FCTUC DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Estabilização Química do Solo Mole do Baixo Mondego por Recurso a Nanomateriais

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Civil na Especialidade de Geotecnia

Autor

Pedro Daniel Ferreira Casaleiro

Orientadores

Professor Doutor António Alberto Santos Correia

Professora Doutora Maria da Graça Bomtempo Vaz Rasteiro

Esta dissertação é da exclusiva responsabilidade do seu autor, não tendo sofrido correções após a defesa em provas públicas. O Departamento de Engenharia Civil da FCTUC declina qualquer responsabilidade pelo uso da informação apresentada

Coimbra, Janeiro, 2014

AGRADECIMENTOS

O espaço limitado desta secção de agradecimentos, seguramente, não me permite agradecer como devia, a todas as pessoas que, ao longo do meu percurso académico me ajudaram, directa ou indirectamente, a cumprir os meus objectivos e a realizar esta minha formação. Desta forma, deixo apenas algumas palavras, mas um sentido e profundo sentimento de reconhecido agradecimento:

Ao Professor Doutor António Alberto Santos Correia pelo irrepreensível trabalho de orientação, pela constante disponibilidade demonstrada, pela ajuda prestada nos trabalhos de laboratório, pelos conhecimentos transmitidos, pelas sugestões e correcções durante a realização deste trabalho.

À Professora Doutora Maria da Graça Rasteiro que aceitou prontamente ser co-orientadora desta dissertação, e que permitiu toda a investigação realizada no Laboratório de Tecnologia de Sólidos do Departamento de Engenharia Química da FCTUC, pela grande disponibilidade, pelas muitas correcções, sugestões e dúvidas esclarecidas e pelos conhecimentos transmitidos para a realização desta dissertação.

Ao Senhor José António pelo incansável auxílio prestado na componente laboratorial decorrida no Laboratório de Geotecnia, pela boa disposição, pela companhia e pelas dicas e sugestões que ajudaram em muito a realização dos trabalhos laboratoriais.

À Cimpor, nas pessoas do Engº Paulo Rocha e da Engª Teresa Martins, pela cedência dos ligantes cimento Portland e escória granulada de alto-forno. À BASF Construction Chemicals – Portugal, na pessoa do Engº José Varela, e à empresa distribuidora MacoSêco - Materiais de Construção, na pessoa do Engº Mário Sêco, pela cedência dos ligantes sílica de fumo Meyco MS610 e EMACO S88. À Sika-Portugal, na pessoa do Engº Pedro Sousa, pela cedência do superplastificante Viscocrete 3008.

Aos amigos que criei ao longo deste percurso, em especial ao Bruno, ao Cid, ao Mineiro, ao Nuno, ao Pato, ao Paulino e ao Sardinha, pela partilha de bons momentos que dificilmente irei esquecer.

À Dione, por ser uma pessoa especial para mim, agradeço pelo apoio e carinho diários, pela transmissão de confiança e de força, em todos os momentos. Por tudo, a minha enorme gratidão!

À Minha Família, em especial aos Meus Pais, ao Meu Irmão e aos Meus Avós, um enorme obrigado por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço e por todos os ensinamentos de vida. Espero que esta etapa, que agora termino, possa, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que constantemente me oferecem. A eles, dedico todo este trabalho.

RESUMO

A Engenharia Civil depara-se constantemente com o problema da escassez de áreas nobres para a construção sob o ponto de vista geotécnico, surgindo deste modo a necessidade de construir sobre solos com pobres características geotécnicas, o que conduz à procura de uma solução técnica adequada para melhorar tais características. A constante evolução da Engenharia Geotécnica acarretou toda uma série de avanços que se reflectiram na criação de diversas técnicas de melhoria do solo de fundação. Destacam-se neste trabalho as técnicas que envolvem a estabilização química dos solos.

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 adicionado um segundo elemento: nanotubos de carbono. O estudo foi suportado experimentalmente com a realização de ensaios de compressão simples.

As propriedades intrínsecas dos nanotubos de carbono acarretam problemas relacionados com a aglomeração das partículas. Para solucionar o problema, pode-se recorrer à utilização de líquidos com propriedades dispersantes (surfactantes). A dispersão das nanopartículas foi complementada com recurso a ultra-sons, sendo a qualidade da dispersão controlada mediante análise da distribuição dos tamanhos das partículas.

Na procura da melhor dispersão, foram também utilizados diferentes surfactantes, bem como várias percentagens de nanotubos de carbono. O estudo deste trabalho contemplou ainda vários tipos e dosagens de ligantes, diferentes teores em água do solo e diferentes tempos de cura, procurando-se deste modo caracterizar alguns dos parâmetros mais influentes no comportamento mecânico do solo quimicamente estabilizado.

Do trabalho experimental realizado constata-se que a composição do ligante (tipo, proporções e dosagens) é de extrema relevância sob o ponto de vista do comportamento mecânico do solo estabilizado. Depreende-se também que os nanotubos de carbono podem promover um efeito estabilizador benéfico no que respeita à resistência à compressão do solo estabilizado, quando conseguida uma boa dispersão com um surfactante com propriedades adequadas.

ABSTRACT

Civil engineering is constantly faced with the problem of noble area shortage in construction, thus the necessity of building on soils with poor geotechnical characteristics leading to the search of a suitable technical solution in order to improve them. The constant evolution of the Geotechnical Engineering led to a series of advances which were reflected in the creation of several improvement techniques of the foundation soil. In this work several techniques which involve chemical stabilization of soils are highlighted.

The present thesis aims to study the behavior of the “soft soil” of Baixo Mondego (characterized by poor mechanical properties), after chemically stabilized with binders and added a second element: carbon nanotubes. The study was supported experimentally with unconfined compressive strength tests.

The intrinsic properties of carbon nanotubes involve problems related to particle agglomeration. To solve the problem, it is required the use of liquids with dispersant properties (surfactant). The nanoparticles dispersion has been complemented with the use of ultrasound, being the dispersion quality controlled by analyzing the distribution of the particles sizes

In pursuit of better dispersion, there were also used different surfactants, as well as various percentages of carbon nanotubes. The study presented in this work also includes several kinds and dosages of binders, different soil water contents and different curing times, seeking to characterize some of the most influential parameters on mechanical behavior of the chemically stabilized soil.

The experimental work carried out shows that the composition of the binder (type, proportions and doses) is extremely important from the point of view of the mechanical behavior of the stabilized soil. It appears also that carbon nanotubes can promote a beneficial stabilizing effect with regard to the compressive strength of stabilized soil, once a good dispersion with a surfactant with appropriate properties is achieved.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS i
RESUMO ii
ABSTRACT iii
ÍNDICE iv
SIMBOLOGIA vi
ABREVIATURAS/ACRÓNIMOS vii
1. INTRODUÇÃO 1
1.1. Contexto Geral do Trabalho 1
1.2. Estrutura da Dissertação 2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
2.1. Estabilização química de solos 3
2.2. Aplicação da Nanotecnologia no domínio da Engenharia Civil 7
2.2.1. Introdução 7
2.2.2. Nanotubos de Carbono (CNTs) 8
2.2.3. Dispersão de nanotubos de carbono em meio aquoso 11
2.2.4. Aplicação de nanotubos de carbono no cimento Portland 15
3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 17
3.1. Solo Natural 17
3.1.1. Caracterização Geotécnica 19
3.2. Ligantes 24
3.3. Nanotubos de Carbono (CNTs) 27
3.4. Surfactantes 27
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E PLANO DE ENSAIOS 34
4.1. Procedimento Laboratorial para a preparação de amostras 34
4.2. Dispersão dos nanotubos de carbono 37
4.3. Plano de ensaios 41
4.4. Procedimento de ensaio de compressão simples (UCS) 42
5. ANÁLISE DE RESULTADOS 45

5.1.Introdução 45
5.2.Estudo do tempo de cura e teor em água inicial 46
5.3.Estudo do tipo e dosagem de ligante 49
5.4.Estudo da incorporação de nanotubos de carbono, CNTs 57
5.4.1.Dispersão dos nanotubos de carbono em água 59
5.4.2.Dispersão dos nanotubos de carbono em Viscocrete 3008 61
5.4.3.Dispersão dos nanotubos de carbono em Aquacyl 63
6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS 65
6.1.Conclusões 65
6.2.Propostas de trabalhos futuros 66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 67

SIMBOLOGIA

Al_2O_3 – Alumina
Ca^{2+} - Ião Cálcio
CaO – Cal viva (ou óxido de cálcio)
$Ca(OH)_2$ – Hidróxido de cálcio
E – Módulo de deformabilidade (ou módulo de deformabilidade de Young)
E_{u50} – Módulo de deformabilidade definido para 50% da tensão de rotura
ε_a – Extensão axial na rotura
Fe_2O_3 – Óxido de ferro
G – Densidade das partículas sólidas
h – altura
I_p – Índice de plasticidade
I_L – Índice de liquidez
MgO – Óxido de Magnésio
n_D – Índice de refracção
NaOH – Hidróxido de Sódio
OM – Teor em matéria orgânica
$P_{cápsula}$ – Tara da cápsula
$P_S^{50ºC}$ – Peso da cápsula + amostra de solo após exposição do mesmo à temperatura de referência de 50ºC
$P_S^{400ºC}$ - Peso da cápsula + amostra de solo após exposição do mesmo à temperatura de ignição de 400ºC
q_u – Resistencia à compressão não confinada obtida UCS
$q_u^{máx}$ – Resistência máxima ou tensão última ou de rotura obtida para ensaios UCS
SiO_2 – sílica (ou dióxido de silício)
w – Teor em água
w_{NAT} – Teor em água do solo no estado natural
w_L – Limite de liquidez
w_P – Limite de plasticidade
w_S – Limite de retracção
w_f – Teor em água final

ABREVIATURAS/ACRÓNIMOS

A – Área da seção transversal
A_{corr} – Área da seção transversal corrigida
ASTM – American Society for Testing and Materials
CCF – Fragmentos de Carbonáceos de Carboxilato (Carboxylated Carbonaceous Fragments)
CEM I 42,5 R – Cimento Portland tipo I 42,5 R
CHH – Carbon Hedge Hog cement
CNFs – Nanofibras de Carbono (Carbon Nanofibers)
CNTs – Nanotubos de Carbono (Carbon Nanotubes)
CVD – Deposição Química em Estado Vapor (Chemical Vapor Deposition)
DEC-FCTUC – Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Coimbra
DEQ-FCTUC – Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra
DLS – Dispersão Dinâmica da Luz (Dynamic Light Scattering)
DNA – Ácido Desoxirribonucleico (DeoxyriboNucleic Acid)
DWCNTs – Nanotubos de Carbono de Parede Dupla (Double Walled Carbon Nanotubes)
ELS – Dispersão Electroforetica da Luz (Electrophoretic Light Scattering)
EN – Norma Europeia (European Norm)
LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil
MLN – Lenhina Sulfonada Modificada
MWCNTs – Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla (Multiple Walled Carbon Nanotubes)
NP – Norma Portuguesa
PC – Policarboxilato
PVC – Policloreto de Vinilo
SLS – Dispersão de Luz Estática (Static Light Scattering)
SPMN – Co-polímero de Metano Sulfonado e Naftaleno
SWCNTs – Nanotubos de Carbono de Parede Simples (Single Walled Carbon Nanotubes)
TEM – Microscopia electrónica de transmissão (Transmission Electron Microscopy)
UCS – Resistência à Compressão Simples ou Não Confinada (Unconfined Compressive Strength)

1. INTRODUÇÃO

1.1.Contexto Geral do Trabalho

Influenciado pelos mais variados factores, o solo do nosso planeta assume diferentes características que inevitavelmente obrigam a que se tenham determinados cuidados e que se utilizem técnicas especiais no que cabe à construção. Desta forma, o desenvolvimento sócio-económico latente nas sociedades modernas, e a sua constante evolução e expansão, faz com que seja necessário explorar solos com pobres características geotécnicas.

É nesta conjuntura que surgiu a técnica de estabilização química de solos, na qual se procede à desestruturação do solo existente, misturando-o de seguida com ligantes.

Com o presente trabalho pretende-se estudar o comportamento do solo mole do Baixo Mondego estabilizado quimicamente com ligantes sem e com a adição de nanotubos de carbono, esperando-se que com a introdução destas partículas, o material resultante adquira um melhor desempenho mecânico.

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. Por serem únicas as suas propriedades mecânicas e eléctricas, os nanotubos de carbono assumem-se como óptimas ferramentas na área da nanotecnologia, tornando-se bastante vantajosa a sua incorporação em compósitos de polímeros ou de outros materiais, modificando-lhes certas propriedades com vista a melhorar o desempenho do material (Baughman et al., 2002).

O desempenho da estabilização conferida aos solos pode ser consideravelmente melhorado aquando da incorporação de partículas nanométricas na matriz modificada do solo-cimento. No entanto, a aplicação directa de nanotubos de carbono não é possível devido à tendência natural de agregação destas partículas, o que faz com que os efeitos benéficos associados à sua incorporação sejam perdidos, não acrescentando neste caso nenhum tipo de vantagem ao solo-cimento.

Assim, uma etapa importante do processo de aplicação de nanotubos de carbono é a sua estabilização/dispersão, podendo utilizar-se para este fim técnicas mecânicas (ultra-sons) e/ou técnicas químicas (adição de surfactantes).

Para além do estudo da incorporação dos nanotubos de carbono, o plano de ensaios contempla ainda a avaliação de outos parâmetros que poderão ter influência na estabilização química do solo em estudo, tais como o tempo de cura, o teor em água a adicionar à mistura e o tipo e dosagem de ligantes.

1.2.Estrutura da Dissertação

A presente dissertação desenvolve-se em seis capítulos, onde se inclui o presente capítulo, Capítulo 1, no qual se faz uma breve descrição dos objectivos e se pretende enquadrar de forma resumida o trabalho realizado. Os restantes capítulos são os seguintes:

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: capítulo onde se expõem os fundamentos e se faz uma reflexão teórica que serve de base ao trabalho desenvolvido. São também apresentados alguns estudos e respectivas conclusões referidas por outros autores.

Capítulo 3 – Caracterização dos materiais: apresenta as principais características geotécnicas do solo mole do Baixo Mondego, bem como dos nanotubos de carbono, dos ligantes e dos surfactantes constituintes das misturas realizadas. Por fim, é detalhado o procedimento utilizado na caracterização dos surfactantes.

Capítulo 4 – Procedimento Experimental e Plano de Ensaios: no presente capítulo faz-se uma descrição dos procedimentos que serviram de base à realização do trabalho experimental, sendo ainda detalhado o plano dos ensaios seguido para a realização deste estudo.

Capítulo 5 – Análise de Resultados: são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão simples e procede-se à análise/discussão crítica dos mesmos.

Capítulo 6 – Conclusões e Trabalhos Futuros: a este capítulo cabem as conclusões obtidas sobre o estudo efectuado, sendo ainda propostos alguns trabalhos a desenvolver futuramente por forma a complementar os resultados obtidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.Estabilização química de solos

A estabilização química de solos é utilizada pelo Homem desde a antiguidade e envolve a sua mistura com materiais que apresentam propriedades aglomerantes. De acordo com a história romana, a principal estrada da antiga Roma (Via Ápia), cuja construção se iniciou em 312a.C., foi construída com recurso a cal, o que a tornou a primeira estrada quimicamente estabilizada (Moseley, 1993).

Mais recentemente, no início do século XX, surge nos Estados Unidos da América o conceito moderno de estabilização química de solos, fruto do desenvolvimento da indústria automóvel e aeronáutica. Estas impuseram novas e mais exigentes necessidades em termos de capacidade de suporte de solos de fundação.

O desenvolvimento dos centros urbanos tem imposto uma pressão crescente de construção sobre solos com fracas características geotécnicas, caracterizados por baixa resistência e elevada deformabilidade, o que, conjugado com a evolução da tecnologia e consequente modernização de equipamentos, propiciou o aparecimento de modernas técnicas no campo da estabilização de solos.

A estabilização química de solos envolve a mistura do solo com materiais com propriedades cimentícias ou aglomerantes, designados de ligantes. Fruto desta mistura ocorrem interacções físico-químicas entre as partículas de solo, os ligantes e a água presente no solo, originando um novo material compósito com um comportamento mecânico diferente do característico do solo original.

São vários os parâmetros que influenciam o comportamento mecânico de um solo quimicamente estabilizado, os quais foram agrupados em 4 grandes grupos segundo Terashi (1997), Quadro 2.1. De entre os inúmeros parâmetros aí referidos, as características do ligante e seus aditivos assumem particular relevância e daí a sua importância neste trabalho.

Quadro 2.1 - Parâmetros de que depende o comportamento mecânico de um solo estabilizado (adaptado de Terashi, 1997).

Grupo	Parâmetro
I – Características do ligante	- Tipo e qualidade do ligante - Água de mistura - Aditivos
II – Características e condições do solo de origem (particularmente importante em solos argilosos)	- Propriedades químicas e mineralógicas do solo - Teor em matéria orgânica - Teor em água - pH da água do solo
III – Condições de mistura	- Qualidade da mistura - Tempo de mistura - Quantidade de ligante
IV – Condições de cura	- Temperatura - Tempo de cura - Humidade - Molhagem/secagem, gelo/degelo, etc

Os ligantes base usualmente utilizados na estabilização química de solos são o cimento Portland e a cal viva (Kitazume e Terashi, 2001). A escolha do ligante base é efectuada de acordo com as características do solo de origem, bem como das características mecânicas que se pretende conferir ao material compósito. Por exemplo, quando na presença de solos orgânicos e/ou quando se pretende conferir elevada resistência mecânica ao material estabilizado, é comum recorrer-se ao cimento Portland como ligante base (Kitazume e Terashi, 2001; Correia, 2011)

Para atender às características do solo, tais como a existência de matéria orgânica, teor em água muito elevado e a heterogeneidade do solo em profundidade, é usual a adição de aditivos ao ligante base. São vários os diferentes tipos de aditivos utilizados na estabilização química de solos, merecendo destaque a escória granulada de alto-forno, a sílica de fumo, o cimento de granulometria muito fina (Emaco S88 Tixotrópico, doravante designado de nanocimento) e as nanopartículas. O recurso às nanopartículas deve-se ao facto de ser um novo tipo de aditivo que surgiu nas últimas duas décadas e com grande potencial de aplicação no domínio da Engenharia Civil - os nanotubos de carbono, cuja caracterização será abordada na secção seguinte.

Uma forma de caracterizar a facilidade com que as partículas interagem umas com as outras é através da superfície específica Blaine. Quanto maior for a superfície específica mais facilmente as partículas dos ligantes e aditivos interagem entre si e com o meio. Deste modo,

à medida que a superfície específica aumenta, melhor será a performance do material estabilizado.

As interacções que se estabelecem entre o solo e os ligantes podem ser agrupadas em três categorias:

- Reacções de hidratação ou reacções primárias;
- Reacções pozolânicas ou reacções secundárias;
- Troca iónica.

As reacções de hidratação estabelecem-se entre a água existente no solo e o ligante adicionado, ocorrendo de forma espontânea e terminando ao fim de algumas horas. As reacções pozolânicas são o resultado da combinação de alguns dos produtos das reacções de hidratação com os minerais pozolânicos existentes no solo ou nos ligantes (fundamentalmente sílica e alumina). Estas reacções são muito lentas, podendo durar meses ou até anos (Coutinho, 1988).

Já a troca iónica corresponde à troca de iões que ocorre com as partículas de argila existentes no solo, daí resultando uma alteração da sua estrutura. Estas trocas, comparativamente com as reacções de hidratação e pozolânicas, têm um efeito estabilizador com muito menor peso (Correia, 2011).

Associado a estas três interacções, deve também referir-se um outro efeito, que embora temporário, tem uma influência na estabilização do solo: o teor em água no solo sofre uma redução devido ao "consumo" da água nas reacções dos ligantes. De notar, no entanto, que este processo é reversível à medida que o solo reidrata.

Fruto das interacções físico-químicos acima mencionadas, o material resultante exibe um comportamento distinto do do solo original. Além da visível melhoria do comportamento mecânico, propriedades como a plasticidade, compressibilidade e permeabilidade são também melhoradas no processo de estabilização química.

No início da década de 70 do século passado foram introduzidas grandes inovações tecnológicas, as quais possibilitaram a aplicação em profundidade da técnica de estabilização química de solos. Quando aplicada até pequenas profundidades (não excedendo os 5m), todo o volume de solo é quimicamente estabilizado tomando a técnica a designação de *mass stabilization* (Eurosoilstab, 2001). Quando a técnica é aplicada a maiores profundidades (em algumas variantes tecnológicas é possível atingir os 70m, Lopes, 2010), apenas uma pequena parcela do solo é estabilizada, construindo-se elementos verticais solo-ligante em forma de colunas ou painéis (Lopes, 2010; Correia, 2011). Dependendo da pressão de injecção dos

ligantes, baixa ou alta, a técnica toma a designação de *deep mixing* ou de *jet-grouting*, respectivamente.

O procedimento construtivo da técnica de *deep mixing* consiste na penetração do solo até à profundidade pretendida através de pás giratórias existentes na extremidade de um braço telescópico, de funcionamento hidráulico. Seguidamente inicia-se o movimento ascendente do braço, simultaneamente com a rotação das pás e a injecção do ligante através de orifícios existentes ao nível das pás, as quais promovem a mistura do solo com o ligante. Deste modo constroem-se elementos de solo-ligante, os quais após ganharem presa, se tornam mecanicamente mais resistentes que o solo original (Kitazume e Terashi, 2001). Existem actualmente uma grande variedade de variantes tecnológicas (Bruce, 2000; Edil e Staab, 2005; Correia, 2011) das quais se destaca uma das mais recentes (e a única existente em Portugal), a c*utter soil mixing*, a qual pode ser aplicada a quase todo o tipo de solos, incluindo rochas brandas (Lopes, 2010). A técnica *cutter soil mixing* consiste num equipamento do tipo hidrofresa que promove a mistura mecânica do solo com ligante e lhe confere rigidez e resistência.

Já a técnica de *jet grouting*, tem um princípio de funcionamento diferente do *deep mixing*, envolvendo a injecção de jactos de ar/água a alta pressão, em simultâneo com o ligante. Esta técnica fractura a estrutura do solo, promovendo uma maior penetração do ligante (Moseley, 1993).

No que se refere à técnica de *deep mixing*, o ligante pode ser introduzido no solo por via seca ou por via húmida (em calda). O método seco conduz a melhores resultados, uma vez que o teor em água do solo estabilizado diminui, permitindo assim alcançar melhores resistências com menor quantidade de ligante. No entanto, a via húmida permite uma melhor homogeneização da mistura solo-ligante e uma maior versatilidade quanto à natureza e características do solo, alargando a aplicação do método até às rochas brandas (Bruce, 2000; Edil e Staab, 2005; Correia, 2011).

O campo de aplicação da técnica de estabilização química de solos em profundidade é muito vasto. Inicialmente a aplicação desta técnica restringia-se ao reforço do solo de fundação e controlo de deformações de aterros sobre solos moles. No entanto, hoje em dia esta técnica é aplicada a domínios que vão desde o reforço de fundações de edifícios e pontes, estabilização de taludes, cortinas impermeáveis, até à mitigação de problemas associados com a propagação de vibrações (Garcia, 2010; Silva, 2013).

2.2. Aplicação da Nanotecnologia no domínio da Engenharia Civil

2.2.1. Introdução

A evolução da humanidade assenta na exploração e transformação dos recursos naturais de modo a suprir as necessidades do quotidiano, visando a obtenção de melhores níveis de qualidade e conforto. Numa fase inicial, utilizaram-se materiais *in natura*, mas, com o passar do tempo, tornou-se necessário o uso de materiais com propriedades cada vez mais específicas. Esta busca pelo controle da matéria levou ao desenvolvimento de múltiplas ciências, e mais recentemente da nanotecnologia.

A nanotecnologia foi introduzida em 1959 por Richard Philips Feynman, um físico norte-americano (nobel da física em 1965). Actualmente é um termo que não está ainda bem definido, sendo um assunto ambíguo, variando de campo para campo e de país para país.

Segundo o Instituto de Nanotecnologia Britânico [1], a nanotecnologia consiste em técnicas de compreensão, controle e reestruturação de partículas à escala nano (nanopartículas) para criar materiais com novas propriedades, e fundamentalmente, novas funções. A nanotecnologia lida com agregados de átomos e moléculas, em que pelo menos uma das dimensões do material final é da ordem dos nanómetros, isto é, entre 0,1 e 100 nanómetros (nm).

A palavra nano é um prefixo grego que significa anão e que se refere ao nanómetro (nm), que é uma unidade de medida. Um nanómetro equivale a um bilionésimo do metro, ou seja, 10^{-9} do metro (0,000 000 001 m).

A Figura 2.1 mostra uma sequência de imagens que nos leva cada vez mais fundo na estrutura da matéria, desde a pele da mão humana às moléculas do DNA. A escala de cada imagem é 10 vezes menor do que a escala da imagem anterior, e o quadrado preto visto dentro de cada foto engloba a área ampliada na foto seguinte.

As potencialidades dos nanomateriais são extraordinárias, estendendo-se a aplicação da nanotecnologia a algumas das seguintes áreas: protectores solares e cosméticos, tecidos impermeáveis, janelas auto-limpantes, tintas, displays, baterias, chips de computadores, armazenamento de informação, optoelectrónica e armazenamento de energia, entre outras.

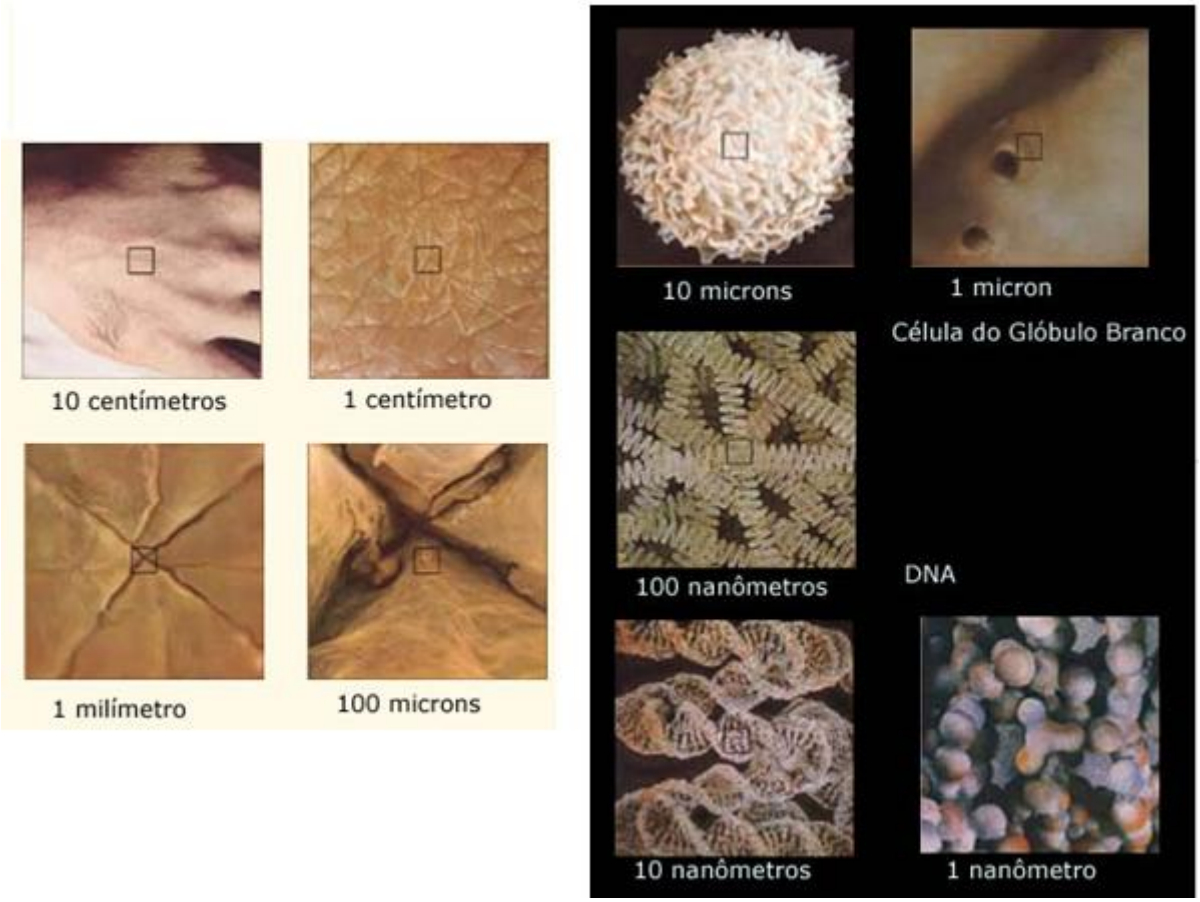


Figura 2.1 – Esquema de comparação de tamanhos (adaptado de Scientific American Brasil [2]).

Dentro da engenharia civil, a nanotecnologia tem sido muito utilizada para solucionar problemas de contaminação de solos, actuando por forma a reter poluentes e a evitar que eles percolem e atinjam aquíferos de água doce. Uma outra utilização das nanopartículas, que tem sido alvo de pesquisa, é a sua aplicação no betão, para melhoria das características deste último.

No âmbito deste trabalho, as nanopartículas utilizadas foram os Nanotubos de Carbono, os quais serão descritos na secção seguinte.

2.2.2.Nanotubos de Carbono (CNTs)

Os nanotubos de carbono, designados neste trabalho por CNTs de acordo com a designação em inglês “carbon nanotubes”, são estruturas cilíndricas de carbono, formadas pelo enrolamento de folhas de grafite (Figura 2.2a)) e com diâmetro de medição em escala nanométrica [1].

O primeiro relato experimental de CNTs foi feito pelo físico japonês Sumio Lijima em 1991, o qual por meio de microscopia electrónica de transmissão (TEM) conseguiu observar CNTs (Figura 2.2b)).

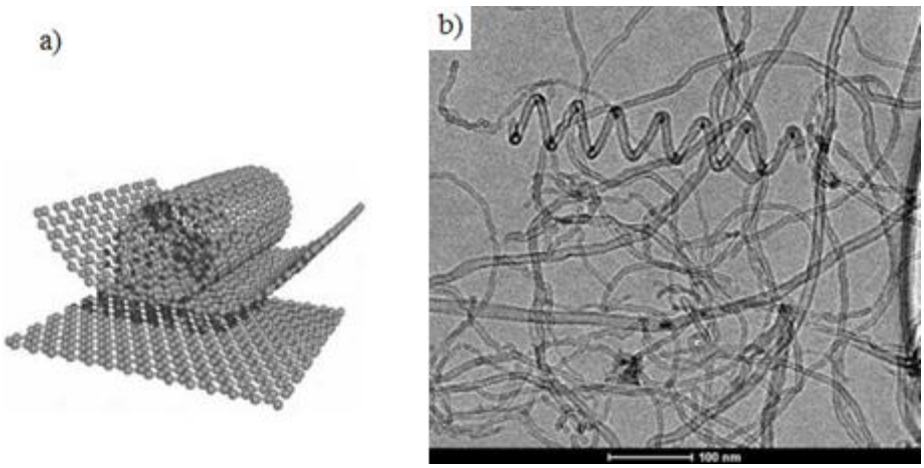


Figura 2.2 - a) Folhas de grafite (adaptado de Paiva, 2012), b) Imagem TEM de CNTs da Nanocyl (adaptado de Souza, 2011).

O interesse dos CNTs surge devido às suas extraordinárias propriedades, tais como a alta resistência mecânica e rigidez, alta condutividade térmica e eléctrica. Os CNTs podem atingir valores do módulo de Young de 1TPa, resistência à tracção de 60GPa e extensão de ruptura última de 12%. Comparando os CNTs com o aço, os CNTs possuem uma rigidez aproximadamente 5 vezes superior e uma resistência à tracção 100 vezes maior.

Os CNTs podem ser classificados, de acordo com a sua estrutura, em 3 tipos:

- CNTs de parede única (SWCNTs – "Single Walled Carbon Nanotubes"), quando são formados pelo enrolamento de uma única folha de grafite (Figura 2.3)

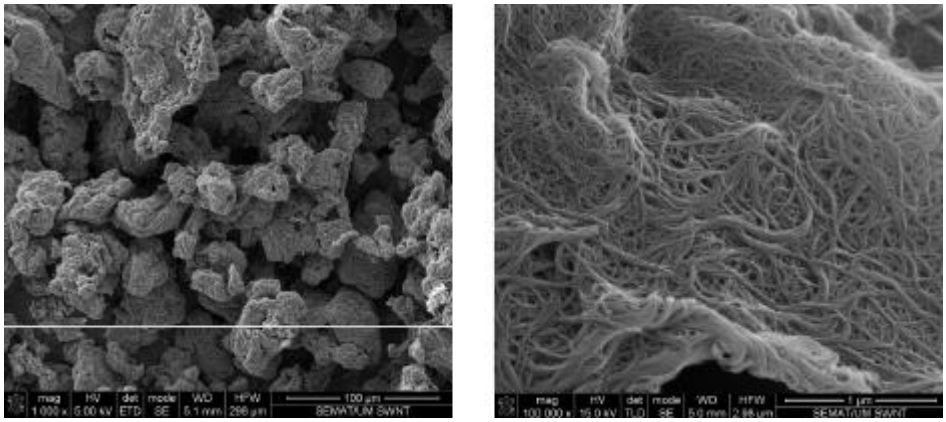


Figura 2.3 – Nanotubos de carbono de parede simples, SWCNTs (adaptado de Paiva, 2012).

- CNTs de paredes múltiplas (MWCNTs – "Multi-Walled Carbon Nanotubes"), se várias folhas de grafite se enrolam concentricamente (Figura 2.4)

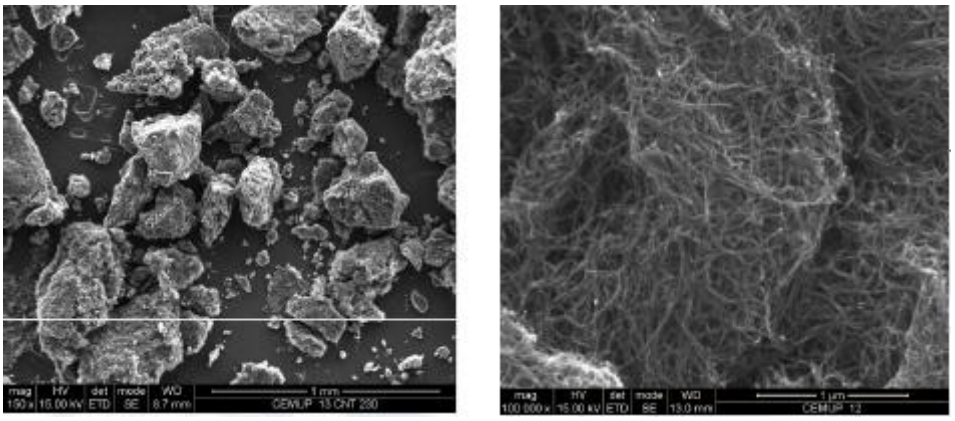


Figura 2.4 – Nanotubos de carbono de parede múltipla, MWCNT (adaptado de Paiva, 2012).

- CNTs de parede dupla (DWCNTs – "Double Walled Carbon Nanotubes"), que são uma mistura sintética dos SWCNTs e dos MWCNTs, e foram desenvolvidos para situações em que se pretende adicionar novas propriedades aos nanotubos.

As dimensões dos CNTs podem variar e dependem fundamentalmente do tipo da sua estrutura. Em geral, os SWCNTs têm diâmetros entre 1 e 3nm e comprimento entre 300nm e 1µm (micrómetro). Já os MWCNTs possuem comprimento equivalente ou superior aos SWCNTs e diâmetros na ordem dos 5 a 50nm (Figura 2.5). Por fim, os DWCNTs têm comprimentos que podem chegar a 40µm e diâmetro de aproximadamente 4nm [3].

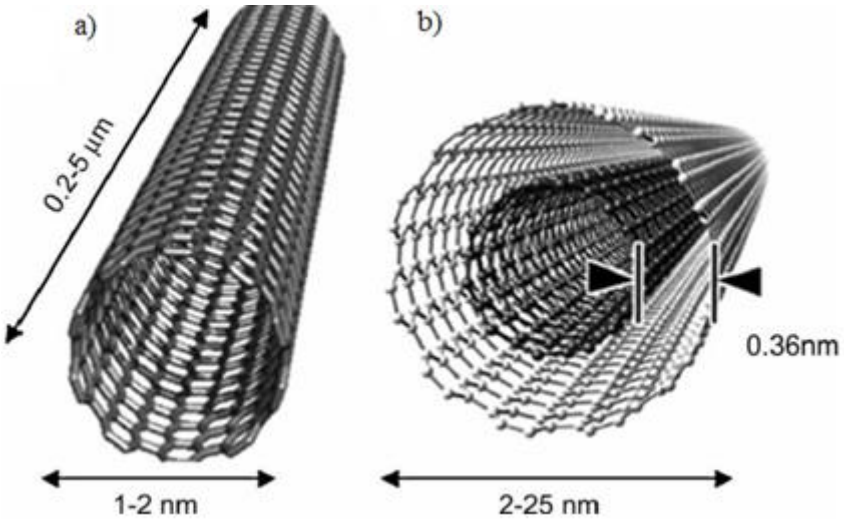


Figura 2.5 –a) Uma folha de grafite enrolada - SWCNTs, b) Várias folhas concêntricas – MWCNTs (adaptado de Paiva, 2012).

No presente trabalho utilizaram-se MWCNTs, produzidos comercialmente pela empresa belga Nanocyl. A Nanocyl utiliza o método da deposição química em estado vapor, do inglês "Chemical Vapor Deposition" CVD, na produção dos CNTs. Neste processo, um material que contém carbono é decomposto na fase vapor e com o auxílio de um gás inerte, é introduzido num forno tubular a uma temperatura de 600 a 1000ºC. No forno existem partículas metálicas catalisadoras que catalisam a reacção de formação do tubo e determinam o seu diâmetro (Souza, 2011). Deste modo, consegue-se uma produção em larga escala de CNTs de qualidade assegurada.

2.2.3.Dispersão de nanotubos de carbono em meio aquoso

Conforme já se identificou e se caracterizará no Capítulo 3 desta dissertação, as nanopartículas são partículas muitíssimo pequenas e com uma área exposta muito grande, pelo que facilmente se atraem e aglomeram (Cwirzen et al., 2009). Para se poder tirar reais benefícios das suas potencialidades, é necessário efectuar uma boa dispersão das partículas, sendo este um dos principais problemas no manuseamento destes materiais.

Cwirzen et al. (2008) investigaram os efeitos do método da funcionalização[1] da superfície dos MWCNTs, bem como as propriedades mecânicas da incorporação destes elementos na pasta de cimento através de ensaios de compressão simples. Para efectuarem a dispersão dos MWCNTs os autores utilizaram dois métodos: no primeiro, apenas os dispersaram em água, enquanto que no segundo o fizeram numa solução aquosa com polímeros e utilizaram ultra-sons a 50kHz. Na Figura 2.6a) é visível a má dispersão dos MWCNTs, traduzida pela aglomeração destes, quando a dispersão foi feita apenas com água, ao passo que quando a dispersão dos MWCNTs foi efectuada com recurso a ultra-sons em solução aquosa com polímeros os resultados são bons (Figura 2.6b)). Os autores concluíram que uma boa dispersão dos MWCNTs resulta numa visível melhoria da resistência à compressão, relativamente à resistência de pasta de apenas cimento, obtendo-se nalguns casos melhorias de cerca de 50% (Figura 2.7).

A técnica de dispersão de CNTs com ultra-sons em meio aquoso tem sido igualmente aplicada com sucesso na dispersão de outras partículas muito pequenas, como é disso exemplo a sílica de fumo (Rodríguez et al., 2012).

[1] Modificação de uma superfície ou de um material, para lhe conferir novas funcionalidades ou características.

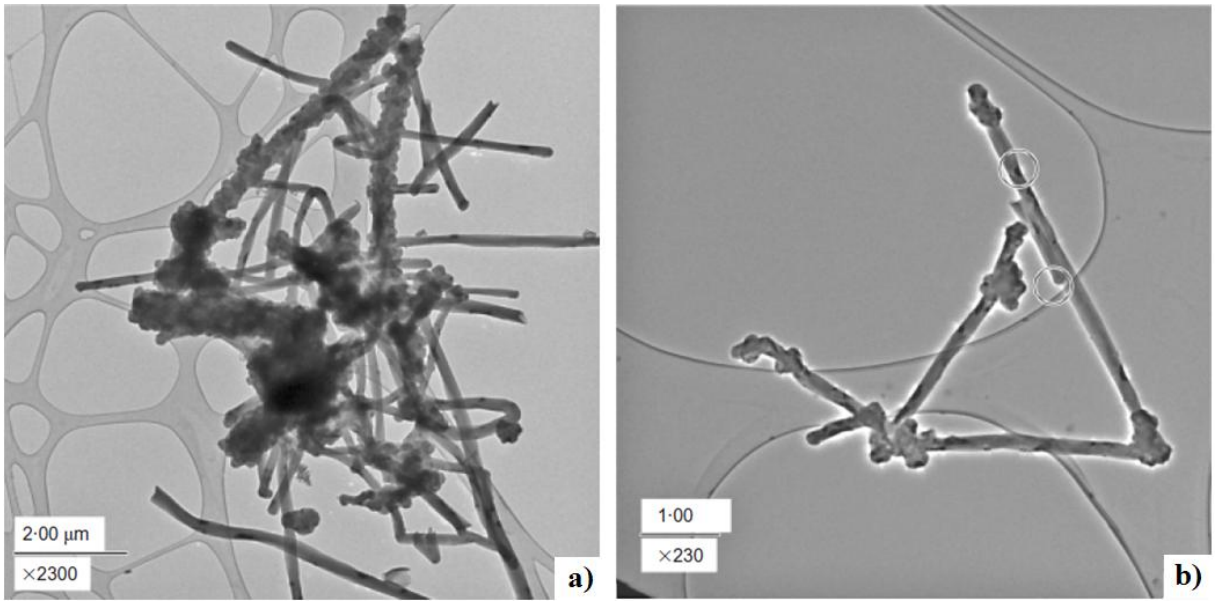
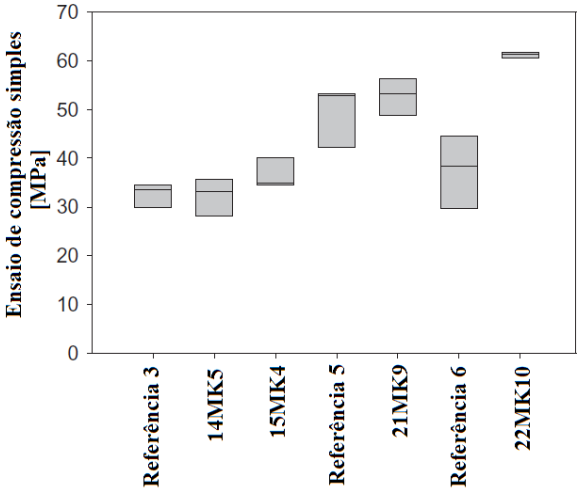


Figura 2.6 – Imagens TEM referentes ao estudo da dispersão de MWCNT com: a) água; b) água + polímeros à base de ácido poliacrílico + ultra-sons (adaptado de Cwirzen et al., 2008).



Nome	Razão água-cimento	MWCNTs (%)	Surfactante (%)
Referência 3	0,4	0	0
14MK5	0,4	0,06	0
15MK4	0,4	0,05	0,8
Referência 5	0,3	0	0,28
21MK9	0,3	0,15	0,28
Referência 6	0,3	0	0,07
22MK10	0,3	0,045	0,07

Figura 2.7 – Ensaios de compressão simples para caracterizar os efeitos da funcionalização da superfície dos MWCNTs (adaptado de Cwirzen et al., 2008).

É possível aumentar o potencial dos CNTs através da sua purificação, isto é, remoção de impurezas, nomeadamente, fragmentos de carbonáceos de carboxilato (CCF do acrónimo em inglês). Existem para tal diversos processos (Nasibulina et al., 2012), os quais contribuem igualmente para a melhoria da dispersão dos CNTs. Nasibulina et al., 2012 estudaram o efeito

que a remoção de impurezas dos CNTs tem na qualidade da dispersão destes e nas propriedades mecânicas de pastas de cimento com eles preparados. No referido estudo, foram preparadas várias suspensões aquosas com CNTs purificados (isentos de CCF) e não purificados (Figura 2.8). Em termos da qualidade da dispersão dos CNTs, os autores concluíram que os melhores resultados correspondem à suspensão aquosa de CNTs isentos de CCF; a adição de $Ca(OH)_2$[2] ou NaOH[3] à suspensão é contraproducente, sendo esse efeito mais notório nas suspensões com $Ca(OH)_2$ devido às reacções suscitadas pelos iões de Ca^{2+}. Ainda que não perceptível nas imagens da Figura 2.8, as suspensões preparadas com CNTs não purificados exibem pior qualidade em termos de dispersão de CNTs. Sob o ponto de vista do comportamento mecânico, descrito pela resistência à compressão não confinada, concluíram os autores que, tendo como referência a pasta de cimento sem CNTs, a purificação dos CNTs conduz a aumentos de resistência de 100%, enquanto que no caso da não purificação dos CNTs esse aumento se fica pelos 13%

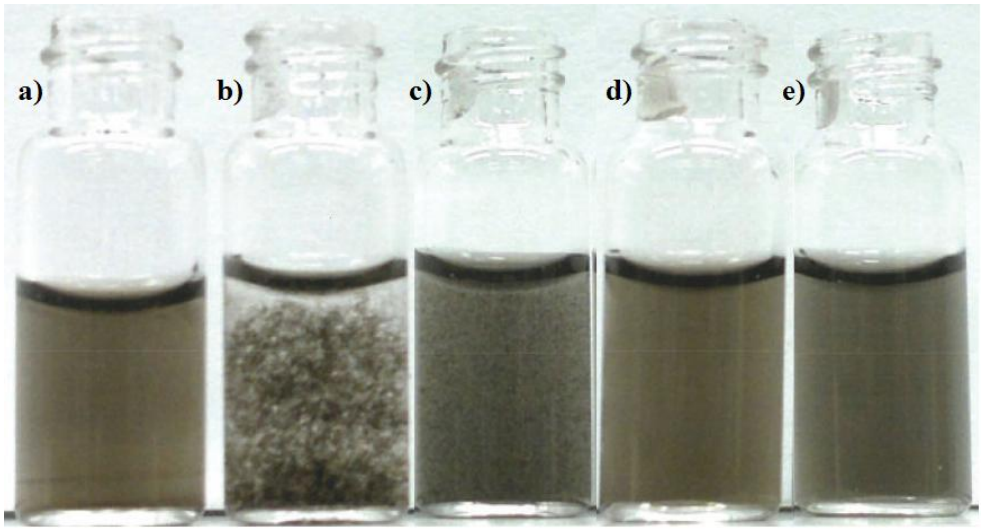


Figura 2.8 – Vários exemplos de dispersão aquosa de CNT: a) CNTs isentos de CCF; b) CNTs isentos de CCF + $Ca(OH)_2$; c) CNTs com impurezas + $Ca(OH)_2$; d) CNTs isentos de CCF + NaOH; e) CNTs com impurezas + NaOH. (adaptado de Nasibulina et al., 2012)

Como referido anteriormente, a incorporação de surfactantes do tipo polimérico pode ser benéfico em termos da dispersão da CNTs. Assim sendo, é de todo o interesse para o presente trabalho a identificação de prováveis surfactantes, os quais reconhecidamente não tenham efeitos negativos sobre o comportamento mecânico da pasta de cimento. Um dos trabalhos específicos desta temática é o de Aguiar et al. (2008), os quais adicionaram diferentes superplastificantes poliméricos na produção de pasta de cimento Portland, tendo realizado

[2] Hidróxido de cálcio
[3] Hidróxido de sódio

ensaios de compressão simples sobre moldes cúbicos para tempos de cura de 1, 7 e 28 dias. Os autores testaram 3 superplastificantes diferentes: dois co-polímeros de naftaleno sulfonado (lenhina sulfonada modificada - MLN; co-polímero de metano sulfonado e naftaleno - SPMN) e um polícarboxilato – PC, e testaram duas concentrações para cada tipo de superplastificante. Para a MLN e o SPMN as concentrações utilizadas foram de 1 e 2% e para o PC as concentrações foram de 0,25 e 0,5%.

Os resultados dos ensaios de compressão simples mostram que os superplastificantes contribuem significativamente para o aumento da resistência à compressão (Figura 2.9a) e b)), podendo ainda demonstrar-se que o PC é um surfactante adequado à utilização com cimento Portland, uma vez que é mais eficaz que a MLN e o SPMN, permitindo alcançar os mesmos níveis de resistência com concentrações 4 vezes inferiores.

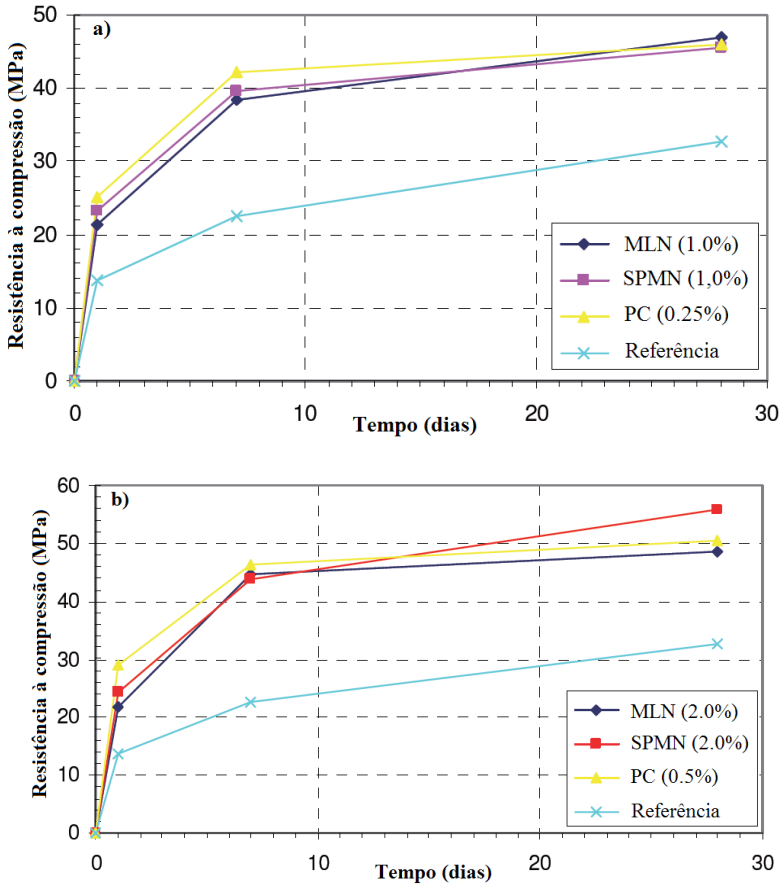


Figura 2.9 – Variação da resistência à compressão simples com o tempo: a) para a menor concentração de superplastificante; b) para a maior concentração de superplastificante (adaptado de Aguiar et al., 2008)

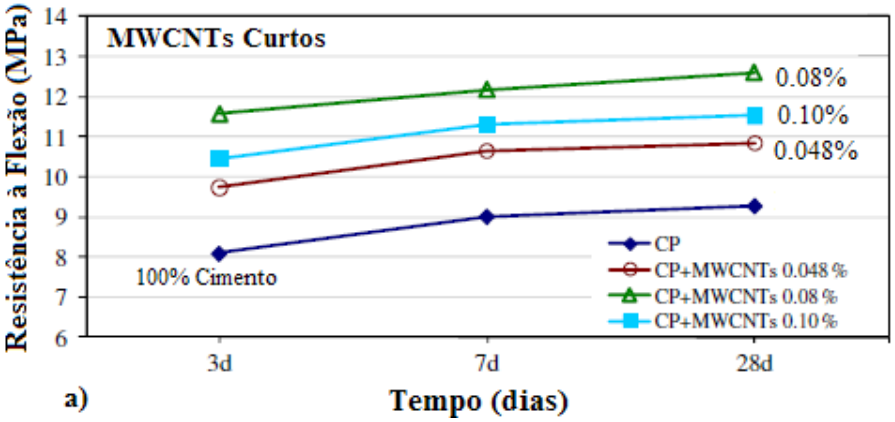
2.2.4. Aplicação de nanotubos de carbono no cimento Portland

Refira-se que na pesquisa bibliográfica realizada não se encontrou nenhum trabalho em que tivessem sido aplicados nanomateriais para obter uma melhoria da resistência mecânica do solo. Desta forma, os resultados a seguir apresentados dizem respeito a aplicações de CNTs na preparação de pastas de cimento Portland.

Gdoutos et al. (2010) conduziram uma série de ensaios de resistência à flexão para estudar o efeito da introdução de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) altamente dispersos, numa matriz de cimento. A dispersão dos CNTs foi efectuada com recurso a ultra-sons numa solução de água e surfactantes. Foram utilizados dois tipos de MWCNTs, uns mais longos que os outros, mas ambos com o mesmo diâmetro, tendo sido adicionados à solução com as seguintes concentrações referidas à massa seca de cimento Portland: 0,048%, 0,08% e 0,1%, para os MWCNTs mais curtos e 0,025%, 0,048% e 0,08% para os MWCNTs mais longos. No trabalho, os autores fizeram variar também o tempo de cura dos provetes (3, 7 e 28 dias)

Os resultados mostram que pequenas quantidades de MWCNTs, eficientemente dispersas, podem aumentar significativamente a resistência mecânica (Figura 2.10a) e b)) e a rigidez da matriz cimentícia (Figura 2.10c). Em particular, pequenas quantidades de MWCNTs longos, proporcionam um reforço eficaz, ao passo que são necessárias quantidades mais elevadas de MWCNTs curtos para atingir o mesmo nível de reforço. Os resultados obtidos pelos autores sugerem que o uso de MWCNTs pode modificar e reforçar fortemente a estrutura da matriz cimentícia.

Os autores concluíram igualmente que devido aos pequenos diâmetros dos MWCNTs (20-40nm), a aplicação destes contribui significativamente para a redução da quantidade de micro-poros, o que se traduz na redução das tensões capilares, conduzindo a um efeito benéfico dos MWCNTs uma vez que entram em funcionamento mais cedo.



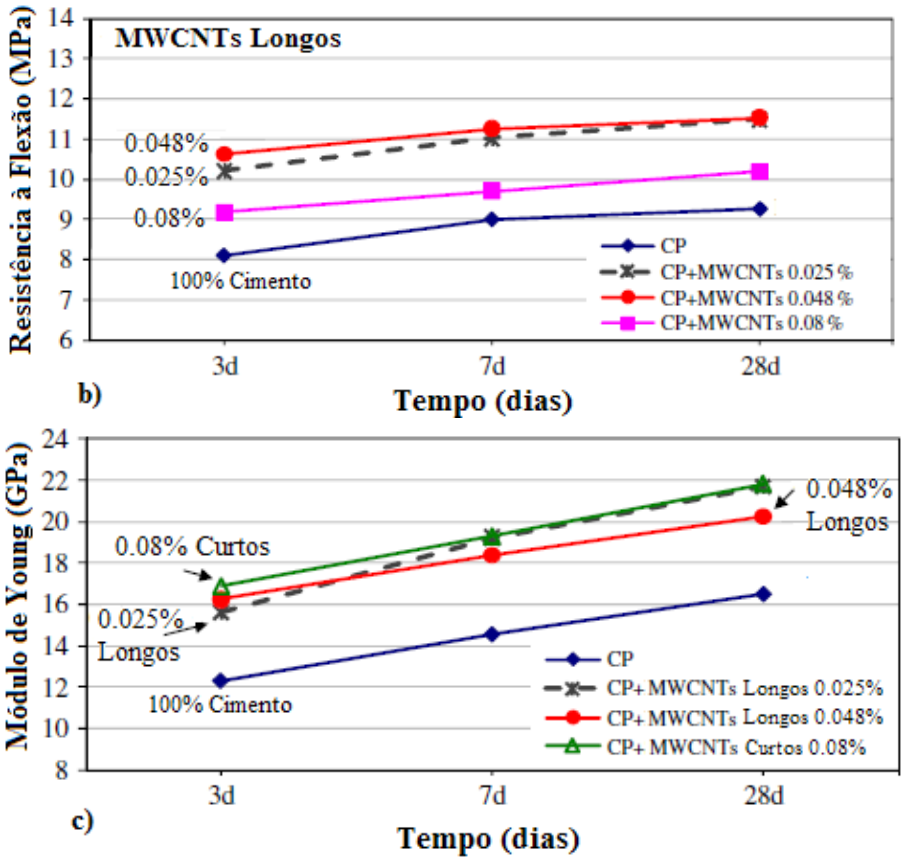


Figura 2.10 – a) Efeito da concentração de MWCNTs curtos em ensaios de resistência à flexão; b) efeito da concentração de MWCNTs longos em ensaios de resistência à flexão; c) rigidez obtida nos ensaios de resistência à flexão (adaptado de Gdoutos et al., 2010).

Idênticas conclusões foram apresentadas por Al-Rub et al. (2012) que efectuaram ensaios de flexão em amostras de cimento Portland com CNTs e com CNFs (nanofibras de carbono).

Cwirzen et al. (2009) estão a desenvolver um reactor que durante o processo de fabrico do clínquer de cimento Portland já incorpora nanopartículas. Os autores designam este novo material como cimento Portland SR nano modificado (Carbon Hedge Hog cement – CHH). A designada nano modificação engloba a incorporação tanto de CNTs como de CNFs. Cwirzen et al. (2009) caracterizaram o CHH com ensaios de compressão e de flexão aos 28 dias, obtendo melhorias dos valores de resistência à compressão na ordem dos 53%, dependendo da quantidade de nanopartículas desenvolvidas no próprio cimento Portland SR.

3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O presente capítulo refere-se à caracterização dos materiais utilizados no estudo do comportamento mecânico do solo mole do Baixo Mondego, quimicamente melhorado pela sua mistura com ligantes e nanomateriais.

Os ensaios a realizar são conduzidos sobre amostras preparadas em laboratório, devendo a sua preparação obedecer a determinados critérios de modo a garantir a homogeneidade e a reprodutibilidade das amostras, bem como assegurar, na medida do possível, a reprodução das condições de campo (Correia et al., 2008).

Com o intuito de analisar com rigor o resultado final do melhoramento do solo em estudo, o mesmo será alvo de caracterização geológico-geotécnica, pois só assim se poderá determinar as propriedades intrínsecas do solo, as quais são um dos parâmetros que mais influenciam o comportamento do solo estabilizado. De igual forma, a natureza e o tipo de ligantes misturados com o solo também influenciam o comportamento mecânico do solo estabilizado, conforme descrição no Capítulo 2. Para além destes 2 materiais (solo natural e ligantes), nas secções seguintes do presente capítulo são igualmente descritos os nanotubos de carbono e os surfactantes utilizados na sua dispersão, dada a importância que estes assumem no presente trabalho.

3.1.Solo Natural

A presente dissertação tem por base o solo recolhido numa parcela de terreno agrícola localizado na Quinta da Foja, junto a Santa Eulália, do lado direito da A14/IP3, no sentido Coimbra- Figueira da Foz (Figura 3.1).

De acordo com o trabalho realizado por Almeida et al. (1990), o terreno de onde foi recolhido o solo para a realização deste trabalho localiza-se numa vasta planície aluvial que se estende desde Coimbra até à Figueira da Foz, ocupando uma extensão de cerca de 15 000 ha, com uma largura máxima na ordem dos 4 Km e um volume de aluviões que se estima em 3 a 4 Mm^3.

Figura 3.1 - Mapa de localização geográfica do local da recolha do solo (adaptado de Google – Imagens)

A formação deste tipo de aluviões é vulgarmente designada de solos moles. Segundo Coelho (2000), a definição de solos moles abrange um elevado número de depósitos constituídos predominantemente por silte e argila, e cuja formação ocorreu num passado geologicamente recente. Coelho (2000) refere ainda que estes solos apresentam frequentemente matéria orgânica na sua composição (vestígios de organismos vegetais, animais e conchas de organismos marinhos), como foi possível constatar no local da recolha do solo e se pode observar na Figura 3.2. Coelho (2000) acrescenta ainda que, de um modo geral, os solos moles apresentam elevada compressividade, reduzida resistência e baixa permeabilidade e compacidade, o que se reflecte em fracas características geotécnicas, esperando-se assim dificuldades no caso de serem sobre eles construídas quaisquer estruturas.

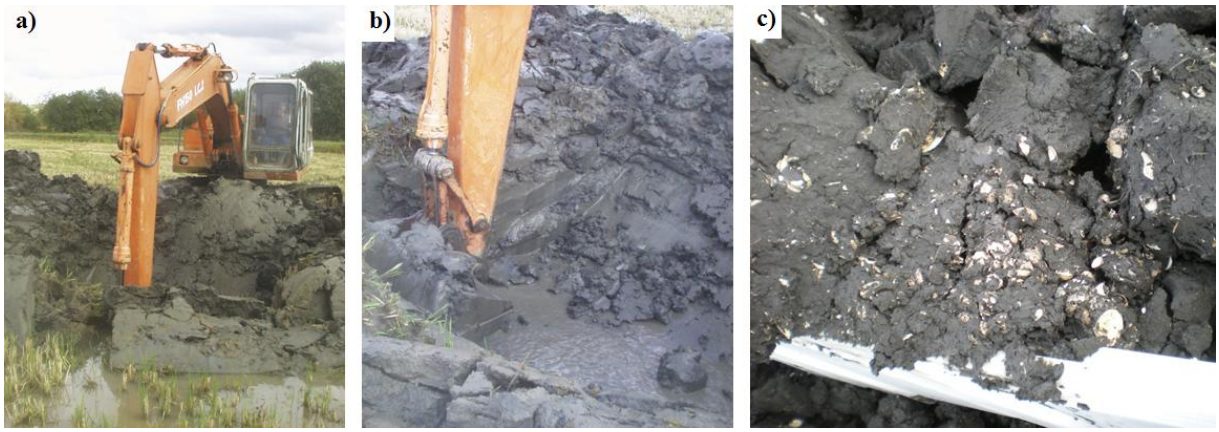


Figura 3.2 - a) e b) Local e modo da recolha de solo; c) aspecto do solo após recolha, sendo possível observar a presença de conchas marinhas

Relativamente às propriedades físicas do solo utilizado neste trabalho, é de referir a importância dos trabalhos realizados por Coelho (2000) e por Correia (2011). Ambos utilizaram o solo proveniente do local onde foi recolhido o solo essencial para realizar esta dissertação, sendo que Coelho (2000) estudou diversas amostras recolhidas a diferentes profundidades, enquanto Correia (2011) se baseou nas amostras recolhidas à profundidade de 2,5 metros.

3.1.1.Caracterização Geotécnica

O solo em estudo foi recolhido à profundidade de 2,5 metros, no local identificado anteriormente na Figura 3.1. Com o auxílio de uma retroescavadora procedeu-se à recolha de um grande volume de solo (≈3 m^3) que foi transportado para o laboratório de Geotecnia do DEC-FCTUC em três caixas de aproximadamente 1 m^3 cada, devidamente protegidas por manga plástica e filme plástico para evitar perdas de água do solo.

No laboratório procedeu-se à homogeneização da totalidade do solo recolhido, manualmente numa primeira fase, auxiliando-se de "pá de pedreiro", enxada e de uma quarta caixa auxiliar. Numa segunda fase, o solo foi sujeito a uma mistura mecânica com o auxílio de uma betoneira de eixo vertical (Figura 3.3).

Figura 3.3 – a) e b) Fotografias da homogeneização do solo.

O procedimento utilizado na homogeneização do solo garante que não se venham a verificar variações significativas nas principais características do solo.

Uma vez homogeneizado, o solo necessário à realização deste trabalho foi acondicionado na câmara termohigrométrica à temperatura de 20±2ºC e humidade relativa de 95±5% até à data da sua utilização. Para teor em água do solo tomou-se como referência o valor do teor em

água natural medido em campo, 80,87% segundo Correia (2011). Antes de cada utilização do solo, controlou-se o teor de água por forma a que todas as amostras de solo exibam igual teor em água antes da estabilização propriamente dita. A determinação do teor em água foi efectuada segundo a norma NP 84 (1965).

De seguida referem-se os ensaios realizados na caracterização geotécnica do solo, bem como os resultados obtidos no que respeita à: caracterização granulométrica, densidade das partículas sólidas (G), limites de consistência (w_P e w_L) e teor em matéria orgânica (OM).

i. Granulometria do solo

Para a determinação da curva granulométrica do solo em estudo foi necessário secar o solo em estufa durante 24 horas à temperatura 105ºC, conforme indicado na especificação E195-1966 do LNEC, a qual refere quais as condições em que se deve encontrar o solo para os diferentes ensaios de caracterização, bem como as quantidades de amostra necessárias para cada ensaio.

O procedimento para a determinação da curva granulométrica encontra-se descrito na especificação E196-1966 do LNEC. Dadas as características do solo em estudo, utilizou-se o método de peneiração e de sedimentação contínua em meio líquido para caracterizar as partículas com dimensão maior e menor, respectivamente, que 0,075mm (peneiro #200 da série ASTM).

A distribuição das partículas do solo em estudo de acordo com as suas dimensões é apresentada na Figura 3.4. Após análise da curva granulométrica percebe-se que o solo é predominantemente constituído por silte, uma vez que possui 66% de partículas siltosas, contendo ainda 22% de areia e 12% de partículas de dimensão argila.

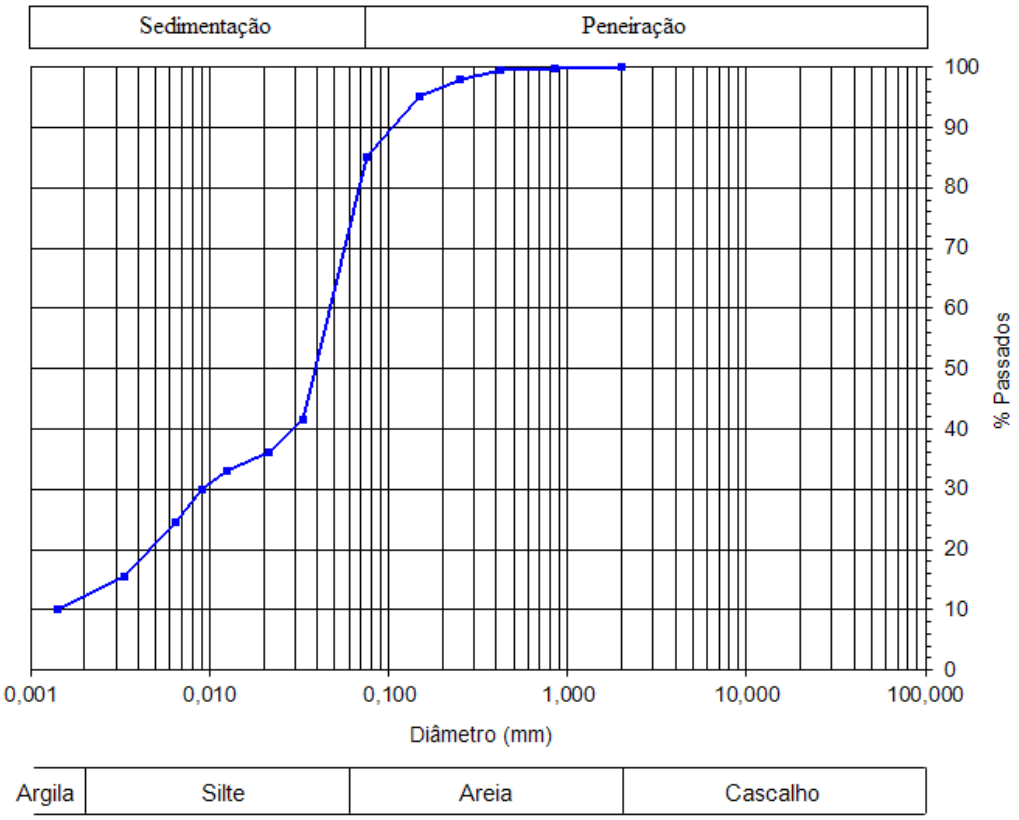


Figura 3.4 - Curva granulométrica do solo em estudo.

ii. Densidade das partículas do solo

A densidade das partículas do solo pode ser definida como o resultado do quociente entre a massa de um dado volume dessas partículas à temperatura do ensaio e a massa de igual volume de água destilada a 20ºC. A determinação da densidade das partículas sólidas (G) foi realizada de acordo com a norma NP 83 (1965). O resultado dos ensaios foi de 2,649, valor perfeitamente enquadrado nos resultados obtidos por Coelho (2000), superior ao obtido por Correia (2011), e ligeiramente superior ao valor expectável que, de acordo com Bowles (1988), e tratando-se de um solo cujo mineral predominante na fracção argilosa é a caulinite, seria de ± 2,63.

iii. Limites de consistência

Os limites de consistência ou de Atterberg correspondem aos teores em água que estabelecem as fronteiras entre os diferentes tipos de comportamento "plástico" do solo. Atterberg definiu três limites para caracterizar o comportamento do solo: limite de liquidez (w_L), limite de plasticidade (w_P) e limite de retracção (w_S).

O limite de liquidez corresponde ao teor em água acima do qual o solo se comporta como um líquido; o limite de plasticidade define o limite entre as zonas de comportamento moldável e friável (ou seja, o solo separa-se em fragmentos quando se tenta moldar); e o limite de retracção corresponde ao teor em água abaixo do qual o solo seca a volume constante.

Neste trabalho, os ensaios da caracterização geotécnica apenas incidiram na determinação de w_L e de w_P, pois são os dois limites que mais se utilizam e que mais informações úteis fornecem acerca do comportamento do solo (Fernandes, 2006). Os valores obtidos para estes parâmetros foram determinados seguindo as indicações da norma NP 143 (1969), registando-se os valores: w_L = 78,1% e w_P = 42,4%.

iv. Teor em Matéria Orgânica

O teor em matéria orgânica (OM) assume uma enorme influência na estabilização química do solo, uma vez que a sua presença pode inibir o desenvolvimento das reacções físico-químicas que se estabelecem entre o solo e os ligantes adicionados (Correia, 2011).

Existe uma grande ambiguidade no que diz respeito ao melhor método a utilizar na determinação do OM, bem como das temperaturas a adoptar para a realização dos ensaios. Neste trabalho adoptou-se a técnica das perdas de ignição, "método mais comum para a determinação laboratorial do teor em matéria orgânica" (Coelho, 2000), tendo-se adoptado 50ºC como temperatura de referência e 400ºC como temperatura de ignição.

O método de perdas de ignição consiste na eliminação da matéria orgânica presente no solo a altas temperaturas, estimando-se a quantidade de matéria orgânica pela relação da massa perdida após secagem, relativamente à massa do solo seco à temperatura de referência (Coelho 2000).

A determinação da OM foi regida pela norma BS 1377-3 (1990), efectuando-se o cálculo através da equação:

$$OM = \frac{P_S^{50°C} - P_S^{400°C}}{P_S^{50°C} - P_{cápsula}} \qquad \text{(Eq. 3.1)}$$

onde P_s representa a massa de solo seca a 50ºC ou a 400ºC. O valor de OM obtido foi de 19,37%, valor bastante superior aos obtidos por Correia (2011) e Coelho (2000). No entanto esta variação é justificada dada a heterogeneidade do depósito de solos moles do Baixo

Mondego e a consequente variabilidade do solo à profundidade de 2,5 metros conforme reportado por Coelho (2000).

v. Resumo da Caracterização Geotécnica

O Quadro 3.1 resume as principais características geotécnicas do solo em estudo, confrontando os valores agora obtidos com os estudos conduzidos por Coelho (2000) e Correia (2011). Da leitura do quadro conclui-se que, em termos gerais, as características agora determinadas são consistentes com os estudos anteriormente realizados, com excepção do teor em matéria orgânica.

Quadro 3.1 - Principais propriedades do depósito de solos moles do Baixo Mondego à profundidade de 2,5m (adaptado de Coelho, 2000 e Correia, 2011).

Características do Solo		**Coelho (2000)**	**Correia (2011)**	**Presente estudo**
Composição Granulométrica	Argila (%)	13 - 30	8 - 12	12
	Silte (%)	54 - 73	71	66
	Areia (%)	14 - 16	17 - 21	22
Densidade das Partículas Sólidas	G	2,57 -2,65	2,555	2,649
Teor em Água Natural	w (%)	55 - 127	80,87	80,87
Teor em Matéria Orgânica	OM (%)	5 - 13	7,96	19,37
Limites de Consistência	w_P (%)	40	42,80	42,40
	w_L(%)	77	71,03	78,10

A partir da caracterização geotécnica realizada é possível ter-se uma ideia acerca do comportamento mecânico do solo, tendo por base os resultados da classificação granulométrica e da classificação unificada do solo.

Relativamente à classificação granulométrica, é evidente a predominância da matriz siltosa do solo. Recorrendo ao triângulo de Feret, Figura 3.5, o solo classifica-se como um silte arenoso.

Um dos sistemas de classificação de solos mais completos é a classificação unificada, a qual tem por base a composição granulométrica e os limites de consistência do solo, fornecendo informação qualitativa sobre determinadas características do solo. O solo em estudo é classificado com o símbolo OH, silte orgânico com areia, visto ter 22% de areia.

Ainda de acordo com a classificação unificada, e atendendo ao trabalho de Lambe e Whitman (1979) para obras de aterro, o solo em estudo quando compactado é classificado como impermeável, com fraca resistência ao corte, alta compressibilidade e fraca trabalhabilidade como material de construção, exibindo portanto um mau comportamento mecânico.

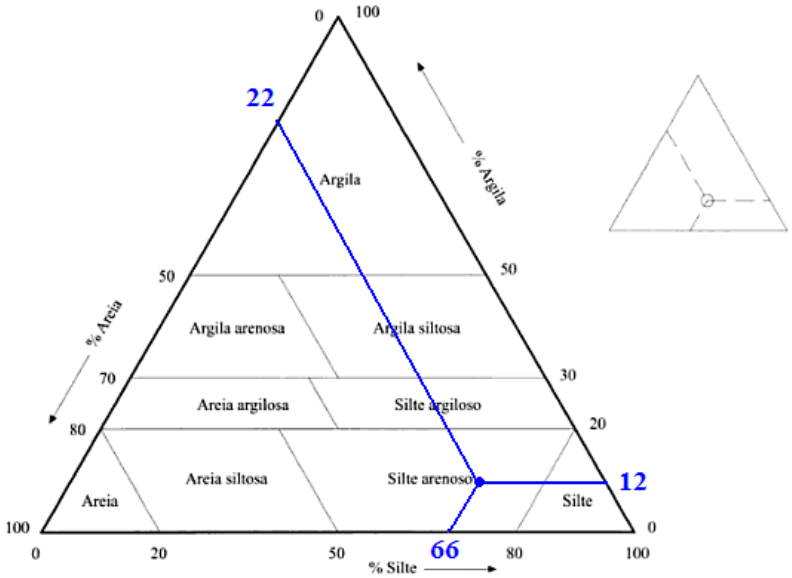


Figura 3.5 - Classificação do solo em estudo com base no triângulo de Feret.

3.2.Ligantes

Tal como anteriormente referido, na estabilização química de um solo são adicionados e misturados com o solo ligantes que provocam reacções de natureza físico-químicas com as partículas do solo e com a água, melhorando deste modo o comportamento mecânico da mistura resultante.

A capacidade de um ligante em combinar-se com a água é designada por reactividade, a qual está associada à razão cal:sílica, $CaO:SiO_2$. Coutinho (1988) concluiu que quanto maior for esta razão mais reactivo será o ligante, isto é, mais facilmente o ligante se combina com a água.

Os ligantes utilizados na estabilização do solo foram: cimento Portland, escória granulada de alto-forno, sílica de fumo e nanocimento, sendo que estes foram misturados com base em diferentes proporções entre o cimento Portland (ligante base) e cada um dos restantes ligantes.

Todos os ligantes utilizados no trabalho laboratorial estão armazenados em local seco, protegidos da humidade e de temperaturas elevadas, para que se assegurem as suas propriedades.

- **Cimento Portland CEM I 42,5R**

O cimento Portland é considerado um dos materiais fundamentais na engenharia civil. As matérias-primas do cimento Portland são calcários e margas e o processo de produção divide-se em três fases: mistura e moagem da matéria-prima, produção do clínquer e finalmente a moagem do clínquer e mistura com gesso e outros aditivos. O cimento Portland utilizado é do tipo I, classe de resistência mecânica 42,5, podendo-se observar no Quadro 3.2 a sua composição química em termos dos principais constituintes (óxido de cálcio, sílica, alumina e óxido de ferro, entre outros).

Quadro 3.2 - Composição química dos ligantes, de acordo com os dados do fabricante.

Ligante	Simbologia	CaO (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)	SO_3 (%)	Sup. Esp. Blaine (m^2/Kg)
Cimento Portland CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R	62,84	19,24	4,93	3,17	2,50	3,35	349,0
Escória Granulada de Alto-Forno	E	37,02	38,74	11,59	0,85	6,75	0,33	363,0
Sílica de fumo	S	0,34	94,50	0,16	0,14	0,14	0,12	21612,5
Nanocimento Emaco Tixotropico	NC	*	*	*	*	*	*	*

* Composição química não fornecida pela empresa Basf

A mistura do cimento com a água desencadeia espontaneamente (elevada razão cal:sílica) processos químicos designados por reacções de hidratação. Estas reacções ocorrem em duas fases: a hidratação primária, que consiste em reacções quase instantâneas, as quais acarretam um decréscimo significativo do teor em água; a segunda fase é a hidratação secundária ou pozolânica, onde ocorrem reacções mais lentas e com um menor "consumo" de água disponível. Nesta segunda fase, a resistência resultante aumenta em função do tempo de cura, isto é, para maior tempo de cura maior a resistência obtida.

- **Escória Granulada de Alto-forno**

A escória granulada de alto-forno é um ligante com propriedades hidráulicas latentes que é produzido através da fusão do minério de ferro num alto-forno siderúrgico. É um subproduto

industrial constituído essencialmente por óxidos de cálcio, de magnésio e de alumínio e por sílica (Quadro 3.2).

A escória é considerada um verdadeiro cimento, mas em contacto com a água reage com extrema lentidão (baixa razão cal:sílica) quando usada isoladamente, não tendo portanto aplicação prática. A activação pode ser feita juntando soda, ou potassa cáustica, cal, silicato de sódio ou cimento, uma vez que estes elevam o pH, activando assim as reacções de hidratação das escórias. Desta forma, a longo prazo é possível verificar ganhos de resistência das misturas com a presença de escórias (Coutinho, 1988; John, 1995; Coutinho, 2006).

- **Sílica de fumo**

A sílica de fumo ou microssílica é um material de quase nula reactividade com a água (muito baixa razão cal:sílica), não sendo verdadeiramente um ligante. Obtém-se através do processo de fabrico do silício ou de ligas de silício, de onde resulta o dióxido de silício (SiO_2), que condensa em pequenas esferas de sílica amorfa que são arrastadas nos gases de escape e ficam posteriormente retidas em filtros de saco, antes da saída dos gases para a atmosfera (Coutinho, 1988).

A sílica de fumo é constituída fundamentalmente por SiO_2 (Quadro 3.2), cuja percentagem pode variar entre 50% e 90%, dependendo da liga metálica que se está a produzir. As dimensões médias das partículas rondam os 0,1 µm, as quais são cerca de cem vezes inferiores às das partículas do cimento Portland.

O facto de as partículas terem dimensões micrométricas propicia que, quando misturadas ao cimento Portland, os vazios deste sejam ocupados pelas partículas da sílica de fumo, o que torna o conjunto mais denso e com menor porosidade. À medida que se vai dando a hidratação do cimento verifica-se que os poros capilares são muito mais finos na pasta com sílica de fumo do que nos poros da pasta só de cimento Portland (Coutinho, 2006). De acordo com as características acima referidas, é de esperar que a resistência mecânica da mistura aumente quando se adiciona sílica de fumo ao cimento Portland.

- **Nanocimento (Emaco S88 Tixotrópico)**

O nanocimento utilizado é um ligante produzido pela empresa Basf. O ligante é designado por Emaco S88 Tixotrópico, cuja composição química não foi revelada pelo produtor. A empresa Basf apenas especifica que se trata de um material à base de cimento, agregados seleccionados, aditivos especiais e fibras sintéticas de poliacrilonitrilo.

3.3.Nanotubos de Carbono (CNTs)

Conforme referido na secção 2.2.2, os CNTs utilizados neste trabalho são do tipo parede múltipla, MWCNTs, fabricados pela empresa Nanocyl. A razão por detrás da escolha deste tipo de CNTs é o preço, o qual no caso dos MWCNTs é mais baixo (300€/kg) muito devido ao processo de fabrico ser menos rigoroso.

De acordo com os dados do fabricante, os nanotubos de carbono utilizados têm a designação comercial de CN7000, diâmetro médio de 9,5nm, comprimento médio de 1500nm e uma superfície específica entre os 250 000 e os 300 000 m^2/kg. São constituídos essencialmente por carbono puro (90%), com alguns óxidos metálicos (10%). A caracterização dos nanotubos de carbono foi complementada com ensaios para avaliar a sua densidade (realizado no Instituto Pedro Nunes) e potencial Zeta (realizado no DEQ-FCTUC). O valor determinado para a densidade foi de 1,7g/cm^3, o qual está dentro do intervalo de variação indicado pela empresa produtora (1,3 a 2,0 g/cm^3), e o valor obtido para o valor do potencial Zeta foi de -25,2mV. Quando requerido, tomou-se para valor do índice de refracção dos nanotubos o valor correspondente ao carbono no estado puro, ou seja, 2,42.

3.4.Surfactantes

Conforme referido no Capítulo 2, os CNTs têm sido utilizados como reforço em matrizes poliméricas devido às suas excelentes propriedades mecânicas. Contudo, existem problemas associados ao manuseamento destes materiais, tais como a dificuldade em controlar a compactação ou a aglomeração (Rosolen, 2006).

Uma das técnicas usadas para obviar este problema é a sua dispersão em meio aquoso, devendo-se optar por dispersantes/surfactantes para promover essa dispersão, e concentrações adequadas às partículas em estudo. No entanto, os CNTs são dificilmente dispersáveis na maioria das soluções devido à sua grande área de superfície que favorece forte atracção de Van der Waals[4]. Eles exibem, assim, uma tendência para se aglomerarem e formarem grandes agregados de difícil dispersão.

O Viscocrete 3008 é um surfactante considerado um superplastificante para betão, fabricado pela empresa Sika, permitindo uma elevada redução da água de amassadura e um aumento marcado da trabalhabilidade. Este superplastificante é um policarboxilato e actua sobre as partículas do cimento por dois mecanismos principais: adsorção superficial (adesão de moléculas de um fluido a uma superfície sólida) e efeito estéreo (arranjo espacial de átomos e

[4] Forças universais atractivas que não sejam forças devidas a ligações covalentes entre moléculas

grupos de moléculas, traduzido neste caso pela existência de longas cadeias laterias neutras à cadeia poliméricas principal, Figura 3.6). Algumas das suas principais características são apresentadas no Quadro 3.3.

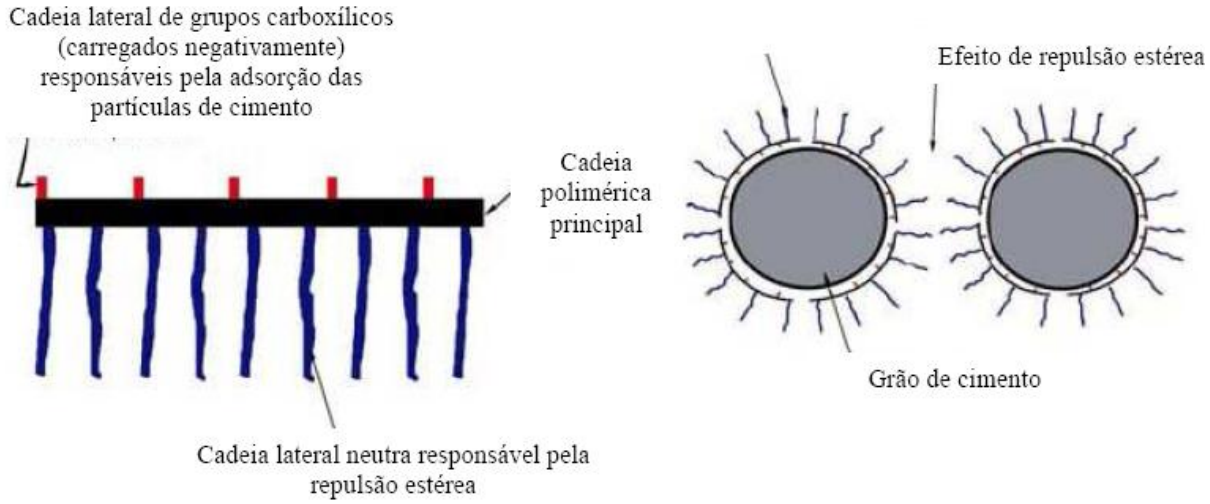


Figura 3.6 – Representação de um policarboxilato e o seu efeito de impedimento estéreo na dispersão das partículas de cimento (adaptado de Coelho, 2012).

O Aquacyl, produzido pela empresa Nanocyl é, segundo dados do produtor um surfactante de elevada eficiência na dispersão dos nanotubos de carbono NC7000. A natureza e tipo de dispersante são desconhecidos, encontrando-se essa informação protegida por registo de patente. No entanto sabe-se que o Aquacyl é uma solução aquosa com uma concentração de dispersante de 3%. Algumas das suas características foram caracterizadas no âmbito do presente trabalho, apresentado os seus valores no Quadro 3.3.

Quadro 3.3 – Características dos surfactantes para soluções com 3% em massa.

Surfactante	Viscosidade (mPa.s)*	Índice de Refracção*	Massa Volúmica (kg/dm^3)	Potencial Zeta (mV)	Peso Molecular (kDa)
Sika Viscocrete 3008	1,8	1,37164	1,07	-	-
AquaCyl	2,5	1,33751	-	-9,3	2,47

*Temperatura = 20ºC

Tendo por objectivo facilitar a leitura e interpretação do Quadro 3.3, seguidamente são apresentados as definições essenciais da viscosidade, índice de refracção, potencial Zeta e peso molecular.

- Viscosidade

De uma forma muito simples, a viscosidade está associada ao atrito interno causado pelas interacções moleculares, ou seja, das forças de coesão entre as moléculas dos fluidos. A viscosidade é, portanto, uma medida da resistência que um fluido apresenta para escoar uma camada sobre outra. Assim, quanto maior a viscosidade, menor a velocidade com que o fluido se movimenta. Um fluido com uma viscosidade alta resiste ao movimento, porque a sua estrutura molecular dá origem a um atrito interno elevado [4].

A viscosidade foi determinada no Laboratório de Tecnologia de Sólidos do DEQ-FCTUC, através de um reómetro de tensão controlada da Haake modelo RS1 (Figura 3.7a)), para a qual se usou um sensor cilíndrico de base cónica (referência Z34, Figura 3.7b)) e uma temperatura de 20ºC, mantida constante através de um banho termostático.

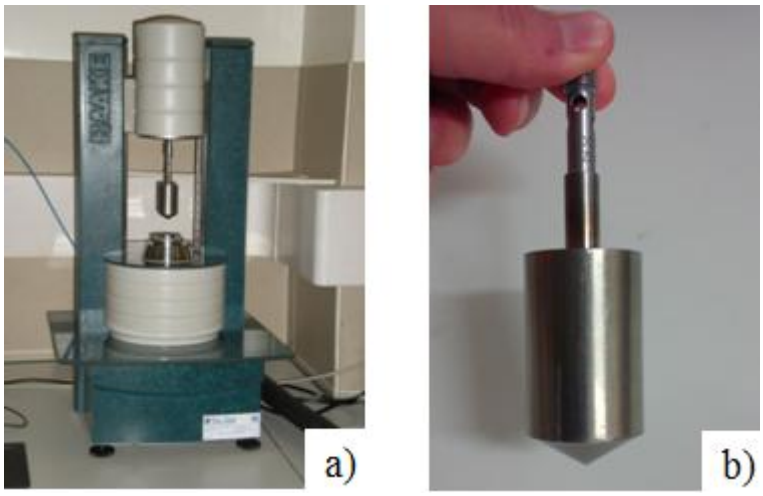


Figura 3.7 – Equipamento usado na medição da viscosidade dos surfactantes: a) reómetro de tensão controlada da Haake modelo RS1; b) sensor cilíndrico de base cónica (referência Z34).

- Índice de Refracção

O índice de refracção (n_D) é uma quantidade adimensional definida como a razão entre a velocidade da luz no vácuo, e a velocidade da luz no meio. O índice de refracção no vácuo vale 1 e qualquer meio que não seja o vácuo terá índice de refracção maior que um, visto que a velocidade da luz será sempre menor que a velocidade no vácuo. (Pazim, 2011).

A determinação do índice de refracção é importante uma vez que este constitui uma propriedade característica de cada substância e, como tal, pode ser utilizado para a sua identificação.

O índice de refracção foi determinado através de um refractómetro, mais especificamente Refractometer Atago RX-5000 CX. Para a sua determinação, colocaram-se 2 gotas de água ultra pura na célula de leitura, para efectuar a calibração. Depois, colocaram-se 2 gotas da solução na célula de leitura, passo este repetido para todas as concentrações que se queriam testar.

Uma vez conhecido o índice de refracção para diferentes concentrações, é possível traçar a curva que relaciona estas 2 grandezas (Figura 3.8), determinando-se desta forma a razão dn_D/d_C, a qual é requerida na determinação do peso molecular por dispersão de luz estática (SLS).

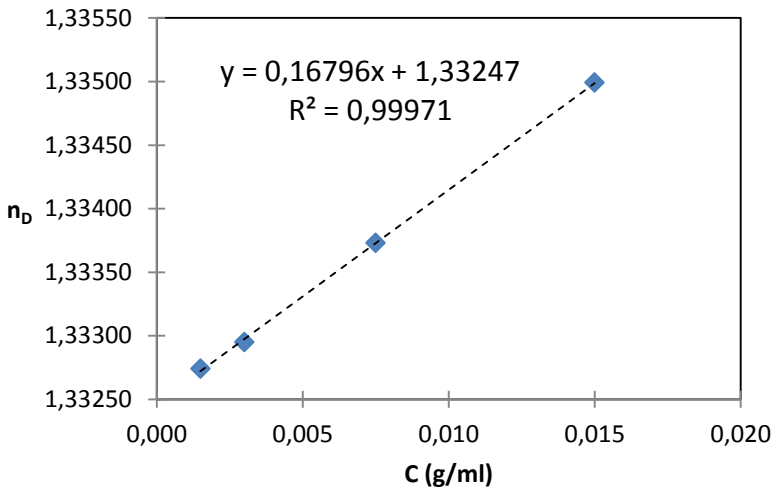


Figura 3.8 – Curva índice de refracção vs concentração para o surfactante Viscocrete 3008.

- Peso Molecular

O peso molecular é definido como a massa das moléculas por mol de material, ou seja, o peso molecular é uma medida que caracteriza o tamanho de uma mol de moléculas. É usada em particular para os materiais poliméricos, estando relacionada com o comprimento da cadeia polimérica. Esta propriedade é muito importante nestas aplicações porque é em função do peso molecular que os surfactantes exibem diferentes mecanismos de actuação à superfície das partículas.

A determinação deste parâmetro foi efectuada no equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern (Figura 3.9). O equipamento utiliza o método Static Light Scattering (SLS) para a obtenção do peso molecular. O procedimento contempla a preparação de 4 soluções, com diferentes concentrações. Para cada amostra, colocaram-se cerca de 30ml de água destilada num gobelé. Depois, com uma pipeta colocou-se no gobelé a quantidade de surfactante necessária para

obter a concentração desejada (Figura 3.10a)), e colocou-se no agitador magnético durante 2 horas (Figura 3.10b)). Após as 2 horas, transferiu-se a solução para um balão volumétrico e perfez-se com água destilada até se obter uma quantidade exactamente de 50ml (Figura 3.10c)). Colocou-se a solução numa célula de vidro destinada a ser usada no equipamento (Figura 3.10d)).

Figura 3.9 – Equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern

Colocou-se no equipamento Zetasizer uma célula de vidro com uma solução de Tolueno (Padrão). Seguidamente, colocou-se o solvente (água destilada) no equipamento e colocaram-se as células com as diferentes concentrações de surfactantes.

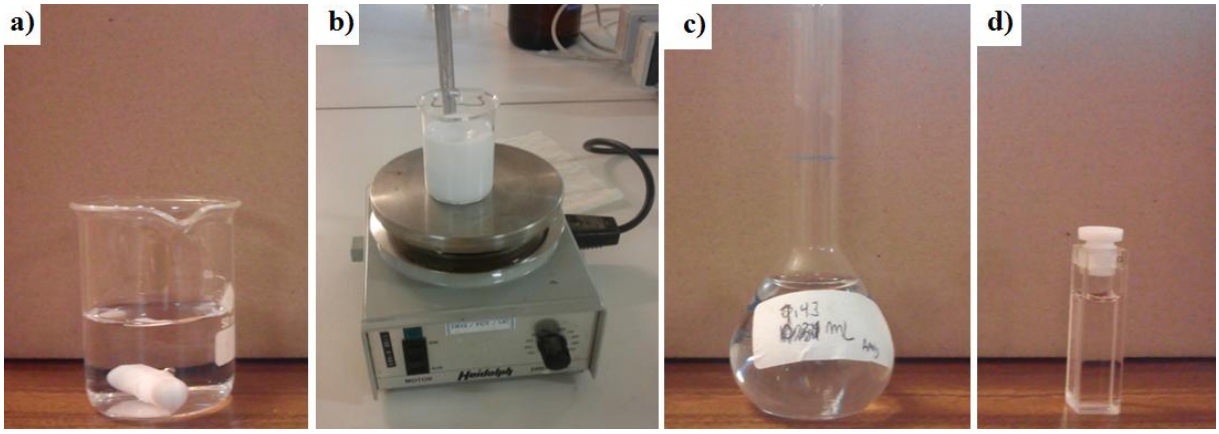


Figura 3.10 – a) Gobelé com a concentração de surfactante pronto a colocar no agitador magnético; b) agitador magnético; c) balão volumétrico com 50ml de solução; d) célula de vidro pronta a colocar no equipamento.

Através da análise da dispersão da luz para as diferentes concentrações, o modelo traça uma recta com intensidades crescentes, determinando deste modo o valor do peso molecular recorrendo à teoria de Debye (Figura 3.11).

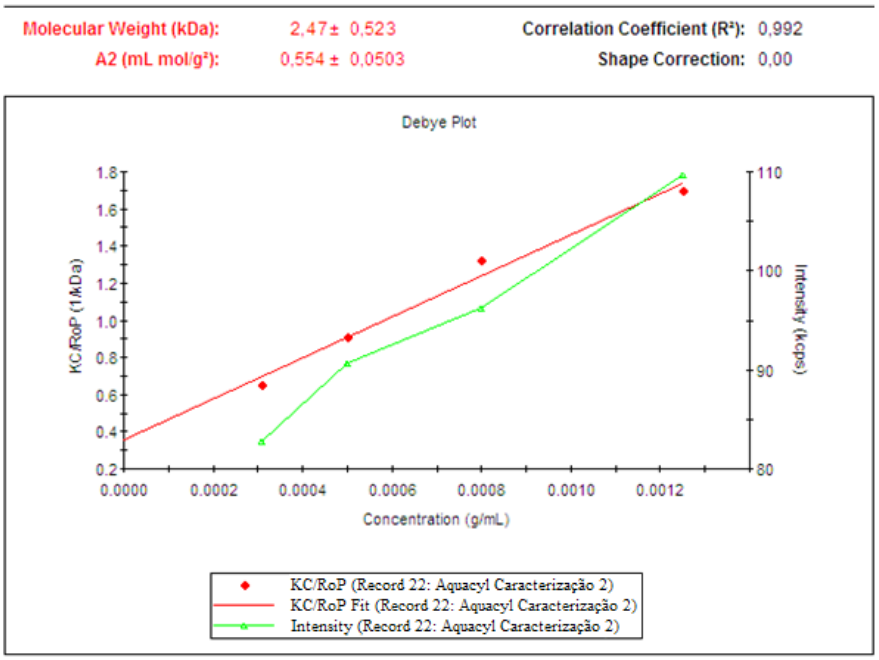


Figura 3.11 – Curva obtida no equipamento Zetasizer Nano ZS, para determinar o peso molecular do surfactante Aquacyl.

- Potencial Zeta

O potencial Zeta é uma medida da magnitude da repulsão electrostática ou da atracção entre as partículas e é um dos parâmetros fundamentais que afectam a estabilidade. O seu valor fornece uma visão detalhada sobre a razão de uma boa dispersão, da agregação ou da floculação, e pode ser usado como parâmetro para melhorar a formulação de dispersões, emulsões e suspensões [5].

Os materiais macroscópicos ou particulados, quando em contacto com um líquido, adquirem uma carga eléctrica na sua superfície. Essa carga na superfície da partícula afecta a distribuição de iões na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-iões junto à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada eléctrica na interface da partícula com o líquido.

A dupla camada que se forma divide-se em duas regiões: uma região interna que inclui iões fortemente ligados à superfície e uma região exterior onde a distribuição dos iões é

determinada pelo equilíbrio entre forças electrostáticas e movimento térmico. Dessa forma, o potencial nessa região decai com o aumento da distância da superfície até, a uma distância suficientemente grande, atingir o potencial da solução. Esse potencial é convencionado como potencial zero.

Num campo eléctrico, como em microeletroforese[5], cada partícula e os iões mais fortemente ligados à mesma movem-se como uma unidade, e o potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio circundante é chamado de potencial Zeta (Figura 3.12).

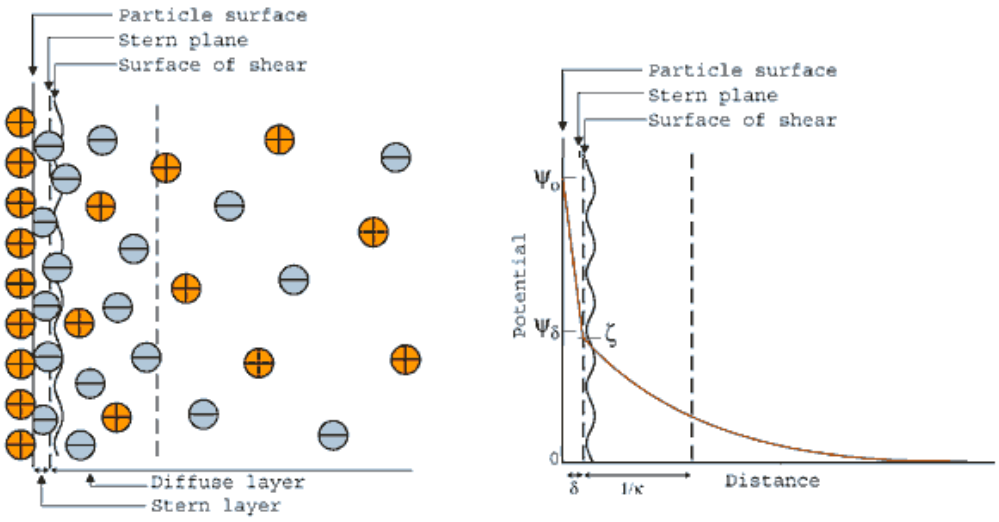


Figura 3.12 – Figura do potencial Zeta (adaptado de [5])

Quando uma camada de macromoléculas é adsorvida na superfície da partícula, ela move o plano de cisalhamento para longe da superfície e altera o potencial Zeta. Deste modo, o potencial Zeta é função da carga superficial da partícula, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza e composição do meio que a circunda.

Quanto maior for o potencial Zeta, mais provável é que a suspensão seja estável, uma vez que as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural para a agregação.

Laboratorialmente, o potencial Zeta dos materiais utilizados no âmbito deste trabalho foram efectuados no Laboratório de Tecnologia de Sólidos do DEQ-FCTUC, com recurso ao instrumento Zetasizer Nano ZS da Malvern. O potencial Zeta é determinado através do método de Electrophoretic Light Scattering, ELS.

[5] Técnica de observação do movimento de partículas microscópicas num líquido sob efeito de campo eléctrico

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E PLANO DE ENSAIOS

No presente capítulo apresenta-se o trabalho laboratorial realizado. Numa primeira fase descreve-se o procedimento laboratorial adoptado para a preparação de amostras, dedicando-se uma secção própria à dispersão dos nanotubos de carbono. Segue-se a apresentação do plano de ensaios, identificando-se os parâmetros objecto de estudo nesta dissertação. Os trabalhos foram desenvolvidos no Laboratório de Geotecnia do DEC-FCTUC, e no Laboratório de Tecnologia de Sólidos do DEQ-FCTUC.

4.1.Procedimento Laboratorial para a preparação de amostras

O estudo do solo mole do Baixo Mondego estabilizado quimicamente com ligantes, com e sem incorporação de nanotubos de carbono, foi realizado a partir de amostras preparadas em laboratório. A preparação das amostras segue normas (EN 14679, 2005; JGS 0821, 2000) e recomendações constantes em documentos (Eurosoilstab, 2001; Correia, 2011; Correia et al., 2008), de modo a garantir a homogeneidade e reprodutividade entre amostras, procurando sempre que possível, recriar em laboratório, a técnica de *deep mixing* ou *cutter soil mixing*.

Conforme referido na secção 2.1, a estabilização química pode ser materializada tanto por via seca como por via húmida, tendo esta última sido a opção considerada no presente trabalho devido a 2 razões: a adição de ligante em calda (via húmida) permite uma melhor uniformização da mistura solo-ligante (Moseley, 1993), o que se reflecte positivamente na reprodutibilidade e qualidade geral das amostras laboratoriais (Correia, 2011; Teles, 2013); para obviar os problemas da agregação dos nanotubos de carbono, adoptou-se o método de dispersão em meio aquoso (secção 4.2), a que corresponde o incremento do teor em água do solo, logo, a adopção da via húmida.

Seguidamente descrevem-se os equipamentos e utensílios necessários à realização do trabalho laboratorial, bem como o procedimento laboratorial seguido para a preparação das amostras sem incorporação de nanotubos de carbono (procedimento base).

- **Equipamentos e utensílios**

Na preparação laboratorial das amostras estabilizadas quimicamente foram utilizados diversos equipamentos e utensílios dos quais se dá conhecimento seguidamente. Na lista de equipamentos fazem parte uma estufa (utilizada à temperatura de 105±5ºC), uma misturadora

da marca Hobart, modelo N50 (Figura 4.1a)), um tanque para a cura submersa das amostras (Figura 4.1b)), um extractor hidráulico (Figura 4.1c)) para desmoldar os provetes e uma prensa para ensaios de compressão não confinada da marca Wykeaham Farrance, modelo Tristar 5000kg.

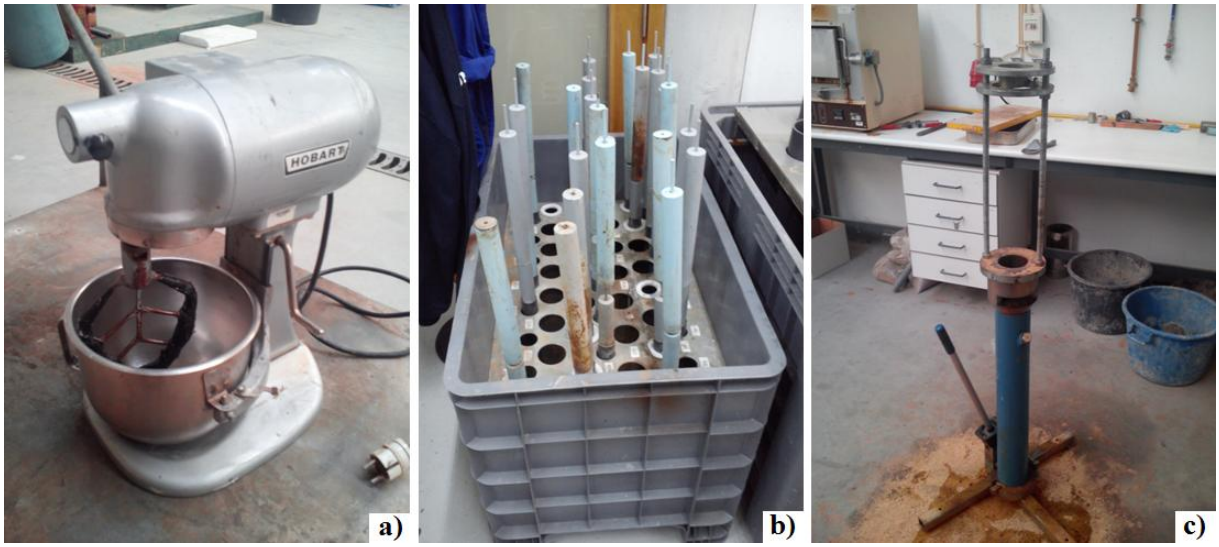


Figura 4.1 – Alguns dos equipamentos utilizados no procedimento laboratorial de preparação dos provetes: a) misturadora Hobart, modelo N50; b) tanque de cura com amostras; c) extractor hidráulico para desmoldagem de amostras.

- **Procedimento base para preparação dos provetes**

A preparação propriamente dita das amostras em laboratório foi feita seguindo no essencial o procedimento indicado por Correia (2011), englobando os seguintes passos:

1) Preparação dos moldes: a partir de tubos de PVC, com diâmetro interno de 37mm e altura de 325mm, tendo estes sido cortados com recurso a uma máquina de corte, e posteriormente limadas as arestas dos mesmos. As paredes internas dos moldes de PVC foram untadas com vaselina; foi colocada fita adesiva na base do molde e com recurso a uma tesoura foram efectuados pequenos furos na fita adesiva, para assegurar a drenagem pela base. Seguidamente foi introduzido um filtro geotêxtil circular pelo interior do molde de forma a que ficasse colado na fita adesiva;
2) Preparação do solo a utilizar: o solo foi retirado da câmara termohigrométrica e submetido a uma nova homogeneização manual, e a novo controlo do teor em água. De seguida, pesou-se uma quantidade de solo suficiente para a realização simultânea de 2 provetes;
3) Ajuste do teor em água inicial da mistura: de acordo com o teor em água pretendido para a mistura, mediu-se a quantidade de água a adicionar;

4) Preparação do ligante: pesaram-se as quantidades de ligantes necessárias para a mistura nas proporções respectivas, os quais foram de seguida misturados com a água a adicionar, produzindo-se uma calda de ligantes;
5) Mistura: transferiu-se o solo natural para o balde da misturadora e adicionou-se a calda com os ligantes. De seguida efectuou-se a mistura mecânica com recurso à misturadora Hobart N50, tendo-se adoptado uma velocidade de rotação de 136rpm. A mistura mecânica foi cronometrada em contagens de 3 minutos, divididos em duas contagens de 90 segundos cada. No intervalo de cada contagem, parou-se a mistura e, com o auxílio de espátulas, desprenderam-se as porções de material qua haviam aderido às paredes do balde da misturadora;
6) Compactação: depois de concluída a mistura, o material resultante foi introduzido no molde em seis camadas de ±50g cada. Após a introdução no molde de uma camada da mistura, aplicava-se uma ligeira compactação com uma placa circular, a que se seguia a aplicação de vibração com o auxílio de um berbequim, para assim eliminar as bolhas de ar contidas na mistura e, por fim, foi aplicada de novo uma ligeira compactação com a placa circular. Este processo foi realizado em cada uma das 6 camadas, e findo este processo, limpou-se o interior do molde livre e colocou-se um filtro geotêxtil circular no topo do provete;
7) Armazenamento: assim que os provetes se encontravam preparados, os mesmos foram colocados na posição vertical num tanque de cura, cheio de água a uma temperatura de 20±2ºC. Durante o período de cura aplicou-se uma pressão vertical de 24kPa no topo de cada provete, de forma a simular a tensão efectiva vertical de campo a uma profundidade de 5m (Correia, 2011);
8) Extracção do provete: após o período de cura requerido (3, 7, 14 ou 28 dias), os provetes foram desmoldados com recurso a um extractor hidráulico. Os provetes foram cortados cuidadosamente de forma a ficarem com uma altura de 76mm. Finalmente, pesou-se a amostra (diâmetro=37mm; altura=76mm) para avaliação do peso volúmico (Figura 4.2).

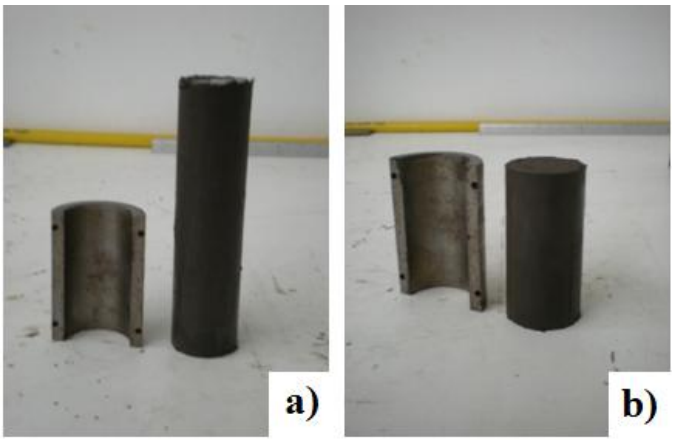


Figura 4.2 – Aparato relativo ao ensaio de compressão simples: a) provete antes de ser cortado com as dimensões desejadas (altura=76mm); b) amostra pronta a colocar na máquina de ensaio.

Nos casos em que a estabilização química do solo englobava a introdução de nanotubos de carbono, foi necessário introduzir algumas modificações ao procedimento base acima descrito, conforme o apresentado na secção seguinte.

4.2.Dispersão dos nanotubos de carbono

Para a dispersão dos nanotubos de carbono (MWCNTs) foi adoptada a técnica de ultra-sons em meio aquoso "enriquecido" com um surfactante. Conforme referido no Capítulo 3, foram dois os surfactantes testados, o Viscocrete 3008 e o Aquacyl, fornecidos em solução com concentração desconhecida e 3%, respectivamente.

O procedimento laboratorial para a preparação de provetes estabilizados com ligantes e com nanotubos de carbono é em tudo idêntico ao procedimento base (descrito na secção 4.1) à excepção do ponto 4, o qual é substituído pelos seguintes passos:

4.1) Preparação dos nanotubos de carbono: pesaram-se as quantidades de MWCNTs em balança de elevada precisão (±0,0001g);

4.2) Preparação da solução: à quantidade de água definida no ponto 3 (secção 4.1) foi adicionada uma quantidade específica de surfactante de modo a obter-se uma solução final com a concentração de 3% em massa (no caso do Viscocrete 3008 considerou-se que o produto se encontrava no "estado puro", ou seja, com uma concentração inicial de 100%). A solução foi de seguida sujeita a agitação vigorosa durante alguns minutos, após o que foi transferida para o copo que continha os MWCNTs;

4.3) Aplicação de ultra-sons: o copo contendo a suspensão (água + surfactante + MWCNTs) foi sujeito a ultra-sons aplicado através da sonda tipo agulha (do inglês "sonication finger" ou "probe-sonicator") da marca Sonics, modelo Vibracell 501 (Figura 4.3a)). Foram aplicados ultra-sons contínuos com uma frequência de 20kHz, potência 500W, durante 5 minutos. Em ensaios preliminares constatou-se que a temperatura da suspensão ultrapassava os 47ºC no final da aplicação dos ultra-sons, facto este que afecta negativamente a dispersão de MWCNTs. Por forma a controlar a temperatura da suspensão durante a aplicação dos ultra-sons, o copo contendo a suspensão foi montado num sistema de arrefecimento constituído por um circuito de circulação de água (Figura 4.3b) e c)) ao qual se adicionava constantemente gelo picado, tendo-se constatado que a temperatura de suspensão não ultrapassou os 22ºC, o que comprova a eficiência do circuito de arrefecimento adoptado;

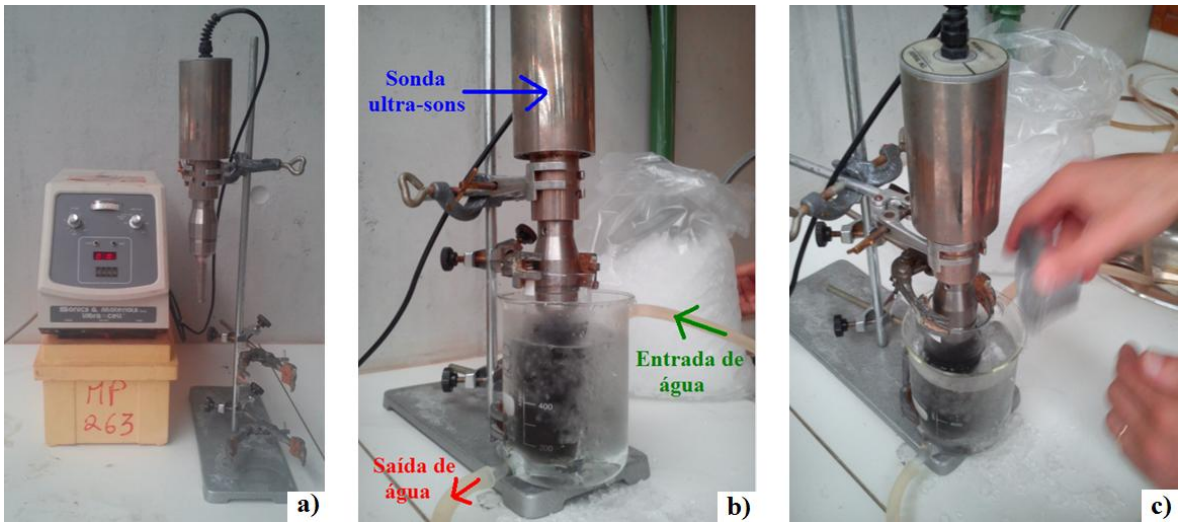


Figura 4.3 – Aparato relativo aos ensaios de dispersão: a) sonda ultra-sons; b) esquema de funcionamento do sistema de arrefecimento; c) esquema geral do equipamento usado na dispersão,

4.4) Preparação da calda de ligantes: à suspensão (água + surfactante + MWCNTs) foram adicionadas as quantidades de ligantes necessárias para a mistura, nas proporções respectivas, produzindo-se uma calda de ligantes.

A qualidade da dispersão dos MWCNTs na suspensão foi controlada mediante a análise da distribuição dos tamanhos de partículas (Figura 4.4), efectuada através da técnica de DLS (dispersão dinâmica da luz) no equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern (descrito na secção 3.4). Para tal, tomaram-se cerca de 4ml da suspensão os quais foram introduzidos numa célula de vidro, sendo esta colocada no Zetasizer Nano ZS a temperatura controlada, onde, através de um processo de DLS é possível avaliar a distribuição dos tamanhos das partículas (conforme descrito na secção 3.4).

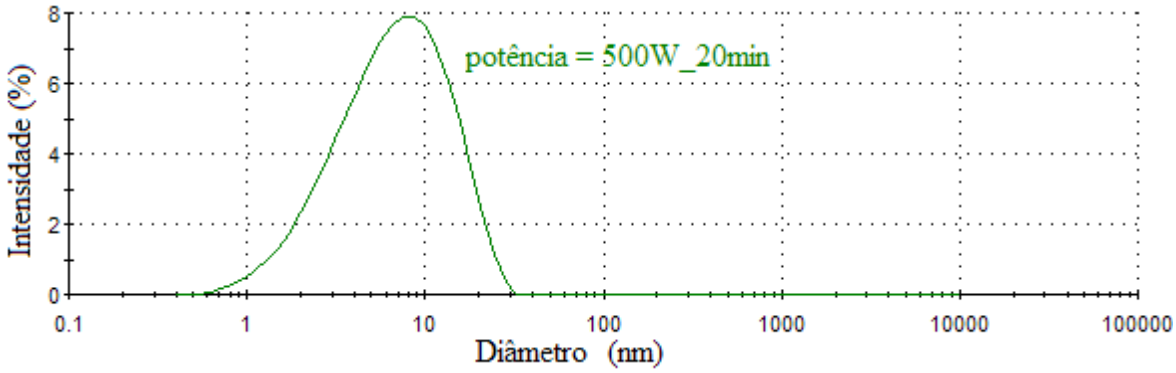


Figura 4.4 – Distribuição granulométrica das partículas de CNTs em suspensão.

O critério de conformidade adoptado na avaliação da qualidade da dispersão dos MWCNTs na suspensão está directamente relacionado com o diâmetro conhecido dos MWCNTs utilizados, 10nm, ou seja, a qualidade da dispersão é tanto maior quanto mais próxima dos 10nm estiver a distribuição dos tamanhos das partículas (aqui caracterizada pelo diâmetro Z-average[6]). Este controlo de qualidade permitiu igualmente optimizar o procedimento laboratorial usado na dispersão dos MWCNTs, nomeadamente:

i) Potência dos ultra-sons: foram testadas 2 sondas, uma com 30W e outra com 500W de potência, tendo-se concluído ser insuficiente a utilização de 30W de potência na dispersão dos MWCNTs (Figura 4.5);

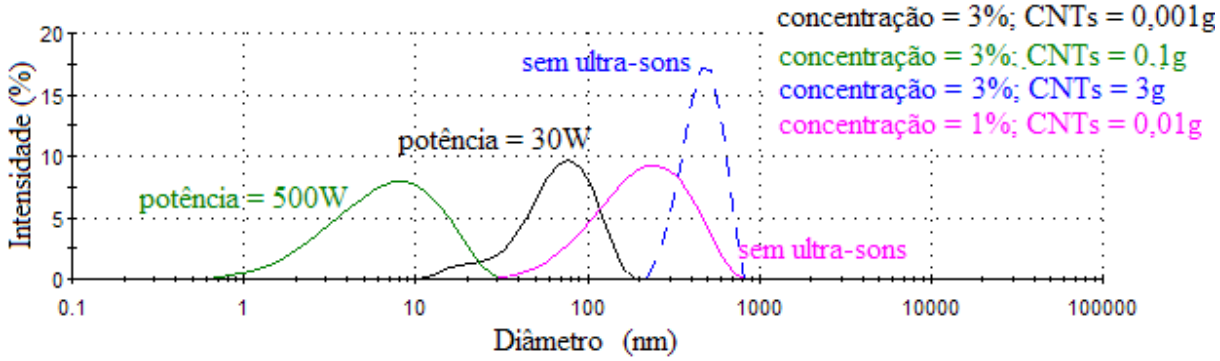


Figura 4.5 – Distribuição de tamanhos de partículas de CNTs variando a potência de ultra-sons (suspensões de Aquacyl na concentração de 1 ou 3%; tempo de ultra-sons = 20min).

ii) Tempo de aplicação dos ultra-sons: foram testados diversos tempos de ultra-sons (1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 e 20 minutos) em ambas as sondas, tendo-se concluído desse estudo que o melhor compromisso tempo/qualidade da dispersão era alcançado para o tempo de 5 minutos (Figura 4.6);

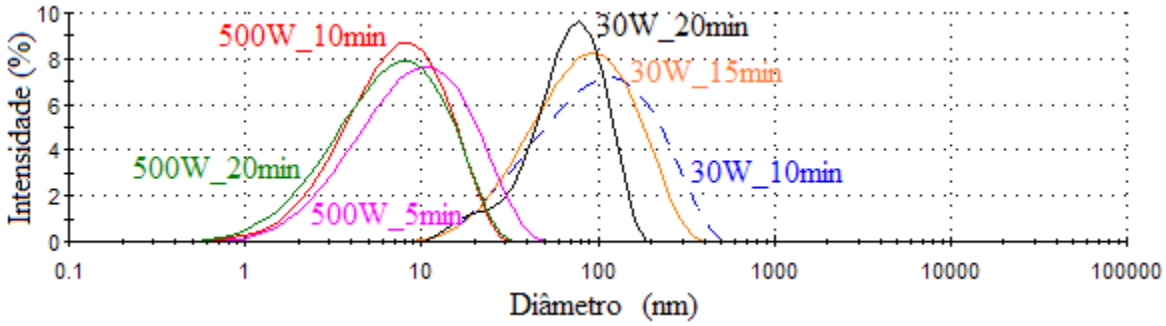


Figura 4.6 – Distribuição de tamanhos de partículas de CNTs variando o tempo de ultra-sons (suspensões de Aquacyl na concentração de 3%; CNTs = 0,001g – 30W, 0,1g – 500W).

[6] Dimensão média de uma distribuição de tamanhos das partículas, calculada com base na intensidade de luz dispersa para os diferentes tamanhos das partículas

iii) Concentração do surfactante: inicialmente foram testadas diversas concentrações dos surfactantes (0; 0,3; 3; 6 e 100% em massa), tendo-se concluído que o compromisso concentração/qualidade da dispersão era bom para uma concentração de 3% Aquacyl, pelo que se adoptou a concentração de 3% como padrão (Figura 4.7).

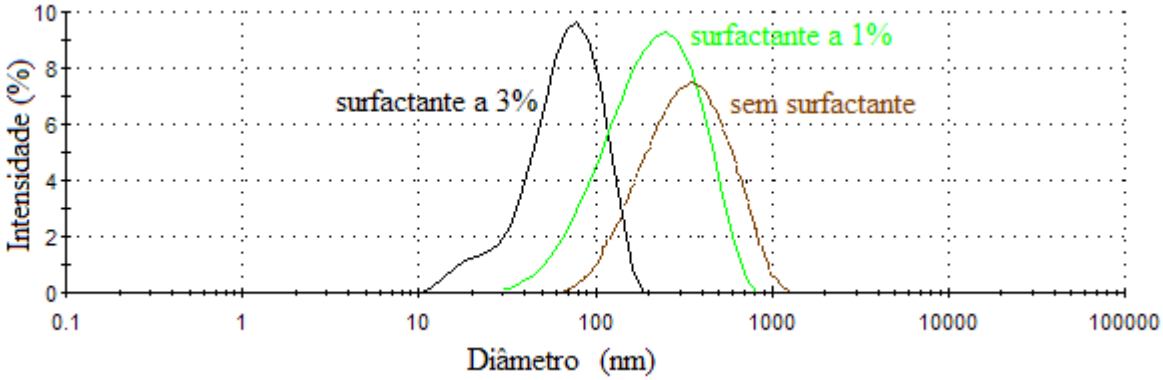


Figura 4.7 – Distribuição de tamanhos de partículas de CNTs variando a concentração de Aquacyl (potência = 30W; tempo de ultra-sons = 20min; CNTs = 0,001g – sem surfactante e com surfactante a 3% e 1%).

Na Figura 4.8 pode-se observar de forma clara os efeitos bem distintos da dispersão de CNTs através de ultra-sons, sendo visíveis a aglomeração de partículas de nanotubos de carbono após a dispersão com ultra-sons para a potência de 30W e sem surfactante, Figura 4.8a). Na Figura 4.8c) é visível o modo como foi controlada a temperatura após a dispersão com ultra-sons dos nanotubos de carbono.

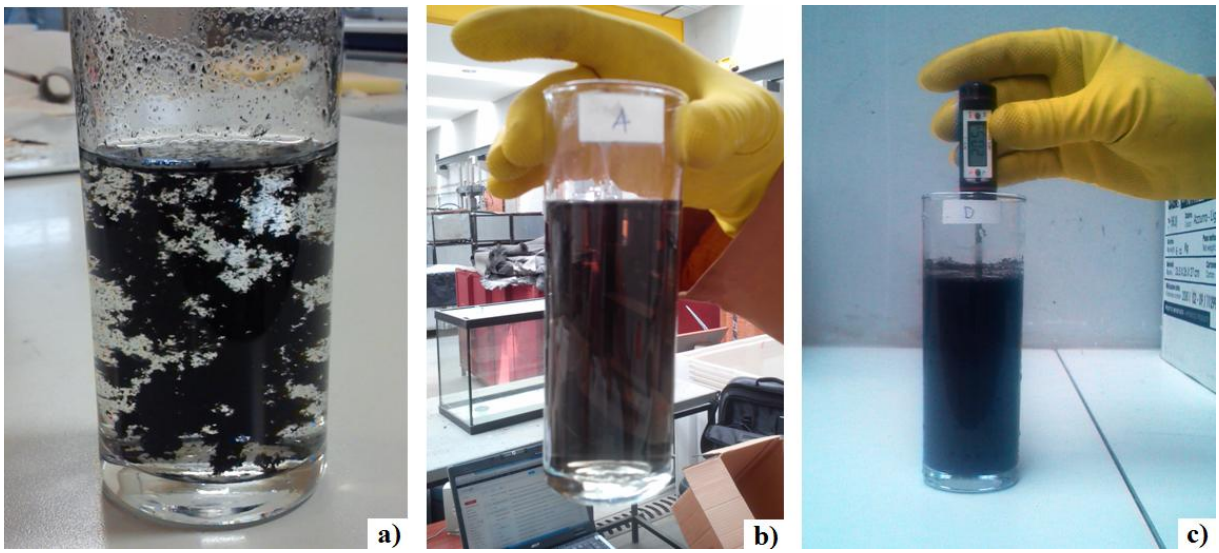


Figura 4.8 – Diferentes resultados após dispersão de CNTs com ultra-sons: a) aglomeração dos CNTs (Potência de 30W aplicados durante 5 minutos, sem surfactante); b) boa dispersão (Potência de 500W aplicados durante 5 minutos, suspensão de Aquacyl na concentração de 3%); c) medição da temperatura imediatamente após a aplicação de ultra-sons.

4.3.Plano de ensaios

A fim de estudar e caracterizar o comportamento mecânico do solo mole do Baixo Mondego estabilizado quimicamente com e sem a incorporação de nanotubos de carbono, foi definido um plano de ensaios que se baseou em ensaios de compressão simples (UCS). Os ensaios UCS visam o estudo do comportamento do solo estabilizado quando solicitado a esforços de compressão numa condição de não confinamento.

Os Quadros 4.1 e 4.2 resumem os ensaios realizados, sendo que o Quadro 4.1 se focaliza nos ensaios sem incorporação de MWCNTs (programa de ensaios base) enquanto que o Quadro 4.2 especifica os ensaios realizados com incorporação de MWCNTs.

O programa de ensaios base contempla o estudo de diferentes dosagens de ligante (175, 225 e 275Kg/m^3), diferentes teores de água (98,17; 105,96 e 113,05%), diferentes tempos de curas (3, 7, 14 e 28 dias), e diferentes tipos de ligante (cimento – C; cimento + escória granulada de alto-forno – C+E; cimento + sílica de fumo – C+S; cimento + nanocimento – C+NC) combinados em diferentes proporções (Quadro 4.1). Para os ensaios com incorporação de MWCNTs, apenas se fez variar o tipo de surfactante (Viscocrete 3008 e Aquacyl), e a proporção de MWCNTs (0; 0,001; 0,01; 0,1 e 1%). Neste caso, em todos os ensaios o ligante base foi o cimento Portland aplicado na dosagem de 175kg/m^3, o teor em água adoptado foi de 113,05% e a concentração do surfactante foi de 3%, tendo os ensaios UCS sido realizados aos 7 dias de cura.

A nomenclatura adoptada na designação dos ensaios é composta maioritariamente por dois pares letra adstrito a um número, onde a(s) letra(s) se reporta(m) ao parâmetro em estudo (TC para o tempo de cura, w para teor em água, D para dosagem de ligante, CE para cimento + escória, CS para cimento + sílica de fumo, CNC para cimento + nanocimento, V para Viscocrete, AQ para Aquacyl, A para água e CNT para nanotubos de carbono), caracterizado pela quantidade traduzida no número imediatamente seguinte.

Para cada ensaio foram produzidos dois provetes semelhantes, cujos resultados se tentaram validar através da adopção de um critério de conformidade, especificado na norma NP EN 206-1 (2007), a qual especifica que os resultados individuais obtidos se devem encaixar num intervalo de variação de ±15% relativamente à média dos dois resultados. Embora a norma referida seja específica de ensaios de betão, optou-se pelo seu uso, pois não existem documentos normativos para o material em estudo.

Quadro 4.1 - Programa de ensaios base (sem incorporação de MWCNTs)

Tipo de ligante	Proporção dos ligantes (%)	Dosagem de ligante (Kg/m^3)	Tempo de cura (dias)	Teor em água (%)		
				98,17	**105,96**	**113,05**
C	100	175	3	TC3w98	TC3w105	TC3w113
			7	TC7w98	TC7w105	TC7w113
			14	TC14w98	TC14w105	TC14w113
			28	TC28w98	TC28w105	TC28w113
		225		D225w98	D225w105	D225w113
		275		D275w98	D275w105	D275w113
C+E	75+25	175		-	-	CEw113
C+S				-	-	CSw113
C+NC				-	-	CNCw113
C+NC0,1	99,9+0,1			-	-	CNC0,1
C+NC1	99+1			-	-	CNC1
C+NC10	90+10			-	-	CNC10
NC	100			-	-	NC100

Quadro 4.2 - Programa de ensaios com incorporação de MWCNTs (tempo de cura = 7 dias; teor em água = 113,05%; dosagem de ligante = 175 kg/m^3)

Tipo de Ligante	Proporção de MWCNTs (%)	Tipo de surfactante		
		Água	**Viscocrete (3%)**	**Aquacyl (3%)**
C+MWCNTs	0	TC7w113	Viscocrete	Aquacyl
	0,001	A_CNT(0,001%)	V_CNT(0,001%)	AQ_CNT(0,001%)
	0,01	A_CNT(0,01%)	V_CNT(0,01%)	AQ_CNT(0,01%)
	0,1	A_CNT(0,1%)	V_CNT(0,1%)	AQ_CNT(0,1%)
	1	-	-	AQ_CNT(1%)

4.4.Procedimento de ensaio de compressão simples (UCS)

Um factor fundamental a ter em conta nos ensaios de compressão não confinada para obtenção da resistência mecânica é a velocidade de deformação, verificando-se em geral o seu crescimento com o aumento da velocidade de deformação no ensaio (Head, 1985; Young e Mullins, 1991). Os valores usualmente recomendados situam-se no intervalo 0,5 a 2%/min, referente à altura da amostra, variando de acordo com o tipo de solo (em solos rígidos pode-se

considerar uma velocidade de deformação no ensaio UCS menor do que no caso de solos de menor rigidez) (Head, 1985; BS 1377-7, 1990; ASTM D 2166, 2000). Com base em estudos conduzidos sobre amostras de solo estabilizado realizados anteriormente no Laboratório de Geotecnia do DEC da FCTUC por Correia (2011), foi decidido optar por uma velocidade de deformação de 1%/min em relação à altura da amostra.

Os ensaios UCS foram realizados em conformidade com a norma NP EN 12390-3 (2011). As amostras foram cuidadosamente posicionadas na prensa de ensaios (Figura 4.9) e submetidas ao corte sob velocidade de deformação constante. 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. A resistência à compressão não confinada (q_u) é obtida através da Equação 4.1, onde F designa a força aplicada e A a área da secção transversal da amostra:

$$q_u = \frac{F}{A} \qquad \text{(Eq. 4.1)}$$

À força máxima registada no decorrer do ensaio corresponde a 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-Ɛ) são construídos a partir destas duas grandezas medidas (força exercida sobre a amostra e deformação vertical) e com base na geometria da amostra (altura, h, e diâmetro, D). Deste modo, a extensão é calculada a partir da variação do deslocamento considerando-se válida a hipótese simplificativa de distribuição uniforme da deformação na amostra (Equação 4.2).

$$\varepsilon = \frac{\Delta\delta_v}{h} \times 100 \qquad \text{(Eq. 4.2)}$$

A tensão de compressão foi calculada pela Equação 4.1, tomando-se para A o valor corrigido da área transversal da amostra, A_{corr}, de modo a considerar a deformação radial experimentada pelo provete (Head, 1985).

$$A_{corr} = \frac{\pi \times D^2}{4 \times \left(1 - \frac{\varepsilon}{100}\right)} \qquad \text{(Eq. 4.3)}$$

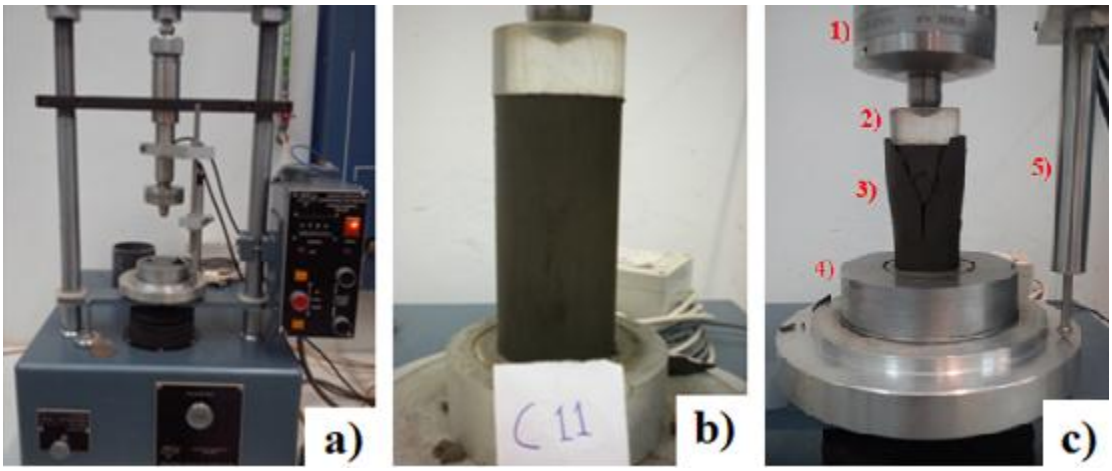


Figura 4.9 – Aparato relativo ao ensaio UCS: a) prensa Wykeham Farrance; b) amostra sujeita a compressão não confinada; c) amostra após fim do ensaio UCS (1- célula de carga; 2- placa de topo rígida; 3- amostra cilíndrica após fim do ensaio, 4- base rígida; 5- transdutor de deslocamentos).

Depois de levado à rotura, a amostra foi retirada da máquina de ensaios e foram recolhidas duas pequenas porções de solo para se avaliar o teor em água final da amostra.

5. ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1.Introdução

O presente capítulo destina-se à análise dos resultados desenvolvidos para a caracterização do comportamento do solo mole do Baixo Mondego quimicamente estabilizado, com ou sem adição de nanomateriais, quando sujeito a esforços de compressão não confinada. Todos os resultados apresentados têm por base amostras de solo estabilizado com ligantes, aplicados sob a forma de calda, conforme procedimento laboratorial descrito no Capítulo 4.

Antes e durante a realização dos ensaios de compressão não confinada foram tidos cuidados especiais na montagem e preparação das amostras, onde se inclui a fase de corte dos mesmos (conforme descrito na secção 4.1) de modo a garantir que os topos da amostra ficassem perfeitamente planos, paralelos entre si e perpendiculares em relação ao eixo da amostra, evitando-se deste modo excentricidades iniciais indesejadas. Não obstante estes cuidados, não é possível garantir que não haja erros associados ao ajustamento da máquina de ensaio à amostra, designados de *bedding error*. Deste modo, todos os resultados obtidos foram objecto de um tratamento prévio, cuja finalidade foi corrigir este ajuste inicial. Na Figura 5.1 está representado o modo como foi corrigido o *bedding error*.

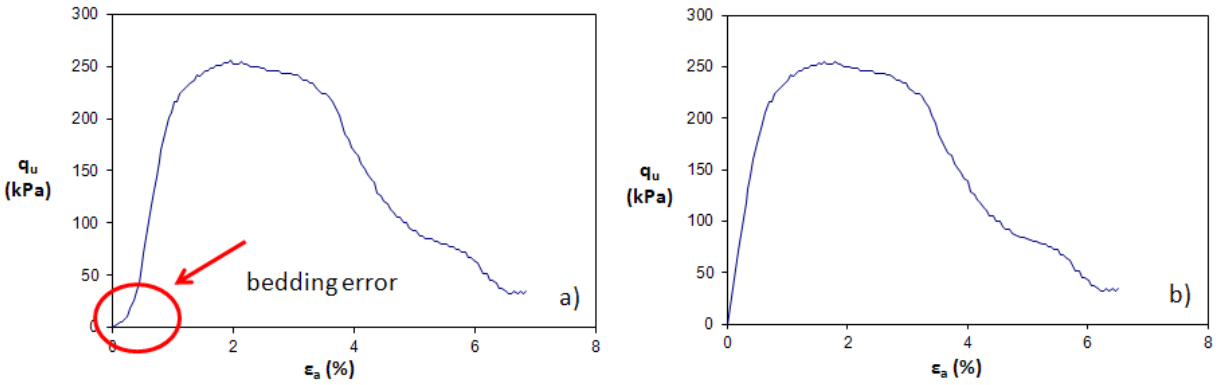


Figura 5.1 – Gráfico do ensaio TC28w113_2: a) antes da correcção do *bedding error*; b) após correcção do *bedding error*.

Cada ensaio UCS encontra-se caracterizado pela curva tensão-extensão (σ-ε), pela resistência máxima à compressão simples (q_u^{max}), pela extensão axial na rotura (ε_a), pelo módulo de deformabilidade não drenado secante definido para 50% de q_u^{max} (E_{u50}), e pelo teor em água final (w_f) medido após a realização do ensaio UCS. Nos quadros seguintes, acrescentam-se

ainda os valores médios dos parâmetros mencionados, uma vez que foram realizadas duas amostras para cada mistura, e dentro de parênteses é indicado o desvio percentual dos resultados face ao valor médio.

Nas secções seguintes são apresentados e analisados os resultados obtidos, correspondendo cada secção a pelo menos um parâmetro em estudo: tempo de cura e teor em água inicial, tipo e dosagem de ligante e, incorporação de nanotubos de carbono.

5.2.Estudo do tempo de cura e teor em água inicial

Do Capítulo 2, sabe-se que as interacções solo-ligante-água que se desenvolvem ao longo do tempo podem durar horas, dias, meses e, por vezes, anos, influenciando as características mecânicas do solo quimicamente estabilizado. Neste sentido foram efectuados ensaios para avaliar a influência do tempo de cura (3, 7, 14 e 28 dias) na estabilização do solo em estudo. Os resultados estão resumidos no Quadro 5.1 e nas Figuras 5.2 a 5.4, sendo referentes a estabilizações realizadas com cimento Portland, com uma dosagem de ligante de 175kg/m^3 e com três diferentes teores em água iniciais (98, 105 e 113%).

Uma primeira análise do Quadro 5.1 permite constatar que, qualquer que seja o teor em água inicial, com o aumento do tempo de cura das estabilizações ocorre uma melhoria do comportamento mecânico, traduzida pelo crescimento da resistência à compressão não confinada (q_u^{max}) e pelo aumento do módulo de deformabilidade (E_{u50}). Os resultados indicam igualmente que, para um qualquer tempo de cura específico, com o aumento do teor em água inicial existe uma degradação do comportamento mecânico (redução de q_u^{max} e E_{u50}).

É de destacar a pequena variabilidade entre os valores obtidos para a generalidade dos pares de ensaios, o que atesta a razoável reprodutibilidade das amostras conseguida com o procedimento laboratorial de preparação de amostras que foi seguido. As maiores variabilidades de q_u^{max} registaram-se para os pares de ensaios TC7w98 e TC7w105, onde se verificaram respectivamente desvios de cerca de 13,3 e 9,2% face à média de ambos, encaixando-se, ainda assim, no critério de conformidade atrás referido (±15%).

A análise às Figuras 5.2 e 5.3 permite verificar que o comportamento das amostras tende a ser mais rígido e, consequentemente, mais frágil à medida que o tempo de cura aumenta, facto este relacionado com o desenvolvimento no tempo das reacções pozolânicas que dão origem a uma matriz sólida cada vez mais resistente e rígida. Numa análise às Figuras 5.3a) e c) é bem perceptível a melhoria da resistência não confinada e do módulo de deformabilidade tanto com o aumento do tempo de cura, como com a diminuição do teor em água inicial. Quanto à extensão axial de rotura (Figura 5.3b)), verifica-se existir maior variabilidade para os menores

Quadro 5.1 – Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de compressão simples (UCS) – estudo do tempo de cura e do teor em água inicial (estabilização com cimento Portland; D=175kg/m^3).

Teor em água inicial	Ensaio	$q_u^{máx}$ (kPa)	$q_u^{méd}$ (kPa)	ε_a (%)	$\varepsilon_a^{méd}$ (%)	E_{u50} (MPa)	$E_{u50}^{méd}$ (MPa)	w_f (%)	$w_f^{méd}$ (%)
w = 98%	TC3w98_1	184,9	181,2 (2,1%)	3,091	3,114 (0,7%)	16,49	17,94 (8,1%)	69,78	70,30 (0,7%)
	TC3w98_2	177,4		3,138		19,40		70,82	
	TC7w98_1	231,4	204,2 (13,3%)	2,182	1,773 (23,0%)	24,30	23,37 (4,0%)	70,39	70,89 (0,7%)
	TC7w98_2	177,0		1,365		22,43		71,39	
	TC14w98_1	274,0	274,6 (0,2%)	2,230	2,601 (14,3%)	30,79	31,14 (1,1%)	69,93	69,13 (1,1%)
	TC14w98_2	275,3		2,972		31,49		68,34	
	TC28w98_1	379,6	357,1 (6,3%)	2,548	2,116 (20,4%)	42,56	44,35 (4,0%)	69,90	69,89 (0,0%)
	TC28w98_2	334,6		1,685		46,14		69,87	
w = 105%	TC3w105_1	124,4	124,9 (0,4%)	1,367	2,598 (47,4%)	12,59	13,79 (8,6%)	77,49	77,29 (0,3%)
	TC3w105_2	125,4		3,829		14,98		77,10	
	TC7w105_1	152,0	139,2 (9,2%)	2,439	2,181 (11,9%)	18,22	17,62 (3,4%)	76,35	77,16 (1,1%)
	TC7w105_2	126,4		1,922		17,02		77,98	
	TC14w105_1	235,4	240,5 (2,1%)	1,641	1,912 (14,2%)	25,73	25,28 (1,8%)	74,44	74,84 (0,5%)
	TC14w105_2	245,6		2,183		24,82		75,23	
	TC28w105_1	285,9	277,8 (2,9%)	1,815	1,668 (8,8%)	30,69	33,04 (7,1%)	73,54	74,10 (0,8%)
	TC28w105_2	269,6		1,520		35,39		74,66	
w = 113%	TC3w113_1	105,4	110,1 (4,3%)	3,498	2,810 (24,5%)	10,07	11,27 (10,6%)	80,29	79,54 (0,9%)
	TC3w113_2	114,9		2,122		12,47		78,79	
	TC7w113_1	122,3	117,0 (4,5%)	4,362	3,298 (32,3%)	13,58	14,39 (5,7%)	78,73	78,37 (0,5%)
	TC7w113_2	111,8		2,234		15,21		78,01	
	TC14w113_1	196,7	198,6 (0,9%)	2,828	2,722 (3,9%)	19,50	20,71 (5,8%)	78,82	78,34 (0,6%)
	TC14w113_2	200,4		2,615		21,92		77,86	
	TC28w113_1	250,7	253,1 (0,9%)	2,021	1,816 (11,3%)	30,43	29,68 (2,5%)	79,08	78,75 (0,4%)
	TC28w113_2	255,5		1,612		28,94		78,43	

tempos de cura (3 e 7 dias). Esta situação deve-se possivelmente ao facto da dosagem de ligante adoptada (175kg/m^3), conjugada com o baixo tempo de cura, não ser suficiente para alterar qualitativamente o comportamento do solo, verificando-se deste modo um comportamento e rotura mais dúcteis, caracterizados por um "patamar" do gráfico σ-ε, susceptível a variabilidades na definição da extensão de rotura.

Relativamente ao teor em água final (medido após a realização do ensaio UCS), a tendência esperada seria da diminuição deste parâmetro com o aumento do tempo de cura, fruto do "consumo" de água por parte das reacções de hidratação. A Figura 5.3d) permite constatar que esta tendência é muito ligeira, nem sempre se verificando, o que poderá ser justificado pelo modo adoptado para a cura (provetes submersos), com a possível reidratação dos provetes no período de cura.

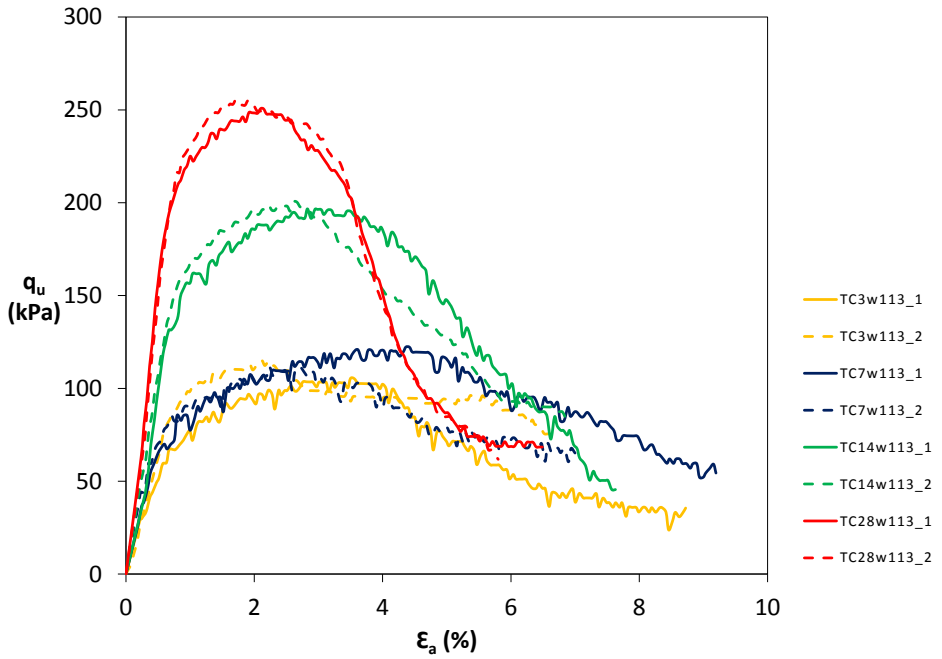


Figura 5.2 – Curvas tensão-extensão de ensaios UCS realizados sobre amostras com teor em água inicial de 113%, por variação do tempo de cura.

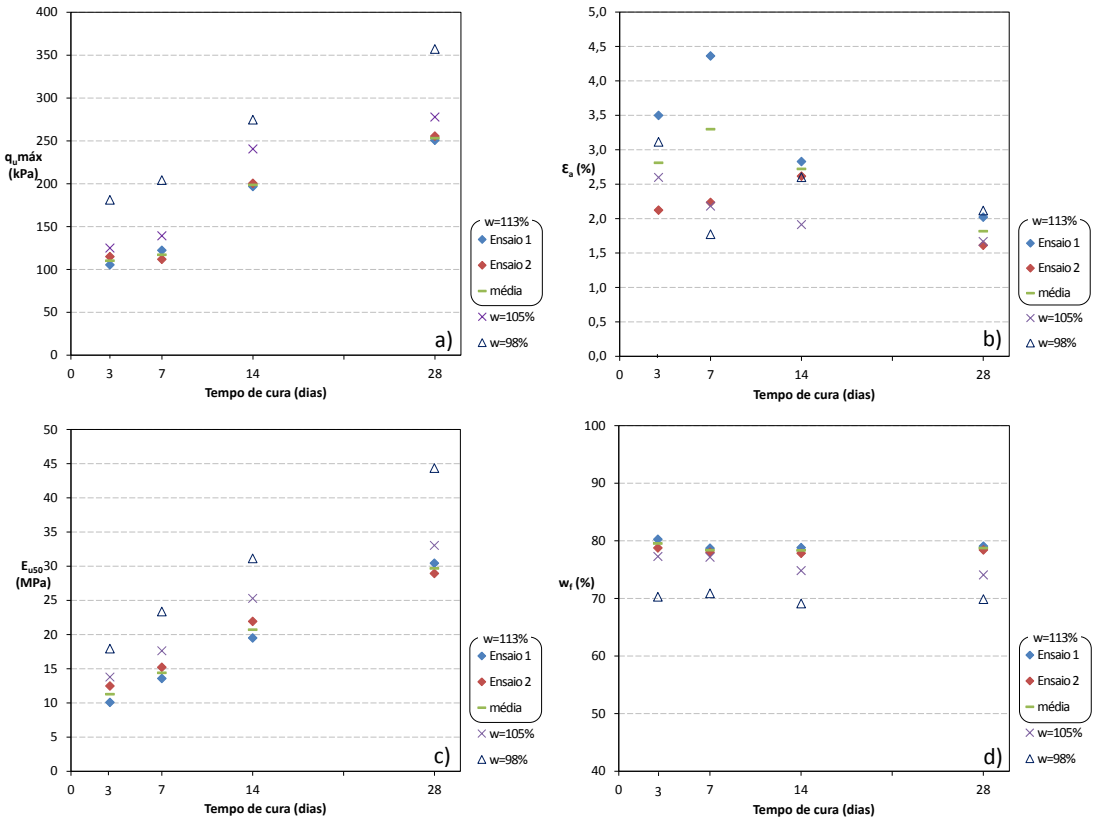


Figura 5.3 – Ensaios UCS realizados sobre amostras estabilizadas com cimento Portland na dosagem de 175kg/m^3 – análise da evolução de: a) $q_u^{máx}$; b) ε_a; c) E_{u50} e d) w_f com a variação do tempo de cura e do teor em água inicial.

A Figura 5.4 mostra a evolução da resistência à compressão simples com o teor em água inicial e com o tempo de cura. Por um lado é notória a diminuição do q_u^{max} com o aumento do teor em água inicial (Figura 5.4a)) e, por outro, o aumento de q_u^{max} à medida que o tempo de cura aumenta (Figura 5.4b)). Pode-se então concluir que o tempo de cura e o teor em água inicial são parâmetros muito influentes no comportamento à compressão do solo estabilizado. No entanto, no que toca à influência do tempo de cura, é notório, pela observação da Figura 5.2 (os pares de ensaios TC3w113 e TC7w113 apresentam resistências máximas à compressão simples da mesma ordem), que este factor exerce influência mais significativa a partir dos 7 dias de cura, o que será devido ao facto de a resistência obtida para os 3 e 7 dias ser maioritariamente consequência das reacções de hidratação primárias. A partir dos 7 dias, as resistências alcançadas já são fruto, não só das ditas reacções primárias, como também das reacções pozolânicas (hidratação secundárias) que se desenvolvem ao longo do tempo de cura, reflectindo-se em ganhos de resistência visíveis na Figura 5.4b). Conforme referido, o material adquire maior resistência e rigidez com o aumento do tempo de cura, verificando-se igualmente que o material fica mais frágil (Figura 5.2).

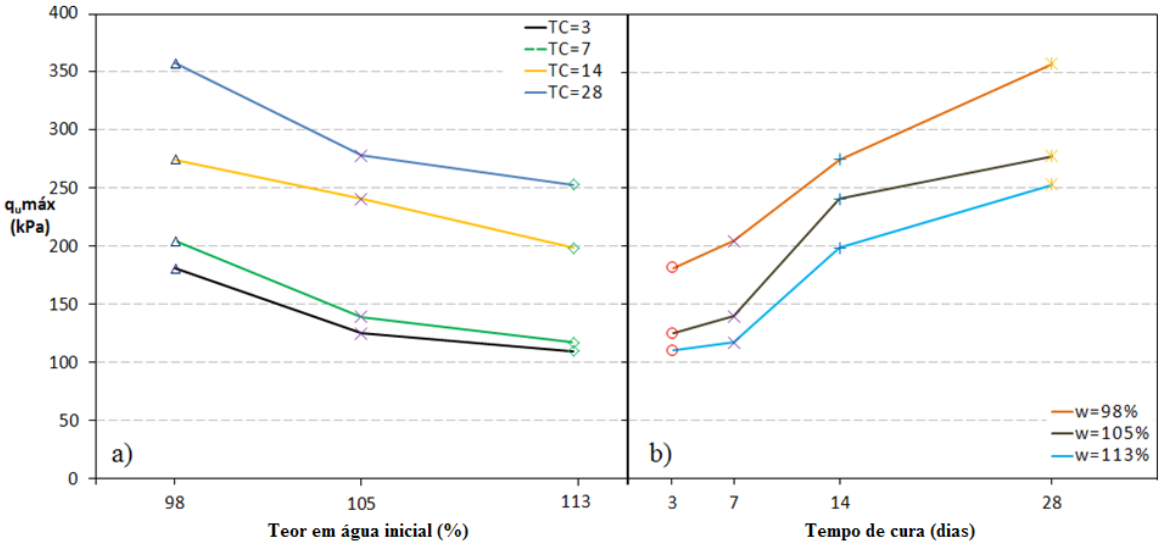


Figura 5.4 – Relação entre $q_u^{máx}$ de ensaios UCS e: a) o teor em água inicial para diferentes tempos de cura; b) o tempo de cura para diferentes teores em água iniciais (em qualquer dos casos as amostras foram estabilizadas com cimento Portland com uma dosagem de ligante de 175kg/m^3).

5.3.Estudo do tipo e dosagem de ligante

A pesquisa efectuada no Capítulo 2 permitiu constatar que o tipo e quantidade de ligante são parâmetros que influenciam o comportamento mecânico de um solo quimicamente estabilizado (Quadro 2.1). Foi nesse sentido que se efectuou um estudo acerca da influência do tipo e da dosagem de ligante, apresentando-se os resultados nas duas subsecções seguintes.

i) Estudo da dosagem de ligante

O estudo da variação da quantidade de ligante foi efectuado para o cimento Portland, para um tempo de cura de 28 dias, para três teores em água iniciais (98, 105 e 113%), fazendo variar a dosagem de ligante entre os 175 e os 275kg/m^3. No Quadro 5.2 e nas Figuras 5.5 e 5.6 apresentam-se o resumo dos resultados obtidos do estudo.

Quadro 5.2 – Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de compressão simples (UCS) – estudo da influência da dosagem de ligante (estabilização com cimento Portland, tempo de cura de 28 dias).

Teor em água inicial	Ensaio	$q_u^{máx}$ (kPa)	$q_u^{méd}$ (kPa)	ε_a (%)	$\varepsilon_a^{méd}$ (%)	E_{u50} (MPa)	$E_{u50}^{méd}$ (MPa)	w_f (%)	$w_f^{méd}$ (%)
w = 98%	D175w98_1 = (TC28w98_1)	379,6	357,1 (6,3%)	2,548	2,116 (20,4%)	42,56	44,35 (4,0%)	69,90	69,89 (0,0%)
	D175w98_2 = (TC28w98_2)	334,6		1,685		46,14		69,87	
	D225w98_1	684,5	699,2 (2,1%)	1,266	1,308 (3,2%)	82,96	82,29 (0,8%)	66,35	65,93 (0,6%)
	D225w98_2	713,8		1,350		81,62		65,52	
	D275w98_1	1114,4	1084,9 (2,7%)	1,294	1,246 (3,8%)	153,40	154,41 (0,7%)	61,45	62,45 (1,6%)
	D275w98_2	1055,4		1,198		155,43		63,45	
w = 105%	D175w105_1 = (TC28w105_1)	285,9	277,8 (2,9%)	1,815	1,668 (8,8%)	30,69	33,04 (7,1%)	73,54	74,10 (0,8%)
	D175w105_2 = (TC28w105_2)	269,6		1,520		35,39		74,66	
	D225w105_1	440,0	444,3 (1,0%)	1,335	1,169 (14,2%)	61,08	62,52 (2,3%)	73,07	73,25 (0,2%)
	D225w105_2	448,6		1,004		63,95		73,43	
	D275w105_1	1015,2	1015,2	0,884	0,884	139,49	139,49	64,15	64,15
	D275w105_2	φ		φ		φ		φ	
w = 113%	D175w113_1 = (TC28w113_1)	250,7	253,1 (0,9%)	2,021	1,816 (11,3%)	30,43	29,68 (2,5%)	79,08	78,75 (0,4%)
	D175w113_2 = (TC28w113_2)	255,5		1,612		28,94		78,43	
	D225w113_1	401,7	401,7	1,404	1,404	54,54	54,54	72,90	72,90
	D225w113_2	*		*		*		*	
	D275w113_1	923,0	926,9 (0,4%)	1,090	1,081 (0,8%)	130,00	130,60 (0,5%)	67,43	67,57 (0,2%)
	D275w113_2	930,7		1,072		131,19		67,71	

φamostra de muito má qualidade, apresentando resultados desenquadrados, sendo por isso ignorados.
*amostra partiu durante a extracção do molde.

Da análise do Quadro 5.2 e das Figuras 5.5, 5.6a) e c) é possível verificar que, como expectável, com o aumento da dosagem de ligante existe uma melhoria do comportamento mecânico do solo estabilizado, comprovado pelo aumento da resistência à compressão não confinada (q_u^{max}) e pelo crescimento do módulo de deformabilidade (E_{u50}). Este comportamento é o reflexo do aumento da dosagem de ligante induzir um maior número de reacções cimentícias ou reacções de hidratação, originando o desenvolvimento de uma matriz sólida mais densa, resistente e rígida, resultando numa melhoria das propriedades mecânicas do material. Paralelamente, e consequência do aumento da rigidez do solo estabilizado,

assiste-se a uma redução da extensão axial de rotura (ε_a), com o aumento da dosagem de ligante, qualquer que seja o teor em água inicial, Figura 5.6b).

Relativamente ao teor em água inicial (Quadro 5.2 e Figura 5.6) verifica-se exactamente o mesmo comportamento do verificado na análise da variação do tempo de cura, isto é, no geral, o comportamento mecânico do solo estabilizado melhora à medida que se diminui o teor em água inicial da mistura. De igual modo, é notória a diminuição do teor em água final com o aumento da dosagem de ligante (Figura 5.6d)), reflexo do maior número de reacções cimentícias as quais originam um maior "consumo" de água.

É de referir também a pequena variabilidade entre os valores obtidos para a generalidade dos pares de ensaios, o que reflecte a boa reprodutibilidade das amostras conseguida com o procedimento laboratorial de preparação de amostras adoptado. A maior variabilidade registou-se para o par de ensaios D175w98, onde foi registado um desvio na resistência à compressão de cerca de 6,3% face à média, valor perfeitamente enquadrado no critério de conformidade adoptado (±15%).

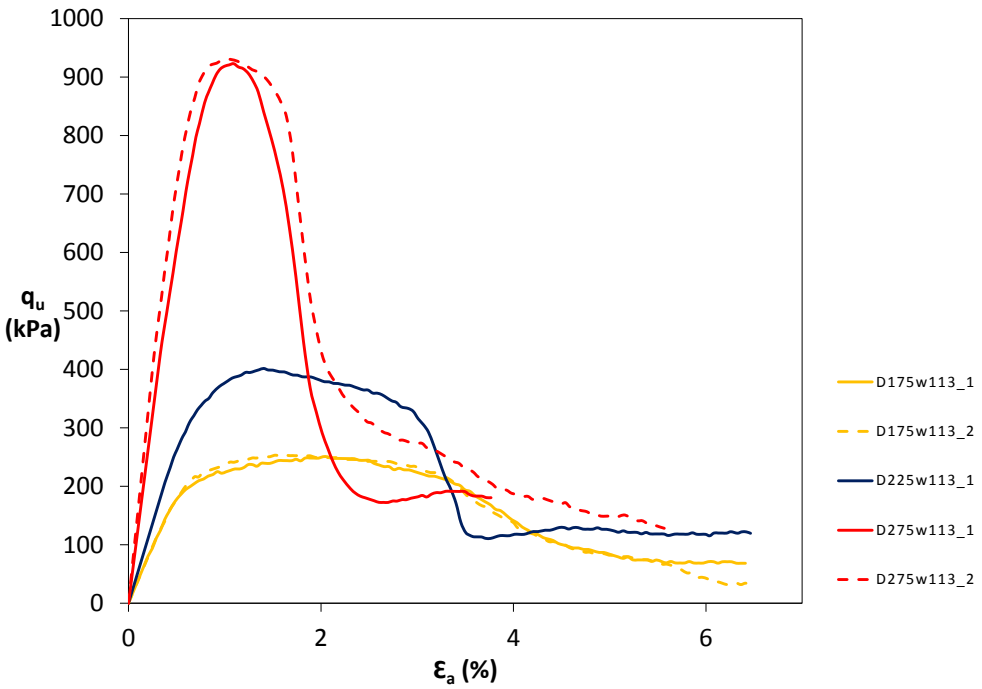


Figura 5.5 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS realizados sobre amostras com teor em água de 113% e tempo de cura de 28 dias, por variação da dosagem de ligante.

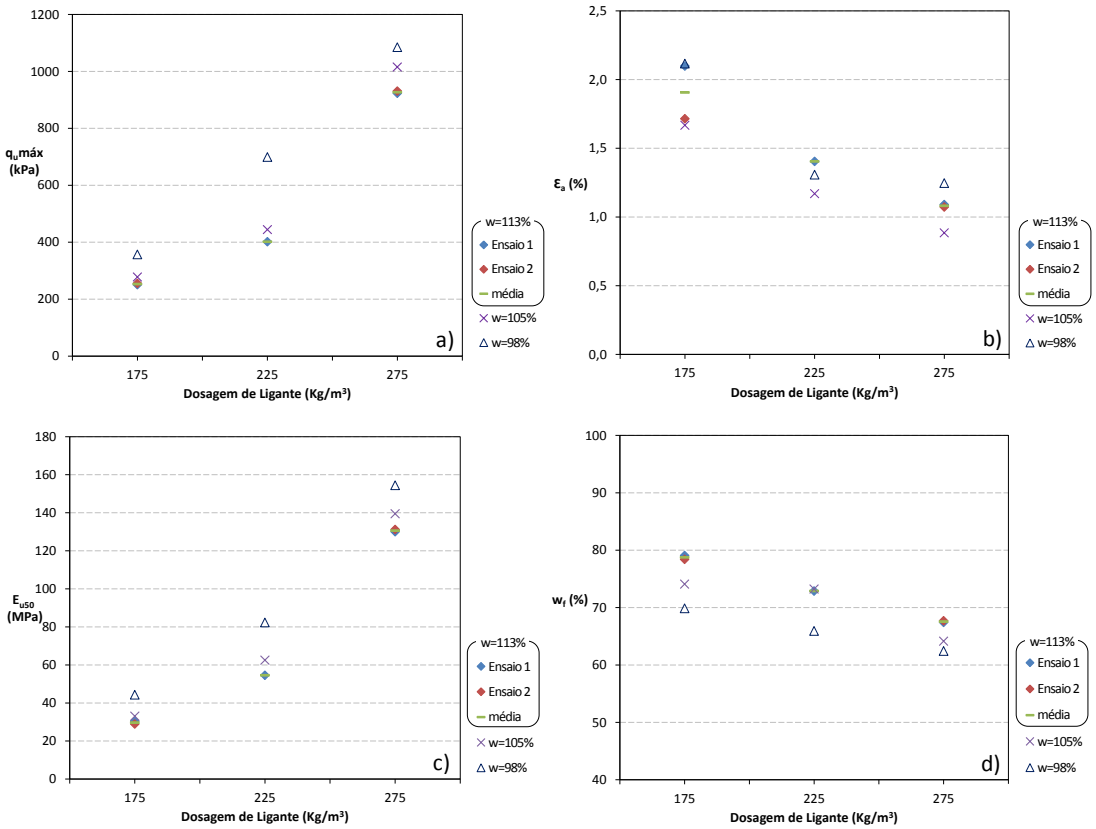


Figura 5.6 - Ensaios UCS realizados para avaliação da influência da dosagem de ligante – análise da evolução de: a) $q_u^{máx}$; b) ε_a; c) E_{u50} e d) w_f com a variação da dosagem de ligante e do teor em água inicial.

ii) Estudo do tipo de ligante

O estudo da variação do tipo de ligante foi realizado para misturas de solo estabilizado preparados com um teor em água inicial de 113%, dosagem de 175kg/m^3, e ensaiados à compressão não confinada após um tempo de cura de 28 dias. Os tipos de ligantes analisados foram o cimento Portland aplicado isoladamente (C) ou combinado com escória granulada de alto-forno (C+E), sílica de fumo (C+S) ou nanocimento (C+NC). Numa primeira fase procedeu-se à mistura de cimento Portland com um dos outros ligantes, na razão de 3:1, referida à massa seca dos ligantes. Numa segunda fase, procedeu-se à mistura de cimento Portland com nanocimento, variando a percentagem (referida à massa seca dos ligantes) de nanocimento na mistura (0; 0,1; 1; 10; 25 e 100%). O Quadro 5.3 e as Figuras 5.7 a 5.10 apresentam o resumo dos resultados obtidos.

Quadro 5.3 - Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de compressão simples (UCS) – estudo da influência do tipo de ligante (estabilização com teor em água inicial de 113%; dosagem de ligante de 175kg/m^3; tempo de cura de 28 dias).

Ensaio	Proporção dos ligantes (%)	$q_u^{máx}$ (kPa)	$q_u^{méd}$ (kPa)	ε_a (%)	$\varepsilon_a^{méd}$ (%)	E_{u50} (MPa)	$E_{u50}^{méd}$ (MPa)	w_f (%)	$w_f^{méd}$ (%)
TC28w113_1	100:0	250,7	253,1 (0,9%)	2,021	1,816 (11,3%)	30,43	29,68 (2,5%)	79,08	78,75 (0,4%)
TC28w113_2		255,5		1,612		28,94		78,43	
C+E_1	75:25	118,6	131,7 (9,9%)	1,009	1,629 (38,1%)	20,15	19,08 (5,6%)	76,37	77,65 (1,6%)
C+E_2		144,7		2,250		18,01		78,92	
C+S_1	75:25	147,6	151,8 (2,8%)	1,915	2,159 (11,3%)	18,42	17,26 (6,7%)	77,24	77,07 (0,2%)
C+S_2		156,0		2,404		16,09		76,89	
C+NC_1	75:25	92,0	118,0 (22,0%)	1,364	1,454 (6,2%)	10,91	12,03 (9,3%)	80,67	80,39 (0,3%)
C+NC_2		143,9		1,545		13,15		80,11	
C+NC0,1_1	99,9:0,1	273,5	265,2 (3,1%)	3,093	2,809 (10,1%)	33,25	33,89 (1,9%)	76,35	76,61 (0,3%)
C+NC0,1_2		257,0		2,526		34,54		76,86	
C+NC1_1	99:1	231,9	232,1 (0,1%)	2,388	2,069 (15,5%)	26,98	26,67 (1,2%)	76,95	76,90 (0,1%)
C+NC1_2		232,3		1,749		26,36		76,85	
C+NC10_1	90:10	196,7	194,6 (1,1%)	1,899	1,716 (10,6%)	23,69	23,62 (0,3%)	76,25	76,18 (0,1%)
C+NC10_2		192,5		1,534		23,55		76,12	
NC_1	0:100	*		*		*		86,89	87,22 (0,6%)
NC_2		*		*		*		87,75	

* Durante a extracção da amostra do molde ocorreram grandes deformações apenas por acção do peso próprio, inviabilizando a realização do ensaio UCS.

Uma primeira observação do Quadro 5.3 permite constatar que para o par de ensaios NC, correspondente à mistura de nanocimento com o solo, não se efectuou o ensaio UCS pois após a desmoldagem das amostras se verificou que estas possuíam baixa consistência, exibindo enormes deformações apenas por acção do peso próprio. Para os demais ensaios, verifica-se a existência de pequenas variabilidades, no geral, inferiores ao limite adoptado para o critério de conformidade (±15%). Excepção para o par de ensaios C+NC, onde se verificou um desvio da resistência à compressão não confinada de cerca de 22% face à média, o que excede o critério de conformidade adoptado (NP EN 206-1, 2007), pelo que seria recomendável a repetição do par de ensaios (não realizado por falta de tempo). Contudo, face ao elevado teor de nanocimento usado neste par de ensaios (25%), esta maior variabilidade pode resultar da menor consistência destas amostras, tal como se verificou com os ensaios constituídos só por nanocimento. Para o par de ensaios C+E, registou-se um elevado desvio da extensão axial na rotura face à média, o que poderá ser justificado pelo carácter mais dúctil do ensaio 2, caracterizado por um "patamar" do gráfico σ-ε susceptível a variabilidades na definição de ε_a.

Passando agora a uma análise cuidada de todos os resultados obtidos no Quadro 5.3 e nas Figuras 5.7, 5.8a) e c), é possível constatar que o melhor comportamento mecânico foi obtido aquando do uso de apenas cimento Portland na mistura com o solo, uma vez que a

substituição parcial do cimento Portland por 25% de qualquer outro dos ligantes (escória granulada de alto-forno, sílica de fumo ou nanocimento), origina um decréscimo das propriedades mecânicas, nomeadamente, redução da resistência à compressão simples (q_u^{max}) e redução do módulo de deformabilidade (E_{u50}), ou seja, o material perde resistência e rigidez, passando a exibir um comportamento mais dúctil. Se se analisarem apenas os ensaios estabilizados com cimento Portland quando misturados com um dos outros ligantes (na proporção em massa 3:1), constata-se que a conjugação de cimento Portland com sílica de fumo é a que origina uma maior resistência à compressão (151,8kPa) face às misturas com escória granulada de alto-forno e nanocimento. Este facto parece estar relacionado com a muito pequena dimensão das partículas de sílica de fumo o que implica uma elevada superfície específica Blaine quando comparada com a dos restantes ligantes (Quadro 3.2), permitindo um melhor preenchimento dos vazios do solo, o que possibilita que o cimento Portland se possa ligar com mais partículas, construindo um esqueleto sólido mais denso e resistente. Atente-se no entanto que, para o tempo de cura (28 dias) e proporções em estudo, a substituição de parte do cimento Portland por qualquer outro dos ligantes é prejudicial em termos de propriedades mecânicas (q_u^{max}; E_{u50}), tal como verificado por Correia (2011).

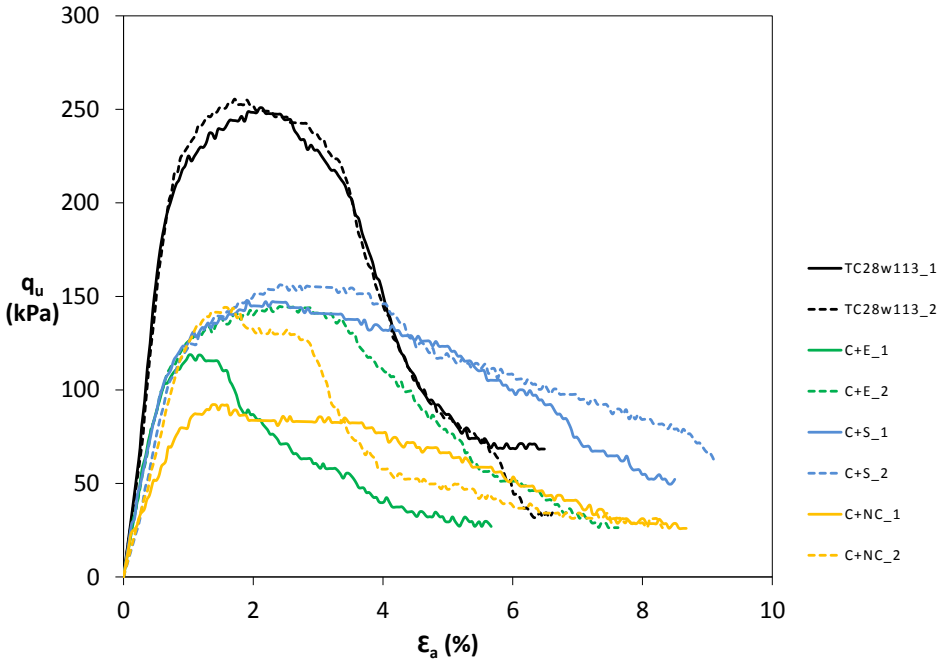


Figura 5.7 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS realizados sobre amostras com teor em água inicial de 113%, dosagem de ligante de 175kg/m^3 e tempo de cura de 28 dias, por variação do tipo de ligante.

Relativamente à extensão axial na rotura (Figura 5.8b)), não se verifica a existência de nenhuma tendência definida nos resultados obtidos. O mesmo se verifica quando se analisa o

teor em água final (Figura 5.8d)), o qual exibe pequenas flutuações, não directamente relacionadas com as alterações de comportamento mecânico.

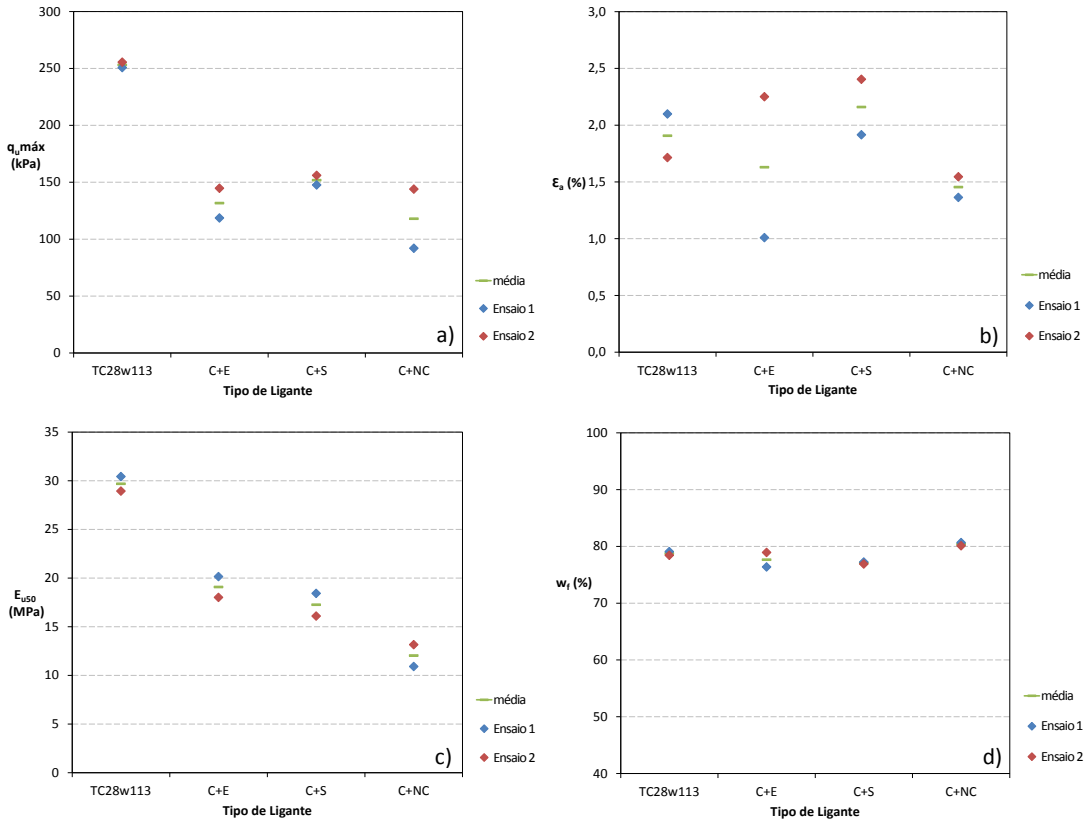


Figura 5.8 - Ensaios UCS realizados para avaliação da influência do tipo de ligante – análise da evolução de: a) $q_u^{máx}$; b) ε_a; c) E_{u50} e d) w_f com a variação do tipo de ligante.

De seguida apresenta-se o estudo da influência do nanocimento quando adicionado ao cimento Portland em diferentes proporções (0; 0,1; 1; 10; 25 e 100%).

A análise do Quadro 5.3 e das Figuras 5.9, 5.10a), b) e c) permite constatar a nítida tendência da perda de resistência à compressão não confinada (q_u^{max}), da gradual redução da extensão axial na rotura (ε_a) e do módulo de deformabilidade (E_{u50}) do solo estabilizado à medida que se aumenta a proporção de nanocimento. Observa-se que no par C+NC0,1 se observa uma ligeira melhoria do comportamento mecânico (aumento de 5 e 14% de q_u^{max} e E_{u50}, respectivamente), face ao par de ensaios estabilizado apenas com cimento Portland, TC28w113 (ensaio tomado como referência, representado através de linha preta a traço-ponto na Figura 5.10). Este resultado, verificado apenas para o par C+NC0,1, parece indicar que a proporção óptima de nanocimento poderá ser de 0,1% em massa. Contudo, há que ter em atenção que esta melhoria (4,7%) é da mesma ordem de grandeza da variabilidade

experimental dos ensaios. Este resultado encontra-se bem ilustrado na Figura 5.9, onde se verifica que o aumento da proporção de nanocimento para valores acima de 0,1% resulta em amostras menos resistentes e rígidas, tendendo gradualmente o material a exibir um comportamento dúctil. Seria interessante estudar percentagens de adição de nanocimento ainda menores.

Na Figura 5.10d) observa-se que para pequenas proporções de nanocimento (até 10%), não existe variação significativa do teor em água final, sendo este de aproximadamente 76%. Para proporções de nanocimento a partir de 25%, é notório o aumento do teor em água final obtido, atingindo para 100% de nanocimento na mistura, um teor em água final de aproximadamente 87%. Comparando os valores dos teores em água após o ensaio UCS (w_f), verifica-se que para maiores proporções de nanocimento, o "consumo" de água durante a cura diminui consideravelmente. Tal como anteriormente referido, o facto de ter existido um menor "consumo" de água, é directamente relacionável com o número de reacções cimentícias desenvolvidas, justificando, deste modo, o mau desempenho mecânico destes ensaios (C+NC e NC).

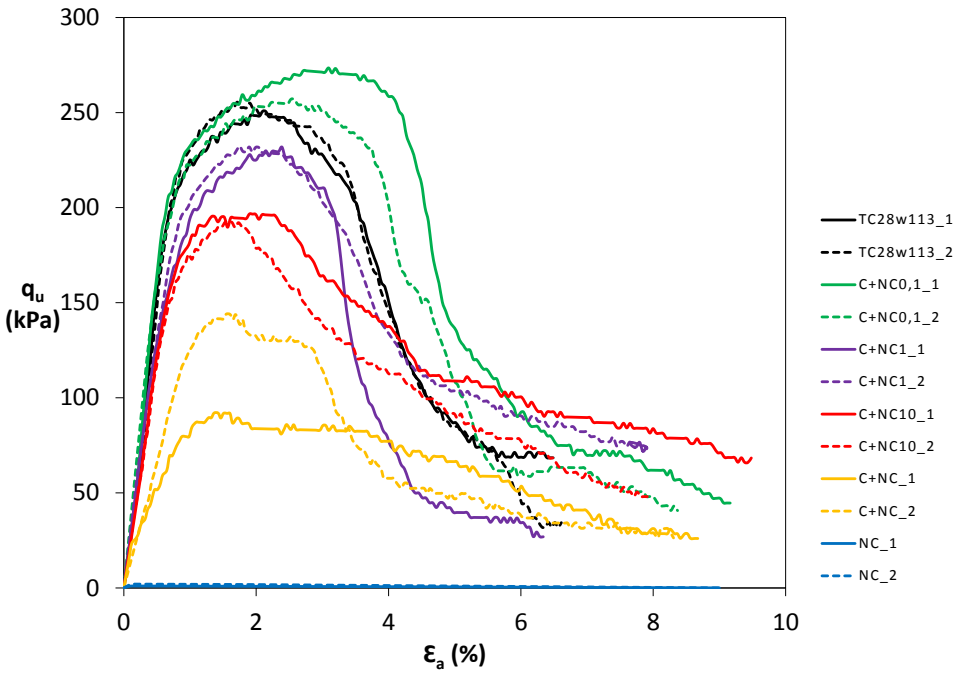


Figura 5.9 - Curvas tensão-extensão de ensaios UCS realizados sobre provetes com teor em água inicial de 113%, dosagem de ligante de 175kg/m^3 e tempo de cura de 28 dias, por variação da proporção de nanocimento.

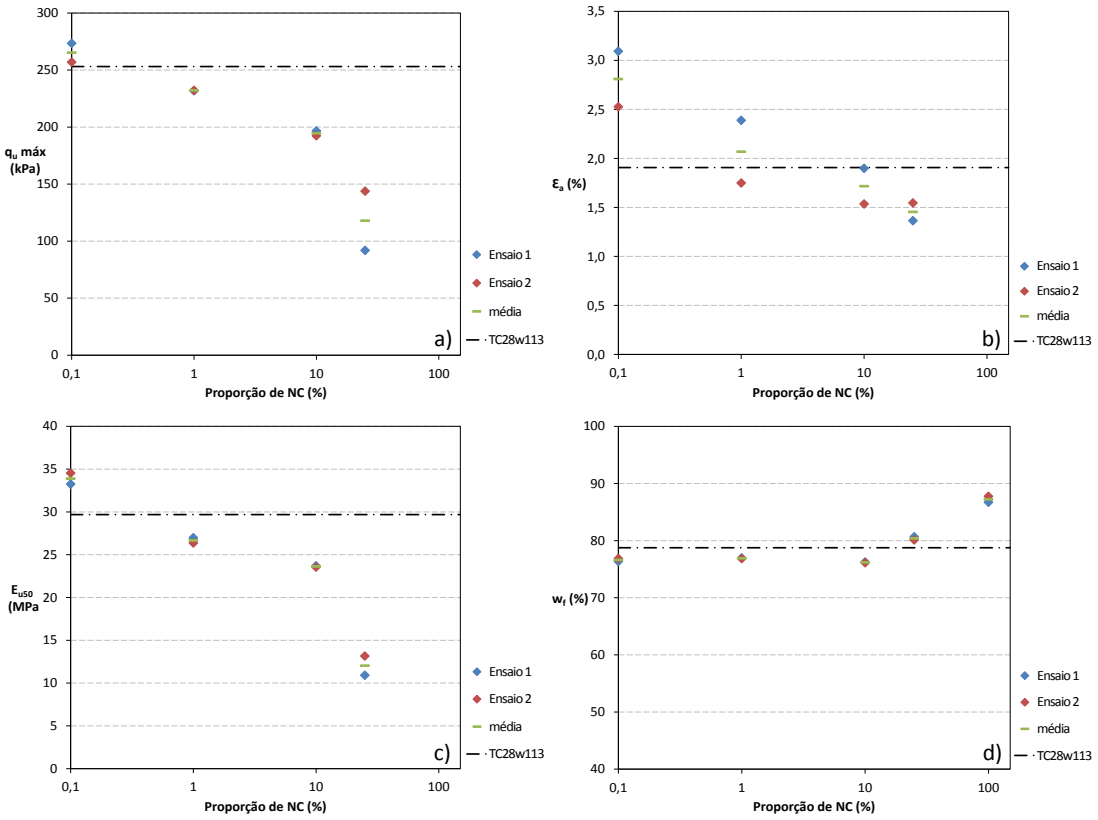


Figura 5.10 – Ensaios UCS realizados para avaliar a influência da proporção de nanocimento na mistura – análise da evolução de: a) $q_u^{máx}$; b) ε_a; c) E_{u50} e d) w_f com a variação da proporção de nanocimento.

5.4.Estudo da incorporação de nanotubos de carbono, CNTs

Nesta secção, analisa-se o comportamento do solo quimicamente estabilizado com a introdução de CNTs, variando a percentagem (em massa) de CNTs na mistura (0; 0,001; 0,01; 0,1 e 1%). O estudo para avaliar esta influência foi realizado para uma dosagem de ligante constante (175kg/m^3), para um teor em água inicial de 113% e um tempo de cura de 7 dias. Por forma a melhorar a dispersão dos CNTs, para além da água foram estudados os efeitos da adição de dois surfactantes (Viscocrete 3008 e Aquacyl) à solução aquosa. Os resultados obtidos encontram-se registados no Quadro 5.4.

Numa primeira análise do Quadro 5.4 destaca-se a pequena variabilidade entre os valores obtidos para a generalidade dos pares de ensaios, à excepção dos resultados obtidos com o surfactante Aquacyl. Este surfactante revelou, à primeira vista, que quando adicionado ao solo em estudo não apresenta um bom desempenho sob o ponto de vista mecânico. Ainda para o mesmo surfactante, verifica-se que dois dos resultados obtidos não respeitam o critério de

conformidade adoptado (NP EN 206-1, 2007), pelo que seria aconselhável a repetição dos respectivos pares de ensaios (AQ_CNT(0,01%) e AQ_CNT(1%)), o que não aconteceu por falta de disponibilidade da sonda de ultra-sons.

Quadro 5.4 – Resumo dos resultados obtidos nos ensaios de compressão simples (UCS) – estudo da influência da incorporação de CNTs na estabilização química do solo mole do Baixo Mondego (estabilização com cimento Portland como ligante base; teor em água inicial de 113%; dosagem de ligante de 175kg/m^3 e tempo de cura de 7 dias).

Surfactante	Ensaio	$q_u^{máx}$ (kPa)	$q_u^{méd}$ (kPa)	ε_a (%)	$\varepsilon_a^{méd}$ (%)	E_{u50} (MPa)	$E_{u50}^{méd}$ (MPa)	w_f (%)	$w_f^{méd}$ (%)
"Água"	TC7w113_1	122,3	117,0 (4,5%)	4,362	3,298 (32,3%)	13,58	14,39 (5,7%)	78,73	78,37 (0,5%)
	TC7w113_2	111,8		2,234		15,21		78,01	
	A_CNT(0,001%)_1	181,7	173,1 (5,0%)	2,745	2,475 (10,9%)	31,16	31,58 (1,3%)	76,81	77,85 (1,3%)
	A_CNT(0,001%)_1	164,4		2,205		31,99		78,89	
	A_CNT(0,01%)_1	166,4	151,8 (9,7%)	1,953	1,693 (15,4%)	29,07	28,20 (3,1%)	77,69	79,10 (1,8%)
	A_CNT(0,01%)_2	137,1		1,433		27,33		80,51	
	A_CNT(0,1%)_1	170,3	169,6 (0,4%)	2,894	3,140 (7,9%)	25,79	26,37 (2,2%)	76,60	76,73 (0,2%)
	A_CNT(0,1%)_2	169,0		3,387		26,95		76,85	
Viscocrete 3008 (concentração a 3% em massa)	Viscocrete_1	177,9	181,4 (1,9%)	1,648	1,832 (10,1%)	35,53	34,60 (2,7%)	78,41	77,80 (0,8%)
	Viscocrete_2	184,8		2,017		33,67		77,20	
	V_CNT(0,001%)_1	193,2	190,5 (1,4%)	1,436	1,622 (11,5%)	24,62	23,84 (3,3%)	79,69	78,46 (1,6%)
	V_CNT(0,001%)_2	187,7		1,808		23,06		77,23	
	V_CNT(0,01%)_1	207,2	207, 2	2,025	2,025	30,27	30,27	76,97	76,97
	V_CNT(0,01%)_2	*		*		*		*	
	V_CNT(0,1%)_1	193,1	190,3 (1,4%)	1,719	1,614 (6,5%)	27,28	26,83 (1,7%)	78,14	77,69 (0,6%)
	V_CNT(0,1%)_2	187,6		1,509		26,38		77,24	
Aquacyl (concentração a 3% em massa)	Aquacyl_1	77,4	84,8 (8,8%)	3,954	4,118 (4,0%)	4,57	5,03 (9,3%)	77,87	76,20 (2,2%)
	Aquacyl_2	92,3		4,281		5,50		74,54	
	AQ_CNT(0,001%)_1	37,9	42,3 (10,5%)	3,709	4,267 (13,1%)	1,59	1,46 (8,8%)	80,01	78,92 (1,4%)
	AQ_CNT(0,001%)_2	46,7		4,824		1,33		77,84	
	AQ_CNT(0,01%)_1	43,7	38,0 (15,1%)	6,262	5,061 (23,7%)	1,39	1,39 (0,4%)	81,28	81,79 (0,6%)
	AQ_CNT(0,01%)_2	32,3		3,861		1,40		82,29	
	AQ_CNT(0,1%)_1 AQ_CNT(0,1%)_2	39,6	45,6 (13,2%)	4,996	5,295 (5,7%)	1,58	1,51 (5,1%)	80,27	79,40 (1,1%)
		51,6		5,595		1,43		78,54	
	AQ_CNT(1%)_1	46,8	62,7 (25,4%)	4,104	4,817 (14,8%)	3,89	3,98 (2,3%)	83,92	81,99 (2,4%)
	AQ_CNT(1%)_2	78,7		5,531		4,07		80,06	

* perda de dados de ensaio

Descartando para já da análise a incorporação de CNTs, os resultados do comportamento mecânico, q_u^{max} e E_{u50}, obtidos para os ensaios preparados com soluções aquosas com adição de surfactantes (Viscocrete 3008 e Aquacyl), revelam comportamentos díspares quando comparados com o ensaio base (TC7w113), preparados apenas com água. Os ensaios preparados com uma solução de Viscocrete 3008 apresentam uma melhoria significativa em

termos mecânicos, enquanto que os ensaios com Aquacyl exibem comportamento oposto, resultando em um decréscimo significativo da resistência à compressão simples e do módulo de deformabilidade secante não drenado.

Estes resultados são consequência das propriedades do Viscocrete 3008 e da forma como este actua sobre a superfície das partículas do solo e do ligante, aumentando a trabalhabilidade (dada as características superplastificantes), o que permite obter um melhor arranjo das partículas com a consequente formação de uma matriz sólida mais densa, resistente e rígida. Os maus resultados associados ao Aquacyl são de difícil interpretação por se desconhecer a natureza e tipo de dispersante, informação protegida por registo de patente (secção 3.4). Muito provavelmente o Aquacyl interfere ou no desenvolvimento das reacções cimentícias do cimento Portland, e/ou na ligação dos produtos dessas reacções com as partículas sólidas do solo.

De seguida dá-se início a uma análise mais aprofundada da adição de CNTs à mistura, análise que será dividia em três subsecções, de acordo com o tipo de surfactante utilizado ("Água", Viscocrete 3008 e Aquacyl).

5.4.1.Dispersão dos nanotubos de carbono em água

As Figuras 5.11 e 5.12 dizem respeito aos ensaios efectuados sobre amostras com incorporação de CNTs, para testar o seu efeito quando dispersos somente através de ultra-sons em água.

A observação das Figuras 5.11, 5.12a) e c) permite verificar uma clara melhoria do comportamento mecânico (aumento de q_u^{max} e E_{u50}) resultante da introdução de CNTs face ao ensaio base, sem CNTs (TC7w113, representado na Figura 5.12 por uma linha vermelha a traço-ponto). Esta melhoria é independente da proporção de CNTs utilizada, ainda que não se verifique uma tendência definida à medida que se aumenta esta proporção. Quando comparada a maior das resistências à compressão, q_u^{max}, obtida para a proporção de CNTs de 0,001% (A_CNT(0,001%)), com o valor médio de q_u^{max} do ensaio base, sem CNTs (TC7w113), verifica-se um ganho de resistência de 47,9%. O acréscimo de resistência induzido pela incorporação de CNTs ao solo estabilizado pode ser justificado pelas dimensões nanométricas dos CNTs, o que facilita o preenchimento dos vazios do solo, possibilitando que o cimento Portland se possa ligar com mais partículas, construindo uma matriz sólida mais resistente e rígida (Figuras 5.12a) e c)). À medida que se aumenta a proporção de CNTs existe uma ligeira degradação das propriedades mecânicas (q_u^{max} e E_{u50}), indiciando que das proporções analisadas a que corresponde a 0,001% é a melhor. À medida que a percentagem

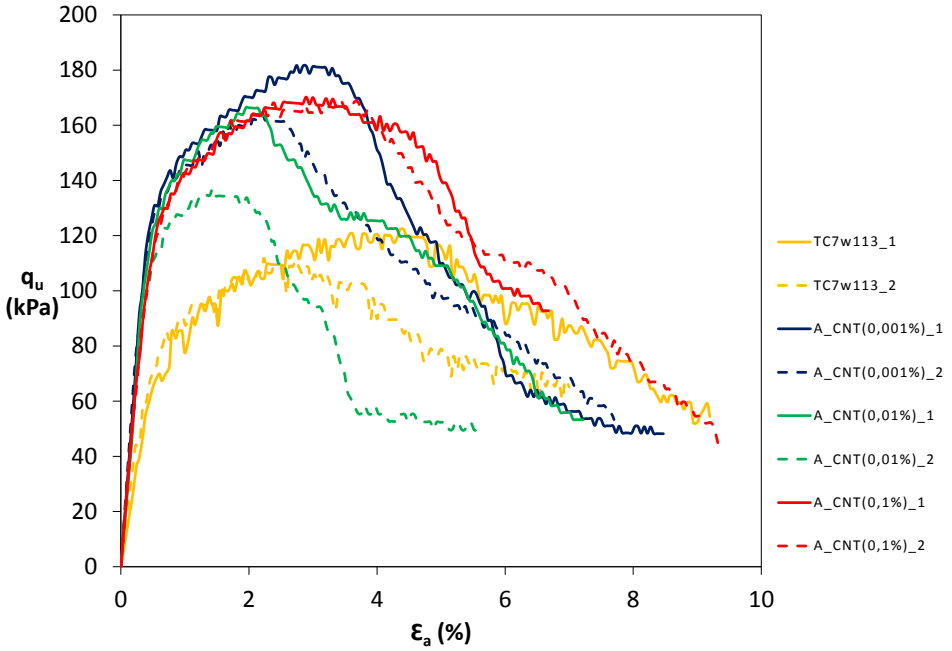


Figura 5.11 – Curvas tensão-extensão de ensaios UCS realizados sobre amostras com teor em água inicial de 113%, dosagem de ligante de 175kg/m^3 e tempo de cura de 7 dias, por variação da proporção de CNTs adicionados à água.

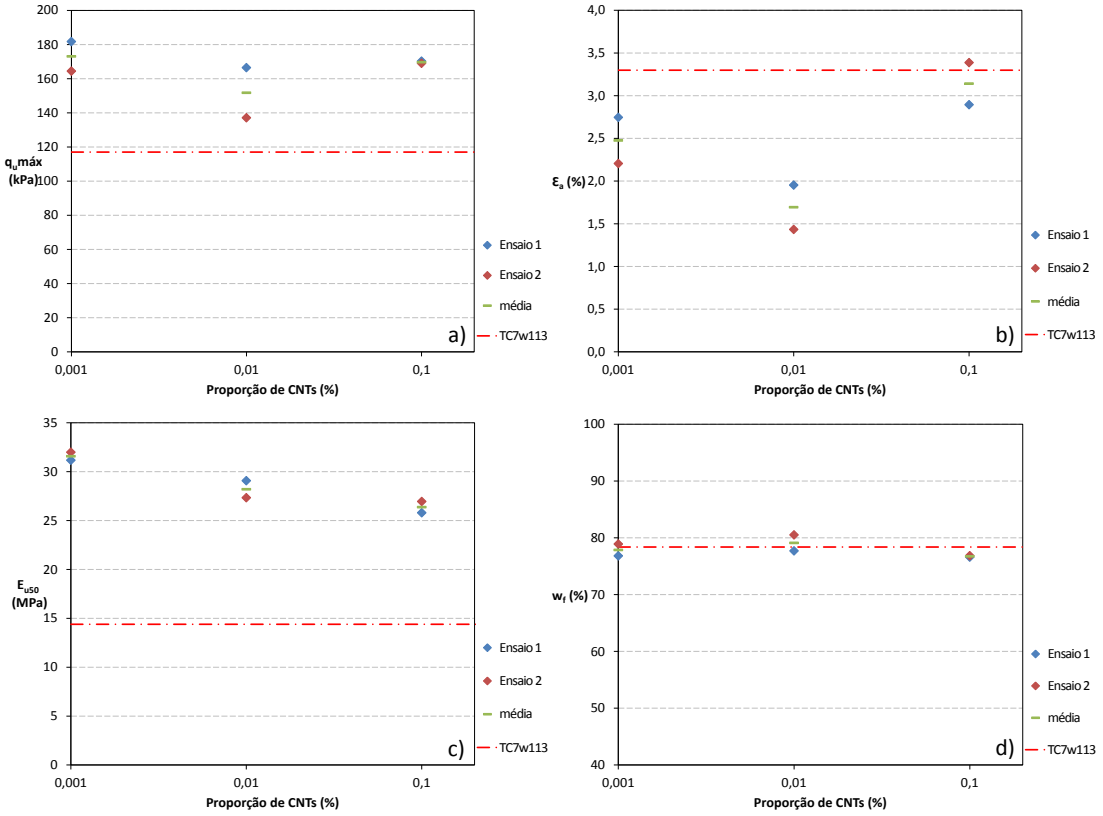


Figura 5.12 – Ensaios UCS realizados sobre amostras com CNTs dispersos em água – análise da evolução de: a) $q_u^{máx}$; b) ε_a; c) E_{u50} e d) w_f com a variação da proporção de nanotubos de carbono.

de CNTs vai aumentando, a probabilidade de ocorrer agregação aumenta também, o que poderá conduzir a um desempenho negativo ao nível do comportamento à compressão do solo estabilizado.

Quanto aos valores observados para a extensão axial na rotura (Figura 5.12b), não se encontrou explicação lógica que os justifique, a não ser alguma correcção por excesso do *bedding error*. Na Figura 5.12d) relativa aos teores em água finais, observa-se que os valores não têm variações significativas face ao ensaio base sem CNTs, reflectindo que a adição de CNTs à mistura não tem influência no "consumo" de água da mesma (atende-se que os CNTs foram adicionados em ínfimas quantidades e, os mesmos são inertes no que ao "consumo" de água diz respeito).

5.4.2.Dispersão dos nanotubos de carbono em Viscocrete 3008

Nas Figuras 5.13 e 5.14 estão resumidos os ensaios efectuados sobre amostras com incorporação de CNTs, dispersos através de ultra-sons em solução aquosa com Viscocrete 3008. Atente-se que na Figura 5.14 estão representadas duas linhas a traço-ponto, a vermelho e a verde, referentes respectivamente ao par de ensaios base (TC7w113 sem CNTs e sem surfactante) e ao par Viscocrete (surfactante Viscocrete 3008, sem adição de CNTs).

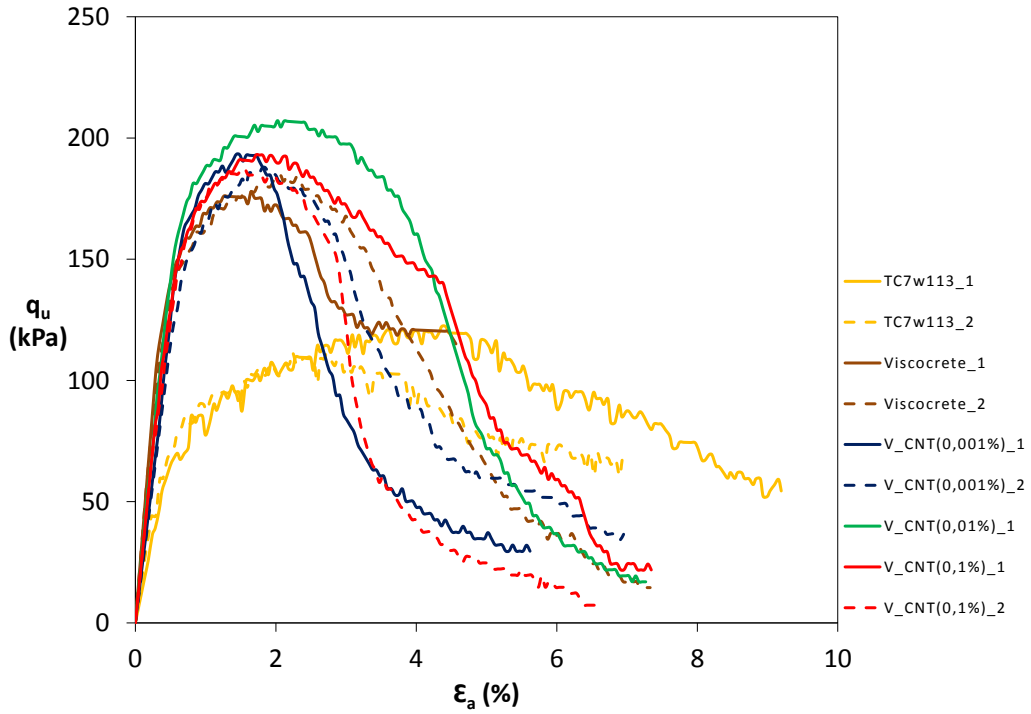


Figura 5.13 – Curvas tensão-extensão de ensaios UCS realizados sobre amostras com teor em água inicial de 113%, dosagem de ligante de 175kg/m^3 e tempo de cura de 7 dias, por variação da proporção de CNTs adicionados ao Viscocrete 3008.

Da análise das Figuras 5.13 e 5.14a), é possível observar um acréscimo da resistência máxima à compressão simples aquando da incorporação de CNTs dispersos em solução aquosa com Viscocrete 3008. O aumento de $q_u^{máx}$ associado à incorporação de CNTs pode atingir os 77,1% face ao ensaio base de referência (TC7w113), e os 14,2% face ao par Viscocrete. Ou seja, a adição do surfactante Viscocrete 3008 à água ainda que útil na dispersão dos CNTs, a sua presença atenua os efeitos da estabilização associados aos CNTs dado o surfactante em si mesmo, já ter um efeito positivo em termos de estabilização. Registe-se no entanto o facto de E_{u50} exibir um comportamento contrário (Figura 5.14c)), não se tendo para o facto encontrado justificação plausível.

Observando a Figura 5.14b), constata-se existir uma pequena oscilação aleatória, sem tendência definida, dos valores de ε_a, com o aumento da quantidade de CNTs. No que concerne ao teor em água final (Figura 5.14d)), assim como verificado na secção 5.4.1, observa-se que os valores registados não têm variações significativas face ao ensaio base sem CNTs, aproximando-se todos os valores obtidos com a adição do Viscocrete 3008, do valor tomado como referência, o que reflecte que nem a adição de CNTs à mistura nem o uso de Viscocrete 3008 têm influência significativa no "consumo" de água.

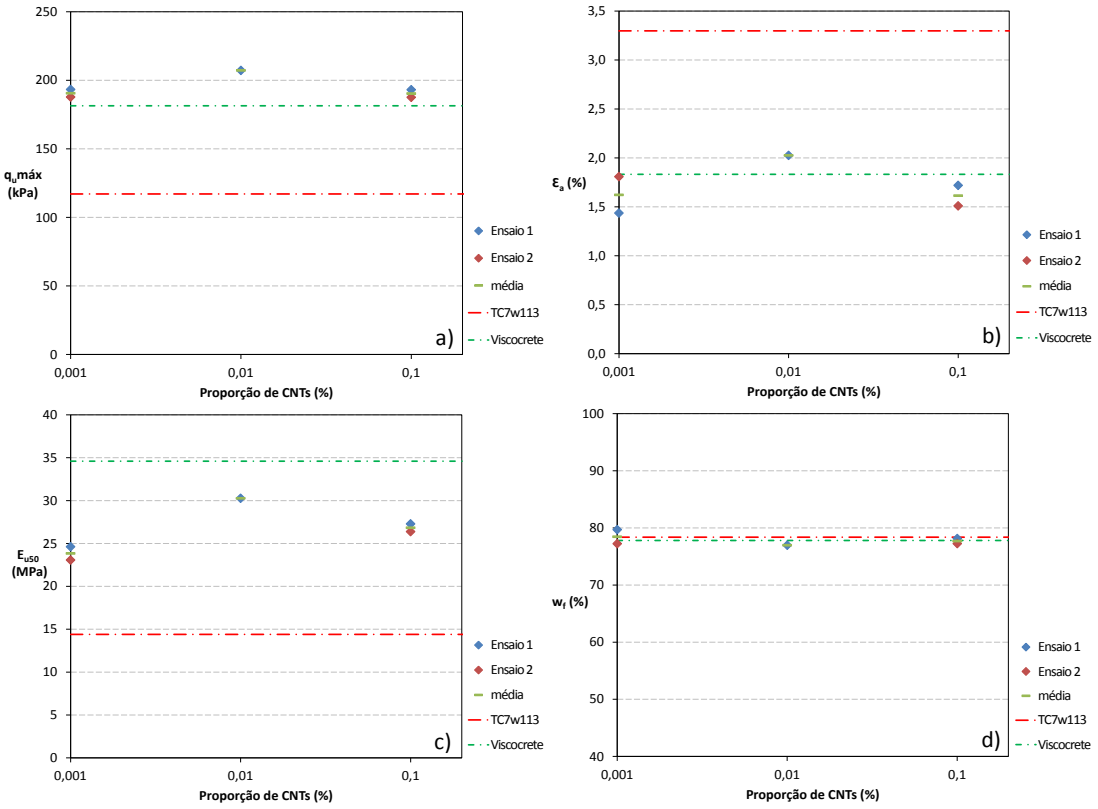


Figura 5.14 – Ensaios UCS realizados sobre amostras com CNTs dispersos em solução aquosa com Viscocrete 3008 – análise da evolução de: a) $q_u^{máx}$; b) ε_a; c) E_{u50} e d) w_f com a variação da proporção de nanotubos de carbono.

5.4.3.Dispersão dos nanotubos de carbono em Aquacyl

As Figuras 5.15 e 5.16 respeitam aos ensaios UCS efectuados sobre amostras com incorporação de CNTs, para avaliar o efeito destes quando dispersos através de ultra-sons em solução aquosa com Aquacyl. As linhas representadas na Figura 5.16 a traço-ponto a vermelho e a azul, representam respectivamente o valor médio obtido no ensaio base, TC7w113 (sem CNTs e sem surfactante) e no ensaio Aquacyl (surfactante Aquacyl, sem adição de CNTs).

Atendendo às Figuras 5.15, 5.16a) e c), é nítido que o recurso a soluções aquosas com Aquacyl tem um efeito contraproducente sobre o comportamento do solo estabilizado quando sujeito a esforços de compressão simples, independentemente da adição ou não de nanotubos de carbono. Um dos factores que poderá justificar este mau desempenho prende-se com a maior viscosidade das soluções do Aquacyl, cerca de 40% superior à solução de Viscocrete 3008 (Quadro 3.3). As elevadas viscosidades são prejudiciais para a interacção das moléculas de surfactante com as partículas existentes no meio, criando barreiras mais difíceis de transpor o que dificulta essa interacção. A presença de CNTs em soluções com Aquacyl ainda acentua mais este efeito negativo, o que é explicado pelo facto do potencial Zeta do surfactante (pZ = - 9,3mV, Quadro 3.3) ser de igual carga ao dos CNTs (pZ = - 25,2mV, secção 3.3), promovendo a agregação das partículas de CNTs. Eventualmente, esta carga negativa do surfactante Aquacyl pode também estar na origem do mau desempenho das misturas solo-ligante-Aquacyl, devido às forças repulsivas que podem ocorrer entre as moléculas de surfactante e o próprio solo, podendo promover uma matriz mais porosa, logo com pior desempenho mecânico.

Relativamente à extensão axial na rotura (Figura 5.16b)), verifica-se a não existência de uma tendência geral definida, observando-se no entanto que, a adição de Aquacyl origina acréscimo pronunciado de ε_a face ao ensaio base (TC7w113). Quanto ao teor em água final, representado na Figura 5.14d), os resultados obtidos não apresentam variações significativas face ao ensaio base (TC7w113, sem Aquacyl, sem CNTs), indicando que nem a adição de CNTs à mistura nem a utilização de Aquacyl tem influência expressiva no “consumo” de água.

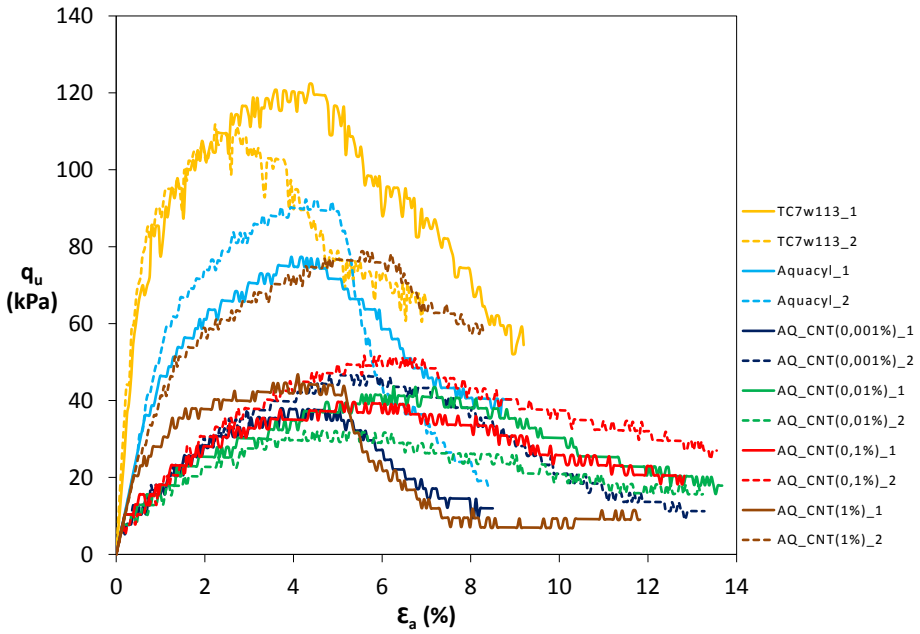


Figura 5.15 – Curvas tensão-extensão de ensaios UCS realizados sobre amostras com teor em água inicial de 113%, dosagem de ligante de 175kg/m^3 e tempo de cura de 7 dias, por variação da proporção de CNTs adicionados ao Aquacyl.

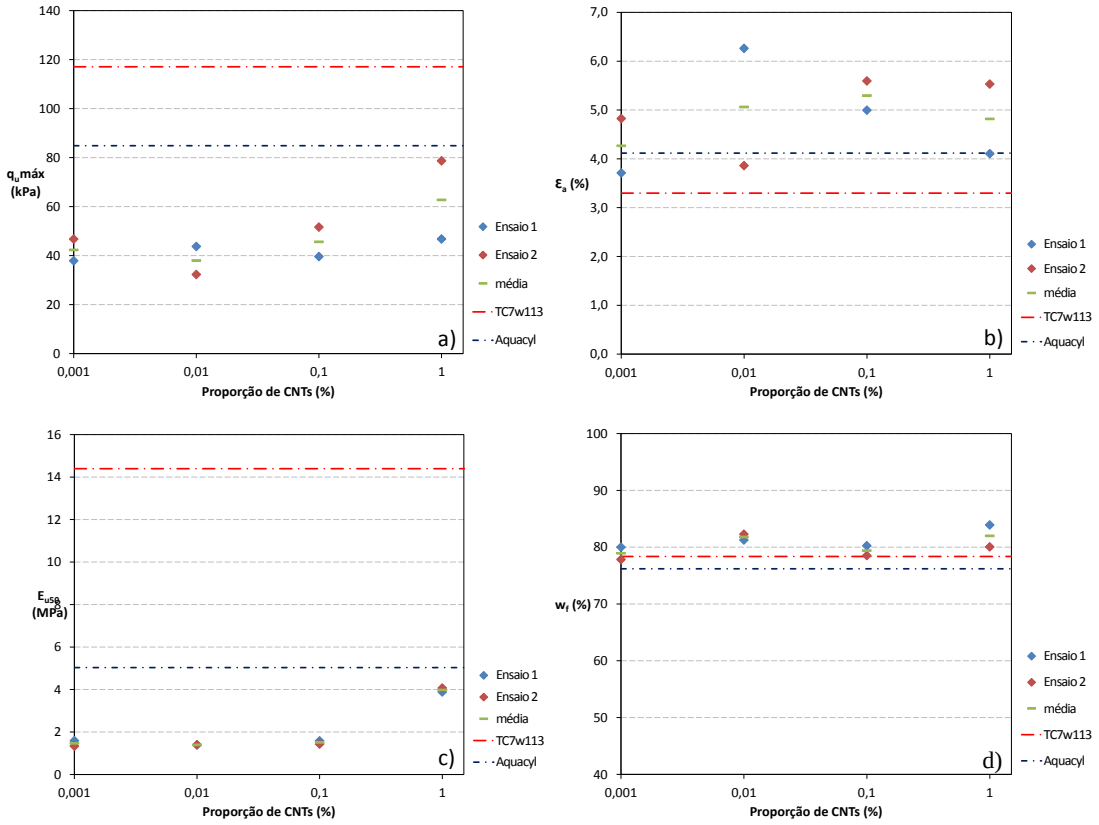


Figura 5.16 – Ensaios UCS realizados sobre amostras com CNTs dispersos em Aquacyl – análise da evolução de: a) $q_u^{máx}$; b) ε_a; c) E_{u50} e d) w_f com a variação da proporção de nanotubos de carbono.

6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

6.1.Conclusões

O presente trabalho de investigação procurou caracterizar o comportamento mecânico do solo mole do Baixo Mondego quimicamente estabilizado sem e com nanomateriais quando sujeito a esforços de compressão simples. Findo este estudo, é possível concluir alguns aspectos, enunciando-se de seguida os que se consideram mais relevantes.

A análise dos resultados obtidos nos ensaios UCS por variação do tempo de cura e do teor em água inicial, demonstrou que a resistência à compressão não confinada e o módulo de deformabilidade melhoram tanto com o aumento do tempo de cura, como com a diminuição do teor em água inicial.

Quanto à dosagem de ligante, esta revelou ser um parâmetro bastante influente no comportamento do solo estabilizado, correspondendo a um aumento desta um incremento da resistência à compressão simples e do módulo de deformabilidade.

O ligante que conduziu a melhores resultados ao nível de resistência à compressão, para o solo em estudo, foi o cimento Portland aplicado isoladamente. Quando misturado numa proporção em massa de 3:1 com outros ligantes, a mistura que origina um melhor comportamento mecânico do solo estabilizado é a conjugação de cimento Portland com sílica de fumo. Contudo, quando analisada a influência do nanocimento na mistura com o cimento Portland, concluiu-se que a proporção óptima de nanocimento é de 0,1% em massa, uma vez que para maiores proporções houve uma degradação do comportamento mecânico do solo estabilizado.

Quanto aos ensaios de dispersão dos nanotubos de carbono em meio aquoso através de ultra-sons, confirmou-se o que havia sido referido na revisão bibliográfica relativamente à grande tendência que estas partículas exibem em se aglomerarem, pois apesar da tentativa de dispersá-los em suspensões com surfactantes, nem sempre se obtiveram resultados satisfatórios. Concluiu-se que os melhores resultados na dispersão dos nanotubos de carbono foram obtidos para 5 minutos de ultra-sons, potência de 500W e uma concentração de surfactante Viscocrete 3008 de 3%.

Dos ensaios realizados para avaliar a influência dos nanotubos de carbono na mistura com o solo estabilizado, concluiu-se haver uma clara melhoria do comportamento mecânico do solo estabilizado, excepto aquando da presença do surfactante Aquacyl, sendo que neste caso a presença de CNTs acentua ainda mais o efeito contraproducente associado ao surfactante. O Viscocrete 3008 por ser um policarboxilato tem um efeito estéreo, o que faz com que ele por si só já promova um efeito positivo em termos de estabilização, pois dispersa as partículas presentes no seu meio, independentemente do tipo de partícula (ligante ou nanotubos de carbono).

6.2.Propostas de trabalhos futuros

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

i) Ampliar a caracterização mecânica a outro tipo de esforços que não apenas os de compressão, realizando outros tipos de ensaios;
ii) Estudar a estabilização química do solo através do uso de nanotubos de carbono combinados com fibras metálicas ou sintéticas;
iii) Estudar o comportamento de outros tipos de solos (por exemplo areias) com adição de nanomateriais;
iv) Efectuar um estudo similar ao realizado neste trabalho, para outros dispersantes;
v) Complementar o estudo da incorporação de nanotubos de carbono realizado neste trabalho para outros tempos de cura (28 dias e mais);
vi) Repetir os pares de ensaios C+NC e AQ_CNT(1%), uma vez que os mesmos não cumpriram os critérios de conformidade adoptados neste trabalho;
vii) Avaliar a influência do tipo de nanotubos de carbono, de parede simples ou dupla.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguiar, J.B., Pires, P., Machado, A.V., Ferreira, R.M., Azevedo, I. (2008). "Comparative study between polymeric superplasticizers". 8th International Symposium on Utilization of High-Strength and High Performance Concrete.

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". Journal of Nanomechanics and Micromechanics.

Almeida, A.C., Soares, A.F., Cunha, L & Marques, J.F. (1990). "Proémio ao estudo do baixo Mondego". Biblos – vol. 64, Faculdade de Letras da Universidade de Coimbra.

Amaryan, L.S. (1993). "Soft soil properties and testing methods".

Antunes, E.S. (2003). "Reologia de Plastisóis de PVC". Seminário I/II, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

ASTM D 2166 (2000). "Standard test method for unconfined compressive strength of cohesive soil". American Society for Testing and Materials.

Baughman, R.H., Zakhidov, A.A., Heer, W.A. (2002). "Carbon Nanotubes – the Route Toward Applications". Science; Aug 2, Research Library Core, pg. 787.

Bowles, J.E. (1988). "Foundation Analysis and Design".

Bruce, D.A. (2000). "An introduction to the deep soil mixing methods as used in geotechnical applications". US Department of Transportation, Federal Highway Administration, Vol. 1, p. 135.

BS 1377-3 (1990). "Methods of test for soils for civil engineering purposes – part 3: chemical and electro-chemical tests". British Standards Institution, London.

BS 1377-7 (1990). "Methods of test for soils for civil engineering purposes – part 7: Shear strength tests (total stress)". British Standards Institution, London.

Christoulas, S., Kalteziotis, N., Tsiambaos, G. & Sabatakakis, N. (1987). "Engineering geology of soft clays. Examples from Greece". Embankments on soft clays. Special publication, bulletin of the public works research center, Athens.

Coelho, P. (2000). "Caracterização Geotécnica de Solos Moles: Estudo do Local Experimental da Quinta da Foja (Baixo Mondego)". Dissertação de Mestrado, Dep. de Engª Civil da FCTUC, Coimbra.

Coelho, S. (2012). "Estudo das propriedades dos adjuvantes na compatibilidade/robustez cimento/adjuvante". Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa.

Correia, A.A.S. (2011). "Aplicabilidade da Técnica de Deep Mixing aos Solos Moles do Baixo Mondego". Dissertação de Doutoramento, Dep. de Engª Civil da FCTUC, Coimbra.

Correia, A.A.S., Venda Oliveira, P.J. e Lemos, L.J.L. (2008). "Solo estabilizado pela técnica de deep mixing – Preparação Laboratorial de Amostras". 11º Congresso Nacional de Geotecnia, Coimbra, Vol. III, p. 335-342.

Coutinho, A.S. (1988). "Fabrico e propriedades do betão". Vol. 1, 2ª edição, LNEC; Lisboa.

Coutinho, J.S. (2006). "Materiais de construção 2. 1ª parte – ligantes e caldas 2002". DEC-FEUP, edição referente a actualização 2006, Porto, p. 152.

Cwirzen, A.; Habermehl-Cwirzen, K.; Nasibulina, L.I.; Shandakov, S. D.; Nasibulin, A.G.; Kauppinen, E.I.; Mudimela, P.R.; Penttala, V. (2009). "CHH Cement Composite". Nanotechnology in Construction 3. ISBN 978-3-642-00979-2. Springer Berlin Heidelberg, 2009, p. 181-185.

Cwirzen, A., Habermehl-Cwirzen, K., Penttala, V. (2008). "Surface decoration of carbon nanotubes abd mechanical properties of cement/carbon nanotube composites". Advances in Cement Research, Helsinki University of Technology.

E195 (1966). "Solos – Análise granulométrica". Especificação do LNEC, Lisboa, Portugal.

E196 (1966). "Solos – Análise granulométrica". Especificação do LNEC, Lisboa, Portugal.

Edil, T.B. and Staab, D.A. (2005). "Practitioner's guide for deep-mixed stabilization of organic soils and peat". Final Report, The National Deep Mixing Research Program, Project Number NDM302, p. 60.

EN 14679 (2005). "Execution of special geotechnical work – Deep Mixing". CEN. English version, April of 2005.

Eurosoilstab (2001). "Development of design and construction methods to stabilise softorganic soils. Design guide soft soil stabilization". CT97-0351, EC Project No. BE 96-3177, Industrial & Materials Technologies Programme (BriteEuRam III), EuropeanCommission, p. 94.

Fernandes, M.M. (2006). "Mecânica dos Solos: Conceitos e Princípios Fundamentais". Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Volume. I.

Garcia, M. R. (2010) "Estudo da fluência de colunas solo-ligantes". Dissertação de Mestrado, Dep. de Engª Civil da FCTUC, Coimbra.

Gdoutos, M.S.K.; Metaxa, Z.S.; Shah, S.P. (2010). "Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites". Cement & Concrete Composites, Vol 32, p.110-115.

Head, K.H. (1985). "Manual of soil laboratory testing". Vols. 1, 2 e 3, Pentech Press, London.

Hight, D.W.; Jardine, R.J.; Gens, A. (1987). "The behaviour of soft soils clays. Embankments on soft soils clays". Special publication, bulletin of the public works research center, Athens.

JGS 0821 (2000). "Practice for making and curing stabilized soil specimens without compaction". Japanese Geotechnical Society Standard, Draft version, p.21.

John, V.M. (1995). "Cimentos de Escória Ativada com Silicatos de Sódio". Tese para a Obtenção do Título de Doutor em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

Kitazume, M. and Terashi, M. (2001). "The Deep Mixing Method: Principle, Design and Construction". Coastal Development Institute of Technology (CDIT), Japan.

Lambe T.W. and Whitman R.V. (1979)." Soil mechanics". John Wiley & Sons, New York.

Lopes, P.N.P. (2010). " Projecto Geotécnico - Execução de fundações profundas - A tecnologia Cutter Soil Mixing". Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil. Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Lopes, T.J.S. (2013). " Análise Laboratorial do Comportamento em Fluência do Solo Mole do Baixo Mondego Quimicamente Estabilizado". Dissertação Mestrado, Dep. de Engª Civil da FCTUC, Coimbra.

Miura, N., Taesiri, Y., Koga, Y., Nishida, K. (1988). "Practice of improvement of Ariake clay by mixing admixtures". International Symposion on shallow Sea and Low Land, Saga University, Saga, Japan p.59-68.

Moseley, M.P. (1993). "Ground Improvement". Chapman & Hall, London, UK.

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, Volume 2012, Article ID 169262.

NP 83 (1965). "Solos – Determinação da Densidade das Partículas Sólidas". Norma Portuguesa Definitiva.

NP 84 (1965). "Solos – Determinação do Teor em Água". Norma Portuguesa Definitiva.

NP 143 (1969). "Solos – Determinação dos Limites de Consistência". Norma Portuguesa Definitiva.

NP EN 206-1 (2007). "Betão. Parte 1: Especificação, desempenho, produção e conformidade". IPQ, edição de Junho de 2007.

NP EN 12390-1 (2010). "Ensaios do betão endurecido – Parte 1: Forma, dimensões e outros requisitos para o ensaio de provetes e para os moldes". Norma Portuguesa.

NP EN 12390-3 (2011). "Ensaios do betão endurecido – Parte 3: Resistência à compressão de provetes". Norma Portuguesa.

Paiva, M.C. (2012). "Nanopartículas de carbono: do laboratório às aplicações em compósitos de matriz polimérica". Instituto de Polimeros e Compósitos, Departamento de Engenharia de Polimeros, Universidade do Minho. Workshop "Aplicação Industrial de Nanotecnologias". Marinha Grande.

Pazim, R.C. (2011). "Caracterização Óptica de Filmes Finos". Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Mato Grosso, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física. Cuiabá-MT.

Quintela, A.C. (1981). "Hidráulica". Fundação Calouste Gulbenkian, 10ª Edição. Lisboa.

Rodríguez, E.D., Bernal, S.A., Provis, J.L., Payá, J., Monzó, J.M., Borrachero, M.V. (2012). "Structure of Portland Cement Pastes Blended with Sonicated Silica Fume". Journal of Materials in Civil Engineering.

Rosolen, J.M., Poá, C.H.K., Tronto, S., Marchesin, M.S., Silva, S.R.P. (2006). "Electron field emission of carbon nanotubes on carbon felt". Chemical Physics Letters. v. 424, p.151-55.

Sherwood, P. (1993). "Soil stabilization with soil and lime". HMSO, London, UK. Kitazume, M. and Terashi, M. (2001). "The Deep Mixing Method: Principle, Design and Construction". Coastal Development Institute of Technology (CDIT), Japan.

Silva, I.R., Barreto, P. L. M., Bellettini, I. C. (2013). "Estudo das dispersões aquosas de nanotubos de carbono utilizando diferentes surfactantes". Quím. Nova, Vol.36, No.1.

Silva, J.M.G.G. (2013). "Estabilização química de solos: factores que influenciam o comportamento mecânico". Dissertação Mestrado, Dep. de Engª Civil da FCTUC, Coimbra.

Souza, L.P. (2011). "Híbridos de Nanotubos de Carbono e Hematita: Síntese e Caracterização". Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física. Belo Horizonte.

Teles, J.M.N.P.C. 2013. "Comportamento Mecânico do Solo Mole do Baixo Mondego Quimicamente Estabilizado Com Adição de Fibras Metálicas". Dissertação Mestrado, Dep. de Engª Civil da FCTUC, Coimbra.

Terashi, M. (1997). "Theme lecture: deep mixing method – Brief state of the art". 14th International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Hamburg, Germany Vol. 4, p. 2475–2478.

Terzaghi, K. e Peck, R. (1967). "Soil mechanics in engineering practice". John Wiley, New York.

Xu, R. (2000). "Particle Characterization: Light Scattering Methods". Particle Technology Series, Vol 13.

Young, I. M. and Mullins, C. E. (1991). "Factors affecting the strength of undisturbed cores from soils with low structural stability". Journal of Soil Science, 42: pp. 205-217.

Sites Consultados

[1] http://www.nano.org.uk/what-is-nanotechnology. Acedido em Outubro de 2013.

[2] http://www2.uol.com.br/sciam/reportagens/a_ciencia_do_pequeno_em_busca_da_maioridade.html. Acedido em Outubro de 2013.

[3] http://www.nanocyl.com/en/CNT-Expertise-Centre/Carbon-Nanotubes. Acedido em Novembro de 2013.

[4] http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAM3kAK/viscosidade-liquidos. Acedido em Novembro de 2013

[5] http://www.instrutec.com.br/v2/represen/bic/teoriazeta.html. Acedido em Novembro de 2013.