



Análisis de la dispersión de soluciones conteniendo nanotubos de carbono para su uso en concretos de cemento Portland

C. G. N. Marcondes¹, M. H. F. Medeiros²

¹ Pontifical Catholic University of Paraná (PUCPR), Brazil.

² Department of Civil Engineering, Federal University of Paraná, Brazil.

Información del artículo

DOI:

<http://dx.doi.org/10.21041/ra.v6i2.131>

Artículo recibido el 29 de enero de 2016, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 14 de Abril de 2016. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el primer número del año 2017 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del tercer número del año 2016.

© 2016 ALCONPAT Internacional

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 6, No. 2, Mayo – Agosto 2016, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org.

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de publicación: 30 de mayo de 2016.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor. Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMEN

Los nanotubos de carbono (NTC) son estructuras nanométricas de carbono en formas cilíndricas. Para su uso en hormigón, una de las dificultades es su dispersión, enfoque de este trabajo. Se utilizó una herramienta conocida como análisis jerárquico para investigar la eficiencia de dispersión de los NTC en el agua de la mezcla de hormigón. Fueron estudiados 12 maneras de dispersiones en medio acuoso que contiene diferentes productos químicos. Se usaron los nanotubos de carbono de pared múltiple en forma de polvo y los ya procesados, dispersos en agua. El estudio mostró que la herramienta de análisis jerárquico podría constituir una alternativa eficaz para la elección de una mejor dispersión, teniendo en cuenta los factores que influyen en forma sistémica.

Palabras clave: proceso de análisis jerárquico; hormigón; nanotubos de carbón.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) are nanometric carbon structures with cylindrical formats. For use in concretes, one of the difficulties is in its dispersion, focus this work. It used a tool known as hierarchical analysis to investigate the efficiency of the dispersion of carbon nanotubes in concrete kneading water.

Were studied 12 forms of dispersions in aqueous medium containing hum Miscellaneous Chemicals. Carbon nanotubes multi-walled in powder form and Processed already dispersed in water were used. The study showed that the hierarchical analysis tool might constitute an alternative to the election of the best choice among the available options, considering the factors of influence in a systemic way.

Keywords: analytical hierarchy process; concrete; carbon nanotubes.

RESUMO

Os nanotubos de carbono (NTC) são estruturas nanométricas de carbono com formatos cilíndricos. Para uso em concretos, uma das dificuldades está na sua dispersão, foco deste trabalho. Foi usada uma ferramenta conhecida como análise hierárquica. Para investigar a eficiência da dispersão dos nanotubos de carbono na água de amassamento do concreto, foram estudadas 12 formas de dispersões em um meio aquoso contendo diversos produtos químicos. Foram utilizados os nanotubos de carbono de paredes múltiplas em forma de pó e os industrializados, já dispersos em água. O trabalho demonstrou que a ferramenta de análise hierárquica poderia se constituir em uma alternativa eficiente para a eleição da melhor dispersão, considerando os fatores de influência de forma sistêmica.

Palavras-chave: análise hierárquica; concreto; nanotubos de carbono.

Autor a contactar: Marcelo Medeiros (medeiros.ufpr@gmail.com)

1. INTRODUCCIÓN

Investigaciones en las áreas del cemento y nanotecnología, tales como Makar et al. (2005), Gleize (2007), Nochaiya y Chaopanich (2011), mostraron que algunas adiciones de nano-compuestos pueden permitir cambios importantes en las propiedades de compuestos cementíceos, permitiendo la producción de concretos más resistentes, menos porosos y más durables. Entre esos posibles materiales están los nanotubos de carbono (NTC), foco principal de este artículo.

Los nanotubos de carbono (NTC) son estructuras de carbono que, una vez sintetizadas, adquieren forma cilíndrica en escala nanométrica y miden aproximadamente 3nm de diámetro y 1000nm de longitud, siendo que un nanómetro corresponde a $10E-9$ metros. (Couto, 2006).

Desde el punto de vista estructural, existen dos tipos de nanotubos de carbono: de pared única, que consiste de una única hoja de grafeno enrollada en sí misma para formar un tubo cilíndrico, y de paredes múltiples, siendo un conjunto de nanotubos de carbono coaxiales, con varias hojas de grafeno enrolladas en un tubo (Zarbin, 2007). Los de paredes simples (NTC) son más difíciles de ser sintetizados, lo que aumenta su costo y prácticamente impide su aplicación ampliamente.

La adición de nanotubos de carbono en compuestos de cemento es un tema que ha sido estudiado por varias universidades brasileñas e internacionales y se justifica ya que algunas investigaciones, comprueban su buen desempeño de nanopartículas cuando son adicionadas a morteros de cemento Portland y mezclas. Sin embargo, aún existen algunas barreras por vencer. De acuerdo con Batiston (2012), los dos principales desafíos para la introducción de nanotubos de carbono en matrices de cemento son: homogenización y la distribución de nanotubos de carbono en la matriz y su interacción con los compuestos resultantes de la hidratación del cemento.

En cuanto a la distribución de los nanotubos de carbono en una matriz cementícea, varios métodos han sido utilizados, destacando la a sonorización y funcionalidad de nanotubos de carbono utilizando mezclas de ácido nítrico y sulfúrico. Una dispersión adecuada de nanotubos de carbono (NTC) es un pre-requisito para a su uso en la mejora de sus propiedades mecánicas de los compuestos a base de cemento (Sobolkina et al., 2012).

Para los investigadores Koshio et al. (2001), el ultrasonido puede ser considerada una tecnología eficaz para la dispersión de nanotubos de carbono en agua, aceites o polímeros. Para ellos, las fuerzas de cizallamiento generadas por ultrasonido superan las fuerzas de atracción entre las partículas de nanotubos, siendo capaz de separarlas.

Esto ya fue comprobado por Konsta et al. (2010), que obtuvo una dispersión eficaz a través de la aplicación de energía ultra-sónica y el uso de un surfactante. Los resultados de esta investigación muestran que hubo dispersión adecuada con la aplicación de energía ultrasónica. También quedo evidente en este estudio que los nanotubos de carbono de paredes múltiples pueden reforzar la matriz de cemento, observando que aumentan la cantidad de CSH y reducen la porosidad. Esa contribución es también debida a la finura de las partículas, lo que resulta en una reducción del tamaño del poro en la pasta de cemento hidratado (Neville, 1996).

Como el uso de nanotubos de carbono en compuestos de cemento es un campo de estudio prometedor y está en fases iniciales, este estudio pretende contribuir para mejorar la comprensión sobre la eficiencia de la dispersión de nanotubos de carbono en soluciones acuosas. Para seleccionar las mejores adiciones para realizar la dispersión se usó la herramienta de análisis jerárquico, que será presentada a continuación, y tiene la ventaja de ser un método sistemático de elección, en el cual varios criterios pueden ser evaluados de una forma detallada.

2. TEORIA DEL ANÁLISIS JERÁRQUICO

El Proceso Jerárquico Analítico, AHP, es una de las metodologías de análisis multi criterios que ayudan a tomar la decisión en diversos campos del conocimiento humano. En la ingeniería civil, el potencial del AHP ha sido poco explorada, no obstante, es posible citar ejemplos de estudios que usan esta herramienta para la toma de decisiones, tales como: Marchezetti et al. (2011), en el tratamiento de residuos domésticos; Lai et al. (2008), en proyectos de obras públicas; Costa y Correa (2010), en la evaluación de la post-ocupación de edificios; Pereira, Medeiros y Levy (2012) y Mattana et al. (2012) en estudios sobre el reciclaje de residuos de construcción para la fabricación de concreto y morteros. De acuerdo con Costa (2002), el método propuesto por Saaty al inicio de los años 70 (Saaty, 1978), puede ser clasificado como uno de los métodos más conocidos y usados de análisis multi -criterio, visualizando la selección/escogencia de alternativas en un proceso que considera diferentes criterios de evaluación.

Para el uso de esta importante herramienta que lidia con problemas complejos de una forma más simplificada, elementos clave son necesarios para determinar la meta global: alternativas viables y el conjunto de criterios y atributos. Es importante que quien aplique esta técnica este consciente de que los criterios establecidos no causan un efecto de sobre posición unos sobre otros y son capaces de cubrir todas las soluciones para el problema. El AHP permite considerar la subjetividad de algunos parámetros y utiliza formas de juicio para cuantificar esos ítems, de modo que los niveles jerárquicos son construidos. Los resultados son presentados en el formato de prioridades, permitiendo la determinación de la cantidad de una alternativa, o su grado de importancia sobre las otras variables.

Esta evaluación influye en la calidad y la eficacia de los resultados obtenidos, una vez que es responsabilidad del evaluador la determinación del modelo de alternativas y criterios, y el juicio de valores atribuidos en las evaluaciones involucradas. Exigiendo de los evaluadores conocimiento sobre el asunto de cada tópico.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El enfoque del experimento desarrollado es básicamente clasificar la composición y el método de dispersión de nanotubos de carbono en solución acuosa. La razón para esto es que los nanotubos de carbono son previamente dispersos en agua antes de su adición en la mezcla de concreto, su distribución será más homogénea que siendo simplemente solo en polvo con NTC y fuese adicionado al mezclador al momento de la fabricación de concreto. Con este enfoque, 12 alternativas de dispersión fueron evaluadas desde el punto de vista de la turbiedad, el diámetro de formación de grupo y tendencia de sedimentación. La Tabla 1 muestra el plano general del experimento, con el número de muestras y la dosis utilizada.

Tabla 1. Visión general del experimento.

Muestra	Descripción	Dosis
AM 1	NTC en polvo con agua	10g agua + 0,03g de NTC
AM 2	NTC en polvo con agua y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 2% relativo a peso de agua)	10g agua + 0,03g de NTC + 0,2g de aditivo
AM 3	NTC en polvo con agua y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 1% relativo a peso de agua).	10g agua + 0,03g de NTC + 0,1g de aditivo
AM 4	NTC Aquacyl 0301 con agua.	9,03g agua + 1g de NTC Aquacyl 0301

AM 5	NTC Aquacyl 0301 con agua y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - 1% relativo a peso de agua).	9,03g agua + 1g de NTC Aquacyl 0301 + 0,1g de aditivo.
AM 6	NTC Aquacyl 0301 con agua, NTC en polvo y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - at 1% relativo a peso de agua).	9,57g agua + 0,5g de NTC Aquacyl 0301 + 0,015g NTC en polvo + 0,1g de aditivo
AM 7	NTC Aquacyl 0301 con agua y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 0,5% relativo a peso de agua).	9,03g agua + 1g de NTC Aquacyl 0301 + 0,05g de aditivo.
AM 8	NTC Aquacyl 0301 con agua, NTC en polvo y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 0,5% relativo a peso de agua).	10g agua + 0,03g de NTC + 0,05g de aditivo.
AM 9	NTC Aquacyl 0301 con agua y NTC en polvo.	9,57g agua + 0,5g de NTC Aquacyl 0301 + 0,015g NTC en polvo
AM 10	NTC Aquacyl 0301 con agua, NTC en polvo y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – at 0,5% relativo a peso de agua).	9,57g agua + 0,5g de NTC Aquacyl 0301 + 0,015g NTC en polvo + 0,05g de aditivo
AM 11	NTC en polvo con goma arábica y agua.	9,0g agua + 1g Goma arábica + 0,03g NTC en polvo
AM 12	NTC en polvo y agua con surfactante – Lauril Ether Sulfato de Sódio	– 10g agua + 0,03g de NTC en polvo + 0,1g de surfactante

3.1. Materiales

Los materiales utilizados fueron: nanotubos de carbono (NTC), aditivo superplastificante, agua destilada, goma arábica y lauril éter sulfato de sodio.

En el caso de goma arábica, el fabricante no suplió datos de caracterización química y mecánica, por lo tanto, no es presentada en este trabajo. El lauril sulfato de sodio éter es básicamente un producto químico cuya fórmula es $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{Na}$. Ambos materiales ya habían sido investigados por Ibarra et al. (2006) y Metaxa et al. (2012), respectivamente, que obtuvieron buenos resultados de dispersión. Los nanotubos de carbono utilizados en esta investigación fueron adquiridos de la empresa Nanocyl SA, localizada en Bélgica. El valor pagado por el producto en polvo fue de 120 euros por kilo. Estos son los nanotubos de carbono de paredes múltiples sintetizadas por el método de deposición de vapor químico, también llamado de CVD. Comercialmente los productos son especificados con los nombres NC 7000 para la presentación en polvo y AQUACYL 0301, al que ya está disperso en agua. En ambos casos fueron utilizados en este estudio.

Las Tablas 2 y 3 muestran las informaciones físicas y químicas de los nanotubos de carbono utilizados en este estudio.

Para realizar el experimento, fue utilizado un superplastificante con base de policarboxilato. Policarboxilatos son macromoléculas utilizados como dispersantes en composiciones cementicias de alta eficiencia, reduciendo la viscosidad de las suspensiones y minimizando la cantidad de agua utilizada para el proceso (Mehta; Monteiro, 2013).

Tabla 2. NTC – Caracterización según fabricante.

Propiedades	Unidad	Valor
Diámetro promedio	nanómetros	9,5
Longitud promedio	micrones	1,5
Pureza de carbono	%	90
Óxido metálico	%	10
Área superficial	m ² /g	250-300
Densidad promedio	g/l	60

Tabla 3. Composición del producto según fabricante.

Componentes	% (peso)
Grafito sintetizado (NTC)	90%
Óxido de cobalto	< 1%
Otros	9%

El aditivo usado en el experimento consiste en un polímero de éter carboxílico modificado con una concentración de sólidos de aproximadamente 49 %. El producto cumple con los requisitos de la norma ASTM C 494/2013 (tipo A y F) (2013), ASTM 1017/2007 (2007), NBR 11768/2011 (2011). Algunas de sus propiedades pueden ser vistas en la Tabla 4.

Tabla 4. Informaciones del aditivo según fabricante.

Dosis recomendada (por peso de cemento)	pH (ABNT 10908)	Peso específico (ABNT 10908)
0,3% a 2%	5,5 \pm 1,0	1,10 \pm 0,02 g/cm ³

3.2. Procedimiento para preparación da dispersión dos NTC

Figura 1 Pesada de nanotubos utilizando una balanza electrónica con una precisión de 0,001 g. En todos los casos, el porcentaje de 0,3 % en relación al total de agua adicionada fue mantenida. Las mezclas fueron hechas en tubos de ensayo, que fueron agitadas mecánicamente (Figura 1 - b, y la Figura 1 - C, posterior a la agitación). Como paso siguiente, las soluciones en tubos de ensayo fueron sujetas a agitación por ultrasonido en un dispositivo de bancada, de la marca Thornton Ltd., con una frecuencia nominal de 40 kHz y 100 W de potencia (Figura 1 - d).

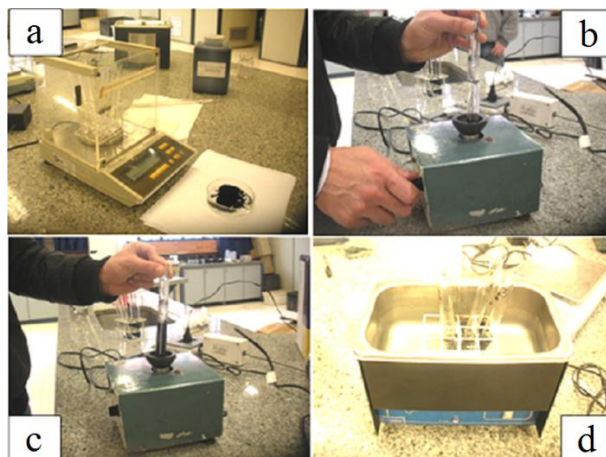


Figura 1. a) Pesada de los nanotubos de carbono, b) agitación de solución, c) apariencia de la muestra posterior a la agitación mecánica, d) mezclas en el ultrasonido

Las muestras permanecieron en el ultrasonido durante 1 hora. Esto fue determinado sobre la base de un análisis visual que indicó que posterior a 60 minutos, las muestras no presentan alteraciones en relación a la tonalidad y turbidez y no mostró ninguna decantación después de un tiempo de reposo de 24 horas, conforme lo explicado en la sección 3.3.

3.3. Definición del tiempo de agitación por ultrasonido de las muestras

Esta parte del estudio fue destinada a determinar el tiempo de permanencia de las soluciones acuosas, con NCT, en el ultrasonido. Así, las dispersiones fueron efectuadas usando los tiempos de 10, 20, 40 y 60 minutos en el ultrasonido. El objetivo fue definir un tiempo de agitación por ultrasonido que va a generar una mínima incidencia de decantación en la dispersión posterior a las 24 horas en reposo. La Figura 2 es un ejemplo de comparación de decantación posterior a las 24 horas y durante 40 minutos de agitación por ultrasonido.

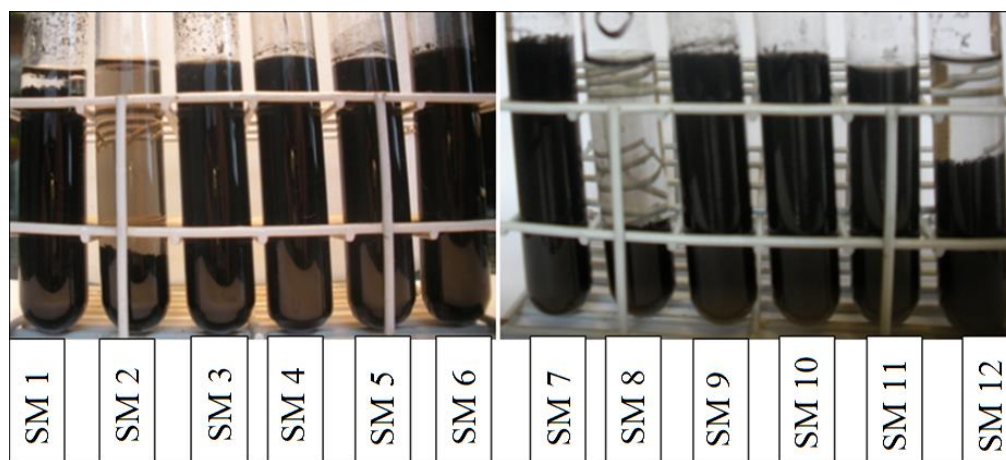


Figura 2. Análisis visual de las muestras con tiempo de agitación por ultrasonido de 40 minutos posterior a las 24 horas de descanso.

El resultado de esta comparación é mostrado en la Tabla 5 e indica que los tiempos de agitación por ultrasonido ó sonicación de 40 y 60 minutos fueron aquellos con menor ocurrencia de decantación. Así, se decidió que este estudio tendría procedimiento estándar para fijar un tiempo de 60 minutos para la presentación de sonicación.

Tabla 5. Muestras decantadas posteriores a las 24 horas en reposo en relación al tiempo de aplicación de las ondas ultrasónicas.

Muestras/tiempo agitación por ultrasonido	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	AM6	AM7	AM8	AM9	AM10	AM11	AM12	Ocurrencia total de decantación
10 min.	S	S	S	N	N	N	N	S	N	N	S	S	6
20 min.	S	S	S	N	N	N	N	S	N	N	S	S	6
40 min.	S	S	N	N	N	N	N	S	N	N	N	S	4
60 min.	S	S	N	N	N	N	N	S	N	N	N	S	4

S – Ocurrencia de decantación

N – No ocurrencia de decantación

3.4. Uso de la microscopía para la evaluación de la decantación

Luego de preparar las dispersiones de las muestras, estas fueron analizadas en un microscopio óptico de reflexión de marca Olympus, modelo BX60 equipado con una cámara digital Olympus UC 30 que

puede ser observado en la Figura 3. Las imágenes fueron hechas con diferentes ampliaciones (50x, 100x y 200x) con iluminación incidiendo de abajo hacia arriba.



Figura 3. a) Detalles del lente del microscopio b) Olympus BX 60 microscopio.

Las muestras fueron recogidas a partir del tubo de ensayo, inmediatamente después de su preparación, antes de la decantación de los nanotubos de carbono y dispuestas en placas de vidrio con ayuda de una pipeta, goteando una gota en cada placa. En todos los ensayos fue utilizada la incidencia de la iluminación de abajo, a fin de examinar la transparencia y turbidez de la muestra.

3.5 Criterio de valoración

Tres criterios para valorar la dispersión de nanotubos de carbono fueron utilizados en este estudio. La turbidez, el diámetro de los aglomerados y la decantación y la explicación de cada uno de estos criterios es presentada a continuación.

3.5.1 Turbidez

La turbidez es una propiedad física de los líquidos, lo que resulta en la reducción de su transparencia, debido a la presencia de materiales en suspensión que interfieren en el paso de luz. No obstante, la complejidad de las interacciones entre la luz incidente, propiedades ópticas de los materiales en suspensión y diluidos, o su índice de refracción y color, la turbidez transforma la propiedad visual en un criterio subjetivo, no siendo una cantidad física medible directamente.

Por ello el análisis de este criterio fue realizado de forma cualitativa con la visualización o no de la turbidez y su clasificación fue hecha por tres parámetros que pueden ser vistos en la Tabla 6. Así, el más turbio es la solución más eficiente para la dispersión de los nanotubos de carbono. Para determinar la turbidez, se usó la incidencia de luz sobre las muestras.

Tabla 6. Parámetros para el análisis y clasificación de turbidez.

Incidencia de la luz que pasa a través de la muestra	Parámetros	Clasificación
Sin incidencia de luz	Opaco	Buena dispersión
Baja incidencia de luz	Traslúcido	Buena dispersión
Alta incidencia de luz	Traslúcido	Mala dispersión

3.5.2 Diámetro de los grumos

La formación de grumos indica la aglutinación de partículas y, por consiguiente, que no hubo dispersión eficiente del NTC en la muestra. Cuanto mayor es el diámetro del aglomerado formado, menos eficiente es la dispersión. Las imágenes obtenidas por microscopia permitieron medir el diámetro de aglomerados formados en cada muestra. Para medir los grumos las imágenes fueron aumentadas 50 x en microscopio, y fue medido en micrones, el diámetro del mayor aglomerado

encontrado. La medición fue hecha por comparación con la escala de referencia de la imagen. La Figura 4 ilustra el procedimiento usado.

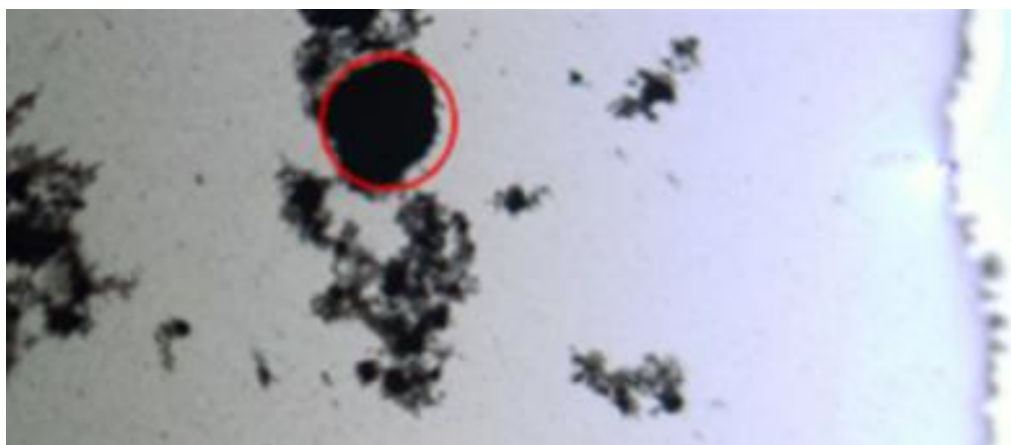


Figura 4. Medición del diámetro en micrones de la mayor aglomeración de NTC.

3.5.3 Decantación en el tubo de ensayo

La decantación es el proceso de separación de las fases de una mezcla o solución (ver Figura 3). Si hay una porción considerable de partículas distribuidas en la muestra, esto significa que no hubo decantación. Esto es importante para que haya dispersión adecuada de nanotubos de carbono en el medio acuoso, en tanto mayor sea la concentración de partículas suspendidas, mejor, ya que para hacer concreto con los nanotubos de carbono será inicialmente necesaria realizar una dispersión de nanotubos de carbono en un líquido para ejecución posterior.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Evaluación de las fotos de microscopía

En la Figura 5 a la 16, es posible ver las fotos tomadas del microscopio que fueron utilizados para el análisis de turbidez y de tamaño de grumos formados. Estas tienen ampliaciones de 50x, 100x y 200x, que pueden ser visualizadas en las imágenes A, B y C, respectivamente. Para estandarizar las imágenes, todas las fotografías fueron hechas usando como referencia una de los bordes de la gota colocada sobre la placa de vidrio. En las fotografías es posible ver el tamaño de formación de grumos, así como la transparencia de las muestras con luz incidiendo por debajo.

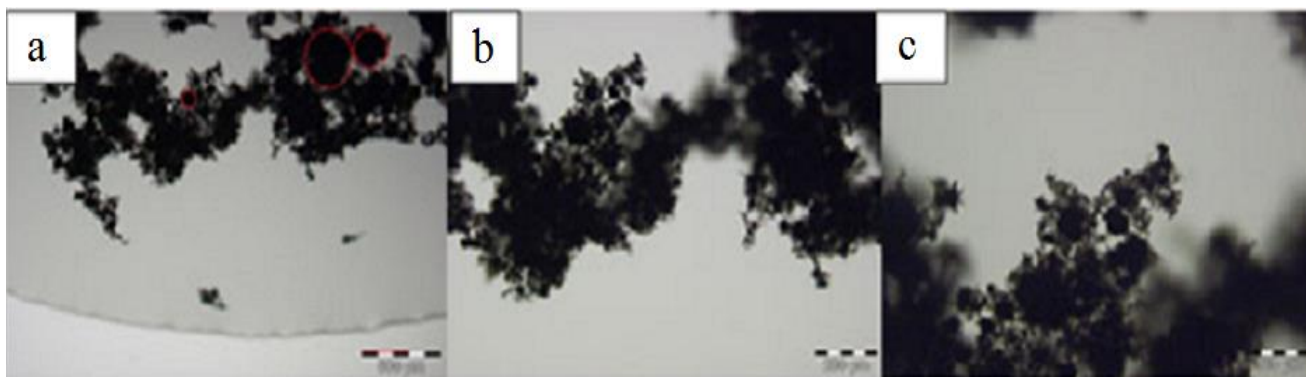


Figura 5. Muestra SM 1 - polvo NTC disperso en agua.



Figure 6. Muestra SM 2 – NTC en polvo disperso en agua y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - 2%).

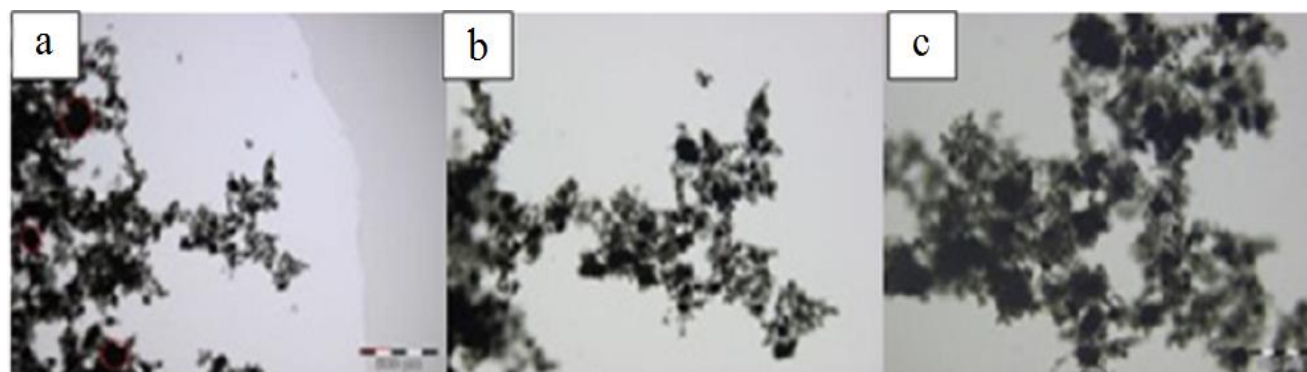


Figura 7. Muestra SM 3 – NTC en polvo disperso en agua y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - 1%).

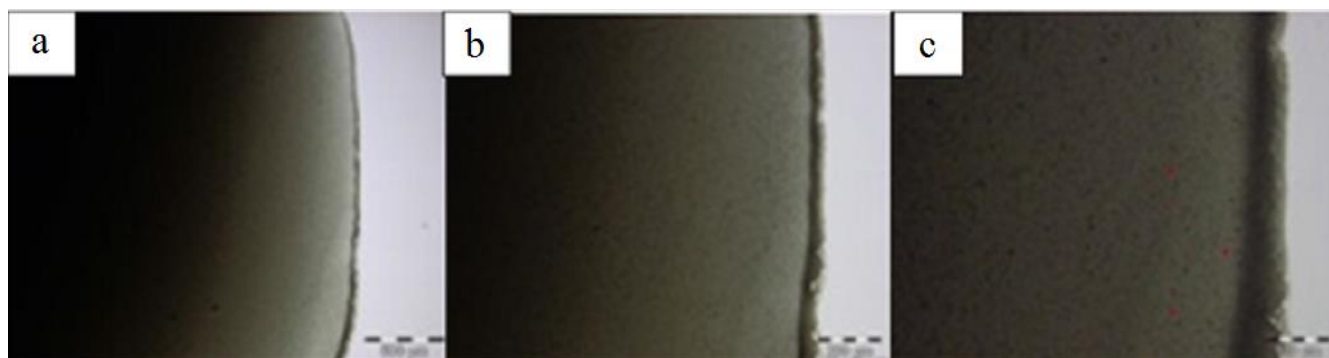


Figura 8. Muestra SM 4 - NTC Aquacyl 0301 disperso en agua.

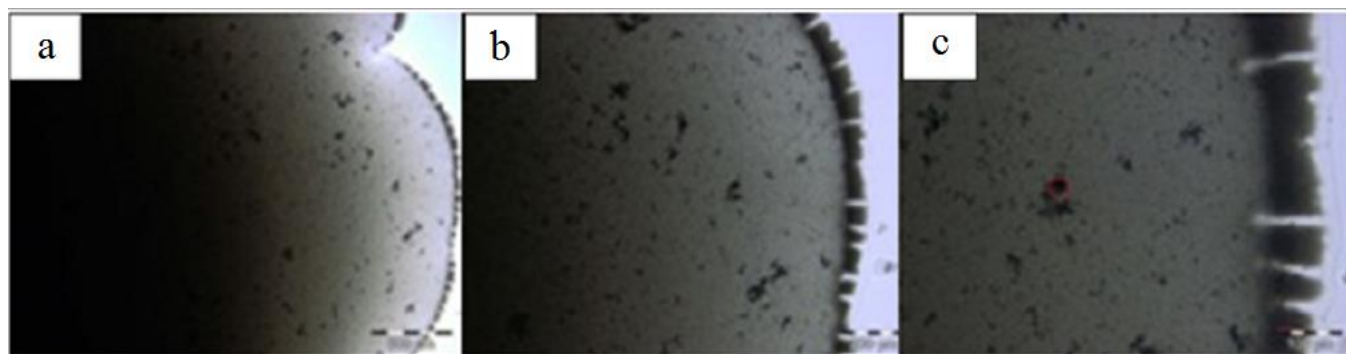


Figura 9. Muestra SM 5 – NTC Aquacyl 0301 disperso en agua y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - 1%).

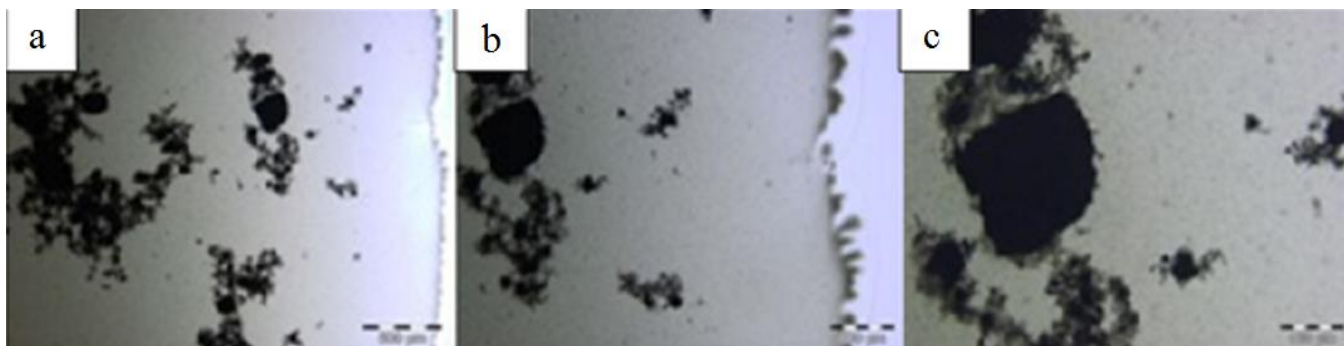


Figura 10. Muestra SM 6 - NTC Aquacyl 0301 disperso en agua, con NTC en polvo y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - 1%).

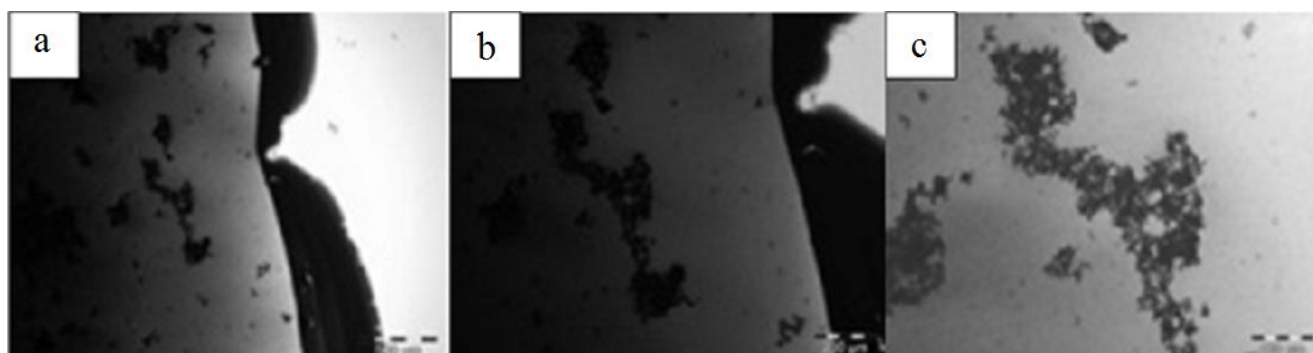


Figura 11. Muestra SM 7 - NTC Aquacyl 0301 disperso en aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 0,5%) y agua.

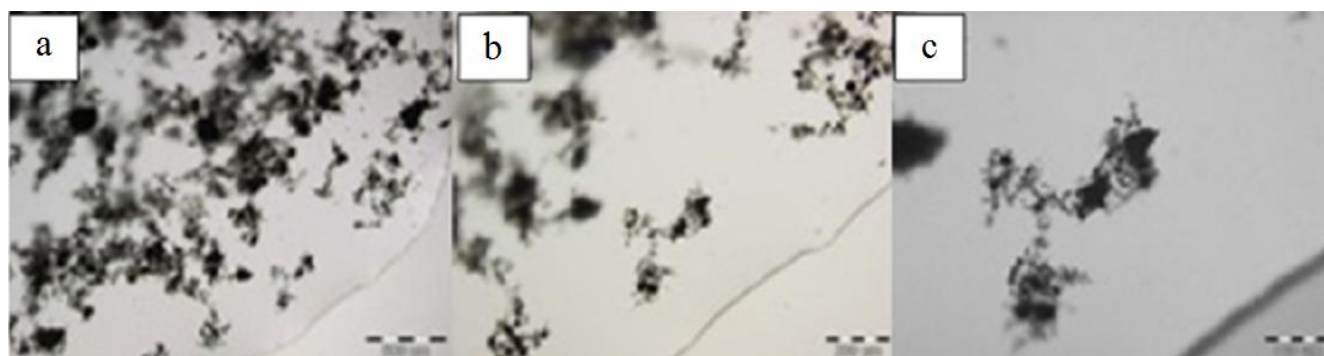


Figura 12. Muestra SM 8 – NTC en polvo disperso en aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 0,5%) y agua.



Figura 13. Muestra SM 9 - NTC Aquacyl 0301 disperso en agua y NTC en polvo.

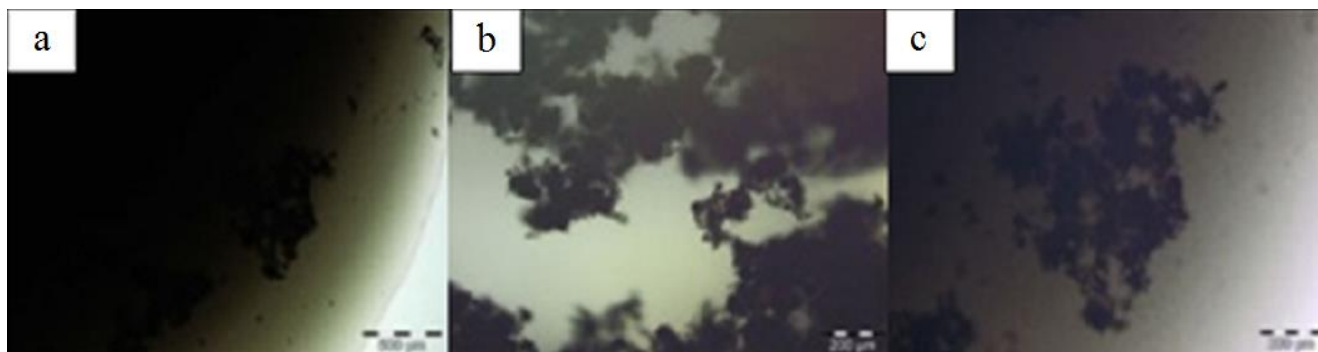


Figura 14. Muestra SM 10 - NTC Aquacyl 0301 disperso en agua, con NTC en polvo y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 0,5%).

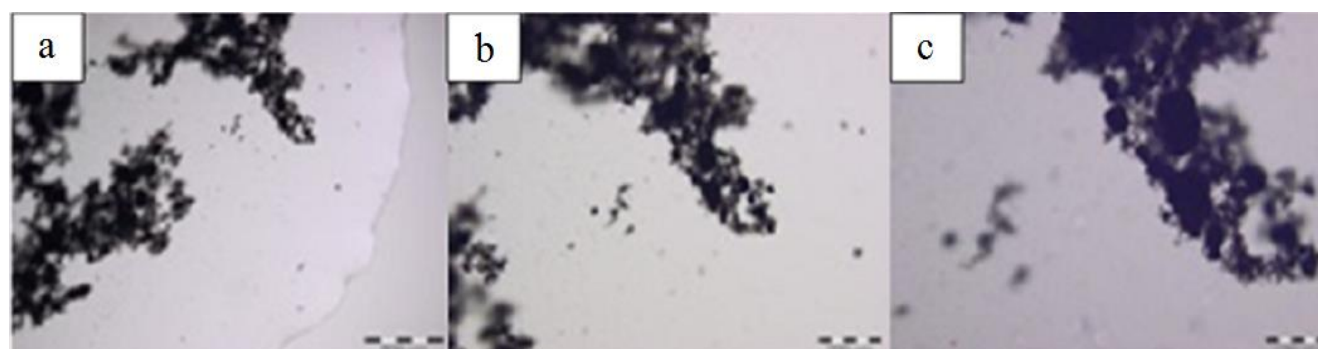


Figura 15. Muestra SM 11 – NTC en polvo disperso en agua y goma arábica.

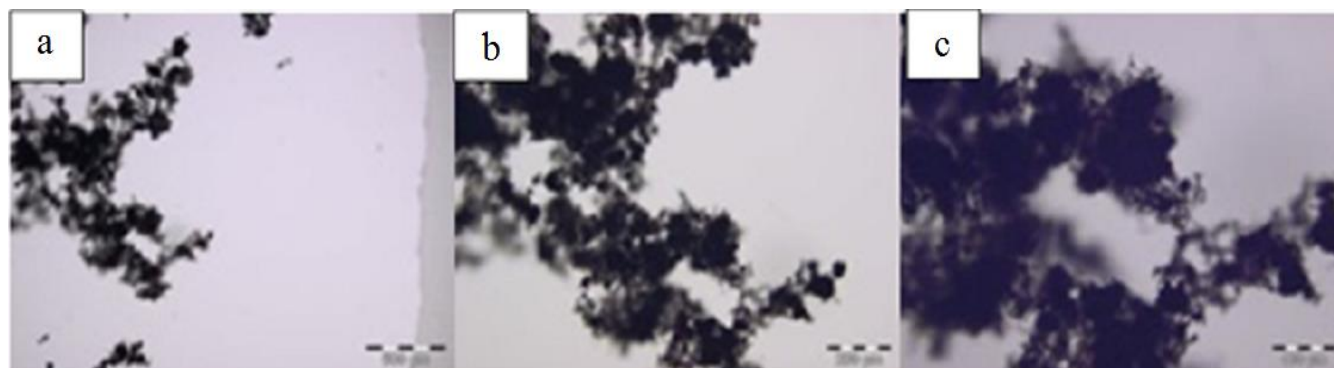


Figura 16. Muestra SM 12 – NTC en polvo disperso en agua y surfactante.

Comparando la muestra SM 4 (Figura 8), que es el caso del producto industrialmente disperso (Aquacyl) mezclado con agua y sometida a 60 minutos de agitación por ultrasonido, con los casos en que fueron utilizados los nanotubos de carbono en polvo para dispersión, se verificó que ninguna de las alternativas que utilizan NTC en polvo (Figuras 5 a 7, Figura 10 y en las Figuras 12 a 16) mostraron la misma eficacia de la dispersión industrial del suplidor comercial. Por razones comerciales, el fabricante no entrega informaciones sobre la técnica usada para dispersar el NTC. Se destaca que esta diferencia fue verificada por evaluación microscópica, a pesar de muchas de las dispersiones hechas con NTC en polvo quedaron visualmente idénticas al SM 4, como puede ser visto en la Figura 2.

Se observa que, en la muestra SM 5 (Figura 9), como aditivo superplastificante TF8000 el producto Aquacyl, los nanotubos de carbono formaron algunos grumos y estos poseen una orientación en el borde de la gota. Es posible imaginar que la acción del aditivo pueda haber causado esta ocurrencia, una vez que en la muestra conteniendo apenas el Aquacyl y agua (SM 4) el hecho no fue observado (Figura 8).

4.2. Aplicación del análisis jerárquico para la interpretación de los resultados

Para efectos del análisis de la eficiencia de dispersión tres criterios fueron adoptados. En la Figura 17, hay un diagrama de flujo general de la aplicación de análisis jerárquico, mostrando que los criterios considerados en la evaluación fueron: turbidez de la dispersión, diámetro de grumos formados y tendencia a la decantación.

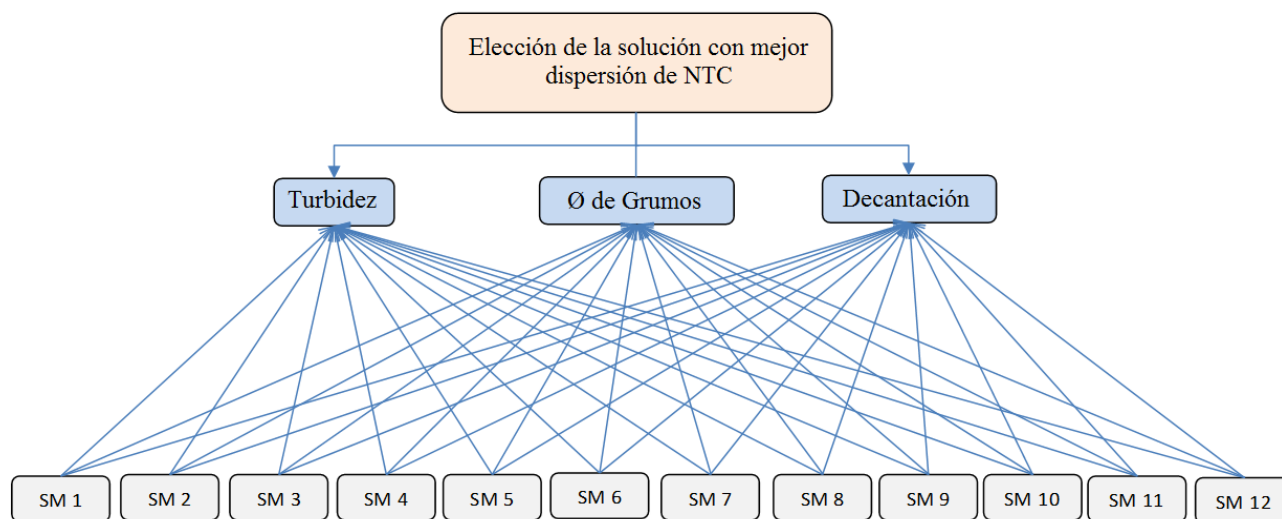


Figura 17. Flujograma de análisis jerárquico

A partir de la elección de estos criterios, fueron sugeridos límites de desempeño que son analizados sobre la base del análisis visual y microscopía de dispersiones NTC. Los límites de desempeño adoptados pueden ser vistos en la Tabla 7.

Tabla 7. Límites de desempeño sugeridos para el análisis de las alternativas.

Criterio	Límites de desempeño	Método de ensayo
Turbidez	Si es opaco - optimo Si es translúcido* – bueno Si es transparente** - malo	Microscopio
Ø de Grumos	De 0 a 500 µm – óptimo De 500 a 1000 µm – bueno Más de 1000 µm - malo	Microscopio
Decantación	Se no decanta– optimo Decantó - Malo	Visual – Tubo ensayo

* Poco permeable a la iluminación.

** Muy permeable a la iluminación.

Para evaluar la importancia de cada criterio una matriz fue desarrollada, la cual puede ser vista en la Tabla 8, que está de acuerdo con la norma ASTM E 1765/2011 (2011). En la matriz, los atributos fueron comparados por análisis de pares (dos a dos), que busca clasificar los criterios. Una característica del AHP es la subjetividad del proceso, una vez que depende de la importancia que el evaluador atribuye a cada criterio. No obstante, este aspecto puede ser visto como un factor positivo, pues indica que el sistema de evaluación está abierto a las convicciones del tomador de decisión, es decir se puede introducir experiencias previas con la experiencia del evaluador.

En relación al uso de la escala de importancia ASTM E 1765/2011 (2011), se debe aclarar que, cuando los resultados de la comparación se dan de una forma inversa a los casos de la Tabla 8, será adoptado el inverso de la calificación de la escala. Es decir, si B es más importante que A, su calificación será 1/5.

Tabla 8. Escalas de importancia para los criterios de evaluación (ASTM E 1765/2002).

Comparaciones	Escala
A igual a B	1
A un poco más importante que B	3
A mas importante que B	5
A mucho más importante que B	7
A extremadamente más importante que B	9

Luego se arma la matriz de decisión y se procede a calcular el peso relativo (Pr) de cada criterio considerado. Por ello, la suma de cada uno de los criterios es considerada, dividiéndola por la suma total de los criterios y multiplicando por cien. La ecuación 1 ilustra este cálculo.

$$Pr = \frac{\sum \text{Criterio}(\text{total_linea})}{\sum \text{Total}(\text{criterios_columna})} \cdot 100 \quad (1)$$

Tabla 9. Matriz con el análisis pareado y peso para cada criterio.

Criterios de valoración usando la escala de importancia de acuerdo con ASTM E 1765/2002	Turbidez del liquido	Ø de los Grumos	Decantación	Criterios (Total línea)	Peso (Pr) - %
Turbidez del liquido	1,00	3,00	3,00	7,00	53,9
Ø de los Grumos	0,33	1,00	0,33	1,66	12,8
Decantación	0,33	3,00	1,00	4,33	33,3
Total – criterios columnas				13,00	100%

A partir de la medición de pesos para cada criterio, las muestras fueron clasificadas de acuerdo con su desempeño. Para este efecto, fue convenido tres niveles de clasificación de desempeño como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Desempeño para análisis de las muestras.

Limites de desempeño	Puntos
Atiende con alto desempeño	2
Atiende medianamente	1
Atiende con bajo desempeño	0

De este modo, posterior a la separación de las muestras de acuerdo con su desempeño, cada variable fue dividida por su mayor valor, como se muestra en la Tabla 11. Esta práctica tiene una función de normalizar todas las cantidades medidas de modo que toda la gama quede entre 0 y 1 para estandarizar.

Tabla 11. Resultados de las muestras.

Escala de importancia de acuerdo con el análisis de la dispersión NTC	Datos Generales												Datos normalizados											
	SM 1	SM 2	SM 3	SM 4	SM 5	SM 6	SM 7	SM 8	SM 9	SM 10	SM 11	SM 12	SM 1	SM 2	SM 3	SM 4	SM 5	SM 6	SM 7	SM 8	SM 9	SM 10	SM 11	SM 12
Turbidez del líquido	1	0	0	2	2	2	2	0	2	2	0	0	0,5	0	0	1	1	1	1	0	1	1	0	0
Ø de los grumos (µm)	1600	1350	1100	50	180	1180	350	850	420	620	700	600	0	0	0	1	0,3	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Decantación	0	0	2	2	2	2	2	0	2	2	2	0	0	0	1	1	1	1	0	1	1	1	0	0

Finalmente, cada variable fue multiplicada por el respectivo peso relativo, teniendo el índice de desempeño de cada alternativa para cada criterio, como se aprecia en la Tabla 12. Adicionando los datos de la Tabla 11 en la Tabla 12, el índice general de desempeño de cada alternativa es obtenido. El desempeño de las 12 muestras puede ser visto en la penúltima línea de la Tabla 12. Como resultado, parece que las mejores dispersiones fueron (1° lugar) SM 4, SM 5 (2° lugar), SM 7 (3° lugar) y SM 9 (3° lugar). Es de notar que la muestra SM 3 y SM 11 fueron las que presentaron el mejor desempeño entre aquellos que usaron la adición de nanotubos de carbono en polvo.

Tabla 12. Desempeño das alternativas.

Escala de importancia de acuerdo con el análisis de la dispersión NTC	Peso relativo	Datos normalizados x Peso de la variable											
		SM 1	SM 2	SM 3	SM 4	SM 5	SM 6	SM 7	SM 8	SM 9	SM 10	SM 11	SM 12
Turbidez del líquido	0,539	0,27	0,00	0,00	0,54	0,54	0,54	0,54	0,00	0,54	0,54	0,00	0,00
Ø de los grumos (µm)	0,128	0,00	0,00	0,01	0,13	0,04	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
Decantación	0,333	0,00	0,00	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,00	0,33	0,33	0,33	0,00
Total		0,27	0,00	0,34	1,00	0,91	0,88	0,89	0,01	0,89	0,88	0,34	0,01
Clasificación		6	7	5	1	2	4	3	8	3	4	5	8

5. CONCLUSIÓN

El mayor valor encontrado corresponde a la mejor alternativa de elección, de este modo se puede decir que, la muestra SM 4, conteniendo agua y NTC Aquacyl 0301, corresponde a la muestra con la mejor dispersión. Esto comprueba que el método de dispersión industrial es mucho más eficiente que las otras tentativas de dispersión probados en este estudio. De acuerdo con el análisis, las muestras que usaron producto Aquacyl tenían los mayores valores de desempeño, como pudo ser visto en la Tabla 12, las muestras SM 4, SM 5, SM 6, SM 7, SM 9 y SM 10. A pesar de la evidente aglomeración en la mayoría de las muestras con polvo NTC, se demostró que ellos no estaban totalmente dispersos en el medio acuoso, el estudio ayudó a entender el funcionamiento de la dispersión de nanotubos de carbono en varios medios, ayudando a definir con un poco mas de precisión los productos y formas de dispersión a ser usados. Las muestras con los mejores resultados con NTC en polvo fueron: SM 3 que contiene agua, y NTC con aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - a 1% en relación a peso de agua) y SM 11 conteniendo agua, goma arábica y NTC. Fue demostrado que el aumento del tiempo de sonicación o agitación por ultrasonido en la dispersión reduce la ocurrencia de decantación de las soluciones, visto como un factor de eficiencia para la dispersión de soluciones. El uso del microscopio en el estudio se hizo importante, ya que muchas soluciones no podrían ser analizadas apenas de manera visual. No obstante, los peores resultados de dispersión se hallaron en las muestras SM 8, con agua, NTC y aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - a 0,5% en relación a peso de agua) y SM 12 con agua, NTC en polvo y surfactante (éter lauril sulfato de sodio), que fueron descartados. Comparando los resultados de SM 4 (Figura 9) con los de SM 5 (Figura 10), se demostró que la introducción de aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000) causo la formación de grumos, inicialmente inexistentes en los NTC dispersos industrialmente en base acuosa. Una de las posibles explicaciones es que las cargas eléctricas bipolares, se acumulan en la superficie de las partículas causando el fenómeno de aglutinamiento. Eso podría ser explicado mejor si se supiera exactamente el proceso de dispersión aplicados en el producto industrializado. Se sugiere que más investigaciones sean realizadas para explicar este hecho.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a todo el equipo de la Revista Alconpat. Este artículo fue basado en parte de la disertación de Marcondes (2012), desarrollada en el Programa de post grado en Ingeniería de Civil de la Universidad Federal de Paraná, Brasil.

7. REFERENCIAS

- American Society for Testing and Materials. *Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete*. ASTM C494/C494M. In: Annual book of ASTM Standards, West Conshohocken, 2013.
- American Society for Testing and Materials. *Standard Specification for Chemical Admixtures for Use in Producing Flowing Concrete*. ASTM C1017/C1017M. In: Annual book of ASTM Standards, West Conshohocken, 2007.
- American Society for Testing and Materials. *Standard practice for applying analytical hierarchy process (AHP) to multi attribute decision analysis of investments related to buildings and buildings systems*. ASTM E 1765. In: Annual book of ASTM Standards, West Conshohocken, 2011.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. “*Chemical additives for Portland cement concrete – Requirements*”, (*Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos*). NBR 11768. Rio de Janeiro, 2011.

- Batiston E. R. (2012), “*Carbon Nanotubes incorporation in Portland cement matrices*”, (*Incorporación de Nanotubos de Carbono em Matrizes de cimento Portland*). Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Costa H. G., Correa P. S. (2010), “*Construction of an AHP-based model to catch criteria weights in port-occupancy evaluation*”, *International Journal of the Analytic Hierarchy Process*; 2(1) 30-43.
- Costa H. G. (2002), “*Introduction to hierarchical analysis method: multi-criteria analysis in the decision aid*” (*Introdução ao método de análise jerárquico: análise multicritério no auxílio a decisão*), Niterói, R. J.
- Couto, G. G. (2006), “*Nano nickel particles: synthesis, characterization, properties and study their use as catalysts in obtaining carbon nanotubes*” (*Nano partículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono*), Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Gleize P. J. P. (2007), “*Nanotechnology and construction materials*” (*Nanotecnologia e materiais de construção*), In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). *Materiales de construcción civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. São Paulo: IBRACON. v. 2. cap. 50, p. 1659-1685.
- Ibarra Y. S., Gaitero J. J., Erkizia E., Campillo I. (2006), “*Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions*”, *Physica Status Solidi*; 203(6) 1076–1081. doi: 10.1002/pssa.200566166
- Koshio A., Yudasaka M., Zhang M., Lijima S. (2001), “*A Simple Way to Chemically React Single-Wall Carbon Nanotubes with Organic Materials Using Ultrasonication*”, *Nano Letters*; 1(7) 361-363. doi: 10.1021/nl0155431
- Konsta-Gdoutos M. S., Zoi S. M., Surendra P. S. (2010), “*Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials*”, *Cement and Concrete Research*; 40(7) 1052-1059. doi:10.1016/j.cemconres.2010.02.015.
- Lai Y., Wang W., Wang H. (2008), “*AHP and simulation-based budget determination procedure for public building construction projects. Automation in Construction*”, 17(5) 623-632. doi: 10.1016/j.autcon.2007.10.007
- Marcondes C. G. N. (2012), “*Addition of carbon nanotubes in concrete portland cement - absorption, permeability, chloride penetration and mechanical properties*” (*Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento portland – absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas*). Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Departamento de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Marchezetti A. L., Kaviski E., Braga M. C. B. (2011), “*Application of AHP method for ranking of alternative treatment of solid waste*” (*Aplicação do método de AHP para a hierarquização das alternativas de tratamento de resíduos sólidos domiciliares*). *Ambiente Construído*; 11(2) 173-187.
- Mattana A. J., Medeiros M. H. F., Silva N. G, Costa M. R. M. M. C. (2012), “*Hierarchical analysis to choose between natural aggregate and sand rock crushing for making mortar coating*” (*análisis jerárquico para escolha entre agregado natural e areia de britagem de rocha para confecção de argapesos de revestimento*), *Ambiente Construído*; 12(4) 63-79. doi: 10.1590/S1678-86212012000400006
- Makar J., Margeson J., Luh J. (2005), “*Carbon nanotube / cement composites – early results and potential applications*”, in: *International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications*, 3, Vancouver; p. 1-10.

- Metaxa Z. S., Seo J., Konsta-Gdoutos M. S., Hersam M. C., Shah S. P. (2012), “*Highly concentrated carbon nanotube admixture for nano-fiber reinforced cementitious materials*”, Cement and Concrete Composites; 34(5) 612-617. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.01.006
- Mehta P. K., Monteiro P. (2013) “*Concrete Microstructure Properties and Materials*”, New York: McGraw-Hill.
- Neville A. M. (1996), “*Properties of Concrete*”, John Wiley & Sons.
- Nochaiya T., Chaipanich A. (2011), “*Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials*”, Applied Surface Science; 257(6) 1941-1945. doi:10.1016/j.apsusc.2010.09.030
- Pereira E., Medeiros M. H. F., Levy S. M. (2012) “*Concrete durability with recycled aggregates: an application hierarchical analysis*” (*Durabilidade de concretos com agregados reciclados: um aplicação de análise jerárquico*), Ambiente Construído; 12(3) 125-134. doi: 10.1590/S1678-86212012000300009
- Sobolkina A., Mechtcherine V., Khavrus V., Maier D., Mende M., Ritschel M., Leonhardt A. (2012) “*Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement marix*”, Cement and Concrete Composites; 34(10) 1104-1113. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.07.008.
- Saaty T. L. (1978) “*Exploring the interface between hierarchies, multiple objectives and Fuzzy sets*”, Fuzzy Sets Systems; 1 57-68.
- Zarbin A. J. G. (2007) “*Chemistry of nanomaterials*” (*Química de nano materiales*), Quim. Nova; 30(6) 1469-1479.