



Análise da dispersão de soluções contendo nanotubos de carbono para uso em concretos de Cimento 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.

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 estudados 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.

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.

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 fue utilizado 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.

Autor de contacto: Marcelo Medeiros (medeiros.ufpr@gmail.com)

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas nas áreas de cimento e nanotecnologia, tais como Makar et al. (2005), Gleize (2007), Nochaiya e Chaopanich (2011), mostraram que algumas adições de nano-compósitos podem permitir mudanças importantes nas propriedades de compósitos cimentícios, permitindo a produção de concretos mais resistentes, menos porosos e mais duráveis. Entre esses possíveis materiais encontra-se os nanotubos de carbono (NTC), foco principal deste artigo.

Nanotubos de carbono (NTC) são estruturas de carbono que, uma vez sintetizadas, obtem forma cilíndrica em escala nanométrica e medem aproximadamente 3nm de diâmetro e 1000nm de comprimento, sendo que um nanômetro corresponde a $10E-9$ metros. (Couto, 2006).

Do ponto de vista estrutural, existem dois tipos de nanotubos de carbono: de parede única, consiste de uma única folha de grafeno enrolada sobre si própria para formar um tubo cilíndrico, e de paredes múltiplas, compreendendo um conjunto de nanotubos de carbono coaxiais, com várias folhas de grafeno enroladas em um tubo (Zarbin, 2007). Os de paredes simples (NTC) são mais difíceis de serem sintetizados, o que aumenta o seu custo e praticamente impede a sua aplicação em larga escala.

A adição de nanotubos de carbono em compostos de cimento é um tema que tem sido estudado por várias universidades brasileiras e internacionais e a justificativa para isso é que algumas pesquisas, atestam o bom desempenho de nanopartículas quando adicionadas a argamassas de cimento Portland e pastas. No entanto, ainda existem algumas barreiras a serem vencidas. De acordo com Batiston (2012), os dois principais desafios para a introdução de nanotubos de carbono em matrizes de cimento são: homogeneização e a distribuição de nanotubos de carbono na matriz e a interação de nanotubos de carbono com os compostos resultantes da hidratação do cimento.

Quanto à distribuição dos nanotubos de carbono a uma matriz cimentícia, vários métodos têm sido utilizados, com destaque para a sonorização e funcionalização de nanotubos de carbono utilizando mistura de ácido nítrico e sulfúrico. Uma dispersão adequada de nanotubos de carbono (CNT) é um pré-requisito para a sua utilização na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos à base de cimento (Sobolkina et al., 2012).

Para os pesquisadores Koshio et al. (2001), o ultra-som pode ser considerada uma tecnologia eficaz para a dispersão de nanotubos de carbono em água, óleos ou polímeros. Para eles, as forças de cisalhamento geradas por ultra-som superam as forças de atração entre as partículas de nanotubos, sendo capaz de separá-las.

Isto foi provado por Konsta et al. (2010), que conseguiu uma dispersão eficaz através da aplicação de energia ultra-sônica e o uso de um surfactante. Os resultados desta pesquisa mostram que houve dispersão adequada com a aplicação de energia ultra-sônica. Também ficou evidente neste estudo que os nanotubos de carbono de paredes múltiplas podem reforçar a matriz de cimento, visto que aumentam a quantidade de CSH e reduzem a porosidade. Essa contribuição é também devida à finura das partículas, o que resulta numa redução do tamanho do poro da pasta de cimento hidratado (Neville, 1996).

Como o uso de nanotubos de carbono em compostos de cimento revela-se um campo de estudo promissor e está em estágios iniciais, este estudo pretende contribuir para uma melhor compreensão sobre a eficiência de dispersão de nanotubos de carbono em soluções aquosas. Para selecionar as melhores adições para realizar a dispersão foi empregue a ferramenta de análise hierárquica, que será apresentada a seguir, e tem a vantagem de ser um método sistemático de escolha, no qual vários critérios podem ser avaliados de uma forma abrangente.

2. TEORIA DA ANÁLISE HIERÁRQUICA

O Processo Hierárquico Analítico, AHP, é uma das metodologias de análise multi-critérios que auxiliam a tomada de decisão em diversos campos do conhecimento humano. Na engenharia civil, o potencial da AHP tem sido pouco explorada, no entanto, é possível citar exemplos de estudos que utilizaram esta ferramenta como uma ferramenta de tomada de decisão, tais como: Marchezetti et al. (2011), no tratamento de resíduos domésticos; Lai et al. (2008), em projetos de obras públicas; Costa e Correa (2010), na avaliação da pós-ocupação de edifícios; Pereira, Medeiros e Levy (2012) e Mattana et al. (2012) em estudos sobre a reciclagem de resíduos de construção para a fabricação de concreto e argamassa.

De acordo com Costa (2002), o método proposto por Saaty no início dos anos 70 (Saaty, 1978), pode ser classificado como um dos métodos mais conhecidos e utilizados de análise multi -critério, visando a seleção/escolha de alternativas em um processo que considera diferentes critérios de avaliação.

Para o uso desta importante ferramenta que lida com problemas complexos de uma forma mais simplificada, elementos-chave são necessários para determinar a meta global: alternativas viáveis e o conjunto de critérios e atributos. É importante que o utilizador da técnica esteja ciente de que os critérios estabelecidos não causam um efeito de sobreposição uns sobre os outros e são capazes de cobrir todas as soluções para o problema.

A AHP permite considerar a subjetividade de alguns parâmetros e utiliza formas de julgamento para quantificar esses itens, de modo que os níveis hierárquicos são construídas. Os resultados são apresentados no formato de prioridades, permitindo a determinação da quantidade de uma alternativa, ou o seu grau de importância sobre as outras variáveis.

Esta avaliação influencia a qualidade e a eficácia dos resultados obtidos, uma vez que é da responsabilidade do avaliador a determinação da modelagem de alternativas e critérios, e o julgamento sobre os valores atribuídos nas avaliações envolvidas. Exigindo dos avaliadores conhecimento sobre o assunto de cada tópico.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O foco do experimento desenvolvido é basicamente classificar a composição e o método de dispersão de nanotubos de carbono em solução aquosa. A razão para isto é que os nanotubos de carbono são previamente dispersos em água antes de sua adição na massa de concreto, assim a distribuição será mais homogênea do simplesmente se o pó com NTC fosse adicionado ao misturador no momento da fabricação de concreto. Com este enfoque, 12 alternativas de dispersão foram avaliadas pelo ponto de vista da turbidez, o diâmetro de formação de grupo e tendência de sedimentação. A Tabela 1 mostra o plano geral do experimento, com o número de amostras e a dosagem utilizada.

Tabela 1. Visão geral do experimento.

Sample	Description	Dosage
AM 1	NTC em pó com água	10g água + 0,03g de NTC
AM 2	NTC em pó com água e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 2% relativo a massa de água)	10g água + 0,03g de NTC + 0,2g de aditivo
AM 3	NTC em pó com água e aditivo a base de polycarboxilato (Tec Flow 8000 – 1% relativo a massa de água).	10g água + 0,03g de NTC + 0,1g de aditivo
AM 4	NTC Aquacyl 0301 com água.	9,03g água + 1g de NTC Aquacyl 0301

AM 5	NTC Aquacyl 0301 com água e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - 1% relative a massa de água).	9,03g água + 1g de NTC Aquacyl 0301 + 0,1g de aditivo.
AM 6	NTC Aquacyl 0301 com água, NTC em pó e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - at 1% relative a massa de água).	9,57g água + 0,5g de NTC Aquacyl 0301 + 0,015g NTC em pó + 0,1g de aditivo
AM 7	NTC Aquacyl 0301 com água e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 0,5% relative a massa de água).	9,03g água + 1g de NTC Aquacyl 0301 + 0,05g de aditivo.
AM 8	NTC Aquacyl 0301 com água, NTC em pó e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 0,5% relative a massa de água).	10g água + 0,03g de NTC + 0,05g de aditivo.
AM 9	NTC Aquacyl 0301 com água e NTC em pó.	9,57g água + 0,5g de NTC Aquacyl 0301 + 0,015g NTC em pó
AM 10	NTC Aquacyl 0301 com água, NTC em pó e aditivo a base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – at 0,5% relative a massa de água).	9,57g água + 0,5g de NTC Aquacyl 0301 + 0,015g NTC em pó + 0,05g de aditivo
AM 11	NTC em pó com goma arábica e água.	9,0g água + 1g Goma arábica + 0,03g NTC em pó
AM 12	CNT em pó e água com surfactante – Lauril Ether Sulfato de Sódio	– 10g água + 0,03g de NTC em pó + 0,1g de surfactante

3.1. Materiais

Os materiais utilizados foram: nanotubos de carbono (CNT), aditivo superplastificante, água destilada, goma arábica e lauril éter sulfato de sódio.

No caso de goma arábica, o fabricante não forneceu dados de caracterização química e mecânica, portanto, não é apresentada neste trabalho. O lauril sulfato de sódio Éter é basicamente um produto químico cuja fórmula é $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{Na}$. Ambos os materiais já haviam sido pesquisados por Ibarra et al. (2006) e Metaxa et al. (2012), respectivamente, que obtiveram bons resultados de dispersão. Os nanotubos de carbono utilizados nesta pesquisa foram adquiridos da empresa Nanocyl SA, localizada na Bélgica. O valor pago pelo produto em pó foi de 120 euros por quilo. Estes são os nanotubos de carbono de paredes múltiplas sintetizados pelo método de deposição de vapor químico, também chamado de CVD. Comercialmente os produtos são especificados com os nomes NC 7000 para a forma de pó e AQUACYL 0301, ao que já foi disperso em água. Ambos os casos foram utilizados neste estudo.

As Tabelas 2 e 3 mostram as informações físicas e químicas dos nanotubos de carbono utilizados neste estudo.

Para realizar o experimento, foi utilizado um superplastificante com base de policarboxilato. Policarboxilatos são macromoléculas utilizados como dispersantes em composições cimentícias de alta eficiência, reduzindo a viscosidade das suspensões e minimizando a quantidade de água utilizada para o processo (Mehta; Monteiro, 2013).

Tabela 2. NTC - Caracterização pelo fabricante.

Propiedades	Unidade	Valor
Diâmetro médio	nanometros	9,5
Comprimento médio	microns	1,5
Pureza de carbono	%	90
Óxido metálico	%	10
Área superficial	m ² /g	250-300
Densidade média	g/l	60

Tabela 3. Composição do produto pelo fabricante.

Componentes	% (peso)
Grafite sintetizado (NTC)	90%
Óxido de cobalto	< 1%
Outros	9%

O aditivo usado no experimento consiste num polímero de éter carboxílico modificado com uma concentração de sólidos de aproximadamente 49 %. O produto atende aos requisitos da norma ASTM C 494/2013 (tipo A e F) (2013), ASTM 1017/2007 (2007), NBR 11768/2011 (2011). Algumas das suas propriedades podem ser vistas na Tabela 4.

Tabela 4. Informações do aditivo pelo fabricante.

Dosagem recomendada (sob peso do cimento)	pH (ABNT 10908)	Massa específica (ABNT 10908)
0,3% a 2%	5,5 $\pm$ 1,0	1,10 $\pm$ 0,02 g/cm ³

3.2. Procedimento para preparação da dispersão dos NTC

Figura 1 -A mostra a pesagem de nanotubos utilizando uma balança eletrônica com uma precisão de 0,001 g. Em todos os casos, a percentagem de 0,3 % em relação ao total de água adicionada foi mantida. As misturas foram feitas em tubos de ensaio, que foram agitadas num agitador mecânico (Figura 1 - b, e a Figura 1 - C, após agitação) . Como passo seguinte, as soluções em tubos de ensaio foram sujeitas a sonicação num dispositivo de ultra-som de bancada, da marca Thornton Ltd., com uma frequência nominal de 40 kHz e 100 W de potência (Figura 1 - d).

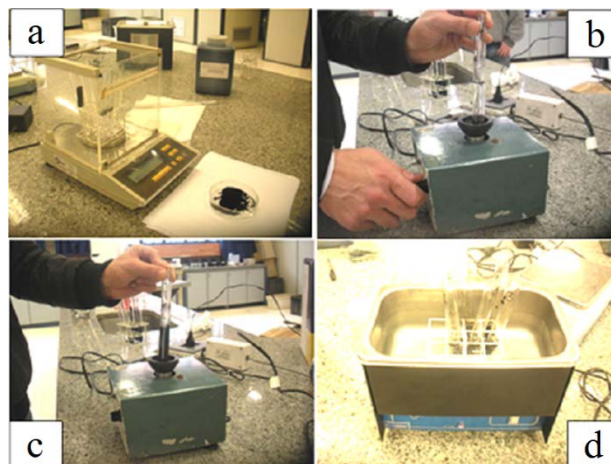


Figura 1. a) Pesagem dos nanotubos de carbono, b) agitação de solução, c) aparência da amostra após agitação mecânica, d) misturas no ultra-som.

As amostras permaneceram no ultra-sons durante 1 hora. Isto foi determinado com base numa análise visual que indicou que após 60 minutos, as amostras não apresentaram alterações em relação tonalidade e turbidez e não mostrou nenhuma decantação depois de um tempo de repouso de 24 horas, conforme explicado na secção 3.3.

3.3. Definição do tempo de sonificação das amostras

Esta parte do estudo foi destinada a determinar o tempo de permanência das soluções aquosas, com NCT, no ultra-som. Assim, as dispersões foram efetuadas usando os tempos de 10, 20, 40 e 60 minutos no ultra-som. O objetivo foi definir um tempo de sonicação que iria gerar uma mínima incidência de decantação na dispersão após 24 horas em repouso. A Figura 2 é um exemplo de comparação de decantação após 24 horas e durante 40 minutos de sonicação.

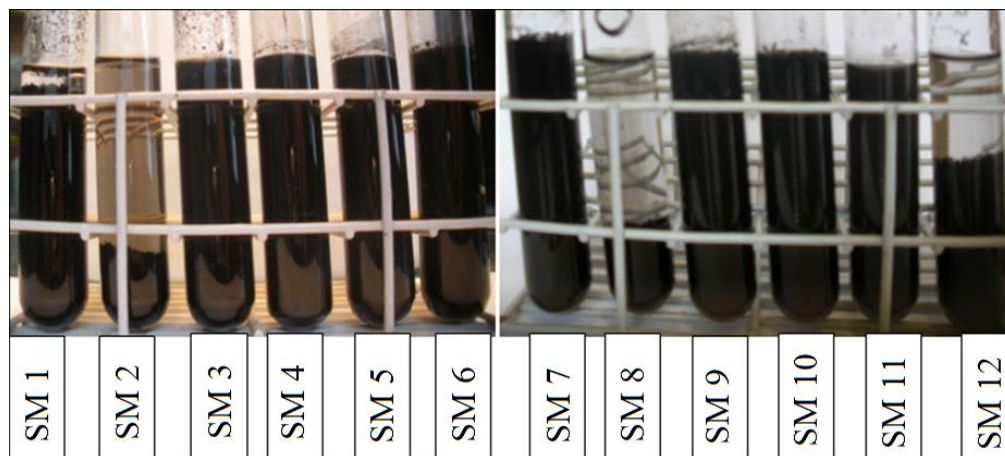


Figura 2. Análise visual das amostras com tempo de sonicação de 40 minutos após 24 horas de descanso.

O resultado desta comparação é mostrado na Tabela 5 e indica que os tempos de sonicação de 40 e 60 minutos foram aqueles com menor ocorrência de decantação. Assim, decidiu-se que este estudo teria procedimento padrão para fixar um tempo de 60 minutos para a apresentação de sonicação.

Tabela 5. Amostras decantadas após 24 horas em repouso em relação ao tempo de aplicação das ondas ultra-sônicas.

Amostras/tempo sonificação	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	AM6	AM7	AM8	AM9	AM10	AM11	AM12	Ocorrência total de decantação
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 – Ocorrência de decantação

N – Não ocorrência de decantação

3.4. Uso da microscopia para avaliação da decantação

Depois de preparar as dispersões de amostras, elas foram analisadas num microscópio óptico de reflexão da marca Olympus, modelo BX60 equipado com uma câmara digital Olympus UC 30 que pode ser observado na Figura 3. As imagens foram feitas com diferentes ampliações (50x, 100x e 200x) com iluminação incidindo de baixo para cima.



Figura 3. a) Detalhes da lente do microscópio b) Olympus BX 60 microscópio.

As amostras foram recolhidas a partir do tubo de ensaio, imediatamente depois da preparação, antes da decantação dos nanotubos de carbono e dispostas em placas de vidro com a ajuda de uma pipeta, gotejando uma gota em cada placa. Em todos os ensaios foi utilizada a incidência de iluminação a partir de baixo, a fim de examinar a transparência e turbidez da amostra.

3.5 Critério de avaliação

Três critérios para avaliação da dispersão de nanotubos de carbono foram utilizados neste estudo. A turbidez, o diâmetro dos aglomerados e decantação. A explicação de cada um destes critérios é apresentada a seguir.

3.5.1 Turbidez

A turbidez é uma propriedade física de líquidos, o que resulta na redução da sua transparência, devido à presença de matérias em suspensão que interferem na passagem de luz. No entanto, a complexidade das interações entre a luz incidente, propriedades ópticas dos materiais em suspensão e dissolvidos, o seu índice de refração e cor, a turbidez transforma a propriedade visual em um critério subjectivo, não comportando-se como uma quantidade física mensurável directamente.

No entanto, a análise deste critério foi realizada de forma qualitativa com a visualização ou não da turbidez e a sua classificação foi feita por três parâmetros que podem ser vistos na Tabela 6. Assim, o mais turvo é a solução mais eficiente para dispersão dos nanotubos de carbono. Para determinar a turbidez, utilizou-se a incidência de luz sob as amostras.

Tabela 6. Parâmetros para análise e classificação de turbidez.

Incidência de luz que passa através da amostra	Parametros	Classificação
Sem incidencia de luz	Opaco	Boa dispersão
Baixa incidencia de luz	Translúcido	Boa dispersão
Alta incidencia de luz	Translúcido	Má dispersão

3.5.2 Diâmetro dos grumos

A formação de grumos indica a aglutinação de partículas e, por conseguinte, que não houve dispersão eficiente do NTC na amostra. Quanto maior for o diâmetro do aglomerado formado, menos eficiente a dispersão. As imagens obtidas por microscopia permitiram medir o diâmetro de aglomerados formados em cada amostra. Para medir os grumos as imagens foram aumentadas 50 x em microscópio, e foi medido em microns, o diâmetro do maior aglomerado encontrado. A medição foi feita por comparação com a escala de referência da imagem. A Figura 4 ilustra o procedimento adoptado.

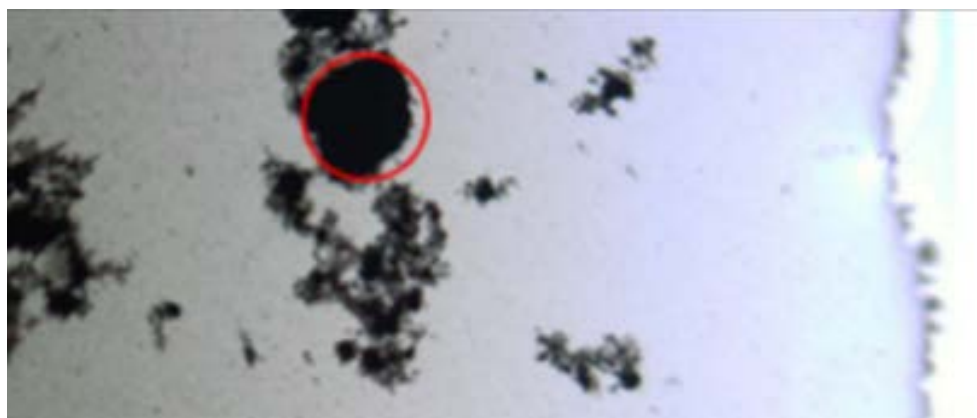


Figura 4. Medição do diâmetro em microns da maior aglomeração de NTC.

3.5.3 Decantação no tubo de ensaio

A decantação é o processo de separação das fases de uma mistura ou solução (ver Figura 3). Se houver porção considerável de partículas distribuídas na amostra, isto significa que não houve decantação. Isto é importante para que haja dispersão adequada de nanotubos de carbono em meio aquoso, e quanto maior a concentração de partículas suspensas, melhor, já que para fazer concreto com os nanotubos de carbono será inicialmente necessária realizar a dispersão de nanotubos de carbono em um líquido para execução posterior.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Avaliação das fotos de microscopia

Na Figura 5 a 16, é possível ver as fotos tiradas no microscópio que foram utilizados para análise de turbidez e de tamanho de grumos formados. Elas têm ampliações de 50x, 100x e 200x, que podem ser visualizadas nas imagens A, B e C -, respectivamente. Para padronização das imagens, todas as fotografias foram feitas usando como referência uma das bordas da gota colocada sobre a placa de vidro. Nas fotografias é também possível ver o tamanho da formação de grumos, bem como a transparência das amostras com luz incidindo por baixo.

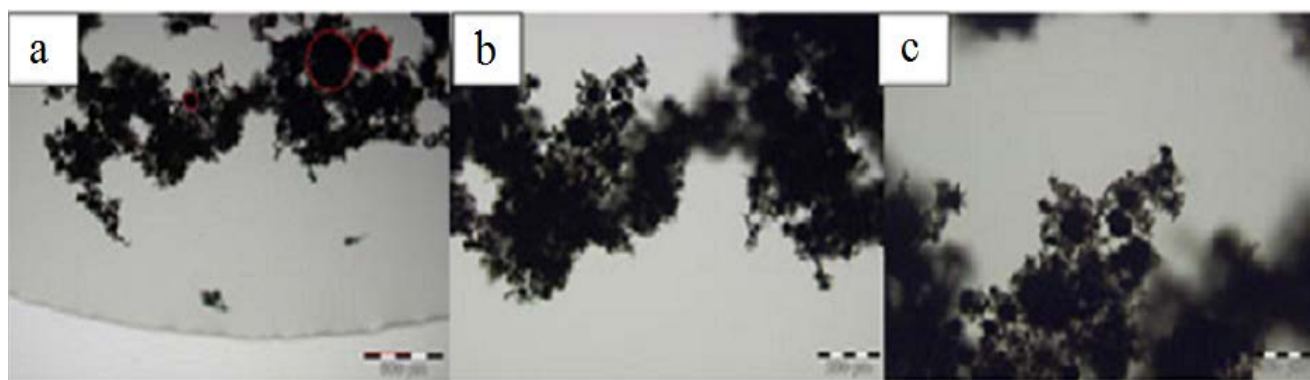


Figura 5. Amostra SM 1 - pó NTC disperso em água.



Figure 6. Amostra SM 2 – NTC em pó disperso em água e aditivo à base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - 2%).

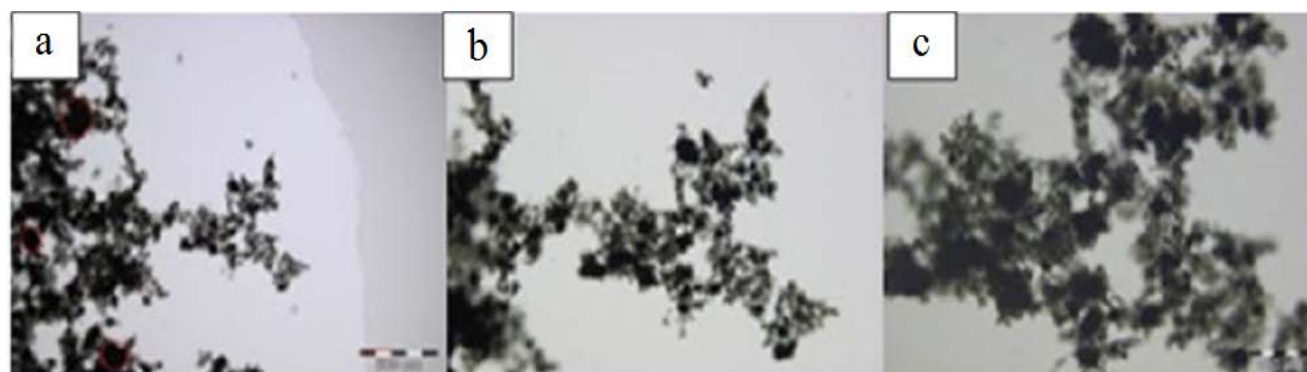


Figura 7. Amostra SM 3 – NTC em pó disperso em água e aditivo à base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - 1%).



Figura 8. Amostra SM 4 - NTC Aquacyl 0301 disperso em água.

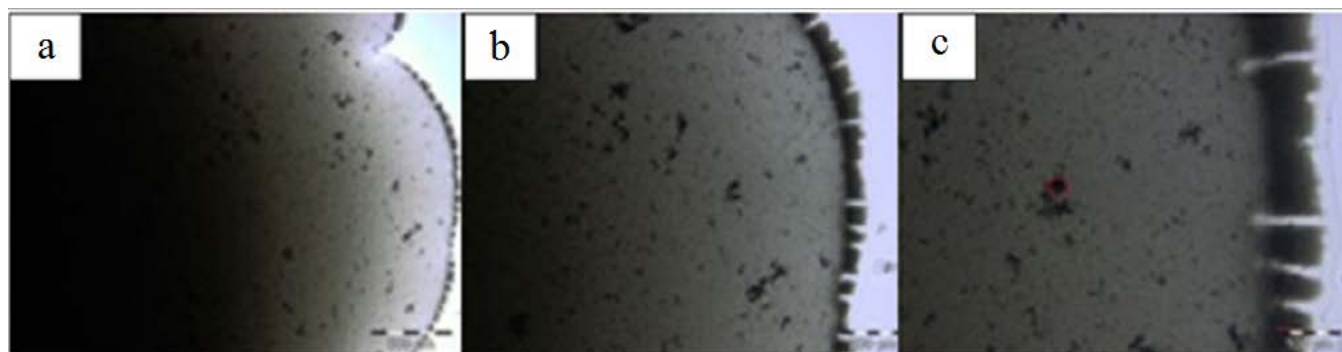


Figura 9. Amostra SM 5 – NTC Aquacyl 0301 disperso em água e aditivo à base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - 1%).



Figura 10. Amostra SM 6 - NTC Aquacyl 0301 disperso em água, com NTC em pó e aditivo à base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - 1%).

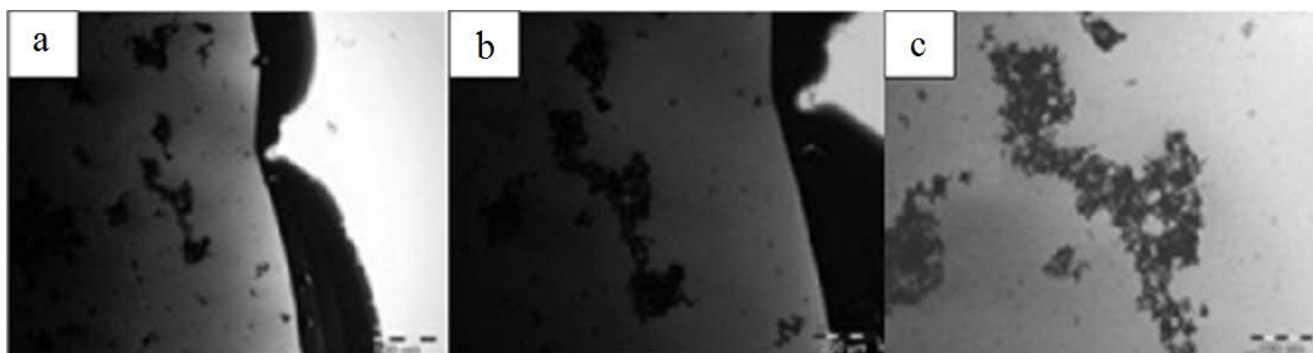


Figura 11. Amostra SM 7 - NTC Aquacyl 0301 disperso em aditivo à base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 0,5%) e água.

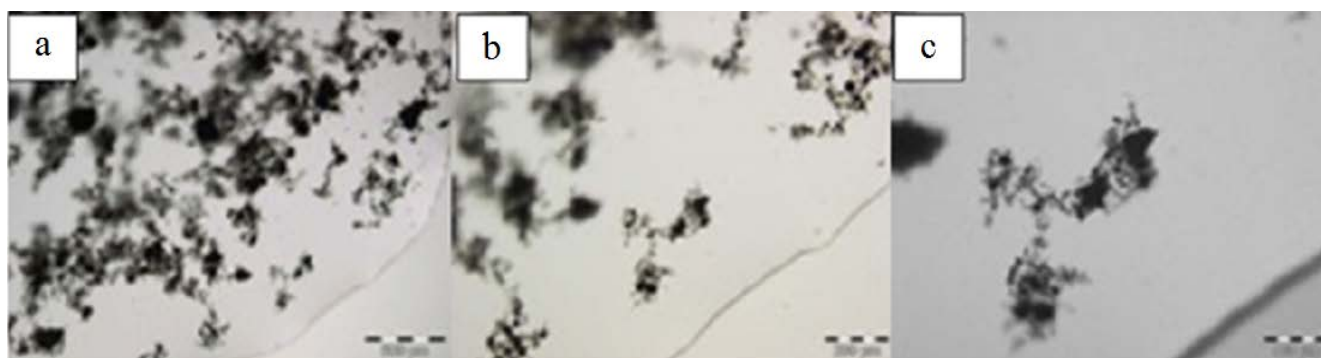


Figura 12. Amostra SM 8 – NTC em pó disperso em aditivo à base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 0,5%) e água.



Figura 13. Amostra SM 9 - NTC Aquacyl 0301 disperso em água e NTC em pó.



Figura 14. Amostra SM 10 - NTC Aquacyl 0301 disperso em água, com NTC em pó e aditivo á base de policarboxilato (Tec Flow 8000 – 0,5%).

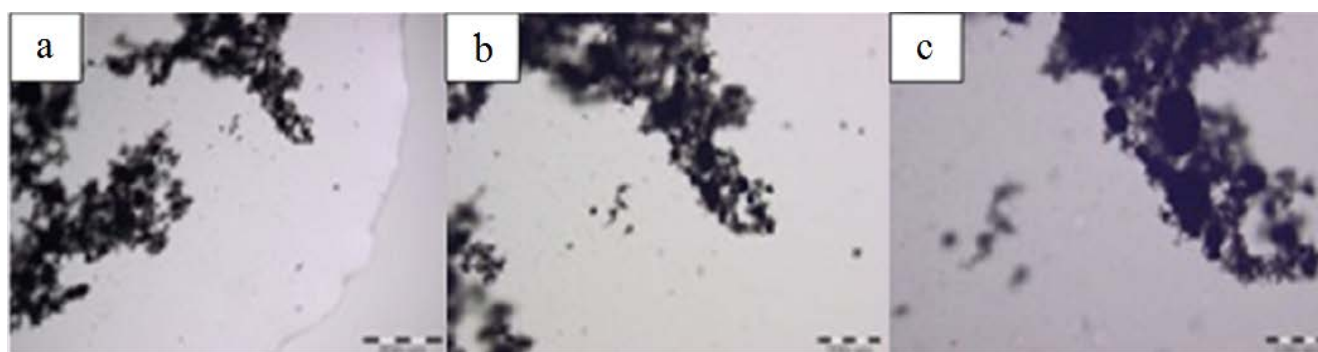


Figura 15. Amostra SM 11 – NTC em pó disperso em água e goma arábica.



Figura 16. Amostra SM 12 – NTC em pó disperso em água e surfactant.

Comparando a amostra SM 4 (Figura 8), que é o caso de o produto industrialmente disperso (Aquacyl) misturado com água e submetida a 60 minutos de sonicação, com os casos em que foram utilizados os nanotubos de carbono em pó para dispersão, verifica-se que nenhuma das alternativas que utilizam NTC em pó (Figuras 5 a 7, Figura 10 e nas Figuras 12 a 16) mostraram a mesma eficácia da dispersão industrial do fornecedor. Por razões comerciais, o fabricante não fornece informações sobre a técnica usada para dispersar o NTC. Salienta-se que esta diferença foi verificada por avaliação microscópica, apesar de muitas das dispersões feitas com NTC em pó ficarem visualmente idêntico ao SM 4, como pode ser visto na Figura 2.

Pode ser visto que, na amostra SM 5 (Figura 9), com aditivo superplastificante TF8000 e produto Aquacyl, os nanotubos de carbono formaram alguns grumos e estes possuem uma orientação na borda da solução gota. É possível imaginar que a ação do aditivo possa ter causado esta ocorrência, uma vez que na amostra contendo apenas o Aquacyl e água (SM 4) o fato não foi observado (Figura 8).

4.2. Aplicação da análise hierárquica para interpretação dos resultados

Para efeitos da análise da eficiência da dispersão três critérios foram adotados. Na Figura 17, há um diagrama de fluxo geral da aplicação de análise hierárquica, mostrando que os critérios considerados na avaliação foram: turbidez da dispersão, diâmetro de grumos formados e tendência decantação.

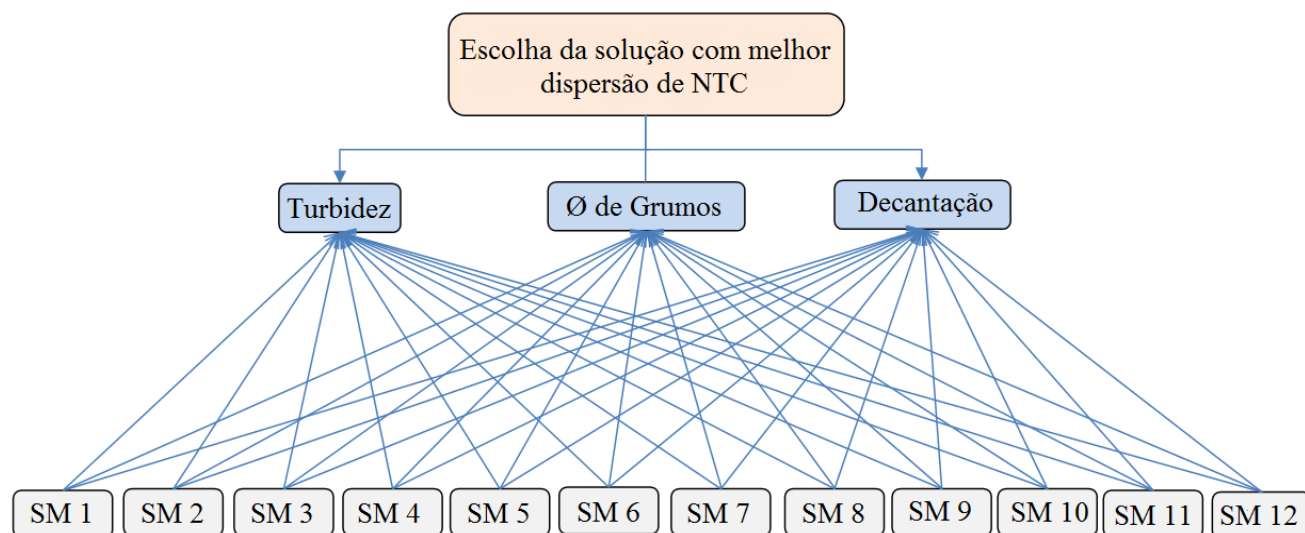


Figura 17. Fluxograma da análise hierárquica

A partir da escolha destes critérios, foram sugeridos limites de desempenho que serão analisados com base na análise visual e microscopia de dispersões CNT. Os limites de desempenho adotados podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7. Limites de desempenho sugeridos para análise das alternativas.

Critério	Limites de desempenho	Método de teste
Turbidez	Se opaco - ótimo Se translúcido* – bom Se transparente** - Ruim	Microscópio
Ø de Grumos	De 0 a 500 µm – ótimo De 500 a 1000 µm – bom Mais de 1000 µm - Ruim	Microscópio
Decantação	Se não decantar– ótimo Decantou - Ruim	Visual – Tubo ensaio

* Pouco permeável a iluminação.

** Muito permeável a iluminação.

Para avaliar a importância de cada critério uma matriz foi desenvolvida, a qual pode ser vista na Tabela 8, que está de acordo com a norma ASTM E 1765/2011 (2011). Na matriz, os atributos foram comparados por análise pareada (dois a dois), que visa classificar os critérios. Uma característica da AHP é a subjetividade do processo, uma vez que depende da importância que o avaliador atribui a cada critério. No entanto, este aspecto pode ser visto como um fator positivo, pois indica que o sistema de avaliação está aberto às convicções do tomador de decisão, ou seja, pode-se introduzir experiência prévia com a experiência do tomador de decisão.

Em relação ao uso da escala de importância ASTM E 1765/2011 (2011), deve-se esclarecer que, quando os resultados da comparação se dão de uma forma inversa aos casos da Tabela 8, será adotado o inverso da nota. Isto é, se B for mais importante do que A, a sua nota será 1/5.

Table 8. Escalas de importância para os critérios de avaliação (ASTM E 1765/2002).

Comparações	Escala
A igual a B	1
A um pouco mais importante que B	3
A mais importante que B	5
A muito mais importante que B	7
A extremamente mais importante que B	9

O próximo passo foi montar uma matriz de decisão e proceder para calcular o peso relativo (Pr) de cada critério considerado. Por isso, a soma de cada um dos critérios é considerada, dividindo-a pela soma total dos critérios e multiplicando por cem. A Equação 1 ilustra este cálculo.

$$Pr = \frac{\sum \text{Critério (total_linha)}}{\sum \text{Total (critérios_coluna)}} \cdot 100 \quad (1)$$

Tabela 9. Matriz com a análise pareada e peso para cada critério.

Critérios de avaliação usando a escala de importância de acordo com ASTM E 1765/2002	Turbidez do líquido	Ø dos Grumos	Decantação	Critérios (Total linha)	Peso (Pr) - %
Turbidez do líquido	1,00	3,00	3,00	7,00	53,9
Ø dos Grumos	0,33	1,00	0,33	1,66	12,8
Decantação	0,33	3,00	1,00	4,33	33,3
Total – critérios colunas				13,00	100%

A partir da medição de pesos para cada critério, as amostras foram classificadas de acordo com seu desempenho. Para este efeito, foi convencionado três níveis de classificação de desempenho como mostrado na Tabela 10.

Tabela 10. Desempenho para análise das amostras.

Limites de desempenho	Pontos
Atende com alto desempenho	2
Atende medianamente	1
Atende com baixo desempenho	0

Deste modo, após separação das amostras de acordo com o seu desempenho, cada variável foi dividida pelo seu maior valor, como mostrado na Tabela 11. Esta prática tem a função de normalizar todas as quantidades medidas de modo que toda a gama fique compreendida entre 0 e 1 para padronização.

Tabela 11. Resultados das amostras.

Escala de importância de acordo com a análise da dispersão CNT	Dados Gerais												Dados 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 do 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 dos 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
Decantação	0	0	2	2	2	2	2	0	2	2	2	0	0	0	1	1	1	1	1	0	1	1	1	0

Finalmente, cada variável foi multiplicada pelo respectivo peso relativo, obtendo-se o índice de desempenho de cada alternativa para cada o critério, como mostrado na Tabela 12. Adicionando os dados da Tabela 11 na Tabela 12, o índice geral do desempenho de cada alternativa é obtida. O desempenho das 12 amostras pode ser vista na penúltima linha da Tabela 12. Como resultado, parece que as melhores dispersões foram (1º lugar) SM 4, SM 5 (2º lugar), SM 7 (3º lugar) e SM 9 (3º lugar). Note-se que a amostra SM 3 e SM 11 foram as que apresentaram o melhor desempenho entre aqueles que usaram a adição de nanotubos de carbono em pó.

Tabela 12. Desempenho das alternativas.

Escala de importância de acordo com a análise da dispersão CNT	Peso relativo	Dados normalizados x Peso da variável											
		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 do 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 dos 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
Decantação	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
Classificação		6	7	5	1	2	4	3	8	3	4	5	8

5. CONCLUSÃO

O maior valor encontrado corresponde a melhor alternativa de escolha, deste modo pode-se dizer que, a amostra SM 4, contendo água e NTC Aquacyl 0301, corresponde à amostra com a melhor dispersão. Isto demonstra que o método de dispersão industrial é muito mais eficiente do que todas as outras tentativas de dispersão testados neste estudo. De acordo com a análise, as amostras que usaram produto Aquacyl tinham os maiores valores de desempenho, como pode ser visto na Tabela 12, as amostras SM 4, SM 5, SM 6, SM 7, SM 9 e SM 10. Apesar da evidência de aglomeração na maioria das amostras com pó CNT, demonstrando que eles não estavam totalmente dispersos em meio aquoso, o estudo ajudou a entender o funcionamento de dispersão de nanotubos de carbono em vários meios, ajudando a definir com um pouco mais precisão os produtos e formas de dispersão a serem utilizados. As amostras com os melhores resultados com NTC em pó foram: SM 3 que contém água, e NTC com aditivo à base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - a 1% em relação à massa de água) e SM 11 contendo água, goma arábica e NTC. Foi demonstrado que o aumento do tempo de sonicação na dispersão reduz a ocorrência de decantação das soluções, visto como um factor de eficiencia para a dispersão de soluções. O emprego do microscópio no estudo se fez importante, já que muitas soluções não poderiam ser analisadas apenas ao olho nú. Não obstante, os piores resultados de dispersão consistiram nas amostras SM 8, com água, NTC e aditivo à base de policarboxilato (Tec Flow 8000 - a 0,5% em relação à massa de água) e SM 12 com água, NTC em pó e surfactante (éter lauril sulfato de sódio), que foram descartados. Comparando os resultados de SM 4 (Figura 9) com os de SM 5 (Figura 10), demonstrou-se que a introdução de aditivo à base de policarboxilato (Tec Flow 8000) causou a formação de grumos, inicialmente inexistentes nos NTC dispersos industrialmente em base aguosa. Uma das possíveis explicações é que cargas elétricas bípares, acumularam-se na superfície das partículas causando o fenómeno de aglutinação. Isso poderia ser explicado melhor se soubéssemos exatamente o processo de dispersão aplicados no produto industrializado. Sugere-se que mais pesquisas sejam realizadas para explicar esse fato.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a toda equipe da Revista Alconpat. Este artigo foi baseado em parte da dissertação de Marcondes (2012), desenvolvida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Civil da Universidade Federal do 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*”, (*Incorporação 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 hierárquica: análise multicritério no auxílio à 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 nano tubos 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.). *Materiais de construção 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*” (*Análise hierárquica para escolha entre agregado natural e areia de britagem de rocha para confecção de argamassas 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 hierárquica)*, 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 materiais)*, Quim. Nova; 30(6) 1469-1479.