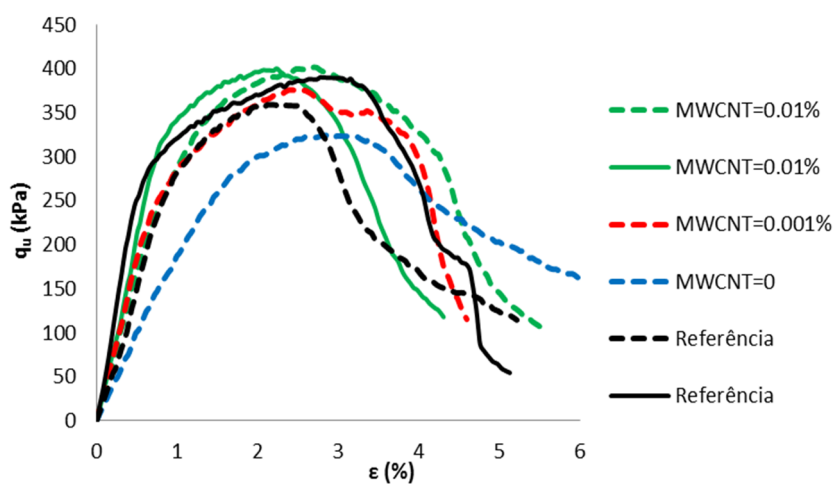


Figura VI6- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2002 com uma concentração de 1% para um tempo de cura de 28 dias.

Influência da concentração de surfactante

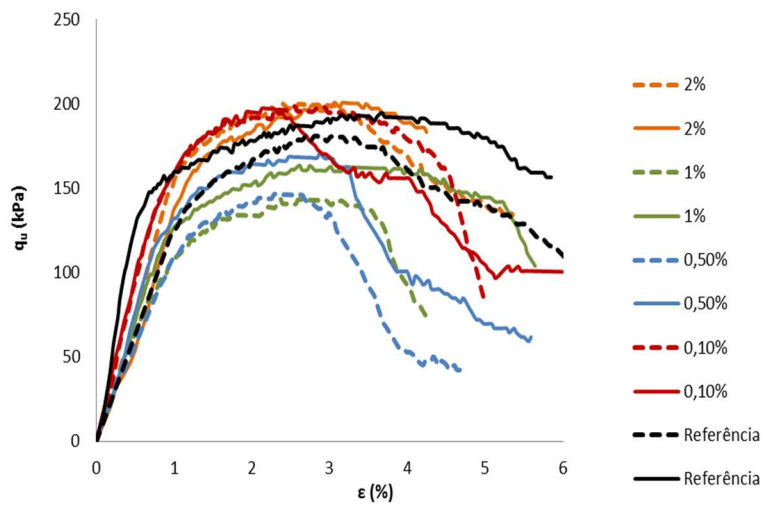


Figura VI7- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de Amber 2002 na ausência de MWCNTs para um tempo de cura de 7 dias.

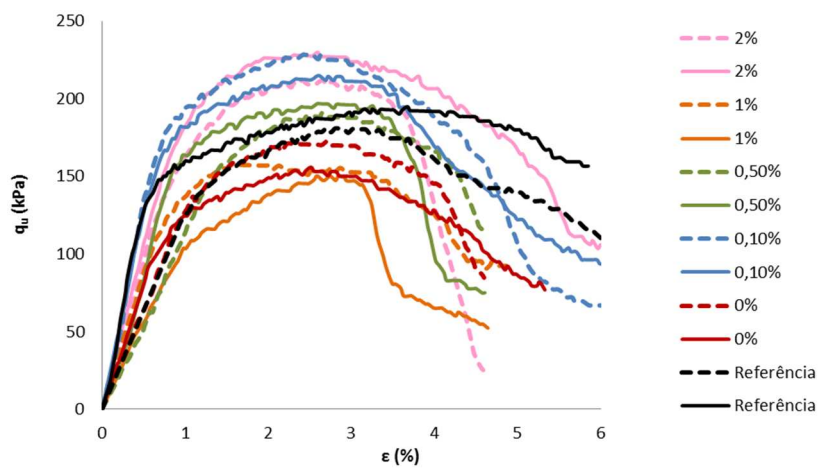


Figura VI8- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de Amber 2002 para uma concentração de 0,001% de MWCNTs para um tempo de cura de 7 dias.

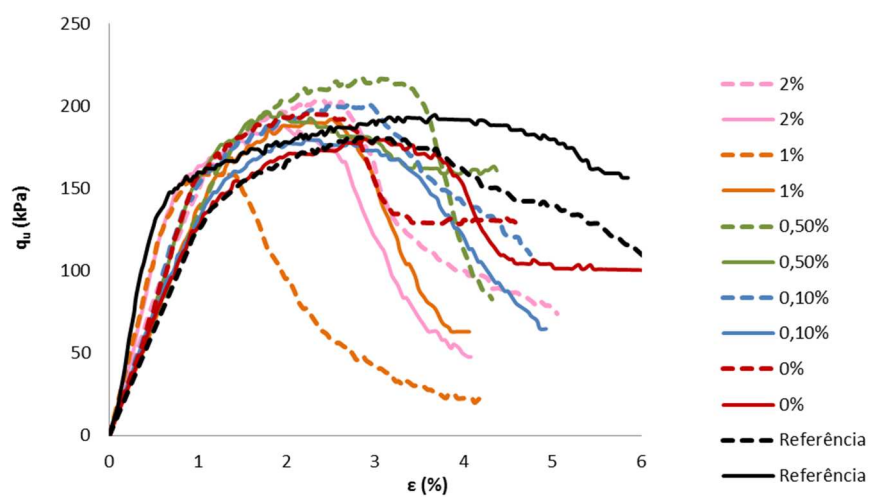


Figura VI9 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de Amber 2002 para uma concentração de 0.01% de MWCNTs para um tempo de cura de 7 dias.

Anexo VII – Gráficos UCS para o surfactante Amber 2001

Influência da concentração de MWCNTS

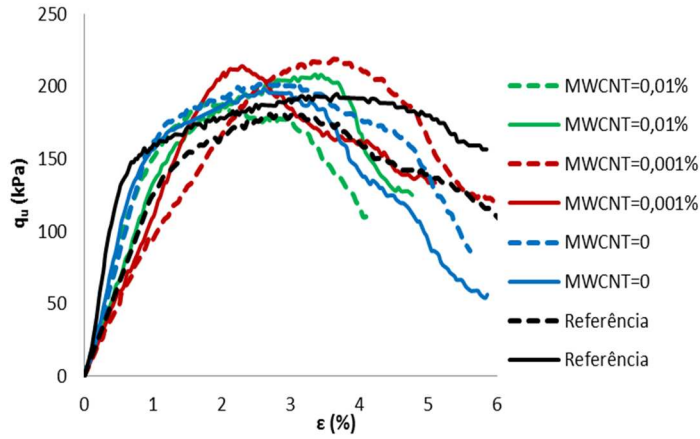


Figura VII1- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2001 com uma concentração de 0.1% para um tempo de cura de 7 dias.

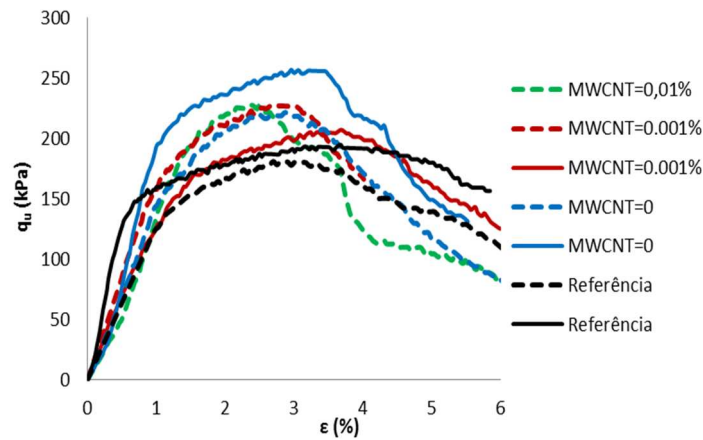


Figura VII2- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2001 com uma concentração de 0.5% para um tempo de cura de 7 dias.

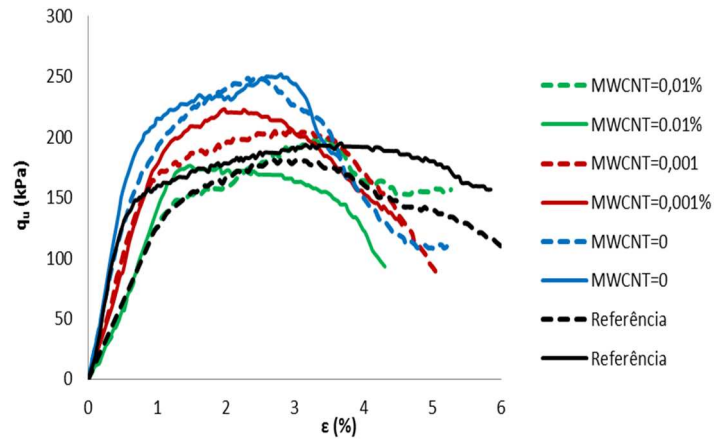


Figura VII3- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2001 com uma concentração de 1% para um tempo de cura de 7 dias.

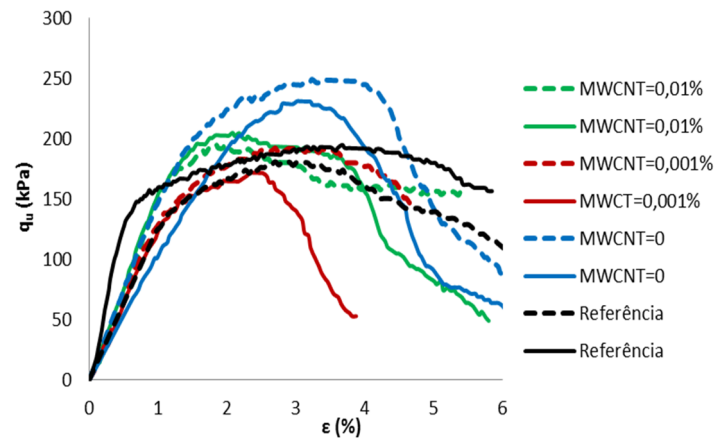


Figura VII4- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2001 com uma concentração de 2% para um tempo de cura de 7 dias.

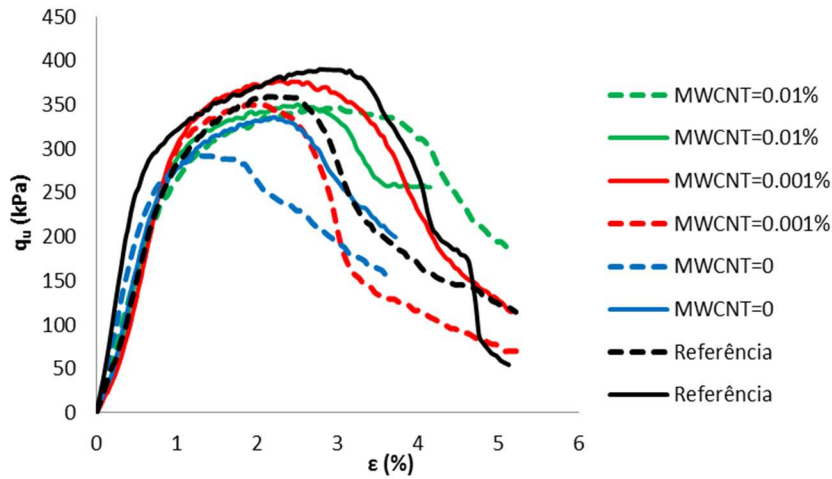


Figura VII5- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2001 com uma concentração de 0,1% para um tempo de cura de 28 dias.

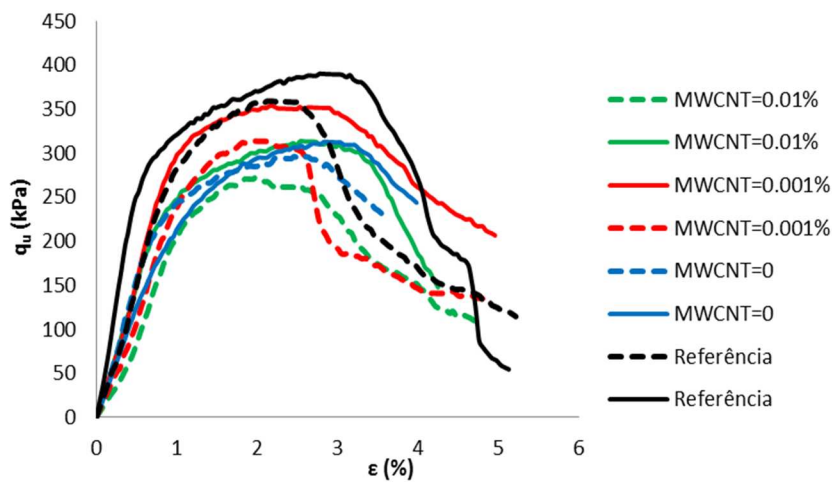


Figura VII6- Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de MWCNTs em soluções aquosas de Amber 2001 com uma concentração de 1% para um tempo de cura de 28 dias.

Influência da concentração de surfactante

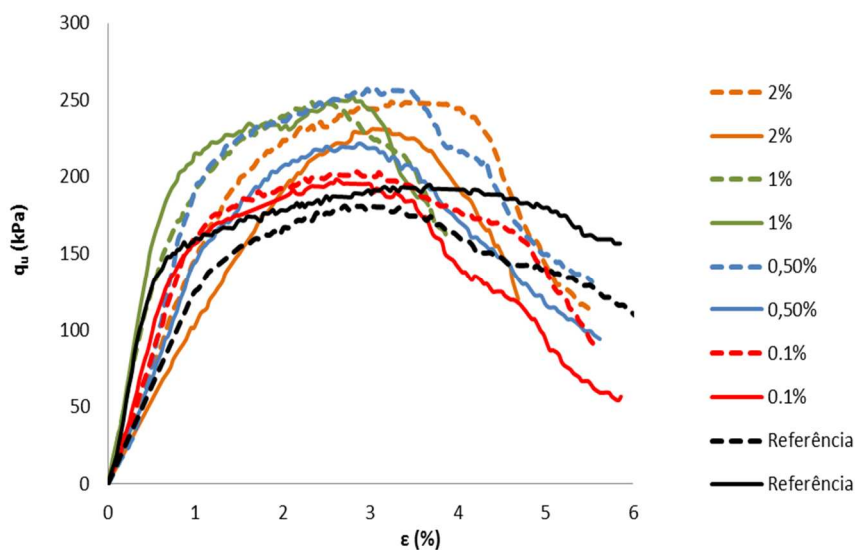


Figura VII7 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de Amber 2002 na ausência de MWCNTs para um tempo de cura de 7 dias.

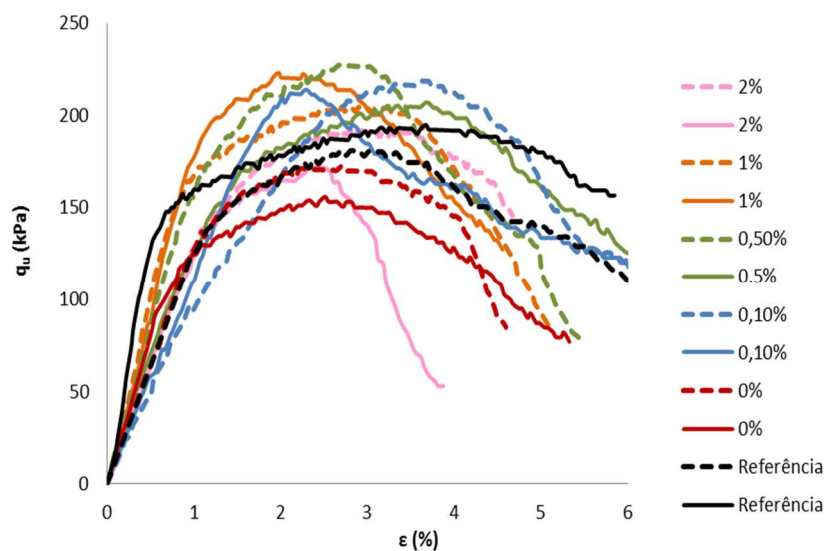


Figura VII8 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de Amber 2001 para uma concentração de 0,001% de MWCNTs para um tempo de cura de 7 dias.

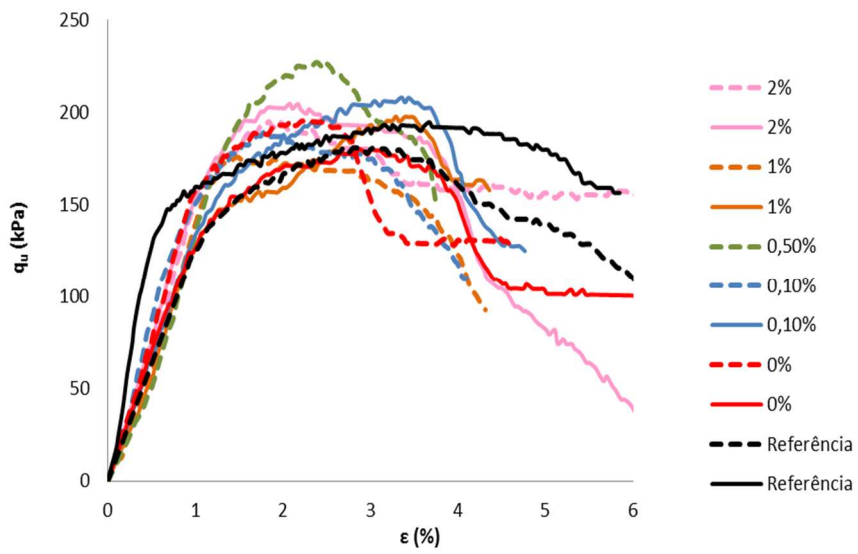


Figura VII9 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS. Influência da variação da concentração de Amber 2001 para uma concentração de 0.01% de MWCNTs para um tempo de cura de 7 dias.