

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

**CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DE CURTO ALCANCE EM SÓLIDOS
INORGÂNICOS ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR DE ALTA RESOLUÇÃO**

FÁBIO AURÉLIO BONK

USP/IFSC/SBI

ou



8-2-001425

Dissertação apresentada no Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de mestre em Ciências: Física Aplicada.

Orientador : Prof. Dr. José Fabian Schneider

São Carlos
2001

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Bonk, Fábio Aurélio

“Caracterização da Estrutura de Curto Alcance em Sólidos Inorgânicos Através da Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução” / Fábio Aurélio Bonk – São Carlos, 2001

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2001

páginas: 142

Área: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. José Fabian Schneider

1. RMN ; 2.Sólidos Inorgânicos; 3.Cimento.

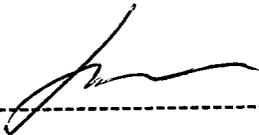
I. Título

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **FÁBIO AURÉLIO BONK**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS, DO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16-11-2001.

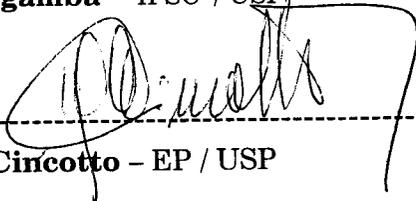
COMISSÃO JULGADORA:



Dr. José Fabian Schneider (Orientador e Presidente) – IFSC / USP



Prof. Dr. Tito José Bonagamba – IFSC / USP



Profa. Dra. Maria Alba Cincotto – EP / USP

Dedico este trabalho ao meu pai José Bonk, à minha mãe, Adélia.

Agradecimentos

Embora seja difícil expressar a minha gratidão a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram na efetivação deste trabalho, deixo aqui os meus agradecimentos :

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelo dom da vida, sem o qual nada seria possível.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Fabian Schneider, pelo incentivo, apoio, orientação dispensada, pelas discussões e a grande ajuda que foi indispensável na elaboração deste trabalho.

Aos nossos engenheiros e técnicos no grupo de RMN, Edson L.G. Vidoto, Mateus J. Martins, João G. da Silva Filho, Odir A. Canevarallo e José C. Gazziro.

Aos meus pais José Bonk e Adélia pelo amor e por tudo o que fizeram e fazem por mim.

Especialmente a minha irmã Eliana e cunhado Márcio pelo grande apoio.

À minha namorada Graziela pela compreensão e tolerância que recebi nestes tres anos.

Ao amigo Célio companheiro de república e de enormes divagações sobre a vida; aos amigos unespianos companheiros de graduação e mestrado pelo companheirismo nesses anos todos, ao colega de sala Bernd que sempre tinha um bom rock and roll para descontrair as noites de trabalho.

À CAPES pela bolsa de dois anos.

Ao IFSC e FAPESP por ter proporcionado os subsídios necessários à concretização deste trabalho.

Enfim, a todas as pessoas que me ajudaram e que por um lapso de memória esqueci mencionar.

*Todos os poderes da mente, toda força da vontade
Podem estar reduzidos a pó quando estivermos mortos,
Mas o amor nos pertence, e continuará a nos pertencer,
Quando terra e mares estiverem desaparecido.*

James Clerk Maxwell

Sumário

<u>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....</u>	<u>1</u>
<u>CAPÍTULO 2 PRINCÍPIOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR</u>	<u>5</u>
2.1 INTRODUÇÃO	5
2.2 PRINCÍPIOS BÁSICOS.....	7
2.2.1 HAMILTONIANA ZEEMAN E A CONDIÇÃO DE RESSONÂNCIA	7
2.2.2 MOVIMENTO DE UM MOMENTO MAGNÉTICO EM CAMPO ESTÁTICO	9
2.2.3 REFERENCIAL GIRANTE	10
2.2.4 A INTERAÇÃO DA RADIOFREQUÊNCIA (CAMPO MAGNÉTICO ALTERNADO).....	13
2.2.5 O SINAL DE RMN	18
2.2.6 RELAXAÇÃO.....	20
2.2.7 EQUAÇÕES DE BLOCH.....	23
2.3 A TRANSFORMADA DE FOURIER E O SINAL DE RMN.....	24
2.4 HAMILTONIANAS INTERNAS.....	26
2.4.1 DESLOCAMENTO QUÍMICO	27
2.4.2 ESPECTROS DE RMN DE AMOSTRAS POLICRISTALINAS EM PRESENÇA DA INTERAÇÃO DE DESLOCAMENTO QUÍMICO.....	30
2.4.3 INTERAÇÃO QUADROPOLAR ELÉTRICA.....	35
2.4.4 INTERAÇÃO DIPOLAR.....	41
2.5 RMN DE ALTA RESOLUÇÃO.....	45
2.5.1 ÂNGULO MÁGICO	46
2.5.2 DESACOPLAMENTO DIPOLAR	49

<u>CAPÍTULO 3 MATERIAIS</u>	52
3.1 ESCÓRIA DE ALTO-FORNO	52
3.2 REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO E PRODUTOS HIDRATADOS	55
3.2.1 FASE INICIAL.....	57
3.2.2 FASE INTERMEDIÁRIA.....	58
3.2.3 FASE TARDIA	60
3.3 A ESTRUTURA DO SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO	61
<u>CAPÍTULO 4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS</u>	66
4.1 O ESPECTRÔMETRO DE RMN	66
4.1.1 A SONDA DE RMN DE DUPLA RESSONÂNCIA	69
4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	72
4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	74
<u>CAPÍTULO 5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS</u>	76
5.1 ²⁹Si MAS RMN	76
5.1.1 ANÁLISE DOS ESPECTROS	78
5.1.2 PARÂMETROS OBTIDOS	89
5.2 ²⁷Al MAS RMN	93
5.2.1 ANÁLISE DOS ESPECTROS DE ²⁷ Al - BD	97
5.2.2 PARÂMETROS OBTIDOS	99
5.3 ²³Na MAS NMR	102
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS - X	106

<u>CAPÍTULO 6 DISCUSSÃO</u>	<u>109</u>
<u>CAPÍTULO 7 CONCLUSÃO.....</u>	<u>130</u>
<u>APÊNDICE</u>	<u>133</u>
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>138</u>

Índice de Figuras

Figura 2. 1 - Núcleo com momento angular e magnético na presença de um campo magnético.	10
Figura 2. 2 - Decomposição do campo magnético alternado nas componentes H_R H_L . .	14
Figura 2. 3 - Sistema girante coordenadas a) Campo efetivo, b) Movimento do momento magnético $\vec{\mu}_n$	15
Figura 2. 4 - Evolução temporal de um momento magnético nuclear μ_n sob a ação de um campo magnético estático B_0 e um campo de RF B_1 no sistema do laboratório (direita) e no sistema girante de coordenadas (esquerda) para a) um pulso de 15° , b) um pulso de 90° e c) um pulso de 180°	17
Figura 2. 5 - A magnetização macroscópica M e a soma vetorial dos momentos magnéticos.	18
Figura 2. 6 - Amostra com bobina de recepção orientada no eixo Y, que capta o sinal de resposta f.e.m.	19
Figura 2. 7 - Sinal induzido na bobina. A diminuição da intensidade é devida aos efeitos de relaxação.	20
Figura 2. 8 - Volta da magnetização para o equilíbrio térmico ilustrando a relaxação longitudinal.	21
Figura 2. 9 - Diminuição da magnetização após um pulso de 90° devido à relaxação transversal.	22

Figura 2. 10 - a) volta da magnetização longitudinal ao equilíbrio térmico M_0 devido a relaxação T_1 e b) decaimento da magnetização transversal relacionado com a relaxação num tempo característico T_2	22
Figura 2. 11 - Padrão de pó para uma amostra policristalina $\eta=0$ e $\delta=1$	32
Figura 2. 12 - Espectro de deslocamento químico para um policristal.....	33
Figura 2. 13 - Espectro da interação quadrupolar de um monocristal com simetria axial.	38
Figura 2. 14 - Espectro de primeira ordem para um policristal com simetria axial $\eta=0$ devido à interação quadrupolar $I = 3/2$	39
Figura 2. 15 - Espectro de linha central para uma amostra policristalina com $\eta = 0$, $I = 3/2$	40
Figura 2. 16 - Espectro de linha central para interação quadrupolar para um policristal com $\eta \neq 0$ e $I=3/2$	40
Figura 2. 17 - Espectro de absorção para dois spins $1/2$ de um monocristal considerando os efeitos dos termos A e B da Hamiltoniana dipolar.	44
Figura 2. 18 - Espectro de um policristal, considerando os termos A e B da Hamiltoniana dipolar	44
Figura 2. 19 - O efeito de rotação em torno do ângulo mágico, é orientar os vetores internucleares em relação a H_0 com $54,74^\circ$	47
Figura 2. 20 - Rotação macroscópica da amostra em torno do ângulo β em relação ao campo magnético H_0	48

Figura 2. 21 - Efeito do desacoplamento dipolar. Campo magnético dipolar local no núcleo de silício tem média nula.....	50
Figura 3. 1 - ^{29}Si RMN da escória de alto forno, centro em $-74,0$ ppm e largura de $12,5$ ppm.....	54
Figura 3. 2 - ^{27}Al RMN da escória de alto forno, apresenta um centro em $64,1$ ppm e largura de $20,0$ ppm	55
Figura 3. 3 - Ilustração da fase inicial da hidratação da escória de alto forno.	58
Figura 3. 4 - Ilustração da fase intermediária da hidratação do grão de escória de alto forno.....	58
Figura 3. 5 - Ilustração da fase tardia da hidratação do grão de escória de alto forno. ...	60
Figura 3. 6 - Representação do estrutura do silicato de cálcio hidratado.....	62
Figura 3. 7 - Esquema da estrutura do C-S-H	62
Figura 3. 8 -Esquema do C-S-H, com átomo de alumínio substituindo o silício no tetraedro ponte.	63
Figura 3. 9 - Modelo esquemático da estrutura atômica da cal.	65
Figura 3. 10 - Modelo esquemático da estrutura atômica da fase AFm.....	65
Figura 4. 1 - Diagrama em blocos do espectrômetro de RMN dupla Varian Unity INOVA.....	68
Figura 4. 2 - Circuito de RF básico.....	70
Figura 4. 3 - Circuito de dupla ressonância com apenas uma bobina.....	72
Figura 5. 1 - a) ^{29}Si RMN das pastas a)5N e b)5N-2,5C.....	77
Figura 5. 2 - ^{29}Si RMN a) 5N-7,5S e b)5N-2,5C-7,5S.....	77

Figura 5. 3 - Amostra 5N com 120 dias de tempo de hidratação a) espectro b) deconvolução.....	80
Figura 5. 4 - Amostra 5N-7,5S com 120 dias de tempo hidratação a)espectro, b)deconvolução.....	80
Figura 5. 5 - Porcentagem de escória anidra em função do tempo de hidratação.....	86
Figura 5. 6 - Porcentagem de $Q^1_{(Td)}$ em função do tempo de hidratação.....	87
Figura 5. 7 - Porcentagem de $Q^2(1Al)_{Td}$ em função do tempo de hidratação.....	88
Figura 5. 8 - Porcentagem de Q^2_{Td} em função do tempo de hidratação.....	88
Figura 5. 9 - Gráfico da razão r em função do tempo de hidratação.....	91
Figura 5. 10 - Gráfico da razão Al/Si em função do tempo de hidratação.....	91
Figura 5. 11 - Comprimento meio das cadeias em função do tempo de hidratação.....	92
Figura 5. 12 - ^{27}Al RMN das pastas a) 5N e b) 5N-2,5C.....	94
Figura 5. 13 - ^{27}Al RMN das pastas a)5N-7,5S e b)5N-2,5C-7,5S.....	94
Figura 5. 14 - Espectro da região tetraedrica das pastas a) 5N-7,5S e b) 5N. As linhas cheias são os espectros obtidos pela técnica Bloch Decay e as linhas com círculos são os espectros obtidos pela técnica de polarização cruzada.....	96
Figura 5. 15 - Espectro da região octaedrica das pastas a) 5N-7,5S e b) 5N. As linhas cheias são os espectros obtidos pela técnica Bloch Decay e as linhas com círculos são os espectros obtidos pela técnica de polarização cruzada.....	96
Figura 5. 16 - Deconvolução para a pasta 5N-2,5C para tempo de hidratação de 120 dias a) espectro, b) deconvolução.....	98
Figura 5. 17 - Deconvolução da pasta 5N-7,5S, para tempo de hidratação de 120 dias a) espectro, b) deconvolução.....	98

Figura 5. 18 - Gráfico da relação Al (Oh) / Al(Td) em função do tempo de hidratação.	101
Figura 5. 19 - Gráfico das quantidades relativas de Al(OH)+Al(Td)/Al _{ESCÓRIA} em função do tempo de hidratação.	101
Figura 5. 20 - Espectros de ²³ Na NMR a) 5N, b) 5N-2,5C.	102
Figura 5. 21- Espectros de ²³ Na RMN a) 5N-7,5S, b) 5N-2,5-7,5S.	103
Figura 5. 22 - Gráfico da posição dos máximos de intensidade em função do tempo de hidratação obtidos por ²³ Na RMN.	105
Figura 5. 23 - Difratoograma típico para pastas sem silicato.	107
Figura 5. 24 - Difratoograma típico para amostras ativadas com silicato.	107
Figura 6. 1 - Cadeias pentaméricas e octaméricas de alumino-silicatos.	111
Figura 6. 2 - Simulação numérica e espectro experimental da região octaédrica da pasta 5N-2,5C-7,5S $\eta=0,5$, $\omega_q = 181,5\text{KHz}$, $\omega_{CG} = 104,2\text{MHz}$	118

Índice de Tabelas

Tabela 3. 1 - Composição da escória de auto forno comercial	53
Tabela 4. 1 - Composição dos cimentos de escória	73
Tabela 5. 1 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N para a idade de 3 dias.	81
Tabela 5. 2 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N para a idade de 7 dias.	81
Tabela 5. 3 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N para a idade de 14 dias.	81
Tabela 5. 4 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N para a idade de 28 dias.	81
Tabela 5. 5 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N para a idade de 120 dias	82
Tabela 5. 6 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5C para a idade de 82	
Tabela 5. 7 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5C para a idade de 82	
Tabela 5. 8 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5C para a idade de 82	
Tabela 5. 9 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5C para a idade de 83	
Tabela 5. 10 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5C para a idade de 120 dias	83
Tabela 5. 11 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-7,5S para a idade de	83

Tabela 5. 12 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-7,5S para a idade de	83
Tabela 5. 13 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-7,5S para a idade de 14 dias.	84
Tabela 5. 14 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-7,5S ara a idade de 84	
Tabela 5. 15 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-7,5S para a idade de 120 dias.	84
Tabela 5. 16 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5C-7,5S para a idade de 3 dias.	84
Tabela 5. 17 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5-7,5S para a idade de 7 dias.	85
Tabela 5. 18 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5-7,5S para a idade de 14 dias.	85
Tabela 5. 19 - Parâmetros das curvas fitadas para a ativação 5N-2,5-7,5S para a idade de 28 dias.	85
Tabela 5. 20 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5-7,5S para a idade de 120 dias.	85
Tabela 5. 21 - Parâmetros \bar{L} , Al/Si e [r] para a ativação 5N.	89
Tabela 5. 22 - Parâmetros \bar{L} , Al/Si e [r] para a ativação 5N-2,5C.	89
Tabela 5. 23 - Parâmetros \bar{L} , Al/Si e [r] para a ativação 5N-7,5S.	90
Tabela 5. 24 - Parâmetros \bar{L} , Al/Si e [r] para a ativação 5N2,5C-7,5S.	90

Tabela 5. 25 - Parâmetros obtidos para a pasta 5N.....	99
Tabela 5. 26 - Parâmetros obtidos para a pasta 5N-2,5C.....	100
Tabela 5. 27 - Parâmetros obtidos para a pasta 5N-7,5S.	100
Tabela 5. 28 - Parâmetros obtidos para a pasta 5N-2,5C-7,5S.....	100
Tabela 5. 29 - Centro e largura das linhas de ^{23}Na MAS NMR para a pasta 5N.	103
Tabela 5. 30 - Centro e largura das linhas de ^{23}Na MAS RMN para a pasta 5N-2,5C.	104
Tabela 5. 31 - Centro e largura das linhas de ^{23}Na MAS RMN para a pasta 5N-7,5S. .	104
Tabela 5. 32 - Centro e largura das linhas de ^{23}Na MAS RMN para a pasta 5N-2,5C-7,5S.	105
Tabela 5. 33 - Fases identificadas por difração de raios-x.	108
Tabela 6. 1 - Valores obtidos para as relações $\frac{Al_{Td}}{Si}$ e $\frac{Al_{PONTES}}{Si_{PONTES}}$	112
Tabela 6. 2 - Resumo dos resultados experimentais obtidos por RMN e raio-x.	115
Tabela 6. 3 - Valores relativos a formação de Al(Td) nas pastas estudadas.	116
Tabela 6. 4 - Parâmetros r_o para.....	127
Tabela 6. 5 - Raios iônicos dos íons O^{2-} , Al^{3+} , Ca^{2+} e Na^+	128
Tabela 6. 6 - Valores teóricos e experimentais de ΔA e $\Delta\delta_{ISO}$	128

Resumo

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é o componente responsável pela resistência mecânica dos cimentos usados na construção civil. Neste trabalho foi caracterizada a evolução da reação de hidratação e as propriedades estruturais das fases resultantes da hidratação da escória de alto forno granulada (EAF). Este tipo de cimento é um potencial candidato para substituir os materiais convencionais, apresentando vantagens relativas ao menor custo energético de produção e a redução do impacto ambiental. Devido à menor reatividade da EAF com água, é necessário a adição de substâncias ativadoras alcalinas de modo geral em baixa concentração. Neste trabalho foi caracterizado o efeito sobre a sua reatividade e as propriedades estruturais dos produtos da reação (C-S-H e aluminatos de cálcio hidratados) de quatro tipos de misturas ativadoras contendo hidróxido de sódio, silicato de sódio e/ou hidróxido de cálcio (CH). As quantidades alcalinas resultantes das misturas usadas nas pastas foram: 5%Na₂O, 5%Na₂O-2,5%CH, 5%Na₂O-7,5%SiO₂ e 5%Na₂O-2,5%CH- 7,5%SiO₂. A técnica experimental utilizada foi a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alta resolução no estado sólido de ²⁹Si, ²⁷Al e ²³Na. Os resultados indicaram diferenças na cinética da reação no estágio tardio (tempos na faixa de 3 dias até 120 dias), na quantidade e nas características estruturais das fases aluminatos de cálcio e do C-S-H, dependentes da presença de SiO₂ na mistura ativadora. A inclusão de Ca(OH)₂ tem efeitos de magnitude consideravelmente menor sobre estes parâmetros. Foi observada uma correspondência excelente entre as diferenças estruturais observadas por RMN e o comportamento da resistência mecânica do material.

Abstract

Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) is the component responsible for mechanical resistance of cementitious materials. In this work, a characterization of the evolution of the hydration reaction in granulated blast-furnace slag (bfs) is presented. Also, the structural properties of the reaction products is studied as a function of time, during the late period of the process. This kind of cement is a potential material to replace the conventional Portland in several applications, having several relative advantages regarding to energetic cost and impact on the environment. To overcome the less hydraulic reactivity of gbs respect to Portland, it is generally necessary the addition of small amount of alkaline compounds, called activators, to improve the speed and extension of the reaction. The behavior of four different activator mixtures containing sodium hydroxide, sodium silicate and/or calcium hydroxide (CH) were considered, at fixed amount alkali 5%Na₂O, 5%Na₂O-2.5Ca(OH)₂, 5%Na₂O-7.5%SiO₂ e Na₂O-2.5%Ca(OH)₂-7.5%SiO₂. The hydration kinetics and structural properties of the hydration products, C-S-H and calcium aluminate hydrates, were probed by means of solid-state high resolution Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of ²⁹Si, ²⁷Al e ²³Na nuclei. Results showed differences in hydration evolution and structural properties depending strongly on the presence of SiO₂ in the mixture. On the other hand, Ca(OH)₂ produced only marginal effects on the reaction. An excellent correlation was observed between the structural differences and the mechanical response of the material as a function of the hydration time.

Capítulo 1

Introdução

A necessidade de economizar-se custos de produção dos aglomerantes minerais utilizados pela indústria de construção civil, além da preservação do meio ambiente, é o principal motivo dos esforços na busca do reaproveitamento de resíduos ou subprodutos industriais. No caso da indústria siderúrgica, a operação dos altos fornos gera um volume importante de resíduos minerais ricos em silício, tais como a cinza da queima de combustíveis minerais (cinza volante) e a escória de alto forno (EAF). Estes subprodutos, usualmente em forma de partículas pequenas, são facilmente espalhados no ar e constituem uma fonte de contaminação aérea e aquífera.

A EAF é um resíduo mineral usualmente vítreo formado predominantemente por Ca, Si, Al e quantidades menores de ions metálicos^[1]. O parque siderúrgico nacional produz cerca de 24 milhões de toneladas de ferro gusa por ano, gerando 8 milhões de toneladas de EAF como subproduto^[2]. Uma parte deste excedente é usada como matéria prima para a fabricação de cimentos compostos Portland/escória, nos quais o teor de escória pode variar entre 6% até 70%^[3,4], dependendo das características do cimento produzido. Por outro lado, há também cimentos compostos predominantemente por EAF, denominados genericamente *cimentos de escória*. Estes cimentos podem ser classificados como não convencionais, juntamente com os cimentos preparados em base

a outros subprodutos, tais como cinza volante ou sílica obtida da calcinação de biomassas^[1]. Nos últimos anos tem surgido um grande interesse por estes cimentos alternativos potenciais, pelo fato de possibilitar simultaneamente a geração de materiais de alto valor agregado a partir da reciclagem de resíduos nocivos, com redução do custo energético quando comparado com a produção industrial de aglomerantes minerais semelhantes.

Os materiais aglomerantes anidros apresentam a propriedade de reagir em contato com água, gerando um conjunto de novos produtos inorgânicos hidratados com estruturas geralmente pouco cristalinas ou com características de gel. Alguns destes produtos são os responsáveis pelas propriedades físico-químicas do cimento ou do concreto endurecido, especialmente da resistência mecânica^[1]. Esta reatividade hidráulica é relativamente alta no conjunto de minerais que compõem o cimento Portland, e por isso é usado extensivamente na construção civil. No caso da EAF, a reatividade comparada ao clínquer ou cimento Portland é baixa. Por este motivo, devem ser acrescentadas espécies químicas alcalinas em baixo teor que desempenham a função de *ativadores*^[4] da reação de hidratação, tais como silicatos e hidróxidos alcalinos, hidróxido de cálcio e também cimento Portland^[1]. Em tais condições é possível obter cimentos de escória com propriedades comparáveis e ainda superiores ao cimento Portland convencional^[5].

Por outro lado, a compreensão do mecanismo de hidratação e as características dos produtos gerados é um problema extremamente complexo. O material obtido da hidratação de aglomerantes minerais é um sistema multicomponentes e multifásico de produtos pobremente cristalinos ou completamente amorfos fora do equilíbrio^[1]. Grande

parte dos estudos desenvolvidos na área visam estabelecer correlações empíricas entre os parâmetros relevantes na hidratação do material (tais como composição do material anidro, relação água/sólido, alcalinidade, temperatura, umidade ambiente, etc..) e as propriedades físicas macroscópicas e químicas de interesse no produto final. O conhecimento detalhado da evolução e propriedades dos produtos hidratados se encontra numa etapa incipiente, ainda que nos últimos quinze anos tenham sido dados os passos fundamentais. Por exemplo, aspectos básicos tais como a estequiometria e estrutura aproximadas da fase hidratada responsável pela resistência mecânica do cimento e o concreto, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), só foram estabelecidas no final da década de 80, e ainda são objeto de debate e revisão^[1, 6, 7].

Com base no grande potencial da indústria da construção civil brasileira de absorver subprodutos industriais ou reciclados, o Departamento de Construção Civil da Escola Politécnica (PCC/USP) e o Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP) buscaram conciliar pesquisas de impacto tecnológico e acadêmicos enfatizando o reaproveitamento desses resíduos^[7, 8, 9]. Neste contexto, tem sido desenvolvidas pesquisas conjuntas na área de caracterização dos cimentos de escória de alto e os processos para tornar eficiente a hidratação destes sistemas.

Neste trabalho, foi caracterizada a reação de hidratação da EAF até a idade de 120 dias, obtendo informação sobre:

- produtos de hidratação gerados
- propriedades estruturais das fases C-S-H associadas a estes cimentos
- efeito das espécies químicas (mudando o tipo e a concentração) sobre as características da reação e dos produtos obtidos.

A técnica experimental utilizada foi a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alta resolução no estado sólido de ^{29}Si , ^{27}Al e ^{23}Na . A RMN é uma ferramenta apropriada para o problema proposto, pois permite obter informação de caráter estrutural e de composição em estado vítreo ou fases pobremente cristalinas, não acessíveis com técnicas de difração convencionais.

Os objetivos deste trabalho inserem-se no contexto geral da compreensão, fundamentada em princípios básicos, das relações existentes entre as propriedades macroscópicas do cimento hidratado, tais como por exemplo a resistência mecânica, e a composição e propriedades estruturais dos componentes. Uma característica particular deste estudo é que os materiais considerados são não convencionais na indústria da construção civil, apresentando vantagens desde o ponto de vista de desempenho, custo energético de produção e redução do impacto ambiental.

Capítulo 2

Princípios de Ressonância Magnética Nuclear

2.1 Introdução

Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é um ramo da espectroscopia que estuda transições induzidas entre os níveis de energia nucleares, através da absorção e emissão da radiação eletromagnética pelos núcleos atômicos.

O termo ressonância implica que a radiação eletromagnética está em sintonia com a frequência natural do sistema magnético nuclear, correspondendo às frequências de transição entre os possíveis estados de energia assumidos por uma determinada espécie nuclear na presença de um campo magnético estático^[10].

Para núcleos em campos magnéticos de até 10T, estas frequências estão na faixa de radiofrequências (MHz)

Mais especificamente, as transições de energia estudadas por RMN ocorrem devido a interações dos spins nucleares com campos magnéticos externos ou internos, e são descritas pela soma das componentes da Hamiltoniana de spin nuclear, descrevendo as diferentes interações físicas relacionadas com as condições experimentais e as propriedades magnéticas e elétricas da matéria. A intensidade do sinal, posição e forma de linha espectral são determinadas pelas frequências associadas às transições nucleares.

Entre as componentes da Hamiltoniana de spin nuclear, a Hamiltoniana Zeeman, é consequência da aplicação de um campo magnético estático a um sistema de spins, dependendo o desdobramento dos níveis de energia nuclear (desdobramento Zeeman) da intensidade desse campo. Em altos campos estáticos, todas as outras componentes da Hamiltoniana de spin nuclear geram desdobramentos de menor intensidade em relação ao desdobramento Zeeman, e podem ser tratadas como perturbações da Hamiltoniana Zeeman^[11]. Entretanto, somente é possível discriminar diferentes tipos de ligações químicas feitas por um mesmo átomo, considerando estes efeitos de menor intensidade.

Neste capítulo discutiremos a utilidade da ressonância RMN, a interação Zeeman e suas perturbações (de menor intensidade), assim como técnicas que podem minimizar os efeitos indesejáveis de algumas dessas perturbações, a fim de se obter informações estruturais ou dinâmicas de interesse experimental.

2.2 Princípios Básicos

2.2.1 Hamiltoniana Zeeman e a Condição de Ressonância

Muitos núcleos atômicos possuem um momento angular intrínseco $\vec{J} = \hbar \vec{I}$ diferente de zero. Existe um momento magnético associado ao momento angular da carga nuclear que é dado por ^[10]:

$$\vec{\mu}_n = \gamma \vec{J} \quad (2.1)$$

onde γ é o fator giromagnético do núcleo, característico para cada espécie nuclear, I é o spin nuclear e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π

Classicamente, este momento magnético pode ser atribuído ao movimento giratório da carga do núcleo em torno de si mesma. Este movimento cria uma corrente circular, que por sua vez gera um momento magnético $\vec{\mu}_n$.

A aplicação de um campo magnético estático na direção z (H_0), em um sistema de spins, provoca um desdobramento dos níveis de energia deste sistema (desdobramento Zeeman), devido à interação com os momentos magnéticos nucleares $\vec{\mu}_n$ com o campo \vec{H}_0 .

A Hamiltoniana dessa interação é dada por:

$$H_Z = -\gamma \hbar H_0 I_Z \quad (2.2)$$

Os autovalores⁺ desse Hamiltoniano são :

$$E = -\gamma \hbar H_0 m \quad m = -I, I-1, \dots, I. \quad (2.3)$$

No caso de um único spin $\frac{1}{2}$, temos as autovalores associados ao operador H_z :

$$E_+ = + \frac{1}{2} \gamma \hbar H_0 \quad (2.4)$$

$$E_- = - \frac{1}{2} \gamma \hbar H_0 \quad (2.5)$$

que são chamados de níveis de energia Zeeman.

Classicamente, esses autovalores podem ser interpretados como energias associadas aos momentos magnéticos nucleares que têm a projeção de I_z antiparalela ou paralela a direção de H_0 , respectivamente.

Se não há interação entre os spins nucleares, então a energia total de um sistema será dada por:

$$E_T = \sum_{i=1}^n E_i \quad (2.6)$$

Pela estatística de Boltzmann a relação entre as populações dos estados E_+ e E_- de um sistema de dois níveis no equilíbrio térmico é dada por:

$$\frac{N_-}{N_+} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T}\right) \quad (2.7)$$

onde N_+ é o número de núcleos cujos os momentos magnéticos possuem a projeção de I_z paralela a \vec{H}_0 , e N_- é o número de spins cujos os momentos magnéticos possuem a projeção de I_z na direção antiparalela a \vec{H}_0 , T é a temperatura do sistema e K_B é a constante de Boltzmann. Portanto sempre haverá uma diferença de população entre estes dois estados (1 parte em 10^6 , para $T=300K$ no estado de menor energia, produzindo uma magnetização resultante). Para que se promovam transições entre estes dois estados é

+ Autovalores: nesse caso refere-se aos possíveis valores de energias que um núcleo com spin I pode assumir, devido a sua interação com o campo magnético estático aplicado

necessário que se forneça para cada spin a quantidade de energia :

$$\Delta E = E_- - E_+ = \gamma \hbar H_0 \quad (2.8)$$

substituindo esse valor na equação na relação de Planck $\Delta E = \hbar \omega$ obtem-se:

$$\omega = \gamma H_0 \quad (2.9)$$

que é a condição fundamental de ressonância para promover transições entre níveis nucleares de energia no caso de um sistema de dois níveis; ω é chamada de frequência de Larmor (ω_L). Portanto, a frequência dos campos magnéticos externos devem ser iguais a ω^+ . Esta também será a frequência emitida pela transição de um núcleo que se encontra no nível de maior energia e decai para o nível de menor energia.

Baseado no teorema de Ehrenfest, no qual os valores esperados da mecânica quântica se comportam classicamente^[12], também é possível trabalhar com o momento magnético clássico, como se o spin fosse um pequeno ímã permanente, como segue-se na próxima seção.

2.2.2 Movimento de um momento magnético em campo estático

Um momento magnético $\vec{\mu}_n$ sob ação de um campo magnético \vec{H} fixo, sofre um torque que tende a alinhá-lo paralelamente a este campo, que tem valor

$$\vec{\tau} = \vec{\mu}_n \times \vec{H} \quad (2.10)$$

e a equação de movimento será :

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu}_n \times \vec{H} \quad (2.11)$$

+ Além do campo magnético estático H_0 , que causa o desdobramento dos níveis energia dos núcleos, também são aplicados campos magnéticos alternados com frequência ω_L afim de provocar transições entre estes níveis de energia.

e considerando que $\vec{\mu}_n = \gamma \vec{J}$ obtemos :

$$\frac{d\vec{\mu}_n}{dt} = \vec{\mu}_n \times \gamma \vec{H} \quad (2.12)$$

esta equação mostra que as variações de $\vec{\mu}_n$ em qualquer instante são perpendiculares a $\vec{\mu}_n$ e \vec{H} . Considerando fixas a extremidade inferior do vetor $\vec{\mu}_n$ e o ângulo que este faz com \vec{H} então o movimento será de precessão, como mostra a figura 2.1, com velocidade angular ω_L , descrevendo assim um cone^[11].

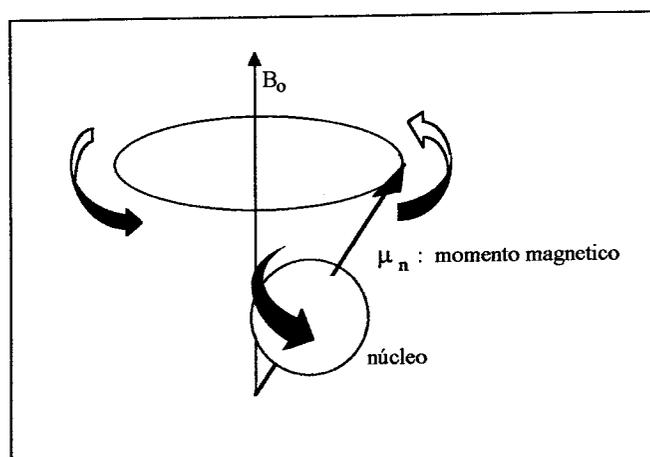


Figura 2. 1 - Núcleo com momento angular e magnético na presença de um campo magnético.

2.2.3 Referencial girante^[11]

É possível descrever o movimento do momento angular $\vec{\mu}_n$ em um outro referencial que não seja o do laboratório, conhecido com referencial girante.

Se escolhermos um referencial do qual os eixos (x' , y') giram com frequência ω_L em relação aos eixos (x, y) e os eixos z' e z são paralelos, então é possível escrever $\vec{\mu}_n$ em sua forma vetorial como uma função do tempo $\vec{\mu}_n = \hat{i}\vec{\mu}_x + \hat{j}\vec{\mu}_y + \hat{k}\vec{\mu}_z$, de módulo constante, com versores girando em relação ao sistema de coordenadas do laboratório que está fixo, e assumindo que a velocidade angular instantânea em todas as direções é dada por :

$$\frac{d\hat{i}}{dt} = \vec{\Omega} \times \hat{i} \quad (2.13)$$

tomando a derivada temporal de $\vec{\mu}_n$ obtemos :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{\mu}_n}{dt} &= \hat{i} \frac{d\mu_x}{dt} + \hat{j} \frac{d\mu_y}{dt} + \hat{k} \frac{d\mu_z}{dt} + \mu_x \frac{d\hat{i}}{dt} + \mu_y \frac{d\hat{j}}{dt} + \mu_z \frac{d\hat{k}}{dt} \\ \frac{d\vec{\mu}_n}{dt} &= \hat{i} \frac{d\mu_X}{dt} + \hat{j} \frac{d\mu_Y}{dt} + \frac{d\mu_K}{dt} \hat{k} + \vec{\Omega} \times \vec{\mu}_n \\ \underbrace{\frac{d\vec{\mu}_n}{dt}}_{ref .lab .} &= \underbrace{\frac{d\vec{\mu}_n}{dt}}_{sist .girante} + \vec{\Omega} \times \vec{\mu}_n \end{aligned} \quad (2.14)$$

Na equação (2.14) a derivada do lado direito representa a variação de $\vec{\mu}_n$ em relação ao sistema de coordenadas girantes e portanto não atua sobre os versores do

sistema; a do lado esquerdo é a variação de $\vec{\mu}_n$ em relação ao laboratório. Igualando este resultado a (2.12) obtemos:

$$\frac{\partial \vec{\mu}_n}{\partial t} = \vec{\mu}_n \times (\gamma \vec{H} + \vec{\Omega}) \quad (2.15)$$

Esta equação mostra que o movimento de $\vec{\mu}_n$ no sistema de coordenadas girantes, obedece a mesma equação do sistema de coordenadas do laboratório, mas sujeito ao efeito de um campo efetivo. Assumindo que $\vec{H} = H_0 \hat{k}$, resulta:

$$\vec{H}_{\text{efetivo}} = \vec{H}_0 + (\Omega / \gamma) \hat{k} \quad (2.16)$$

Para um sistema de coordenadas girantes que acompanha o movimento de $\vec{\mu}_n$, na equação (2.15), $\frac{\partial \vec{\mu}_n}{\partial t} = 0$ e portanto o campo efetivo é nulo. A frequência de rotação nessa situação é :

$$-\Omega_0 = \gamma H_0 \quad (2.17)$$

Usando que $\vec{H} = H_0 \hat{k}$ então $\vec{\mu}_n$ está fixo em relação ao sistema de coordenadas girantes, não “vê” campo magnético (causa de seu movimento), e gira em relação ao referencial ao sistema de coordenadas do laboratório com a frequência de Larmor, ao redor do eixo z, de acordo com a equação (2.12).

É importante notar que a frequência de precessão clássica coincide com a frequência de transição quântica entre os níveis de energia Zeeman.

2.2.4 A Interação da Radiofrequência (Campo Magnético Alternado)

A técnica de ressonância magnética pulsada envolve a aplicação de campos magnéticos alternados, perpendiculares ao campo magnético estático, com a finalidade de alterar as populações no equilíbrio térmico, e assim mudar a energia total do sistema, absorvendo energia desses campos alternados.

Como discutido anteriormente, a aplicação do campo magnético constante \vec{H} , faz com que cada momento magnético de um sistema, precesse⁺ ao redor deste campo com ω_L fazendo um ângulo θ com \vec{H} , sendo que no equilíbrio haverá uma magnetização resultante na direção de \vec{H} . A energia clássica de um único momento magnético em um campo magnético é dada por :

$$E = -\mu_n H \cos \theta \quad (2.18)$$

Com a aplicação de um campo magnético alternado na frequência de Larmor este momento magnético sofrerá um torque, alterando o ângulo θ e conseqüentemente a sua energia. Desta forma pode-se tirar o sistema do equilíbrio ou seja provocar mudanças na diferença de populações $n = N_+ - N_-$.

Neste tópico serão discutidos os efeitos da aplicação desses campos .

Em geral, escolhe-se a direção de aplicação de um pulso de campo magnético, na direção x (perpendicular a H_0 que esta na direção z), dado por $\vec{H}_1(t) = H_x \cos(\Omega t)\hat{i}$.

+ Precessão: movimento apresentado na figura 2.1. Um exemplo típico de movimento de precessão é o de um pião, quando seu eixo de rotação gira lentamente em torno de um eixo perpendicular ao seu plano de apoio

Tais campos são mais fáceis de serem analisados se divididos em duas componentes circularmente polarizadas. Estas duas componentes podem ser denotadas por H_R e H_L como mostra a figura 2.2

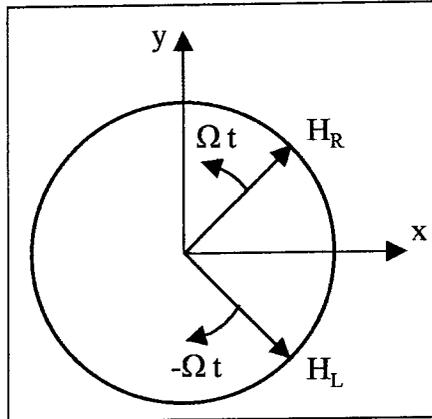


Figura 2. 2 - Decomposição do campo magnético alternado nas componentes H_R H_L .

$$\vec{H}_R = H_1 [\hat{i} \cos(\Omega t) + \hat{j} \sin(\Omega t)] \quad (2.19)$$

$$\vec{H}_L = H_1 [\hat{i} \cos(\Omega t) - \hat{j} \sin(\Omega t)] \quad (2.20)$$

Uma dessas componentes girará no sentido de precessão da magnetização, e a outra no sentido oposto. É possível mostrar que, próximo da ressonância, a componente de frequência $-\Omega$ pode ser desprezada^[11], resultando que metade da energia do campo será dissipada.

Supondo então que existe somente um campo \vec{H}_R , sem perda de generalidade, quando o campo estático é $\vec{H} = H_0 \hat{k}$, o campo magnético total será :

$$\vec{H}_T = H_1 [\hat{i} \cos(\Omega t) + \hat{j} \sin(\Omega t)] + H_0 \hat{k} \quad (2.21)$$

E substituindo \vec{H}_r na equação 2.10 e adotando o mesmo procedimento descrito acima podemos obter para o referencial girante :

$$\frac{\partial \vec{\mu}_n}{\partial t} = \vec{\mu}_n \times \gamma \left[\left(H_0 - \frac{\omega_z}{\gamma} \right) \hat{k} + H_1 \hat{i} \right] \quad (2.22)$$

$$\vec{H}_{eff} = \left(H_0 - \frac{\Omega}{\gamma} \right) \hat{k} + H_1 \hat{i} \quad (2.23)$$

onde os versores apontam na direção $k = z'$ e $i = x'$ do referencial girante.

Fisicamente o momento magnético $\vec{\mu}_n$ comporta-se com se estivesse na presença de um campo magnético H_{eff} , e precessará em torno desse campo descrevendo um cone, com frequência angular $\omega_{eff} = \gamma H_{eff}$, como mostra a figura 2.3.

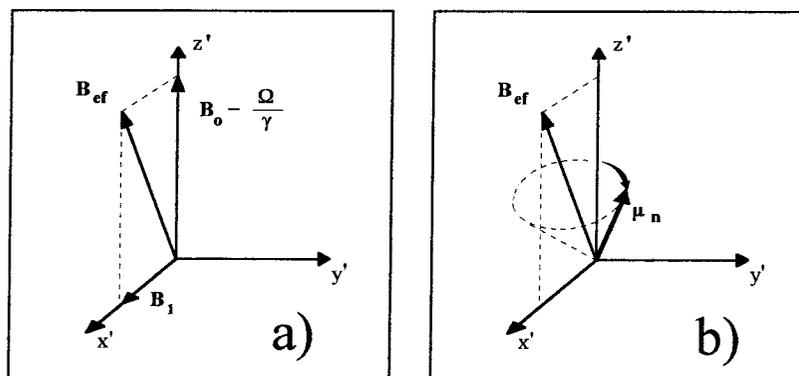


Figura 2. 3 -Sistema girante coordenadas a) Campo efetivo, b) Movimento do momento magnético $\vec{\mu}_n$.

Se a condição de ressonância é então satisfeita ($\Omega = \gamma H_0$), então o campo magnético é simplesmente H_1 na direção x do referencial girante e a frequência angular será γH_1 . O momento magnético $\vec{\mu}_n$, que é inicialmente paralelo ao campo estático H_0 , precessionará em torno de \vec{H} que está na direção de x' . Se este campo for aplicado por um curto período de tempo, de duração P_ω o momento magnético vai precessionar com um ângulo de α , dado por :

$$\alpha = \gamma \int_0^{P_\omega} H_1(t) dt \quad (2.24)$$

Se H_1 permanecer constante durante o período de aplicação da rádio frequência então temos um valor bem definido para α :

$$\alpha = \gamma H_1 P_\omega \quad (2.25)$$

Escolhendo adequadamente o tempo de aplicação de P_ω , do campo H_1 podemos escolher qualquer valor de α ^[13].

A evolução temporal do momento magnético no sistema de laboratório e no sistema girante de coordenadas é mostrado na figura 2.4, que mostra três pulsos de rádio frequência para $\theta = 15^\circ$, $\theta = 90^\circ$, $\theta = 180^\circ$.

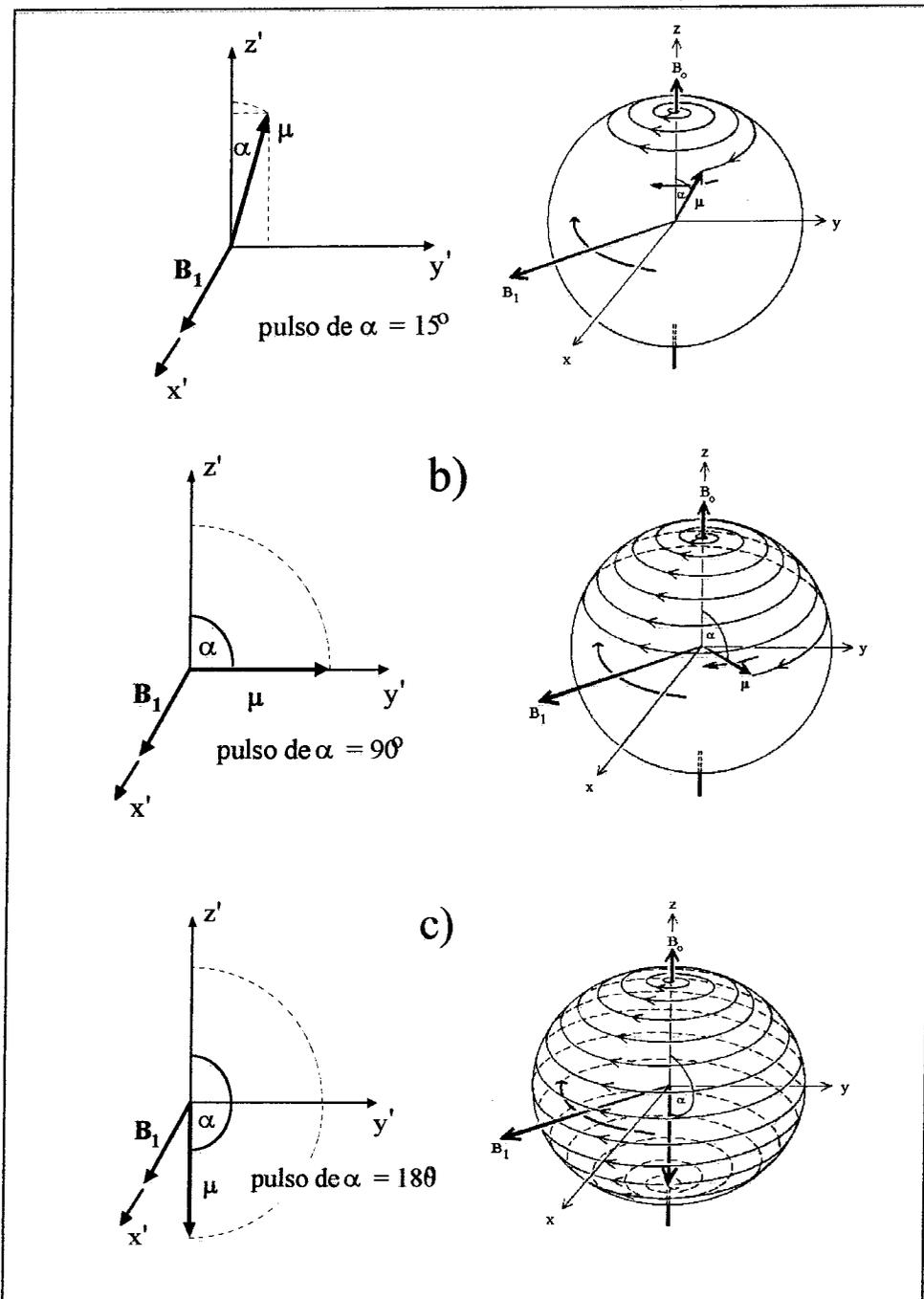


Figura 2. 4 - Evolução temporal de um momento magnético nuclear μ_n sob a ação de um campo magnético estático B_0 e um campo de RF B_1 no sistema do laboratório (direita) e no sistema girante de coordenadas (esquerda) para a) um pulso de 15° , b) um pulso de 90° e c) um pulso de 180° .

2.2.5 O sinal de RMN

O método de aplicar pulsos de rádio frequência permite sugerir uma maneira simples de observar o sinal de ressonância magnética de núcleos atômicos, entretanto não temos um único núcleo em uma amostra. A teoria apresentada foi um tratamento clássico para um único momento nuclear magnético. Essa teoria deve ser estendida para um conjunto bem grande de momentos magnéticos, da mesma espécie atômica.

A discussão que segue apresenta um tratamento para os efeitos associados a um grande conjunto de momentos magnéticos nucleares, descritos pelo vetor magnetização macroscópico \vec{M} , que é a soma das contribuições das componentes na direção z de cada momento magnético nuclear, definido como :

$$\vec{M} = \sum_{n=1}^n \vec{\mu}_n \quad (2.26)$$

A figura 2.5 ilustra o vetor magnetização de equilíbrio, resultante da soma dos momentos magnéticos nucleares individuais:

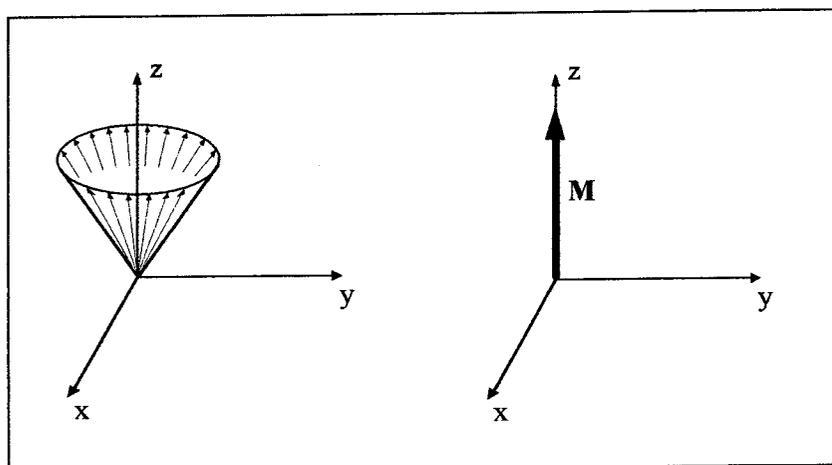


Figura 2. 5 - A magnetização macroscópica \vec{M} e a soma vetorial dos momentos magnéticos.

Como discutido anteriormente um pulso de 90° fará com que a componente de cada momento nuclear na direção z' do referencial girante, se localize então na direção y' , conseqüentemente, a magnetização resultante estará nesta mesma direção. Se a amostra está dentro da bobina que gerou o campo magnético, então após pulso de $\pi/2$, o movimento de precessão da magnetização induzirá uma força eletromotriz (f.e.m.) nesta mesma bobina, que agora está livre para a aquisição da f.e.m. .

Esse procedimento é possível por um sistema de chaveamento eletrônico, visto que imediatamente após o pulso, iniciam-se os efeitos de indução. O tempo de chaveamento, entre desligar radiofrequência e início da aquisição, é chamado de tempo morto^[14]. A figura 2.6 ilustra a amostra dentro de uma bobina.

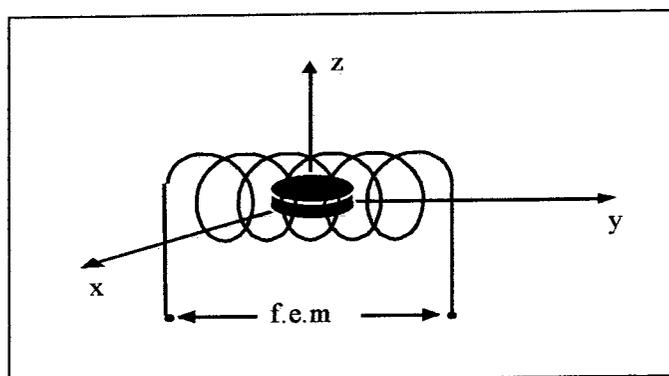


Figura 2. 6 - Amostra com bobina de recepção orientada no eixo Y, que capta o sinal de resposta f.e.m.

A força eletromotriz induzida não persistirá indefinidamente, na verdade ela terá um decaimento exponencial, devido ao retorno do sistema ao equilíbrio térmico. Tal efeito é dito relaxação e será tratado no próximo tópico. A figura 2.7 apresenta um sinal típico de RMN, dito Free Induction Decay (FID)^[10, 15].

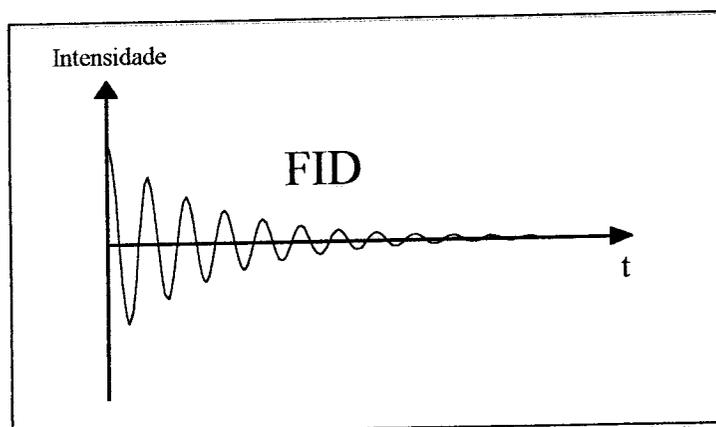


Figura 2. 7 - Sinal induzido na bobina. A diminuição da intensidade é devida aos efeitos de relaxação.

2.2.6 Relaxação

Em RMN o termo relaxação em geral é usado para descrever dois fenômenos, a saber, *relaxação longitudinal* e a *relaxação transversal*^[15].

-Relaxação Longitudinal: Ocorre devido à perda de energia dos spins para a rede de átomos com a qual os núcleos em estudo estão acoplados, também conhecida como relaxação *spin-rede*. É o próprio retorno da magnetização do sistema de spins ao valor de equilíbrio térmico após aplicado o pulso de RF descrito pela equação 2.7. Este processo é caracterizado por um tempo característico T_1 . Esta relaxação não é um fenômeno de emissão espontânea, mas o resultado de campos magnético flutuantes locais, com origem nos movimentos moleculares aleatórios presentes na amostra.

-Relaxação Transversal: Ocorre devido à interação dos campos magnéticos locais flutuantes gerados pelas vizinhanças dos núcleos em estudo, assim como interações diretas entre spins nucleares. Estas interações fazem com que cada um dos spins nucleares tenham diferentes frequências de precessão gerando a perda de coerência de

fase destes spins no plano transversal ao campo magnético estático. Diferentemente da relaxação longitudinal, na relaxação transversal não ocorre transferência de energia com meio exterior. O tempo característico de este fenômeno é chamado de T_2 . Todo este processo também é conhecido como relaxação *spin-spin*.

De maneira simples, o tempo de decaimento do FID é proporcional a e^{-t/T_2} . Esta curva é a envolvente do FID. Geralmente em sólidos, a relaxação transversal é um processo que age mais rapidamente que o processo de relaxação longitudinal e portanto, $T_2 \ll T_1$.

As figura 2.8 e 2.9 apresentam os efeitos da relaxação transversal e longitudinal.

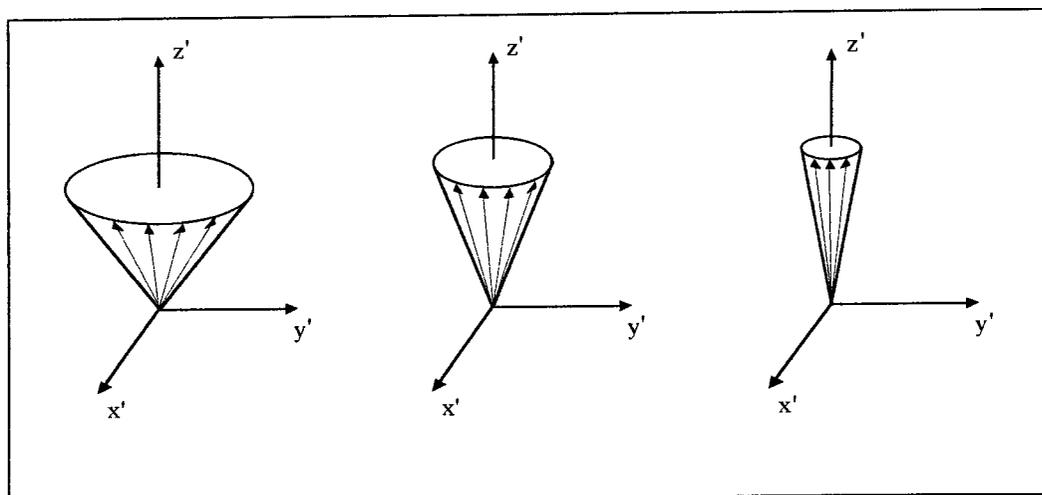


Figura 2. 8 - Volta da magnetização para o equilíbrio térmico ilustrando a relaxação longitudinal.

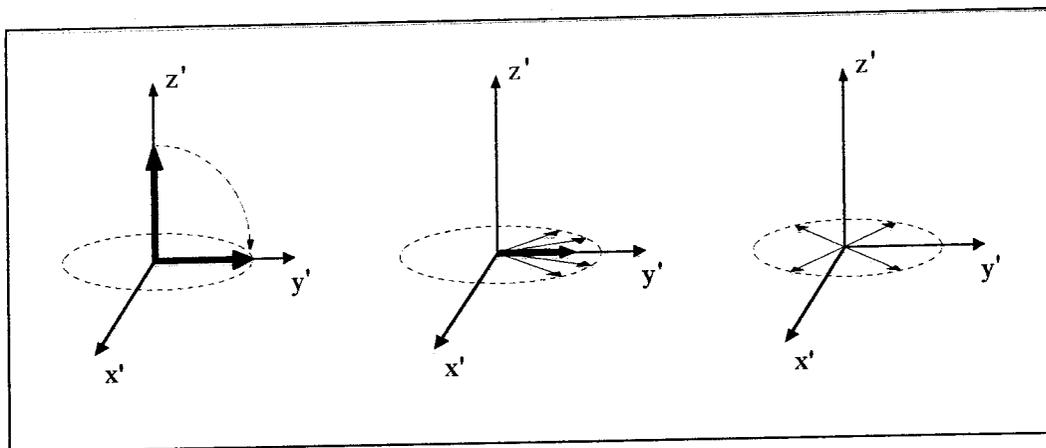


Figura 2. 9 - Diminuição da magnetização após um pulso de 90° devido à relaxação transversal.

A formas de recuperação até o valor de equilíbrio térmico (na direção paralela a z) e o decaimento transversal da magnetização, são exponenciais, como mostra a figura 2.10.

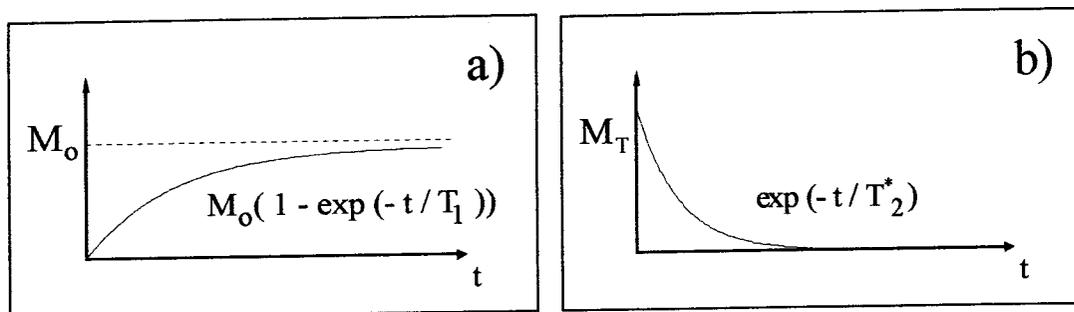


Figura 2. 10 - a) volta da magnetização longitudinal ao equilíbrio térmico M_0 devido a relaxação T_1 e b) decaimento da magnetização transversal relacionado com a relaxação num tempo característico T_2 .

2.2.7 Equações de Bloch

As equações de Bloch são equações de movimento para o vetor magnetização, o qual é a grandeza física observável nos experimentos de RMN. Estas equações relacionam os efeitos dos campos magnéticos (torques) e os efeitos de relaxação sobre o vetor magnetização.

Nos itens anteriores apresentou-se que um sistema de spins quando colocado num campo magnético produz uma magnetização resultante \vec{M} , que está alinhada com o campo magnético estático. Durante a aplicação de um pulso de rádio frequência a magnetização sofre um torque ficando paralela ao eixo y do referencial girante e retornando ao eixo z, devido aos efeitos de relaxação. A relaxação longitudinal significa o retorno da magnetização na direção do eixo z e o tempo característico para este fenômeno é T_1 . Ao mesmo tempo que ocorre a relaxação longitudinal ocorre também relaxação transversal num tempo característico T_2 . Levando em conta estas considerações é possível se construir equações de movimento para a magnetização, conhecidas como Equações de Bloch, apresentadas abaixo^[11].

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.27)$$

onde M_0 é a magnetização no equilíbrio térmico em $t = 0$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (2.28)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (2.29)$$

A equação 2.27 descreve a taxa temporal com que a magnetização retorna ao eixo z após um pulso de RF, e as equações 2.28 e 2.29 descrevem o movimento das projeções de \vec{M} ao longo das direções x e y.

2.3 A Transformada de Fourier e o Sinal de RMN

O sinal de NMR que é apresentado na figura 2.7, tem uma envolvente apresentada na figura 2.10-b. A diminuição da intensidade do sinal no domínio temporal ocorre devido à relaxação spin-spin (longitudinal).

Podemos nos perguntar qual é distribuição frequências de precessão dos spins, responsável pelo decaimento do sinal induzido na bobina?

A resposta a essa pergunta é obtida através da Transformada de Fourier (FT).

Primeiramente consideremos um caso onde não há relaxação transversal. Após o pulso de $\pi/2$ a magnetização estará girando no plano transversal ao da bobina com frequência de Larmor. O sinal induzido na bobina no domínio temporal será cossenoidal, do tipo $\cos(\omega_L t + \phi)$. A transformada de Fourier será $\delta(\omega - \omega_0)$, indicando que todos os spins estão precessando com a mesma frequência.

No caso de uma amostra que contém muitos grupos nucleares em regiões quimicamente diferentes (diferentes frequências de ressonância), então após o pulso de $\pi/2$, estes grupos terão diferentes frequências de precessão. Este processo faz com que a

magnetização (que se anula no plano x,y), varie no tempo, se anulando para tempos característicos da ordem de T_2^* . Este tempo característico é menor que T_2 e inclui não só a contribuição da perda de coerência de fase dos momentos magnéticos individuais T_2 , mas também outros fatores que provocam a diminuição da magnetização no plano perpendicular ao campo magnético estático. A relação matemática entre T_2 e T_2^* é :

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \Delta \quad (2.30)$$

Os fatores que determinam T_2^2 são flutuações aleatórias dos campos magnéticos locais (ditas fontes de alargamento homogêneo), causando a perda irreversível de coerência de fase dos spins nucleares. Os fatores que determinam Δ são diferentes valores médios de campos locais independentes do tempo (fontes de alargamento inhomogêneo), causando diferentes valores das frequências de precessão dos núcleos. As fontes de alargamento inhomogêneo podem ser inhomogeneidades do campo magnético estático, desordem estrutural, defeitos e impurezas.

Portanto o sinal de RMN típico pode ser representado matematicamente por :

$$\cos(\omega_L t + \phi) e^{-t/T_2^*} \quad (2.31)$$

e tem uma forma como a mostrada na figura 2.7. A TF deste sinal é uma função

lorentziana, com largura a meia altura $\frac{2}{T_2^*}$, e apresentará as frequências envolvidas no

fenômeno de decaimento do sinal no domínio das frequências; fisicamente representa a

distribuição das frequências de precessão cada grupo de spins nucleares excitados após o pulso de $\pi/2$.

Fica claro então que o espectro de frequências de um sinal de RMN contém muitas informações estruturais sobre o sistema em estudo.

Um espectrômetro de RMN que seja capaz de excitar uma espécie nuclear com um pulso eletromagnético, adquirir a resposta do sistema, e efetuar a Transformada de Fourier desta resposta, é dito espectrômetro de onda pulsada; a esta técnica é dado o nome de Bloch Decay (BD). No capítulo 3 serão apresentados os componentes eletrônicos básicos de um espectrômetro como este.

2.4 Hamiltonianas Internas

Um núcleo interage com as suas vizinhanças materiais, quer através de seu momento magnético de spin, quer através de seu momento de quadrupolo elétrico. Em sólidos estas interações são anisotrópicas, isto é, dependem da orientação dos eixos cristalográficos relativamente ao campo exterior. São estas interações que determinam a posição e largura das linhas do espectro, contendo valiosas informações sobre a geometria, estrutura e movimento no sólido. Por tudo isso, o estudo pormenorizado destas interações permitirá compreender a estrutura e propriedades dos sólidos; é também, indispensável a compreensão das técnicas utilizadas para observar espectros de alta resolução^[15].

O Hamiltoniano de spin total que descreve as várias interações presentes num conjunto de núcleos de spin I em posições fixas num sólido, colocado num campo

magnético \vec{H}_0 de alta intensidade aplicado segundo o eixo z, pode ser decomposto numa soma de várias parcelas correspondentes às diversas interações que são tratadas como perturbações da Hamiltoniana Zeeman^[16]:

$$\mathcal{H} = H_Z + H_{DQ} + H_Q + H_D \quad (2.32)$$

onde, H_Z é a interação Zeeman, H_{DQ} é a interação de deslocamento químico (ou do inglês *Chemical Shift* (CS), responsável pelos desvios químicos, H_Q é a interação quadrupolar quando $I > 1/2$ e H_D é a interação dipolar.

O primeiro termo é a interação Zeeman dos spins com o campo \vec{H}_0 , já apresentada na seção 2.2.1.

2.4.1 Deslocamento Químico

A determinação do deslocamento químico (DQ) é uma poderosa ferramenta na caracterização e determinação da estrutura de materiais.

O deslocamento químico ocorre devido ao fato dos elétrons que estão ao redor do núcleo alterarem localmente o campo magnético estático aplicado no material. A frequência de ressonância do núcleo resultará deslocada com respeito ao valor γH_0 , que assumiria na ausência dos elétrons. Quando se aplica o campo magnético estático em um material sólido, são induzidas correntes de circulação eletrônicas nas moléculas que constituem este material, gerando assim um campo magnético local H_2 . Este campo magnético (H_2) altera o valor de H_0 e tal efeito é dito *blindagem*. Dependendo da

interação da distribuição eletrônica na vizinhança do núcleo com o campo magnético estático, a frequência de ressonância de cada núcleo pode ser ligeiramente diferente em cada sítio quimicamente e estruturalmente inequivalentes, e não simplesmente γH_0 como mostrado a equação 1.7, mas sim $\omega = \gamma (H_0 + H_2)$, promovendo o desvio químico da ressonância. A contribuição da Hamiltoniana de desvio químico na Hamiltoniana Zeemann pode ser diamagnética ou paramagnética ^[16]

A Hamiltoniana de deslocamento químico é:

$$H_{DC} = \gamma \vec{I} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{H} \quad (2.33)$$

O termo $\vec{\sigma}$ é o tensor de blindagem, o qual é simétrico ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) para muitos núcleos de interesse, inclusive os estudados neste trabalho ^[17]

O tensor $\vec{\sigma}$ depende da vizinhança química do núcleo, o que permite determinar diferentes ressonâncias para núcleos da mesma espécie em sítios diferentes.

Pode-se escrever esta hamiltoniana em um sistema de eixos principais (SEP) onde $\vec{\sigma}$ seja diagonal, através de matrizes de rotação, e neste sistema H_0 já não é paralelo ao eixo z. Neste novo sistema de eixos é possível escrever ^[16]:

$$\mathcal{H}_{DC} = I_z \omega_0 (\sigma_{xx}^{PAS} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{yy}^{PAS} \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \sigma_{zz}^{PAS} \cos^2 \beta) \quad (2.34)$$

somente considerando-se somente a parte secular da hamiltoniana (acoplada com I_z), e $\omega_0 = \gamma H_0$. Os ângulos α e β são os ângulos de Euler entre SEP e os eixos do laboratório

Esta interação é *anisotrópica* pois tem uma dependência orientacional entre os eixos do SEP e o campo magnético externo.

Definindo alternativamente as quantidades :

$$\delta = \sigma_{zz}^{PAS} \quad (2.35)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{yy}^{PAS} - \sigma_{xx}^{PAS}}{\sigma_{zz}^{PAS}} \quad (2.36)$$

é ainda possível caracterizar o tensor $\vec{\sigma}$ em função delas; δ e η caracterizam completamente o tensor de deslocamento químico, então temos que a equação 2.33 pode ser escrita como:

$$\mathcal{H}_{DQ} = I_z \omega(\alpha, \beta) \quad (2.37)$$

onde em termos de δ e η podemos escrever $\omega(\alpha, \beta)$ como:

$$\omega(\alpha, \beta) = \frac{\delta}{2} (3 \cos^2(\beta) - 1 - \eta \sin^2(\beta) \cos(2\alpha)) \quad (2.38)$$

Os termos δ , e η são conhecidos como parâmetro de anisotropia e parâmetro de assimetria do tensor $\vec{\sigma}$ respectivamente. Tais quantidades podem ser determinados dos espectros de RMN diretamente a partir de uma simulação numérica. $\omega(\alpha, \beta)$ é a frequência associada à correção de energia Zeeman em primeira ordem devido a perturbação pela interação de deslocamento químico.

2.4.2 Espectros de RMN de Amostras Policristalinas em Presença da Interação de Deslocamento Químico

Um policristal é o conjunto de pequenos cristais (cristalitos), sendo que a orientação dos eixos cristalográficos de cada cristalito é completamente aleatória em relação ao campo magnético externo aplicado na amostra^[16].

Em uma amostra policristalina cada pequeno cristalito terá um sistema de coordenadas independentes para o SEP da interação de deslocamento químico, assim os ângulos de Euler não serão os mesmos para cada um deles.

Nessa situação o espectro de RMN não está composto por uma única frequência $\omega(\alpha, \beta)$, mas muitas delas, uma para cada orientação (α, β) . O espectro resultante é chamado de “padrão de pó”

Definindo a densidade espectral $S(\omega)$, então o número de cristalitos com frequência entre ω e $\omega+d\omega$ é dado por $S(\omega)d\omega$.

Levando em consideração que a intensidade do espectro é diretamente proporcional ao número de transições em uma certa frequência (que está associada aos ângulos α e β), a forma do espectro será dada por :

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) d\omega = \int_{\alpha, \beta} P(\alpha, \beta) \sin \beta d\alpha d\beta \quad (2.39)$$

onde $P(\alpha, \beta)$ é a probabilidade de que se tenha um dos cristalitos em uma certa direção (α, β) .

No caso particular onde $\eta = 0$ não existe dependência com α , é possível encontrar facilmente a expressão analítica de $S(\omega)$:

$$S[\omega(\beta)] |d\omega| = P(\beta) \operatorname{sen}\beta |d\beta| \quad (2.40)$$

onde, $S[\omega(\beta)]$ é a densidade espectral e $\operatorname{sen}\beta |d\beta|$ é o diferencial de ângulo sólido, o que conduz a:

$$S[\omega(\beta)] = \frac{P(\beta) \operatorname{sen}\beta}{\left| \frac{d\omega}{d\beta} \right|} \quad (2.41)$$

Se todas as orientações são igualmente prováveis, então $P(\beta) = 1$.

$$\omega(\beta) = \delta/2 (3 \cos^2\beta - 1) \quad (2.42)$$

$$\frac{d\omega}{d\beta} = -3\delta \operatorname{sen}\beta \cos\beta \quad (2.43)$$

resultando que :

$$S[\omega(\beta)] = \frac{1}{3\delta |\cos\beta|} \quad (2.44)$$

Que apresenta singularidades em $\beta = \pi / 2$

De (1.31) temos que:

$$|\cos \beta| = \left| \sqrt{\frac{1}{3} \left(1 + \frac{2\omega}{\delta}\right)} \right| \quad (2.45)$$

Assim obtemos que :

$$S(\omega) = \frac{1}{\delta \sqrt{3 + \frac{6\omega}{\delta}}} \quad (2.46)$$

$S(\omega)$ é a densidade espectral expressa em função da frequência de transição associada a cada cristalito. A figura 2.11.

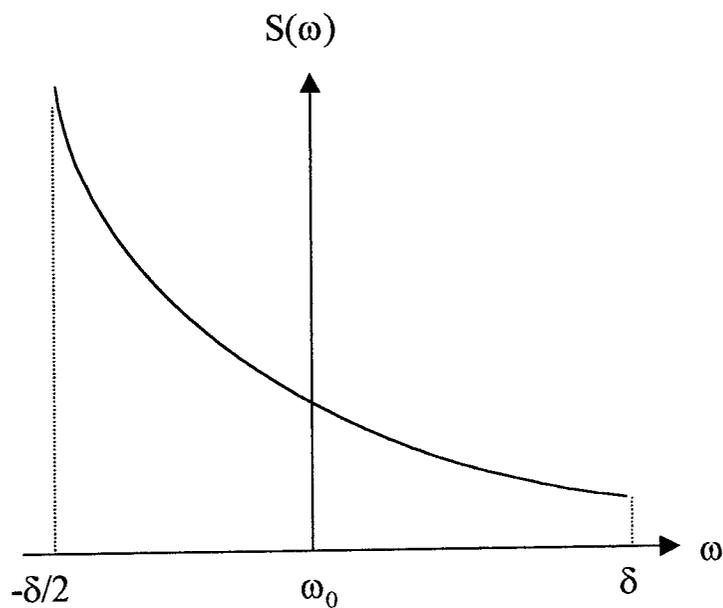


Figura 2. 11 - Padrão de pó para uma amostra policristalina $\eta=0$ e $\delta=1$

As singularidades ocorrem em $\omega = -\delta/2$ e $\omega = \delta$, com relação a ω_0 . A maior contribuição para a intensidade do espectro provém dos cristalitos com z , perpendicular ao campo magnético, sendo a menor contribuição são daqueles que têm o eixo z do SEP paralelo ao eixo z do laboratório (paralelo ao campo estático).

No caso geral, para $\eta \neq 0$, o padrão de pó tem uma forma típica apresentada na figura 2.12^[16]

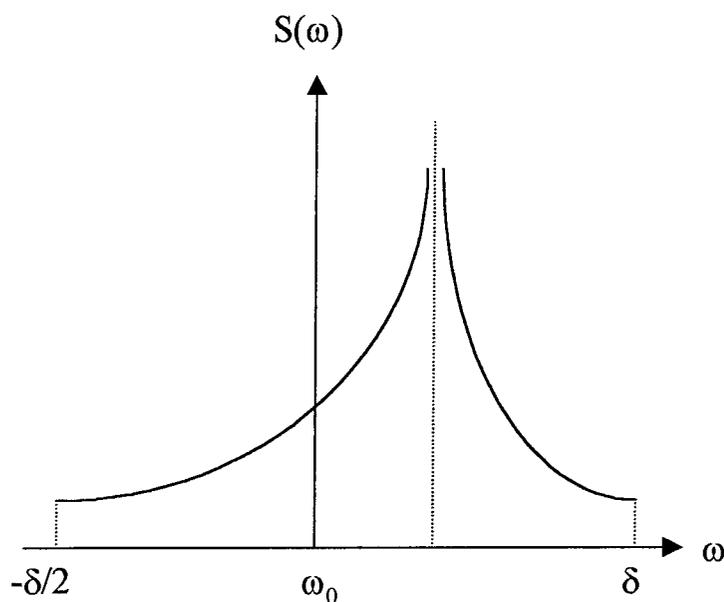


Figura 2. 12 - Espectro de deslocamento químico para um policristal.

As formas de linhas espectrais apresentadas nas figuras 2.11 e 2.12 são casos ideais. Na prática a magnetização decai no plano transversal a \vec{H}_0 num tempo finito T_2^* ; desta maneira, há um alargamento da forma de linha expresso pela convolução da densidade espectral com uma lorentziana (considerando que o decaimento da

magnetização para cada um dos cristalitos é exponencial), $L(\omega - \omega')$ de meia largura $\frac{1}{T_2^*}$,

que expressa o decaimento da magnetização no plano transversal ao campo estático. A

expressão matemática que representa esse fenômeno é :

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) L(\omega - \omega') d\omega' \quad (2.47)$$

2.4.3 Interação quadrupolar Elétrica

Uma importante interação que se deve levar em consideração em espectroscopia de alta resolução em sólidos por RMN é a interação de quadrupolo elétrico. Esta interação ocorre sempre que o núcleo a ser estudado tem $I \geq \frac{1}{2}$ [10, 11, 18], esses núcleos possuem momento de quadrupolo elétrico permanente, como o alumínio por exemplo ($I = 5/2$), provocando um alargamento não homogêneo adicional das linhas de ressonância. Este tipo de alargamento ocorre devido ao acoplamento do momento de quadrupolo nuclear com o gradiente do campo elétrico local gerado pela distribuição de cargas nas proximidades do sítio do núcleo [16, 11].

A Hamiltoniana que descreve esta interação é [16]:

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{k,j} \vec{V}_{k,j} \left[\frac{3}{2} (I_k I_j + I_j I_k) - \delta_{k,j} I^2 \right] \quad (2.48)$$

onde o termo eQ representa o momento de quadrupolo elétrico do núcleo, e $\vec{V}_{k,j}$ é o tensor de segunda ordem, simétrico, que representa as componentes do gradiente do campo elétrico no sítio do núcleo.

Da mesma maneira que o deslocamento químico, o tensor $\vec{V}_{k,j}$ pode ser escrito de forma diagonal em seu sistema de eixos principais.

No SEP de $\vec{V}_{k,j}$, a Hamiltoniana quadrupolar (eq. 2.47) escrita como [15, 16]

$$H_Q = \omega_Q \times \left[\frac{3I_z^2 - I^2 + e^{-1}\eta(I_x^2 - I_y^2)}{4I(2I-1)} \right] \quad (2.49)$$

onde foram definidas as seguintes magnitudes:

$$\omega_Q = e^2 q Q / \hbar \quad (2.50)$$

$$eq = \vec{V}_{ZZ}^{SEP} = \partial^2 V / \partial z^2 \quad (2.51)$$

$$\eta = \frac{V_{yy}^{SEP} - V_{xx}^{SEP}}{V_{zz}^{SEP}} \quad (2.52)$$

Os eixos do SEP são escolhidos de forma que os elementos de $\vec{V}_{K,J}$ sejam da forma $V_{ZZ} \geq V_{yy} \geq V_{xx}$, η é o parâmetro de assimetria, eq é o valor principal do gradiente de campo elétrico e ω_Q é a frequência quadrupolar.

A equação 2.47 pode ainda ser escrita como^[16]:

$$H_Q = const \times \vec{I} \cdot \vec{V} \cdot \vec{I} \quad (2.53)$$

semelhantemente à Hamiltoniana de deslocamento químico.

Para altos campos magnéticos a interação quadrupolar é uma perturbação da Hamiltoniana Zeeman e em princípio pode ser tratada com teoria de perturbação.

Para um monocristal as correções de energias Zeeman em primeira ordem são dadas por^[15]:

$$E_m^{(1)} = \frac{\omega_q [3m^2 - I(I+1)] \times [3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \cos^2 \phi (1 - \cos^2 \theta)]}{8I(2I-1)} \quad (2.54)$$

onde os ângulos θ e ϕ são ângulos de Euler entre o sistema de eixos principais, que diagonaliza $\vec{V}_{K,J}$, e os eixos do referencial do laboratório.

A expressão 2.53 tem uma dependência com m , ($m \rightarrow m \pm 1$) sendo que m tem os valores máximos e mínimos respectivamente $+I$ e $-I$. Em primeira ordem não há correções das frequências de transição entre os estados $\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$. No caso de $\eta=0$, estas frequências de transição para um núcleo com $I=3/2$ são dadas por^[15]:

$$\omega_{\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}} = \omega_0 - \frac{\omega_q}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.55)$$

$$\omega_{\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}} = \omega_0 + \frac{\omega_q}{4} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.56)$$

$$\omega_{\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}} = \omega_0 \quad (2.57)$$

No caso de um monocristal com simetria axial e $I=3/2$ o espectro é apresentado na figura 2.13:

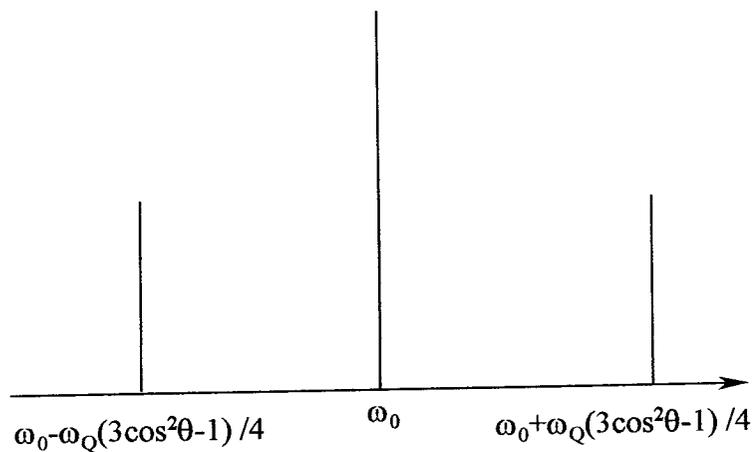


Figura 2. 13 - Espectro da interação quadrupolar de um monocristal com simetria axial.

Em geral, a *transição de linha central* ($\pm 1/2 \leftrightarrow \mp 1/2$) é muito mais intensa que outras transições, sendo predominante nos espectros de núcleos quadrupolares em altos campos estáticos; as transições para as *linhas não centrais* são chamadas de *satélites*.

Através da teoria de perturbação de segunda ordem a correção na frequência de transição para a linha central é dada por ^[16]:

$$\omega_Q^{(2)} = \frac{\omega_Q^2 \hbar}{48I^2(2I-1)^2 \omega_0} \times \left\{ \frac{3}{2} \sin^2 \theta \left[\left(\frac{27}{8} - \frac{9}{2} I(I+1) \right) \cos^2 \theta + \frac{3}{8} - \frac{I(I+1)}{2} \right] + \frac{\eta^2}{6} \left[3 - 4I(I+1) - \left(\frac{3}{2} - 2i(I+1) \right) \cos^2 \theta - \left(\frac{27}{8} - \frac{9}{2} I(I+1) \right) (\cos^2 2\phi (\cos^2 \theta - 1)) \right]^2 \right\} \quad (2.58)$$

As equações 2.54, 2.55 e 2.56 tem dependência angular, portanto são interações anisotrópicas.

Para uma amostra policristalina todas as orientações em relação ao SEP são igualmente prováveis, e o espectro de primeira ordem para a interação quadrupolar de um policristal com simetria axial ($\eta = 0$) e $I = 3/2$ é mostrado na figura 2.14.

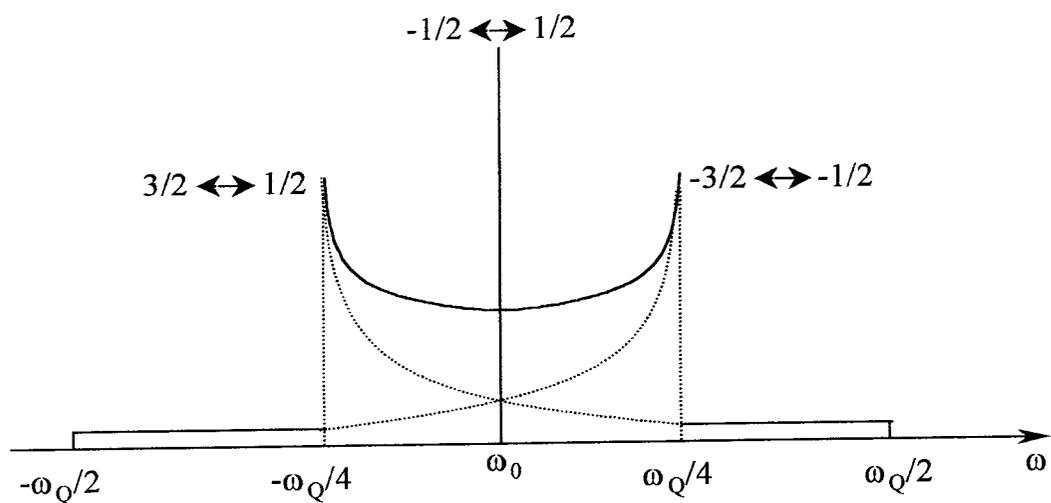


Figura 2. 14 - Espectro de primeira ordem para um policristal com simetria axial $\eta=0$ devido à interação quadrupolar $I = 3/2$.

Os espectros de linha central (correção da interação quadrupolar de segunda ordem) para um amostra policristalina são mostrados nas figura 2.15 e 2.16 para $\eta = 0$ e $\eta \neq 0$ respectivamente e $I = 3/2$.

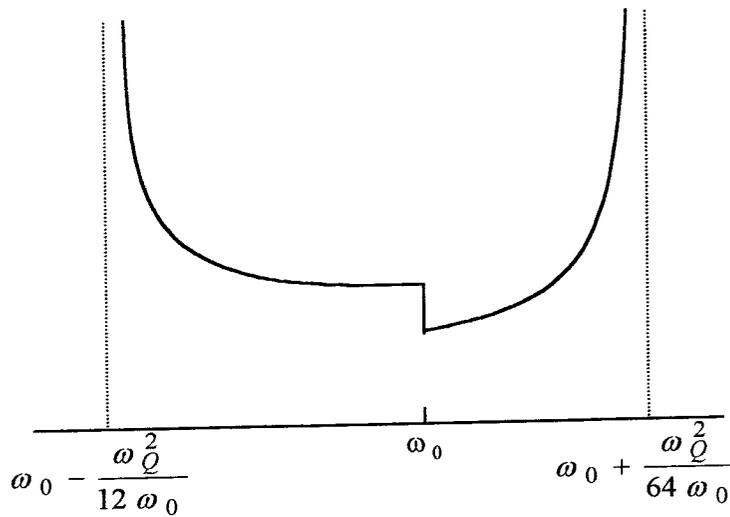


Figura 2. 15 - Espectro de linha central para uma amostra policristalina com $\eta = 0$, $I = 3/2$.

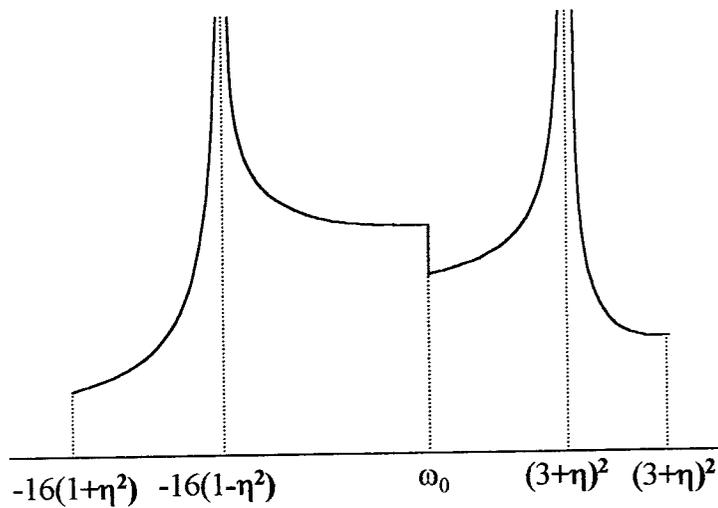


Figura 2. 16 - Espectro de linha central para interação quadrupolar para um policristal com $\eta \neq 0$ e $I = 3/2$.

2.4.4 Interação Dipolar

A Hamiltoniana de interação dipolar magnética considera o acoplamento entre os momentos de dipolo magnético nuclear. Para dois núcleos vizinhos N1 e N2, que possuam momentos de dipolo magnético o campo magnético estático no sítio de cada um deles será alterado, devido ao campo de N1 no sítio de N2, e vice versa. A interação pode ser do tipo homonuclear se os núcleos forem iguais e heteronuclear se forem diferentes^[15]. Este efeito altera a frequência de ressonância do núcleo em estudo.

A Hamiltoniana de interação magnética dipolar (H_D) é escrita como:

$$H^D = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{\gamma_j \gamma_k \hbar \vec{I}_j \vec{I}_k}{|\vec{r}_{jk}|^3} - \frac{\gamma_j \gamma_k}{|\vec{r}_{jk}|^5} (\vec{I}_j \cdot \vec{r}_{jk})(\vec{I}_k \cdot \vec{r}_{jk}). \quad (2.59)$$

Em coordenadas esféricas, para dois diferentes núcleos tem-se que esta H_D é expressa como uma soma de termos que contém os operadores I_z , I^+ e I^- , que atuam nas autofunções do Hamiltoniano Zeeman^[11]

$$H_D = (\gamma^2 \hbar / (r_{1,2})^3) (A+B+C+D+E+F) \quad (2.60)$$

onde:

$$A = (1 - 3 \cos^2 \theta) \vec{I}_{z1} \vec{I}_{z2}$$

$$B = -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta) [\vec{I}_1^+ \vec{I}_2^- + \vec{I}_1^- \vec{I}_2^+]$$

$$\begin{aligned}
 C &= -\frac{3}{2} \sin\theta \cos\theta e^{-i\phi} [\vec{I}_{z1} \vec{I}_2^+ + \vec{I}_1^+ \vec{I}_{z2}] \\
 D &= -\frac{3}{2} \sin\theta \cos\theta e^{i\phi} [\vec{I}_{z1} \vec{I}_2^- + \vec{I}_1^- \vec{I}_{z2}] \\
 E &= -\frac{3}{4} \sin^2\theta e^{-i\phi} [\vec{I}_1^+ \vec{I}_2^+] \\
 F &= -\frac{3}{4} \sin^2\theta e^{i\phi} [\vec{I}_1^- \vec{I}_2^-].
 \end{aligned} \tag{2.61}$$

Os sub-índices 1 e 2 referem-se aos operadores dos núcleos N1 e N2 respectivamente. Ignorando quaisquer outras interações, é possível escrever o hamiltoniano total secular de spin para um sistema heteronuclear de dois spins N1 e N2, como a soma do termo Zeeman e o termo A do hamiltoniano dipolar^[15], do qual o produto $\vec{I}_{z1} \vec{I}_{z2}$ representa a interação na direção z , entre os momentos de magnéticos de N1 e N2 (μ_{1z} e μ_{2z}).

No caso de dois núcleos com spin $\frac{1}{2}$, com um só valor de r para o vetor internuclear, a ressonância de ambos os núcleos apresenta-se desdobrada em duas linhas simétricas em relação a ω_0 e são dadas por^[15]:

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_D \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2} \tag{2.62}$$

onde θ é o ângulo entre o campo magnético estático e o vetor internuclear, e

$$\omega_D = \frac{\mu_0 \hbar}{4\pi r^3} \gamma_A \gamma_B \quad (2.63)$$

A separação dos dubletos é $\omega_D(\cos^2\theta - 1)$, cuja variação com a orientação no campo magnético permite obter ω_D e a relação de θ com a estrutura do cristal. A dependência angular em θ expressa o caráter anisotrópico da interação.

Para uma interação homonuclear, são considerados os termos A e B do Hamiltoniano dipolar^[15].

O termo A , contribui com uma correção de energia dos estado $|\uparrow\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\downarrow\rangle$ da quantidade de $\omega_D(1-3\cos^2\theta)/4$ e os termos A e B corrigem a energia do estado $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$ da quantidade de $-\omega_D(1-3\cos^2\theta)/2$, e o estado $|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$ não sofre correção de energia.

Transições causadas por um campo magnético oscilante $\vec{B}_1(t)$ ocorrem somente para os estados $\Delta m = 0$, portanto somente ocorrerão transições de energia entre os estados $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \leftrightarrow |\uparrow\uparrow\rangle$ e $|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle \leftrightarrow |\downarrow\downarrow\rangle$, e as respectivas frequências serão:

$$\omega = \omega_0 \pm \frac{3}{4} \omega_D (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.64)$$

obtendo-se assim para um monocristal um dubleto separado de $3\omega_D(\cos^2\theta-1)/2$, como mostrado na figura 2.17:

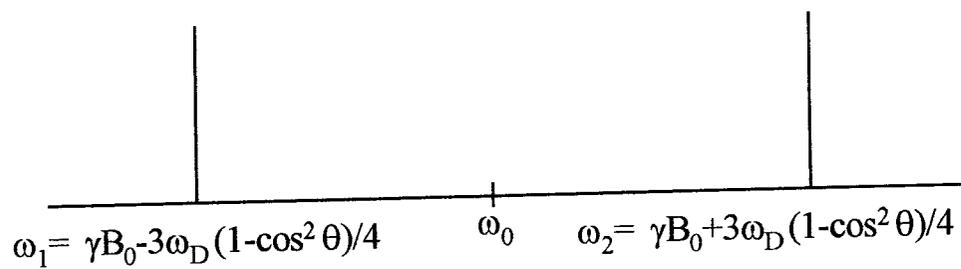


Figura 2. 17 - Espectro de absorção para dois spins $\frac{1}{2}$ de um monocristal considerando os efeitos dos termos A e B da Hamiltoniana dipolar.

No caso de uma amostra policristalina todos os valores de θ são possíveis e assim também teremos um padrão dipolar anisotrópico em policristais, como mostrado na figura 2.18.

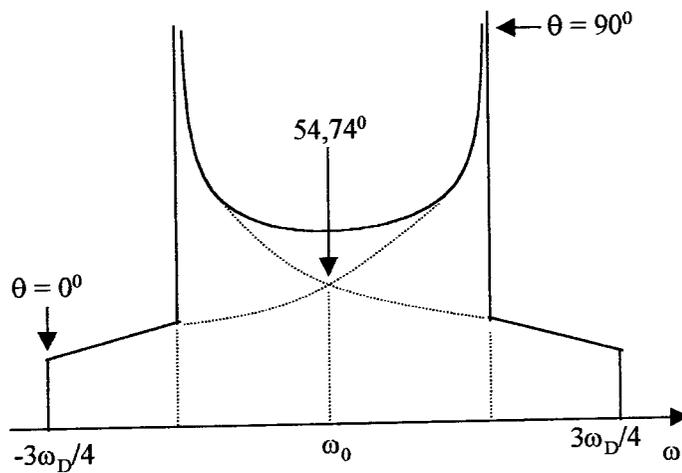


Figura 2. 18 - Espectro de um policristal, considerando os termos A e B da Hamiltoniana dipolar .

2.5 RMN de Alta Resolução

Como discutido nas seções anteriores, os vários tipos de interações de spin contêm informações muito úteis sobre a estrutura e dinâmica dos materiais, porém as linhas de ressonância são alargadas devido a anisotropias das interações internas em RMN de estado sólido. O objetivo da RMN de alta resolução é a eliminação destes alargamentos (anisotrópicos), devido as interações de deslocamento químico, interações dipolares e eventualmente quadrupolares. Estas condições são atingidas naturalmente em líquidos, devido à rápida rotação molecular. O propósito das técnicas de RMN de alta resolução é obter linhas de RMN onde a frequência transição já não dependa dos ângulos dos tensores no SEP da interação, respeito ao campo externo^[15].

É importante ressaltar que o efeito das interações internas não é eliminado, somente é eliminada a contribuição anisotrópica de cada interação, permanecendo ainda a contribuição isotrópica que é independente da orientação. As contribuições isotrópicas são de grande interesse, servindo para identificar ou diferenciar estruturas na vizinhança do núcleo.

Serão discutidas duas técnicas para estes fins, a técnica de Ângulo Mágico (do inglês *Magic Angle Spinning* “MAS”) e a técnica de desacoplamento heteronuclear, para eliminar a anisotropia das interações de desvio químico e dipolar-heteronuclear respectivamente.

2.5.1 Ângulo Mágico

Como visto, as interações dipolar e de deslocamento químico apresentam dependência geométrica do tipo $(3\cos^2\theta - 1)$. Uma vez que a função $(3\cos^2\theta - 1)$ se anula para $54,74^\circ$, o *ângulo mágico*, no caso da interação dipolar, se fosse possível alinhar todos os vetores internucleares segundo esse ângulo, então a interação dipolar desapareceria^[15]. Em um sólido não é possível orientar simultaneamente todos os vetores internucleares segundo o ângulo mágico. Porém a rotação macroscópica rápida da amostra ao redor de um eixo R orienta em média qualquer vetor internuclear paralelamente ao eixo de rotação (figura 2.19). A rotação coerente em torno de um eixo inclinado ao redor que faz um ângulo β com o campo magnético \mathbf{H}_0 (figura 2.20) com frequência de rotação ω_r , define para cada vetor internuclear uma função geométrica média dada por :

$$\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1)(3\cos^2\chi - 1) \quad (2.65)$$

Num sólido o parâmetro χ (figura 2.20) é fixo, embora possa tomar todos os valores possíveis caso o material seja um pó. O ângulo β pode assumir qualquer valor desejado. No caso de $\beta=0$ nenhum efeito físico devido a rotação ocorrerá sobre o espectro, se $\beta=\pi/2$, então o espectro se contrai pela metade e se $\beta=\pi/2$ e se $\beta=54,74^\circ$ temos que $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$ anula-se para quaisquer valor de χ então a interação dipolar terá média nula, obtendo-se uma resolução espectral muito superior, pois o alargamento dipolar é eliminado desde que a frequência de rotação seja pelo menos comparável com a largura de banda estática^[15].

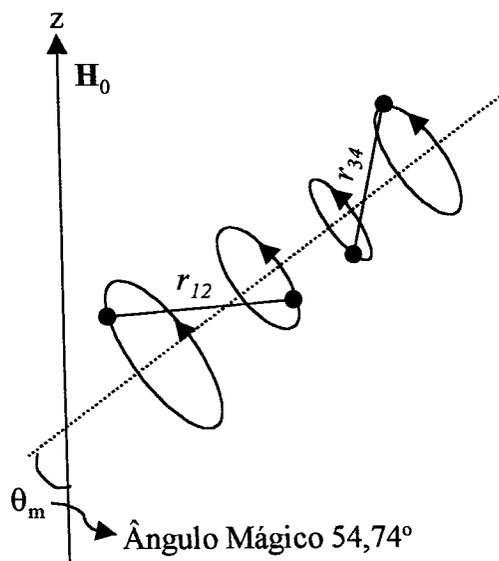


Figura 2. 19 - O efeito de rotação em torno do ângulo mágico, é orientar os vetores internucleares em relação a H_0 com $54,74^\circ$.

Esta técnica é conhecida como rotação em torno do ângulo mágico (magic angle spinning, MAS) e foi proposta inicialmente para anular ou reduzir interações anisotrópicas.

Essa condição é facilmente satisfeita para acoplamentos de desvio químico (3 a 4KHz) e mais dificilmente para os acoplamentos dipolares heteronucleares (9 a 10KHz), não é aplicável a interações dipolares homonucleares, ou interações quadrupolares, que podem ir das dezenas de KHz até MHz. Quando a frequência de rotação da amostra ν_r for inferior à largura espectral estática, o sinal isotrópico aparece ladeado por bandas laterais separadas por ν_r . Quando ν_r é baixo, as intensidades das bandas laterais continuam a delinear o espectro estático, mas quando ν_r é alto, essas intensidades diminuem rapidamente e as bandas laterais afastam-se da linha central. Esse comportamento das bandas laterais ocorre devido ao fato de que a rotação da amostra

vai modular as interações de spin, sendo as bandas laterais a manifestação dessa modulação.

Quando a amostra roda, a frequência de ressonância de um núcleo percorre todo o espectro. Cada núcleo tem seu próprio percurso, mas o valor médio da frequência deve se igual a ν_{iso} . A medida que a rotação prossegue, vetores magnetização dos vários núcleos perdem a fase e a magnetização total (M_{XY}) decai para zero. Porém, ao final de uma volta completa, os vetores individuais voltam às fases originais, refocando M_{XY} , o que constitui o eco rotacional. A medida que a rotação prossegue, M_{XY} decai e refoca ao fim de cada período, produzindo uma série de ecos rotacionais. A transformação de Fourier transforma a modulação no domínio temporal igual ao período do rotor ν_r^{-1} em bandas laterais no domínio de frequências com espaçamento ν_r .

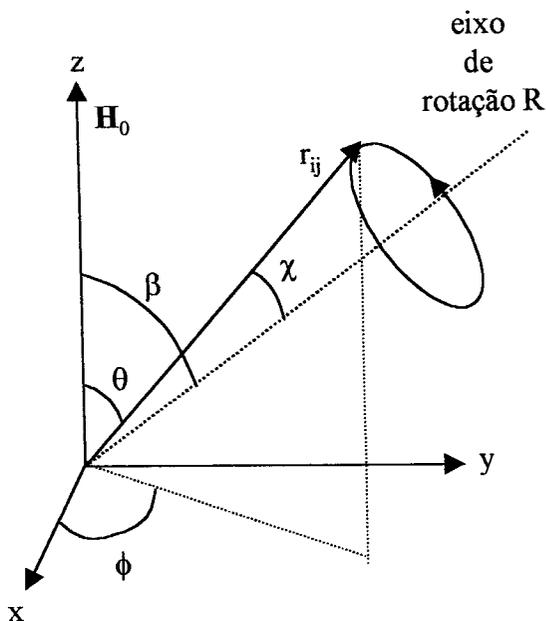


Figura 2. 20 - Rotação macroscópica da amostra em torno do ângulo β em relação ao campo magnético H_0 .

O decaimento dos máximos dos ecos permite obter o espectro de frequências sem bandas laterais, incluindo as larguras dos sinais. A intensidade das bandas laterais dependem da rapidez do decaimento de cada eco rotacional em cada período ν_r^{-1} , que depende também do valor relativo de $\Delta\sigma$ e também de ν_r . No caso de núcleos com anisotropias de desvio químico elevadas em relação a ν_r , o decaimento dos ecos individuais é muito pronunciado, obtendo-se uma grande quantidade de bandas laterais.

Desse modo o problema das bandas laterais em RMN, aumenta com o aumento de H_0 e quando ν_r diminui.

2.5.2 Desacoplamento Dipolar

Como visto, a interação dipolar entre dois núcleos altera localmente o campo magnético experimentado por estes, diminuindo o tempo de relaxação transversal da magnetização e, conseqüentemente, provocando um alargamento das linha de ressonância. Como já discutido, a aplicação de um campo magnético alternado $\vec{H}_1(t)$, na frequência de ressonância de um spin nuclear, durante um tempo P_n , faz com que o momento magnético nuclear precesse de um ângulo bem definido α no plano perpendicular ao campo.

No caso de um acoplamento *heteronuclear*, a frequência de ressonância de cada núcleo é diferente. Suponhamos dois núcleos I e S. Sendo I o núcleo de interesse, após a aplicação de um pulso de $\pi/2$ para este núcleo, é possível aplicar um segundo campo magnético alternado $\vec{H}_2(t)$ na frequência de ressonância de S, durante o tempo de

aquisição do sinal induzido por I. Um exemplo pode ser dado com o silício e o hidrogênio. Supõe-se que o silício seja o núcleo de interesse; sua frequência de ressonância está em torno de 74MHz, para um campo estático de 9,4T.

Para o hidrogênio a frequência de ressonância está em torno de 400MHz, nas mesmas condições. Após a aplicação de um pulso de $\pi/2$ para o silício, pode-se então irradiar o hidrogênio, na sua frequência de ressonância, durante o tempo de aquisição do sinal do silício. Portanto, durante a aquisição do sinal do silício os dipolos magnéticos do hidrogênio estão precessando ao redor de $\vec{H}_2(t)$, como mostra a figura 2.21^[25].

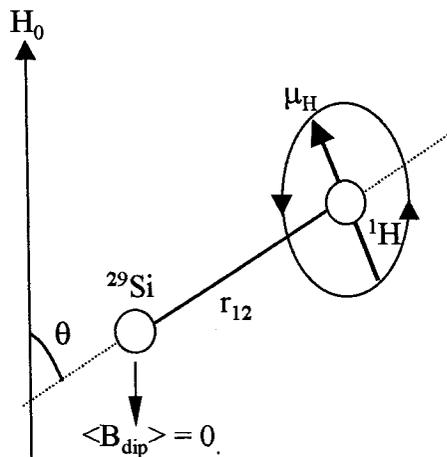


Figura 2. 21 - Efeito do desacoplamento dipolar. Campo magnético dipolar local no núcleo de silício tem média nula.

Se o campo $\vec{H}_2(t)$ é suficientemente intenso, então, a rotação dos núcleos de ^1H será rápida com relação ao tempo de evolução dos ^{29}Si , deste modo o efeito médio produzido pelo do hidrogênio no sítio do núcleo de ^{29}Si será nulo. Esta técnica de

desacoplamento heteronuclear é conhecida como *desacoplamento de onda contínua e alta potência*^[15].

Durante a aquisição do sinal, a bobina receptora está ligada a um sistema de filtros eletrônicos ajustados para frequências próximas das frequências do ^{29}Si , desconsiderando portanto outras frequências distantes como a usada para irradiar o hidrogênio.

Capítulo 3

Materiais

3.1 Escória de Alto-Forno

A escória de alto forno granulada, ou simplesmente escória, utilizada na fabricação de cimentos não convencionais, deriva da fabricação do ferro-gusa, nas indústrias siderúrgicas. É o produto resultante da combinação da ganga do minério de ferro, da cinza do coque, do calcário e dolomito, empregados como fundentes, que alimentam o alto-forno.

A elevadas temperaturas, 1550 °C aproximadamente, há a separação entre o ferro e os óxidos fundidos, os quais não se misturam com o metal. Esses dois líquidos imiscíveis acumulam-se no fundo do alto-forno, sendo a camada superior constituída de escória, menos densa que o metal.

Os dois líquidos são periodicamente separados: o ferro para posterior refino e a escória para ser granulada, através do esfriamento brusco por jatos de água. Esse esfriamento produz um *material vítreo* que reage quimicamente na presença da água^[4].

A desordem estrutural é intrínseca, sendo difícil avaliar até que ponto as estruturas dos produtos da recristalização são semelhantes à estrutura local do vidro.

O teor da fase vítrea é tão importante, que mesmo escórias com baixo índice de hidraulicidade mas elevados teores de fase vítrea, apresentam bons resultados quanto a hidratação.

Por outro lado, a composição química da escória é determinada pela composição dos minérios fundentes e impurezas presentes na carga do alto-forno, portanto escórias de origens diferentes podem apresentar diferentes composições^[4].

A escória utilizada neste estudo foi adquirida da Companhia Siderúrgica de Tubarão-ES e sua composição química é dada na tabela 3.1^[19].

Oxido	Teor(%)	Óxido	Teor(%)
LOI ⁺	1.67	SO ₃	0.15
SiO ₂	33.78	Na ₂ O	0.16
Al ₂ O ₃	13.11	K ₂ O	0.32
FeO	0.23	S ²⁻	1.14
CaO	42.47	CaO (livre)	0.1
MgO	7.46	Insolúvel	0.53

Tabela 3. 1 - Composição da escória de alto forno comercial .

O espectro de ²⁹Si RMN de alta resolução da escória anidra é apresentado na figura 3.1, com centro em torno de -74ppm, com largura máxima em torno de 15ppm típica de materiais vítreos que possuem uma desordem estrutural intrínseca. Este mesmo valor é observado para o vidro arkermanite (Ca₂MgSiO₇) tanto em largura como em posição^[20].

⁺ Lost on ignition : perda ao fogo, refere-se a materiais voláteis não identificados

A estrutura dos materiais vítreos é do tipo Q^n *, maioritariamente $Q^{1[17]}$, que será apresentado em mais detalhes na seção 3.3. A composição da escória anidra é similar à do vidro arkermanita e, por um processo de recristalização a 900°C , a escória é convertida em melita que é um mineral um sólido que tem estrutura entre a da gehlenite ($\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si})\text{O}_7$) e da arkermanita.

A estrutura da arkermanita é constituída de planos de Ca-O associados com camadas de tetraedros diméricos de SiO_4 , ligados por tetraedros monômeros de MgO_4 ^[20].

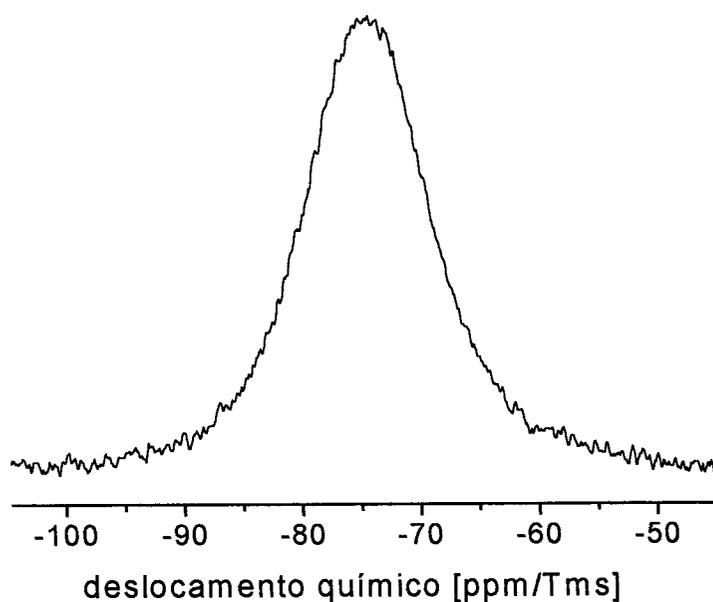


Figura 3. 1 - ^{29}Si RMN da escória de alto forno, centro em $-74,0$ ppm e largura de $12,5$ ppm.

O espectro de ^{27}Al RMN da escória anidra apresenta ressonância em $64,1$ ppm e largura de $21,0$ ppm como mostra a figura 3.2, fato que indica presença de átomos de Al substituindo os átomos de Si ou Mg nos tetraedros coordenados citados acima^[19] ditos aluminatos tetraédricos.

* Este modelo estrutural pode ser indicado com a seguinte notação: $Q^n(m\text{Al})$ onde n é o número de átomos de oxigênio que um silicato tetraédrico compartilha com outro silicato ou aluminato tetraédrico, m é o número de vizinhos aluminatos.

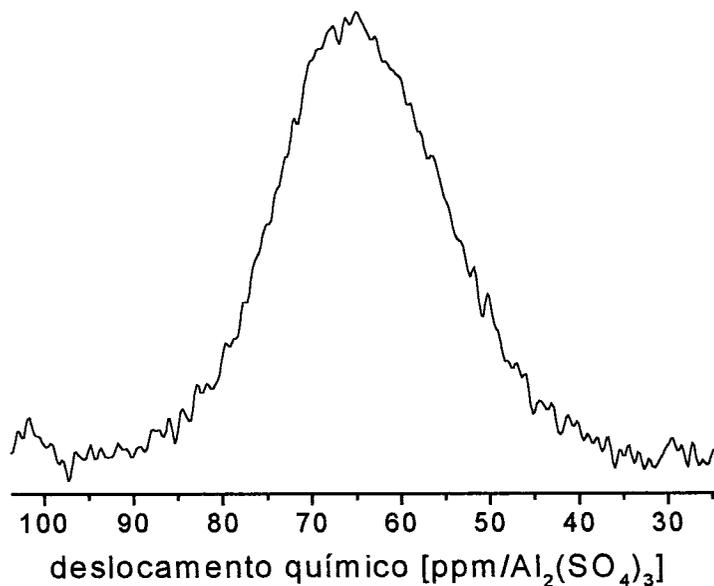


Figura 3. 2 - ^{27}Al RMN da escória de alto forno, apresenta um centro em 64,1 ppm e largura de 20,0 ppm.

3.2 Reação de Hidratação e Produtos Hidratados

Na química do cimento (entenda-se neste estudo cimento por escória e ativadores), o termo hidratação* denota a totalidade de mudanças que ocorrem quando um cimento anidro ou uma de suas fases é misturada com água. Um fenômeno conseqüente é o desenvolvimento de resistência mecânica.

A mistura de cimento e água com posterior endurecimento é dita *pasta*, portanto este termo inclui os cimentos enquanto moldáveis e depois do endurecimento. A pasta é formada por várias fases inorgânicas cristalinas e semicristalinas hidratadas, contendo grupos OH ou moléculas de H_2O com diferentes graus de ligação. Estes materiais são denominados genericamente por produtos hidratados.

Algumas horas após a hidratação, obtém-se uma pasta com baixa resistência mecânica, que aumenta com o desenvolvimento lento das reações.

* A relação em massa da mistura água-cimento (a/c) que proporciona hidratação dos materiais anidros é variável, podendo-se citar como valores típicos a faixa entre 0,3 e 0,6.

A extensão da reação depende do tamanho das partículas de escória, da ação de ativadores químicos, além de outros fatores físico-químicos, como por exemplo a concentração de íons na solução aquosa, temperatura e pH.

O termo cura refere-se às condições de temperatura e umidade em que ocorrem as reações. Como exemplo a cura térmica que é feita em atmosferas com uma certa porcentagem de vapor, e a cura ambiente que é feita em temperaturas de 15-25°C. Este último tipo de cura foi empregada neste trabalho.

Devido ao fato de cimentos em geral, incluindo os de escória, serem sistemas complexos, muitos estudos têm sido feitos sobre as suas fases constituintes separadamente^[1].

Em condições normais, isto é, sem a presença de ativadores, o grau de hidratação da escória é muito baixo, em torno de 6 a 8,5% aos 28 dias, que é 8 a 9 vezes menor que o grau de hidratação da alita (C_3S)*, principal fase anidra constituinte do cimento portland^[4]. Para que essa atividade hidráulica seja melhorada, utilizam-se alguns meios:

-Os químicos, agregando compostos ativadores com a propriedade de manter elevado o pH da reação

-Os mecânicos, aumentando-se a finura dos grãos, portanto a relação superfície volume.

-Os térmicos (não utilizados neste estudo), elevando-se a temperatura da cura.

Ao entrar em contato com a água, o grão de escória começa a se dissolver, com uma rápida liberação de calor^[1,3,4]. Em seguida, forma-se uma membrana impermeável de hidróxido de alumínio ao redor dos grãos de escória, e o pH da solução permanece baixo. Pela ação de compostos ativadores o pH da solução aumenta então a

* Em química de cimento usa-se uma notação abreviada para a fórmula dos compostos: C = CaO e S = SiO₂.

membrana se dissolve continuando assim a reação^[1,4]. Desta forma os compostos ativadores desempenham um papel importante, auxiliando na hidratação dos grãos de escória.

O mecanismo de hidratação da escória é dividido em três fases, a fase inicial, a fase intermediária, e a fase tardia, discutidas a seguir em maiores detalhes..

3.2.1 Fase Inicial

O desenvolvimento da fase inicial fase ocorre até três horas depois da hidratação da escória, iniciando com a dissolução do material anidro liberando Ca, Si, Al, Mg, Fe e outros elementos. Durante esta fase inicia-se a precipitação de fases aluminato e silicato hidratado (denominadas germes de cristalização), formando-se um gel ao redor dos grãos de escória. Em torno de dez minutos após a mistura água-cimento inicia-se a precipitação das fases aluminato de cálcio hidratados de estrutura do tipo Aft, dificultando assim o transporte de moléculas de água até a superfície de grão de escória, desacelerando a dissolução do material anidro como apresentado na figura 3.3^[1].

É nesta fase de hidratação que a ação de ativadores torna-se importante no processo de hidratação de cimentos em geral. O fato dos compostos ativadores aumentarem o pH da solução, promove a dissolução parcial dessa camada externa, facilitando que a água atinja a superfície do grão de escória anidra.

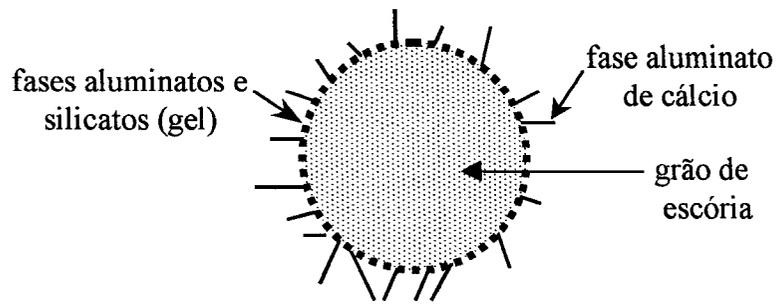


Figura 3. 3 - Ilustração da fase inicial da hidratação da escória de alto forno.

3.2.2 Fase Intermediária

A fase intermediária ocorre após a fase inicial, e dura em torno de 24h. Nesta fase inicia-se a nucleação e crescimento desses núcleos de C-S-H sobre a superfície do grão de escória e possivelmente sobre os próprios cristais das fases aluminato de cálcio. Há uma grande liberação de calor^[1,4], e inicia-se também a precipitação de Ca(OH)_2 em espaços inicialmente preenchidos com água. Doze horas após o início desta fase o grão de escória está completamente envolvido por duas camadas como mostrado na figura 3.4^[1].

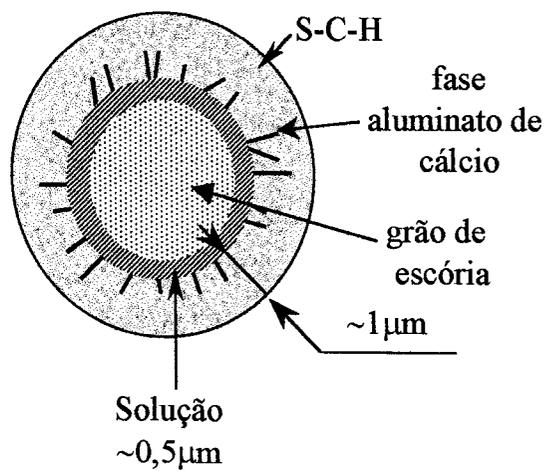


Figura 3. 4 - Ilustração da fase intermediária da hidratação do grão de escória de alto forno.

A camada mais externa é formada pelas fases CH, C-S-H e cristais de aluminato de cálcio, conhecida como “*camada externa*” ou do inglês “*outer shell*”, e a camada mais interna é formada por uma solução que continua a hidratação do grão de escória, porém lentamente. A espessura destas duas camadas varia de 0,5 a 1,0 μm ^[1].

Grãos adjacentes eventualmente coalescem devido ao crescimento da camada de C-S-H.

3.2.3 Fase Tardia

Esta fase inicia-se em torno de 24 horas após o início do processo de hidratação, sendo caracterizada por uma velocidade lenta da reação de hidratação, devido a menor entrada de água através da camada do C-S-H.

Neste período, inicia-se a hidratação do C-S-H na direção interna do grão de escória. A interface entre a camada líquida e o grão de escória avança no sentido interior, deixando atrás o C-S-H. O produto hidratado dessa reação é o C-S-H, formando-se assim a “*camada interna*” ou do inglês “*inner shell*”. A camada líquida desaparece progressivamente, devido à dificuldade das moléculas de água em difundir até a superfície do grão.

No trabalho desenvolvido foram considerados tempos de hidratação maiores que 3 dias, acompanhando assim a evolução da reação de hidratação durante esta etapa.

A partir deste momento não se pode definir uma camada líquida, senão uma interface escória-C-S-H, onde acontecem as reações químicas, na medida que grupos

OH^- ou íons H^+ difundem até a superfície da escória através do C-S-H. A reação escória-C-S-H é chamada *topoquímica*, que define uma reação local, e reordenamento estrutural no estado sólido ^[1]. Em torno de 8 dias após o início da reação de hidratação o grão de escória está coberto por uma camada de 7 a 8 μm , contendo aluminatos de cálcio e C-S-H. A figura 3.5 ilustra a reação de hidratação do grão de escória na fase tardia.

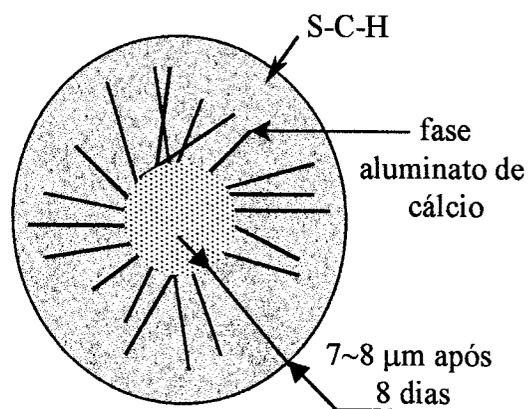


Figura 3. 5 - Ilustração da fase tardia da hidratação do grão de escória de alto forno.

3.3 A estrutura do Silicato de Cálcio Hidratado

O nome silicato de cálcio hidratado (C-S-H) designa fases semi cristalinas formadas basicamente por silício, cálcio, oxigênio, água e quantidades variáveis de Al, Fe, Mg, etc.

Na maioria dos sistemas de interesse comercial o C-S-H é um material semi cristalino com um alto grau de desordem estrutural, mas mantendo uma forte relação com a estrutura de dois minerais cristalinos, a *1,4 tobermorita* e a *jennita*^[1]

Estudos experimentais por técnicas de microscopia, microanálise de raios-x, difração de raios-x, trimetilsililação, termogravimetria e RMN levaram a propor um modelo estrutural do C-S-H baseado em finitas cadeias de tetraedros silicatos, derivadas da estrutura das cadeias dos minerais 1.4 nm tobermorita e da jennita. Tais cadeias possuem uma periodicidade de 3 tetraedros e a estrutura é usualmente referenciada como “*dreierkette*”. Em pastas jovens, o C-S-H consiste principalmente de silicatos diméricos, e em pastas com maior idade, esses dímeros podem ser ligados por um monômero “*tetraedro ponte*” formando assim pentâmeros; estes por sua vez podem ser ligados a outro dímero, novamente por um monômero, formando assim octâmeros^[21].

A figura 3.6 mostra um esquema da representação de um silicato pentamérico.

Os átomos de oxigênio na parte inferior dos dímeros são compartilhados com folhas de cal (CaO_6), caracterizando-se assim a estrutura dreirkette, como mostra a figura 3.7.

Nos monômeros que ligam dois dímeros, formando pentâmeros ou octâmeros, pode haver a substituição do átomo de silício por um átomo de alumínio^[19,21,22].

Recentemente, tem sido proposto que esta substituição pode ocorrer não somente em tetraedros ponte, mas também em tetraedros ligados aos planos de CaO_6 , porém em menor proporção.

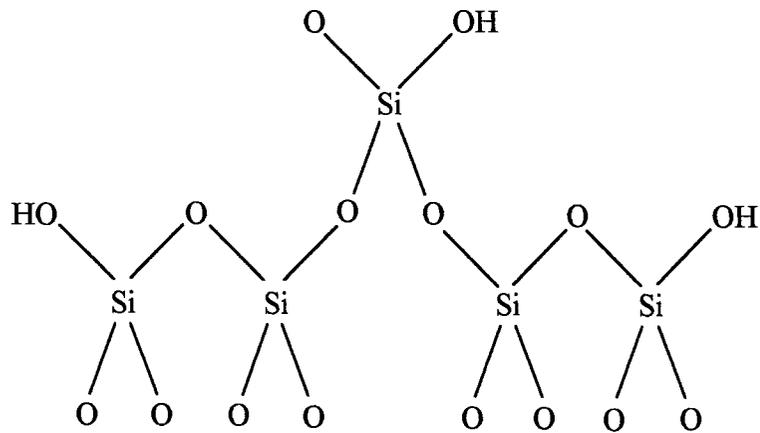


Figura 3. 6 - Representação do estrutura do silicato de cálcio hidratado.

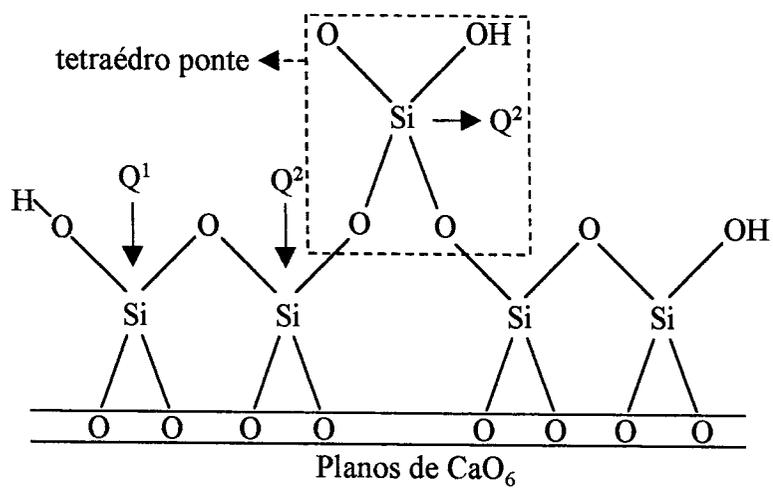


Figura 3. 7 - Esquema da estrutura do C-S-H.

Este modelo estrutural pode ser indicado com a seguinte notação: $Q^n(mAl)$ onde n é o número de átomos de oxigênio que um monômero compartilha com outro silicato ou aluminato tetraédrico, m é o número de aluminatos vizinhos^[19]. Para os silicatos tetraédricos basta a notação Q^n . As figuras 3.7 e 3.8 apresentam exemplos ilustrativos para estes tipos de notação.

Este tipo de ligação indica que o comprimento médio das cadeias (entende-se por *comprimento médio das cadeias* o número de monômeros ligados, sem vacâncias) assume os valores 2,5,8..... $(3n-1)$ para valores inteiros de n .

Os íons H^+ podem estar presentes na região entre os planos de CaO_2 ^[1,21,22].

A estrutura dreirkette é aplicável a muitos outros materiais, como vidros, cerâmicas ou argila.

A presença de água em excesso entre os planos de CaO permite que haja o deslocamento entre eles, o que explica o fato desses materiais serem moldáveis.

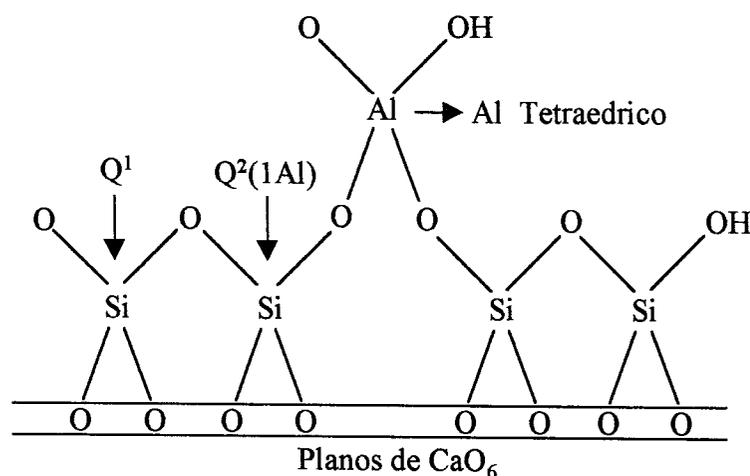


Figura 3. 8 -Esquema do C-S-H, com átomo de alumínio substituindo o silício no tetraedro ponte.

Além dos produtos hidratados C-S-H, aluminatos de cálcio ($A_xC_y nH_2O$) e CH, outros produtos hidratados também resultam da reação de hidratação, como por exemplo a etringita, entre outros ^[1]

A terminologia usada para se referenciar estas composições é a seguinte:

- C = CaO
- S = SiO₂
- H = H₂O
- A = Al₂O₃

Os produtos hidratados mais importantes da reação de hidratação são:

- C-S-H (Silicato de cálcio hidratado)
- C-A-H (Aluminatos de cálcio hidratados, por exemplo CAH₁₀, C₃AH₆, C₄AH_x, conhecidas como fases AFm)
- CH (hidróxido de cálcio ou “cal”)
- C₃A 3CaSO₄ 32H (etringita ou fases AFt)

A concentração destes produtos na pasta dependerá das condições físico-químicas em que se desenvolve a reação de hidratação ^[1,3,4].

Nas figuras 3.9 e 3.10 são apresentados também os modelos esquemáticos da estrutura atômica da cal (planos de CaO₆) e da fase Afm ^[1].

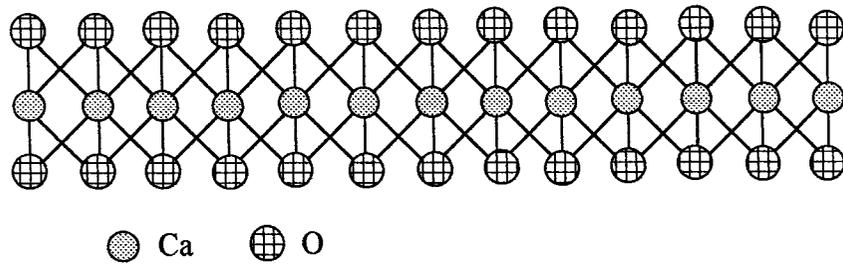


Figura 3. 9 - Modelo esquemático da estrutura atômica da cal.

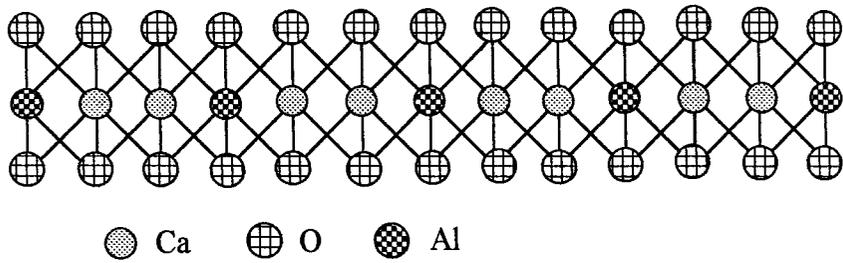


Figura 3. 10 - Modelo esquemático da estrutura atômica da fase AFm.

Na cal os átomos de cálcio estão em sítios de simetria octaédrica, e os oxigênios em sítios de simetria tetraédrica. A fase AFm tem como base a estrutura da cal, porém com substituição de átomos de cálcio por átomos de alumínio, na proporção de 1:2.

Capítulo 4

Métodos Experimentais

4.1 O Espectrômetro de RMN

Para a obtenção de espectros de sólidos de alta resolução por RMN, é necessário que o espectrômetro e a sonda permitam a aplicação de pulsos de rádiofreqüência na condição de dupla ressonância e com rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

Neste capítulo é feita uma breve descrição dos equipamentos básicos que compõem o espectrômetro de RMN onde foram feitas as medidas. Foi utilizado sistema comercial da Varian Associates modelo Unity INOVA 400. A figura 4.1 apresenta um diagrama em blocos do espectrômetro.

O campo magnético externo é produzido por um magneto super condutor Oxford de intensidade 9,4T, de 89mm de diâmetro e o sistema de *bobinas de shimming** é de 18 canais também da Oxford. A geração de tensões alternadas que alimentam a bobina de rádiofreqüência é feita continuamente por um único sintetizador da marca PTS modelo D500 que opera em duas bandas de freqüência: a de alta freqüência, utilizada para o desacoplamento dipolar (ou simplesmente desacoplamento) que opera entre 370MHz e 500MHz e a banda de baixa freqüência, utilizada para a excitação de núcleos entre 1MHz e 220MHz. A potência do sinal sintetizado é da ordem de mW.

* bobinas de shimming são bobinas que geram campos magnéticos que corrigem a perda da homogeneidade do campo magnético estático aplicado à amostra.

O sinal gerado pelo sintetizador passa por dois transmissores sem ganho de potência. O transmissor 1 recebe o sinal de alta frequência, modulando-o em um pulso retangular de mesma duração que o tempo de aquisição do sinal emitido pelo núcleo de interesse, tipicamente da ordem de ms. O transmissor 2 recebe parte do sinal de baixa frequências produzidos pelo sintetizador (parte é desviada para detecção em fase quadratura), destinado a irradiar o núcleo de interesse e o transforma em um pulso de duração p_w , pré determinado pelo usuário no micro computador. Em, geral num experimento de onda pulsada a duração deste pulso é da ordem de 2 a 5 μ s.

Após a passagem destes sinais pelos seus respectivos transmissores, eles são encaminhados para dois amplificadores que aumentam a potência destes sinais, com máximos valores de 100W para o canal de desacoplamento e 300W para o canal de excitação dos núcleos (canal de observação), seguindo para a sonda de dupla ressonância.

Posteriormente a excitação do sistema de spins de interesse, o sinal (FID) induzido na bobina pela amostra (da ordem de μ V), é encaminhado para o pré amplificador passando por uma chave eletrônica^[15] controlada pelo gerador de eventos, que abre ou fecha a passagem de sinais para o pré-amplificador, através de um cabo $\lambda/4$ ($1/4$ do comprimento de onda do canal de observação). A finalidade deste cabo é a proteção do pré amplificador contra possíveis ruídos residuais da aplicação das altas potências de irradiação^[23]. Após a passagem pelo pré-amplificador a magnitude do FID é da ordem de V.

É importante ressaltar que durante a aquisição do sinal, pode estar ocorrendo a irradiação da amostra no canal de desacoplamento porém, este sinal não chega ao pré-amplificador devido a um sistema de filtros de altas frequências, construídos com cabos $\lambda/4$ da alta frequência. Este sistema é apresentado na seção 3.1.1.

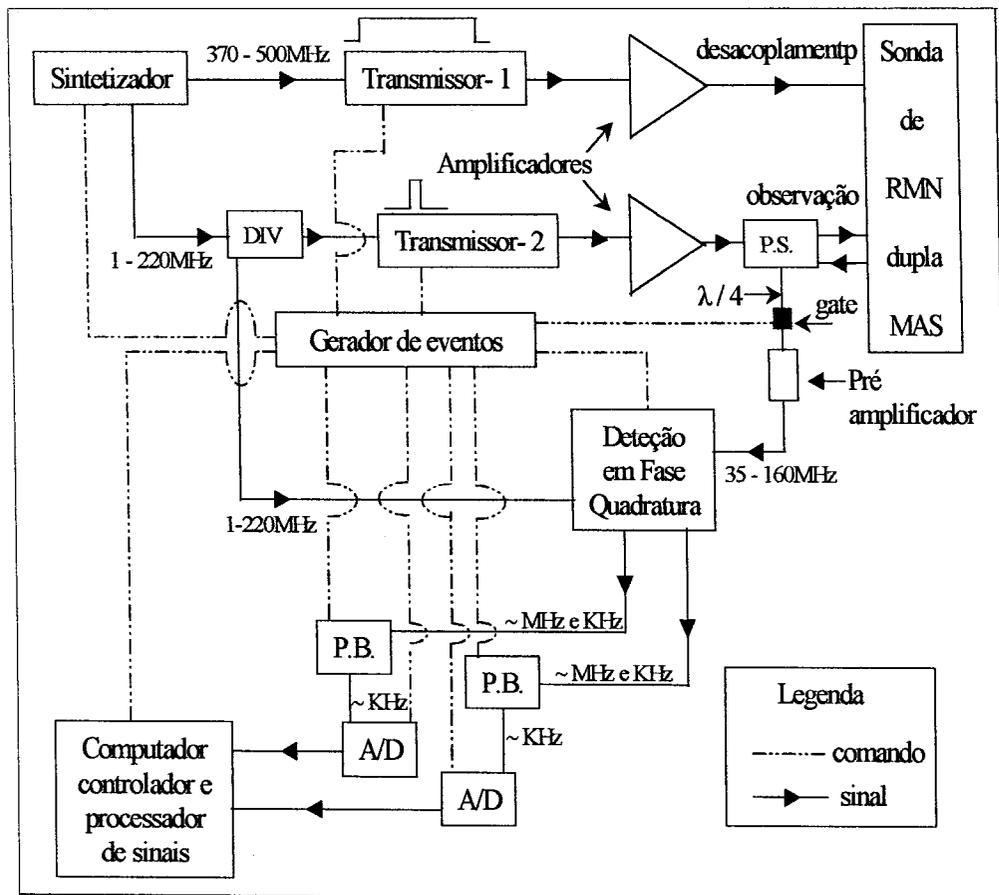


Figura 4. 1 - Diagrama em blocos do espectrômetro de RMN dupla Varian Unity INOVA.

Após a passagem pelo pré amplificador o sinal é encaminhado a sistema de detecção em fase quadratura, posteriormente sendo conduzidos até filtros passa baixa (P.B.), os quais permitirão somente a passagem dos sinais de baixa frequência da ordem

de KHz. Estes sinais são conduzidos para conversores analógico digitais (A/D) com máxima frequência de digitalização de 0,5MHz e finalmente para um computador onde são mediados e processados.

O gerador de eventos controla toda a temporização do espectrômetro, sendo programado pelo usuário no micro computador.

4.1.1 A Sonda de RMN de Dupla Ressonância

A sonda usada para a aquisição dos espectros de RMN é da marca Varian, seu porta amostras apropriado para rotores de 7mm de diâmetro, possibilita a irradiação de em frequências de 35 até 160MHz, variação de temperatura entre -50°C até 100°C , rotação em torno do ângulo mágico, dupla ressonância, e pulsos de $\pi/2$ em até mínimos de $3\mu\text{s}$ para o ^{13}C , com 300W de potência^[24].

Como discutido na capítulo 2, a excitação de núcleos de uma amostra se faz colocando-a dentro de uma bobina selenoidal, a aplicando nessa bobina uma corrente alternada. A intensidade desta corrente deve ser tal que possa gerar na bobina campos magnéticos alternados (H_1) apreciáveis na frequência de Larmor, capazes de tirar a magnetização de seu estado de equilíbrio. Para esta sonda, os valores máximos de correntes para pulsos típicos de $\pi/2$ são tais que $\gamma H_1 = 60\text{KHz}$ para o ^{13}C no canal de observação e $\gamma H_1 = 70\text{KHz}$ para o hidrogênio no canal de desacoplamento.

Nesta seção será descrito o esquema de funcionamento básico de uma sonda de dupla ressonância, iniciando com o esquema de uma sonda de uma única ressonância (básico), e posteriormente uma sonda de dupla ressonância.

A impedância padrão dos equipamentos de RMN é de 50Ω , assim é necessário fazer o casamento de impedâncias entre o circuito da sonda que é um circuito LC (L depende da bobina e da amostra em seu interior), e o amplificador de rádio frequência, afim de se evitar reflexão da radiofrequência sobre o mesmo.

Na figura 4.2, esta representado um circuito ressonante básico de RF, onde se tem um indutor L, um capacitor C_p (circuito $L C_p$), um capacitor C_s em série com o circuito $L C_p$.

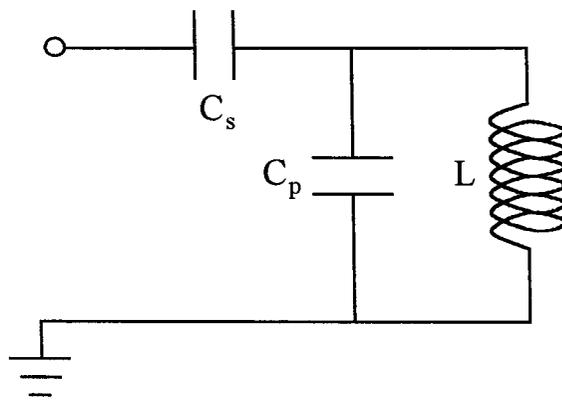


Figura 4. 2 - Circuito de RF básico.

As capacitâncias dos capacitores são variáveis, assim permitindo que C_p atinja a condição de impedância nula para o arranjo $L C_p$, o que corresponde estarem em perfeita ressonância. O capacitor C_s esta disposto em série com o circuito ressonante $L C_p$, afim de estabelecer o casamento das impedâncias do amplificador e do circuito ressonante em 50Ω . Na condição de ressonância a potência submetida às portas resistivas do circuito sintonizável é máxima e não existe onda refletida.

A absorção de energia do sistema de spins na bobina é a parte resistiva mais importante do circuito ressonante^[11]. Uma vez conseguida a adaptação de impedâncias

entre o circuito ressonante e o equipamento através de C_s , então é possível um experimento de uma única ressonância.

A realização de um experimento de dupla ressonância exige a utilização de um circuito que possa excitar a amostra em duas frequências diferentes simultaneamente. Este tipo de circuito deve ser construído de tal forma a não permitir a passagem de RF de um circuito para o outro, ou seja do circuito que esta irradiando em alta frequência para o circuito que esta captando o sinal induzido pela amostra, apesar de ser usado o mesmo indutor L simultaneamente. Este desacoplamento de circuitos feito usando cabos coaxiais $\lambda/4$, como apresentado na figura 4.3. Estes cabos são de $\lambda/4$ do comprimento de onda da alta frequência aplicada na bobina. No ramo de altas frequência (HF) o cabo 1 curto circuitado a terra se comporta como uma linha de alta impedância, e o cabo 2 como uma linha (aberto) como uma linha aterrada, assim alta frequência não passa para o circuito de baixa frequência.

No ramo de baixas frequências (LF) a o cabo 2 se comporta como uma linha de alta impedância e o cabo 1 como uma linha de baixa impedância.

Desta forma, tanto o ramo de alta frequência como o ramo de baixas frequências formam um circuito como o mostrado figura 4.2 e desacoplados, não permitindo a passagem da rádio frequência de um circuito para o outro, permitindo a sintonia das duas frequências independentemente^[25].

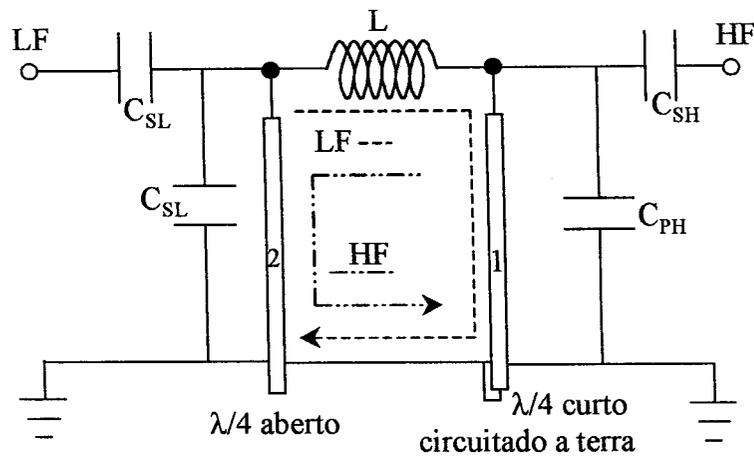


Figura 4. 3 - Circuito de dupla ressonância com apenas uma bobina.

Alternativamente o desacoplamento entre os canais de alta e baixa frequências pode ser feito através de filtros com capacitores e bobinas^[14].

4.2 Preparo das Amostras

As pastas de cimento de escória estudados neste trabalho foram preparadas no Departamento de Engenharia Civil da Escola da Politécnica da Universidade de São Paulo.

A produção das pastas inicia-se com a moagem da escória num moinho de bolas até que se atinja a finura Blaine de de $500\text{m}^2/\text{Kg}$. A composição química da escória é apresentada na tabela 3.1. A porcentagem vítrea da escória é de $99,5\%$ ^[19], determinada por microscopia óptica.

Neste trabalho foram moldadas pastas com os 4 tipos de cimento de escória e dos quais a composição (porcentagem de escória-ativadores) é apresentada na tabela 4.1*,

com a relação água-cimento de 0,48, e colocadas em tubos cilíndricos (moldes) de 35mm de diâmetro e 50mm de altura, formando-se os corpos de prova.

Tabela 4. 1 - Composição dos cimentos de escória.

Cimento	Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	Escória (%)
5N	5	-	-	95,0
5N-2,5C	5	-	2,5	87,5
5N-7,5S	5	7,5	-	92,5
5N-2,5C-7,5S	5	7,5	2,5	85,0

Os corpos de prova foram imediatamente moldados após a mistura da água, escória e ativadores, vertendo a pasta nos moldes; pequenas pancadas foram aplicadas nos moldes sobre a bancada para retirar possíveis bolhas de ar. Os moldes foram cobertos para evitar a evaporação e mantidos em câmara úmida, a 25°C e 95% de umidade relativa durante 24 horas. Após as 24h de cura foi feita a desmoldagem dos corpos-de-prova e logo em seguida foram devidamente identificados e armazenados em saco plástico aberto em câmara úmida, a 22°C e 95% U.R.

A reação de hidratação foi cessada em idades pré determinadas de 3, 7, 14, 28, 120 dias, estudando-se as propriedades estruturais dos compostos hidratados através da RMN.

Ao completarem a idade desejada, os corpos-de-prova de pasta de cimento de escória foram imersos em álcool isopropílico durante 24 horas para remoção da água excedente da hidratação (interrupção da hidratação) e depois secos a 100°C por mais 24 horas em estufa, para total evaporação do álcool.

* Daqui por diante será usada a seguinte nomenclatura para os ativadores: Na₂O = soda, SiO₂= silicato, Ca(OH)₂=cal.

A referência de cada pasta no decorrer do texto será pela sua quantidade de ativadores; por exemplo, ao citarmos a pasta 5N-2,5C-7,5S, esta será a referência da pasta com 5% de soda caustica (Na_2O), e 2,5% de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e 7,5% de silicato (SiO_2)

4.3 Procedimentos Experimentais

Os espectros de ^{29}Si RMN foram obtidos na frequência de 79,45MHz (9,4T) com o espectrômetro descrito na seção 3.1. A frequência de rotação em torno do ângulo mágico foi de 5,5KHz, em rotores de zircônia de 7mm de diâmetro.

Os espectros foram obtidos com a técnica Bloch Decay (BD) definida no capítulo 2, com pulsos de $\pi/2$ de 4,2 μs com tempo de aquisição do sinal de 0,164s, com frequência de digitalização de 20 μs e tempo de espera entre cada pulso de com 30s, sendo coletados em torno de 1000 FIDs, sem desacoplamento dipolar. A caulinita foi usada como referência em -91,2 ppm com respeito ao tetrametilsilano.

Os espectros de ^{27}Al RMN MAS foram obtidos em 104,2MHz com a técnica BD com duração dos pulsos de 1 μs , juntamente com a técnica de desacoplamento dipolar para os núcleos de ^1H . O tempo de aquisição dos pulsos foi de 0,016s, o de digitalização foi de 2 μs e o tempo de espera entre cada pulso foi de 1s, coletando-se em torno de 1000 FIDs. A frequência de rotação das amostras em torno do ângulo mágico foi de 5KHz. As medidas foram feitas em relação à solução aquosa de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,1M, referenciado em 0ppm.

Os espectros de ^{23}Na MAS RMN foram obtidos mediante BD. O desvio químico foi medido em relação a solução aquosa de NaCl na concentração de 0,1M, referenciado em 0ppm na frequência de irradiação de 105,8MHz com desacoplamento dipolar para os núcleos de ^1H e tempo de aquisição do sinal de 0,205ms e tempo de digitalização de 2,5 μs . A duração dos pulsos foi de 4 μs e o tempo de espera entre eles foi de 3s, sendo coletados em torno de 1000FIDs, com frequência de rotação da amostra de 5,5KHz.

Foram feitas também medidas de RMN usando a técnica de polarização cruzada (CP) para as pastas 5N e 5N-7,5S. Esta técnica é fundamentada na transferência de polarização dos núcleos de ^1H para os núcleos de Al. Tal técnica permite a obtenção de espectros de RMN sem a presença das linhas da escória anidra. Estas medidas foram feitas pelo Prof. Dr José Fabian Schneider*, sendo posteriormente analisadas.

Além destas duas técnicas de RMN, foram feitos os difratogramas de raios-x para todas as pastas na idade de 28 dias.

* e-mail para correspondência: schnei@if.sc.usp.br

Capítulo 5

Resultados Experimentais

5.1 ^{29}Si MAS RMN

Os espectros dos cimentos de escória obtidos por ^{29}Si RMN MAS de todas as pastas apresentam quatro picos. Como apresentado no Capítulo 3, a escória da alto forno apresenta um pico em 74 ppm.

Os espectros das as pastas 5N e 5N-2,5C, apresentados na figura 5.1 apresentam um pico em torno de -78,2 ppm indicando a formação de grupos silicatos Q^1 originados de fases hidratadas. Para os espectros das pastas 5N-7,5S e 5N-2,5C-7,5S apresentados na figura 5.2 este pico desloca-se -1ppm, assim sua posição está em torno de -79,2ppm, também atribuído a $Q^{1[17]}$. Nestes dois últimos casos não se tem uma boa resolução destas linhas. Os picos em torno de -81ppm, comum a todas as ativações são atribuídos à formação de grupos aluminatos (tetraedros ponte) ($Q^2(1Al)$), que fazem a conexão de dois dímeros silicatos^[19,21]. Também comum a todas as ativações observa-se uma linha em torno de -84ppm correspondendo à formação de tetraedros silicatos $Q^{2[17, 19]}$ que podem estar fazendo o papel de um tetraedro ponte ou não, conforme mostrado no capítulo anterior. Como dito antes, com as técnicas de RMN aplicadas neste estudo não é possível diferenciar esses dois tipos de sítios Q^2 .

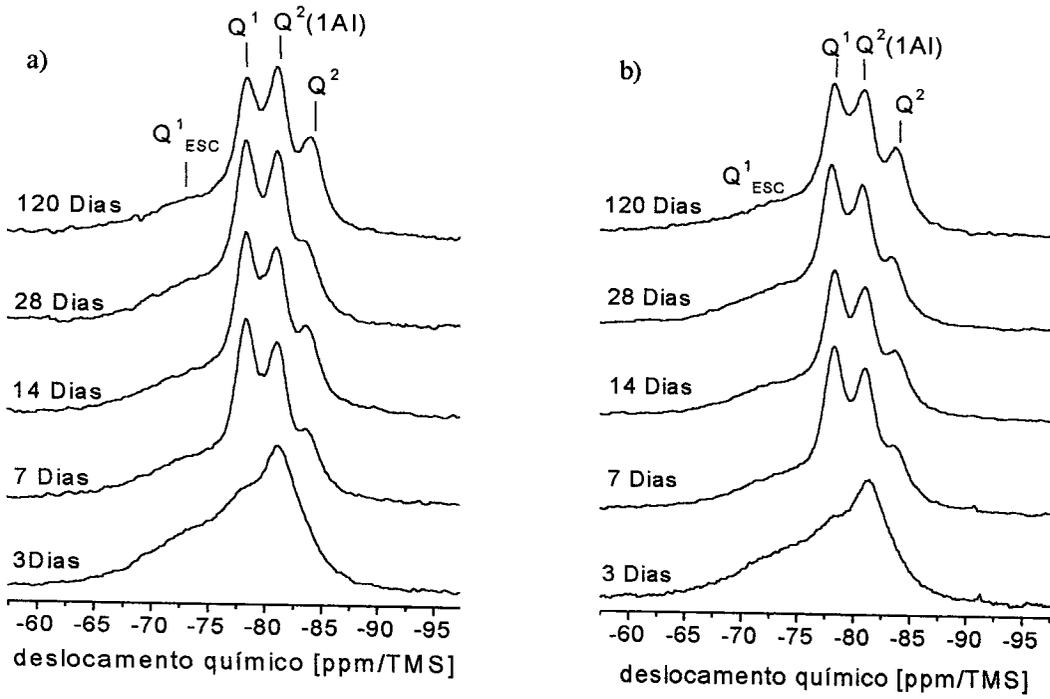


Figura 5. 1 - a) ^{29}Si RMN das pastas a)5N e b)5N-2,5C.

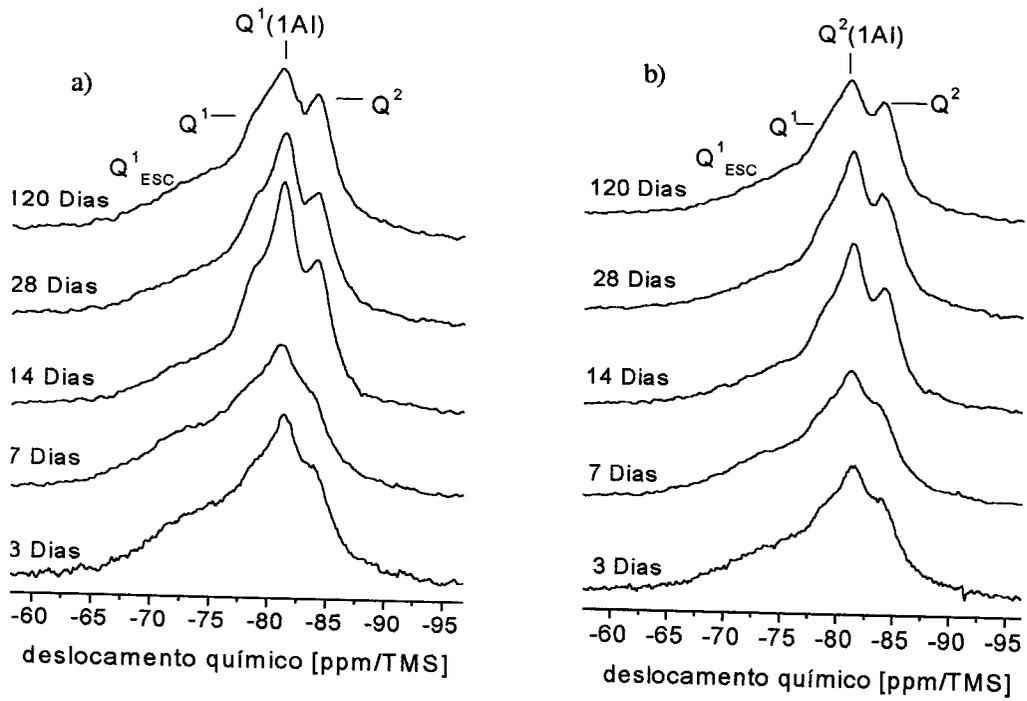


Figura 5. 2 - ^{29}Si RMN a) 5N-7,5S e b)5N-2,5C-7,5S.

5.1.1 Análise dos Espectros

Em ressonância magnética a área abaixo do espectro corresponde ao número de núcleos excitados pela radiofrequência, como apresentado no capítulo 2.

Devido a este fato, e considerando a estrutura do C-S-H, podem-se obter três parâmetros para este tipo de formação^[6, 21]:

- o comprimento médio das cadeias* (\bar{L})
- a relação Al/Si incorporado nas cadeias de C-S-H
- relação entre o silício no C-S-H (produto hidratado) e o silício na escória (produto anidro), que caracteriza a extensão ou a eficiência da reação nesse sistema, denominada [r].

As expressões para estes parâmetros são dadas por :

$$r = \frac{A(Q^1) + A(Q^2) + A(Q^2(1Al))}{A(Q^1_{\text{ESCÓRIA}})} \quad (5.1)$$

$$\bar{L} = 2 \left(1 + \frac{\frac{3}{2} A(Q^2(1Al)) + A(Q^2)}{A(Q^1)} \right) \quad (5.2)$$

$$Al / Si = \frac{A(Q^2(1Al))}{2(A(Q^2(1Al)) + A(Q^2) + A(Q^1))} \quad (5.3)$$

* O comprimento médio das cadeias é o número médio de tetraedros nas cadeias. Por exemplo, se $\bar{L} = 5$ então em média as cadeias são cadeias pentaméricas

As $A(Q^n)$ são as intensidades integradas das linhas de RMN correspondentes.

O ajuste dos espectros foi feito usando o software *Peak Fit Versão 4.0*, pelo método dos mínimos quadrados.

Em todos os casos para escória anidra atribuiu-se uma linha *voigt*^{*}, centrada em -74 ppm com largura de $12,3$ ppm, como apresentado no capítulo 2. Para todos os outros alargamentos foram atribuídas curvas Lorentzianas. Além das restrições pré estabelecidas para a escória, em alguns dos espectros, principalmente as pastas 5N-2,5C-7,5S e 5N-7,5S para a idade de 120 dias, não obteve-se um ajuste preciso, devido à superposição da linha atribuída a Q^1 e $Q^2(1A1)$, sendo necessário impor outras restrições para alguns parâmetros; tais restrições foram feitas com base em dados físicos conhecidos, como por exemplo larguras típicas das linhas do C-S-H e seu δ_{ISO} central, observadas experimentalmente para esse tipo de Q^n ^[17]. Tal procedimento foi adotado primeiramente para o δ_{ISO} central e caso necessário para a largura da linha, de acordo com os valores destas mesmas linhas para as idades de 14 e 28 dias, nas quais não ocorreu o problema.

As figuras 5.3 e 5.4 apresentam a deconvolução⁺ para os espectros das ativações 5N e 5N-7,5S para as idade de 120 dias.

* voigt: é uma forma de linha, que é a convolução de uma linha lorentziana e uma gaussiana.

+ deconvolução: é o ajuste de linhas que quando somadas representa o espectro experimental.

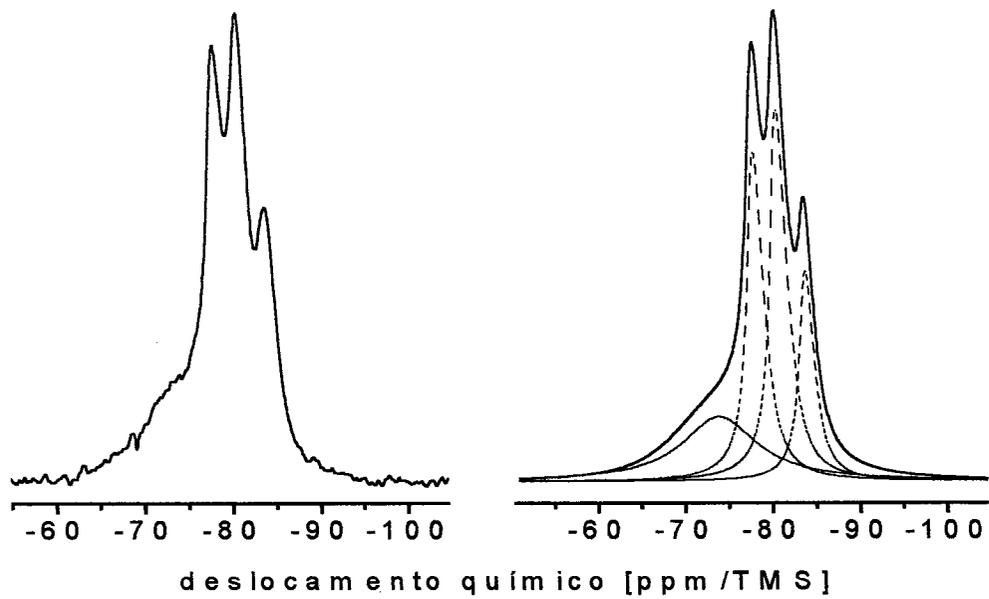


Figura 5. 3 - Amostra 5N com 120 dias de tempo de hidratação a) espectro b) deconvolução.

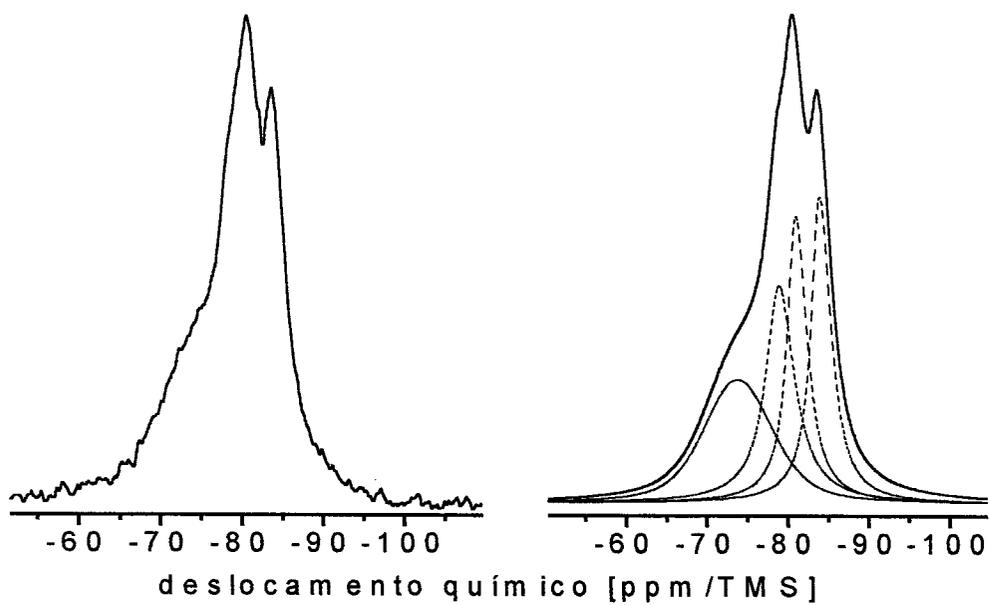


Figura 5. 4 - Amostra 5N-7,5S com 120 dias de tempo hidratação a)espectro, b)deconvolução.

Os parâmetros obtidos para as linhas de RMN deconvolvidas são apresentados nas tabelas 5.1 até 5.20

Pasta 5N

Tabela 5. 1 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N para a idade de 3 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
3 Dias	Lorentz	-83,4	2,6	$6,5 \pm 0,3$	Q^2
	Lorentz	-81,3	3,1	30 ± 2	$Q^2(1A)$
	Lorentz	-78,2	4,8	22 ± 1	Q^1
	Voigt	-74,0	12,3	28 ± 1	$Q^1(\text{Escória})$

Tabela 5. 2 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N para a idade de 7 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
7 Dias	Lorentz	-84,0	1,9	$8,0 \pm 0,4$	Q^2
	Lorentz	-81,2	2,3	30 ± 2	$Q^2(1A)$
	Lorentz	-78,4	2,2	30 ± 2	Q^1
	Voigt	-74,0	12,3	32 ± 2	$Q^1(\text{Escória})$

Tabela 5. 3 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N para a idade de 14 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
14 Dias	Lorentz	-83,9	2,1	$11,6 \pm 0,6$	Q^2
	Lorentz	-81,1	2,5	30 ± 2	$Q^2(1A)$
	Lorentz	-78,4	2,3	30 ± 2	Q^1
	Voigt	-74,0	12,3	28 ± 1	$Q^1(\text{Escória})$

Tabela 5. 4 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N para a idade de 28 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
28 Dias	Lorentz	-83,9	2,1	$10,0 \pm 0,5$	Q^2
	Lorentz	-81,2	2,3	30 ± 2	$Q^2(1A)$
	Lorentz	-78,4	2,3	31 ± 2	Q^1
	Voigt	-74,0	12,3	29 ± 1	$Q^1(\text{Escória})$

Tabela 5. 5 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N para a idade de 120 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
120 Dias	Lorentz	-84,2	2,1	$16,0 \pm 0,8$	Q^2
	Lorentz	-81,1	2,3	31 ± 2	$Q^2(1A)$
	Lorentz	-78,4	2,3	27 ± 1	Q^1
	Voigt	-74,0	12,3	26 ± 1	$Q^1(\text{Escória})$

Pasta 5N-2,5C

Tabela 5. 6 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5C para a idade de 3 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
3 Dias	Lorentz	-83,4	2,5	$5,7 \pm 0,3$	Q^2
	Lorentz	-81,4	3,0	$30 \pm 0,2$	$Q^2(1A)$
	Lorentz	-78,3	5,0	24 ± 1	Q^1
	Voigt	-74,0	12,3	40 ± 2	$Q^1(\text{Escória})$

Tabela 5. 7 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5C para a idade de 7 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
7 Dias	Lorentz	-84,0	2,2	$9,8 \pm 0,5$	Q^2
	Lorentz	-81,2	2,3	29 ± 1	$Q^2(1A)$
	Lorentz	-78,4	2,2	32 ± 2	Q^1
	Voigt	-74,0	12,3	29 ± 1	$Q^1(\text{Escória})$

Tabela 5. 8 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5C para a idade de 14 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
14 Dias	Lorentz	-84,0	2,2	$11,5 \pm 0,6$	Q^2
	Lorentz	-81,1	2,4	29 ± 1	$Q^2(1A)$
	Lorentz	-78,4	2,1	29 ± 1	Q^1
	Voigt	-74,0	12,3	31 ± 2	$Q^1(\text{Escória})$

Tabela 5. 9 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5C para a idade de 28 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
28 Dias	Lorentz	-83,7	1,8	$8,9 \pm 0,5$	Q^2
	Lorentz	-80,1	1,4	28 ± 1	$Q^2(1Al)$
	Lorentz	-78,1	1,2	29 ± 1	Q^1
	Voigt	-74,0	12,3	33 ± 2	$Q^1(\text{Escória})$

Tabela 5. 10 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5C para a idade de 120 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
120 Dias	Lorentz	-84,0	2,0	$13,1 \pm 0,7$	Q^2
	Lorentz	-81,0	2,5	32 ± 2	$Q^2(1Al)$
	Lorentz	-78,4	2,3	28 ± 1	Q^1
	Voigt	-74,0	12,3	26 ± 1	$Q^1(\text{Escória})$

Pasta 5N-7,5S

Tabela 5. 11 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-7,5S para a idade de 3 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
3 Dias	Lorentz	-83,9	4,2	24 ± 1	Q^2
	Lorentz	-81,5	2,4	$15,2 \pm 0,8$	$Q^2(1Al)$
	Lorentz	-19,2	4,5	21 ± 1	Q^1
	Voigt	-74,0	12,3	40 ± 2	$Q^1(\text{Escória})$

Tabela 5. 12 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-7,5S para a idade de 7 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
7 Dias	Lorentz	-83,7	3,9	$18,7 \pm 0,9$	Q^2
	Lorentz	-81,2	3,2	22 ± 1	$Q^2(1Al)$
	Lorentz	-78,6	5,0	$18,8 \pm 0,9$	Q^1
	Voigt	-74,0	12,3	40 ± 2	$Q^1(\text{Escória})$

Tabela 5. 13 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-7,5S para a idade de 14 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
14 Dias	Lorentz	-84,4	2,3	17,6 \pm 0,9	Q ²
	Lorentz	-81,4	2,4	29 \pm 1	Q ² (1Al)
	Lorentz	-79,1	4,4	27 \pm 1	Q ¹
	Voigt	-74,0	12,3	26 \pm 1	Q ¹ (Escória)

Tabela 5. 14 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-7,5S para a idade de 28 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
28 Dias	Lorentz	-84,4	2,7	20 \pm 1	Q ²
	Lorentz	-81,5	2,5	27 \pm 1	Q ² (1Al)
	Lorentz	-79,2	4,4	27 \pm 1	Q ¹
	Voigt	-74,0	12,3	26 \pm 1	Q ¹ (Escória)

Tabela 5. 15 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-7,5S para a idade de 120 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
120 Dias	Lorentz	-84,5	2,9	25 \pm 1	Q ²
	Lorentz	-81,4	3,1	22 \pm 1	Q ² (1Al)
	Lorentz	-79,2	4,3	24 \pm 1	Q ¹
	Voigt	-74,0	12,3	29 \pm 1	Q ¹ (Escória)

Pasta 5N-2,5C-7,5S

Tabela 5. 16 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5C-7,5S para a idade de 3 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5$ ppm)	Largura ($\pm 0,5$ ppm)	Área (%)	Atribuição
3 Dias	Lorentz	-84,3	3,3	20 \pm 1	Q ²
	Lorentz	-81,6	3,0	23 \pm 1	Q ² (1Al)
	Lorentz	-79,2	5,5	26 \pm 1	Q ¹
	Voigt	-74,0	12,3	30 \pm 2	Q ¹ (Escória)

Tabela 5. 17 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5-7,5S para a idade de 7 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Largura ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Área (%)	Atribuição
7 Dias	Lorentz	-84,0	3,6	21 \pm 1	Q ²
	Lorentz	-81,3	3,1	23 \pm 1	Q ² (1Al)
	Lorentz	-79,0	5,1	23 \pm 1	Q ¹
	Voigt	-74,0	12,3	32 \pm 2	Q ¹ (Escória)

Tabela 5. 18 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5-7,5S para a idade de 14 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Largura ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Área (%)	Atribuição
14 Dias	Lorentz	-84,4	2,7	23 \pm 1	Q ²
	Lorentz	-81,5	2,5	27 \pm 1	Q ² (1Al)
	Lorentz	-79,3	4,7	29 \pm 1	Q ¹
	Voigt	-74,0	12,3	22 \pm 1	Q ¹ (Escória)

Tabela 5. 19 - Parâmetros das curvas fitadas para a ativação 5N-2,5-7,5S para a idade de 28 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Largura ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Área (%)	Atribuição
28 Dias	Lorentz	-84,4	3,1	26 \pm 1	Q ²
	Lorentz	-81,4	2,6	27 \pm 1	Q ² (1Al)
	Lorentz	-79,2	4,5	25 \pm 1	Q ¹
	Voigt	-74,0	12,3	22 \pm 1	Q ¹ (Escória)

Tabela 5. 20 - Parâmetros das curvas ajustadas para a ativação 5N-2,5-7,5S para a idade de 120 dias.

Idade	Tipo	Centro ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Largura ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Área (%)	Atribuição
120 Dias	Lorentz	-84,3	2,9	25 \pm 1	Q ²
	Lorentz	-81,2	3,2	27 \pm 6	Q ² (1Al)
	Lorentz	-79,0	4,5	23 \pm 4	Q ¹
	Voigt	-74,0	12,3	24 \pm 2	Q ¹ (Escória)

Dos dados obtidos pode-se observar que as fases hidratadas apresentam uma largura de linha em torno de 3 a 4 vezes menor que a escória, o que significa uma maior ordem das estrutura Q^n , típicos de semi-cristais diferentemente da escória, que tem uma estrutura vítrea [17].

Nas figuras 5.5 até 5.8 são apresentados os gráficos das porcentagens dos produtos hidratados remanescentes da reação de hidratação em função do tempo de hidratação.

Na figura 5.5 é mostrado que a reatividade das pastas não adicionadas de silicato é menor que nas pastas adicionadas de silicato, porém no final do processo os valores são convergentes.

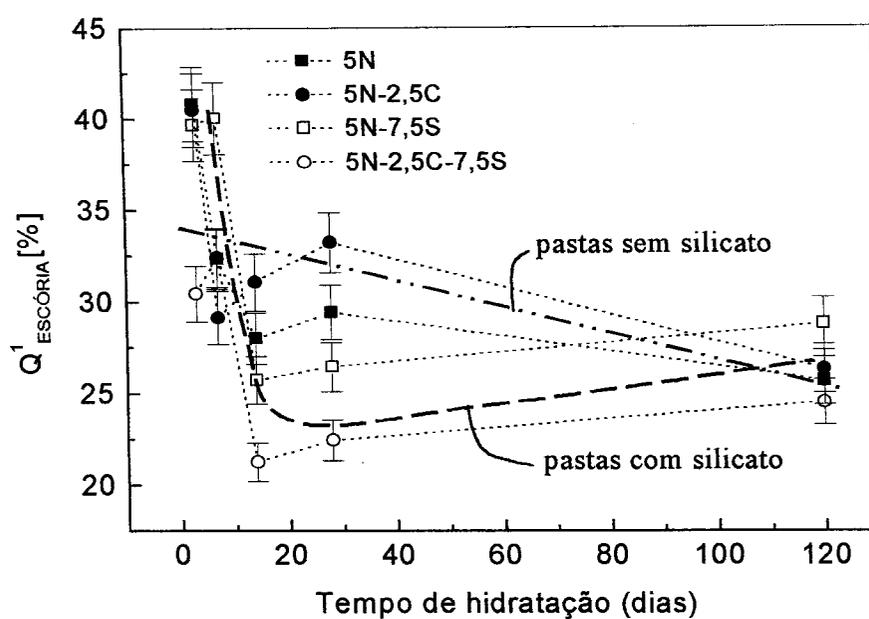


Figura 5. 5 - Porcentagem de escória anidra em função do tempo de hidratação.

Na figura 5.6 mostra-se que no início da reação de hidratação os dois grupos apresentam uma grande formação de Q^1 , com posterior decaimento.

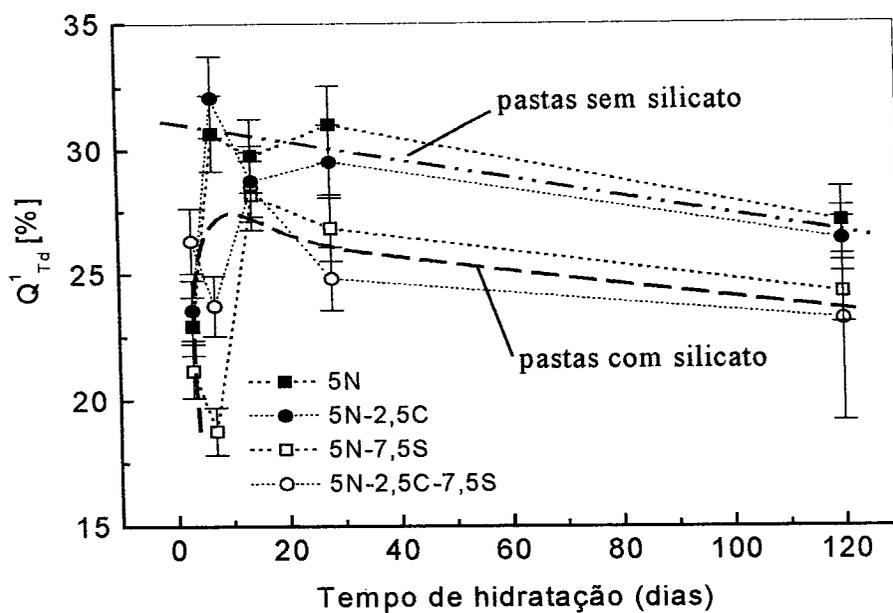


Figura 5. 6 - Porcentagem de $Q^1_{(Td)}$ em função do tempo de hidratação.

Na figura 5.7 apresenta-se a formação de aluminatos tetrédricos $Q^2(1Al)$. Para o grupo das pastas ativadas com silicato, inicialmente ha um crescimento, atingido valores máximos em 14 dias, mantendo-se então estável para a pasta 5N-2,5C-7,5S e decaindo para a pasta 5N-7,5S, no caso das pastas sem silicato os valores varia de 25% a 35%.

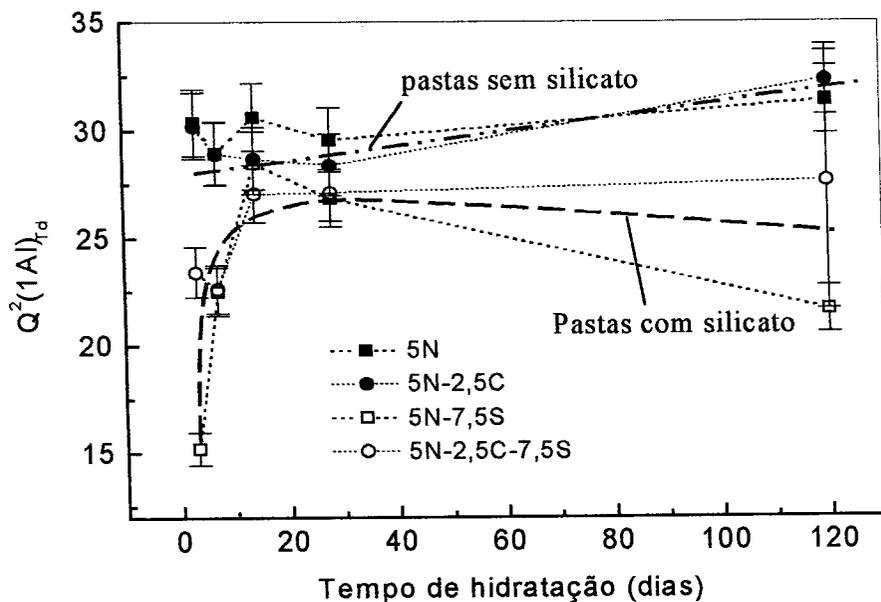


Figura 5. 7 - Porcentagem de $Q^2(1A)_{T_d}$ em função do tempo de hidratação.

Na figura 5.8 é mostrado que a formação de grupos Q^2 assume maiores valores para as amostras com silicato, em torno de 15%.

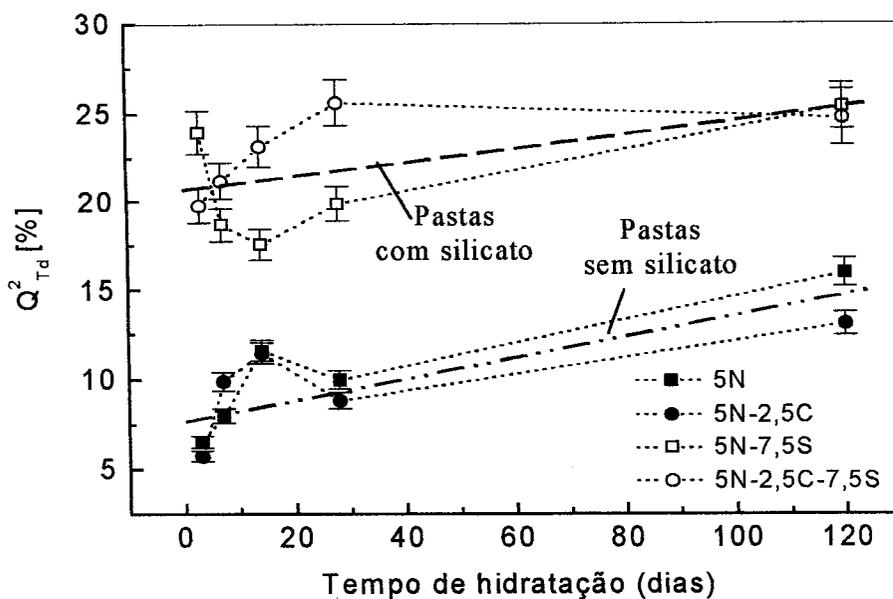


Figura 5. 8 - Porcentagem de $Q^2_{T_d}$ em função do tempo de hidratação.

Dos resultados obtidos observa-se que o principal diferencial nas pastas estudadas é a presença de silicato no preparo das pastas, dividindo as pastas em dois grupos, as ativadas com silicato e as não ativadas com silicato, sendo que a cal gera diferenças de menor magnitude e dentro de cada grupo.

5.1.2 Parâmetros obtidos

Os parâmetros obtidos das deconvoluções dos espectros aplicados às fórmulas 5.1, 5.2 e 5.3 são apresentados da tabela 5.21 até 5.24:

Tabela 5. 21 - Parâmetros \bar{L} , Al/Si e [r] para a ativação 5N.

Cimento	Idade (dias)	\bar{L}	Al/Si	[r]
5N	3	6.7±0,5	0.26±0,04	1.5±0,2
	7	5.4±0,3	0.21±0,01	2.1±0,1
	14	5.9±0,3	0.21±0,01	2.6±0,1
	28	5.5±0,3	0.21±0,01	2.4±0,1
	120	6.7±0,3	0.21±0,01	2.9±0,1

Tabela 5. 22 - Parâmetros \bar{L} , Al/Si e [r] para a ativação 5N-2,5C.

Cimento	Idade (dias)	\bar{L}	Al/Si	[r]
5N-2,5C	3	6.3±0,4	0.25±0,04	1.5±,2
	7	5.3±0,3	0.20±0,01	2.4±0,1
	14	5.8±0,3	0.21±0,01	2.2±0,1
	28	5.5±0,3	0.21±0,01	2.0±0,1
	120	6.3±0,3	0.22±0,01	2.8±0,1

Tabela 5. 23 - Parâmetros \bar{L} , Al/Si e [r] para a ativação 5N-7,5S.

Cimento	Idade (dias)	\bar{L}	Al/Si	[r]
5N-7,5S	3	6,4±0,3	0,13±0,01	1,5±0,1
	7	7,6±0,4	0,19±0,02	1,5±0,1
	14	6,3±0,3	0,19±0,01	2,9±0,3
	28	6,5±0,3	0,18±0,01	2,8±0,2
	120	6,8±0,3	0,15±0,02	2,5±0,2

Tabela 5. 24 - Parâmetros \bar{L} , Al/Si e [r] para a ativação 5N2,5C-7,5S.

Cimento	Idade (dias)	\bar{L}	Al/Si	[r]
5N-2,5C- 7,5S	3	6,2±0,3	0,17±0,02	2,3±0,3
	7	6,6±0,3	0,17±0,02	2,1±0,3
	14	6,5±0,3	0,17±0,01	3,7±0,5
	28	7,4±0,3	0,17±0,01	3,5±0,4
	120	8 ±2	0,19±0,03	2,8±0,3

Nas figuras 5.9 até 5.11 são apresentados os gráficos comparativos dos resultados obtidos, para cada uma das ativações em função do tempo de hidratação.

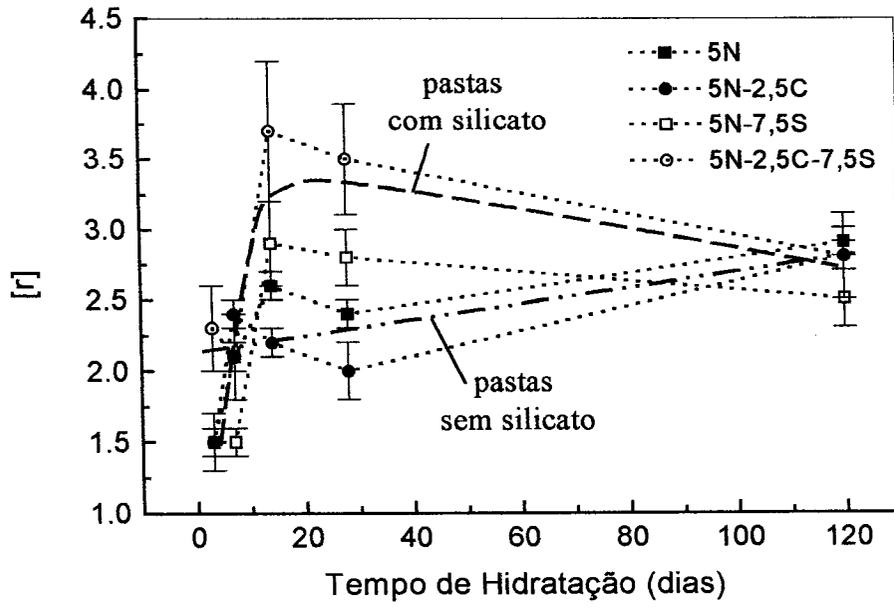


Figura 5. 9 - Gráfico da razão r em função do tempo de hidratação.

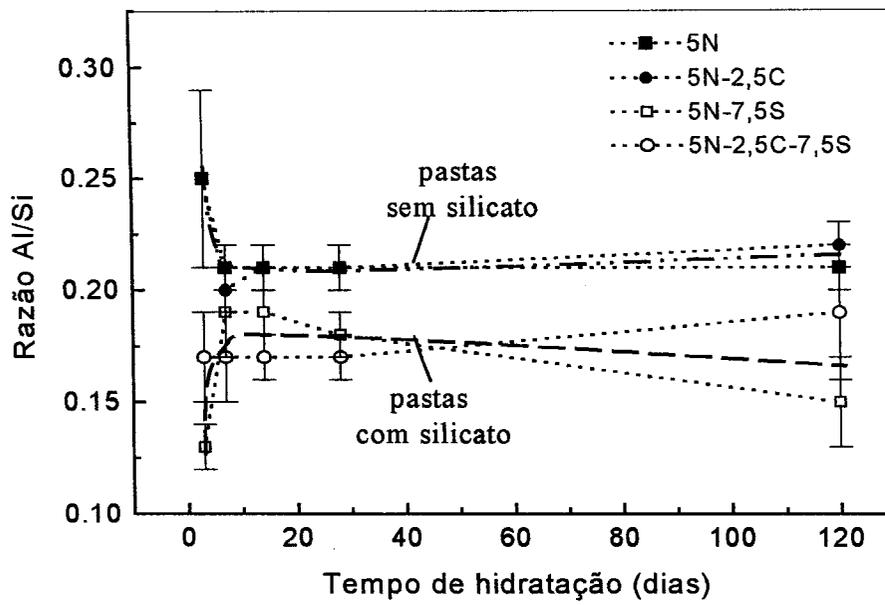


Figura 5. 10 - Gráfico da razão Al/Si em função do tempo de hidratação.

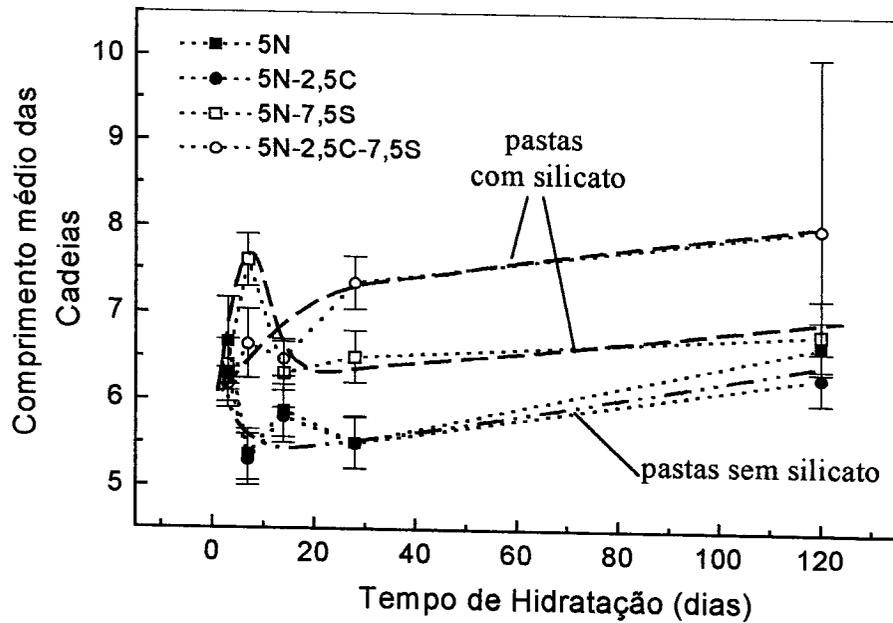


Figura 5. 11 - Comprimento meio das cadeias em função do tempo de hidratação.

A atribuição dos erros foi feita usando o desvio padrão de cada uma das intensidades integradas, fornecidas pelo *software* no qual foram feitos os ajustes das linhas. Posteriormente efetuou-se a propagação de erros dos parâmetros apresentados. No entanto, para a pasta 5N-2,5C-7,5S com 120 dias de idade, grandes diferenças foram observadas nos parâmetro obtidos para pequenas variações no δ_{ISO} central para a linha atribuída a Q^1 . Neste caso, o ajuste primeiramente foi feito com a largura fixa assumindo o valor observado experimentalmente em 28 dias de hidratação, e o δ_{ISO} central livre (-78,7ppm). Um segundo intento foi feito assumindo também o valor de 28 dias para o δ_{ISO} central (-79,2ppm). Desta forma o erro atribuído aos parâmetros obtidos é a média dos valores calculados para esta duas posições. Em princípio não haveria problema algum o δ_{ISO} central desta linha estar em $-78,7^{[17]}$ atribuído à formação de um grupo Q^1 ,

porém observou-se que variações de 0,1ppm no δ_{ISO} central afeta fortemente o valor dos parâmetros $[r]$, \bar{L} e Al/Si.

5.2 ^{27}Al MAS RMN

Para todas as pastas analisadas, os espectros de ^{27}Al RMN apresentam duas ressonâncias que são atribuídas a Al nos sítios tetraédricos [Al(Td)], contribuintes para a formação das cadeias de C-S-H e Al em sítios octaédricos [Al(Oh)], com valores máximos em 72 ppm e 8 ppm, respectivamente; a linha da escória anidra está situada em 64,1ppm

Quatro bandas laterais foram consideradas, duas externas aos espectros e duas internas, situadas em torno de 22ppm e 56 ppm, sendo que esta última se sobrepunha à linha da escória anidra.

Para as pastas 5N e 5N-2,5C (sem silicato), os espectros de RMN são mostrados na figura 5.12. Estas duas pastas apresentam picos mais intensos referentes aos aluminatos octaédricos em relação aos aluminatos tetraédricos e também uma razoável definição da linha da escória. Por outro lado, não é o que ocorre com as pastas 5N-7,5S e 5N-2,5C-7,5S, as quais foram ativadas também com silicato (figura 5.13), apresentando picos mais intensos referentes aos aluminatos tetraédricos, e conseqüentemente a menor resolução da linha da escória.

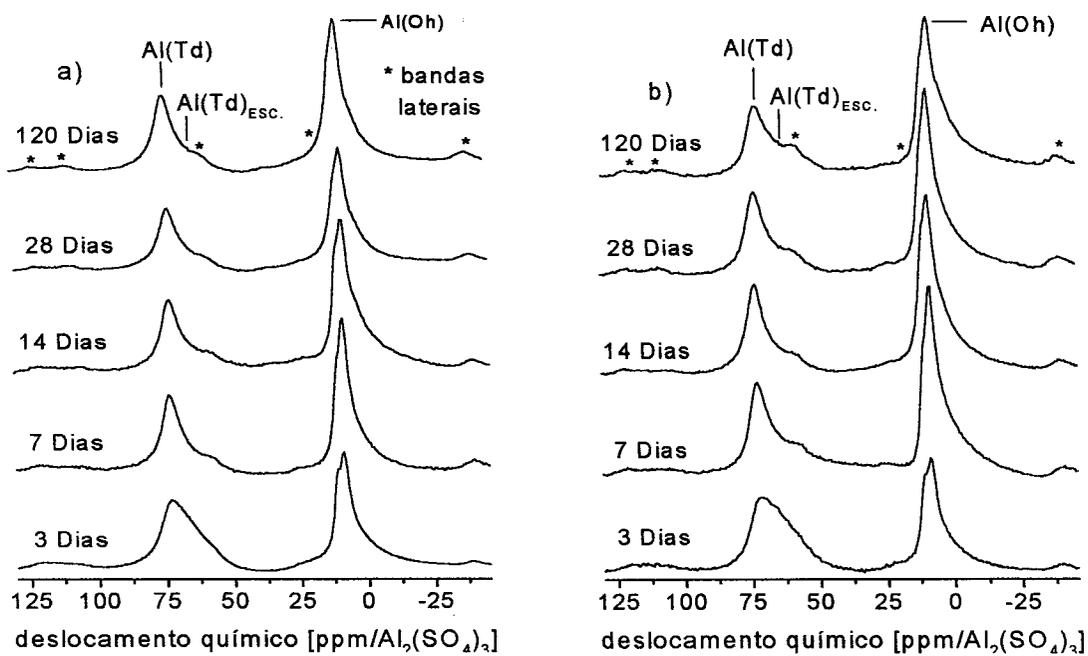


Figura 5. 12 - ^{27}Al RMN das pastas a) 5N e b) 5N-2,5C.

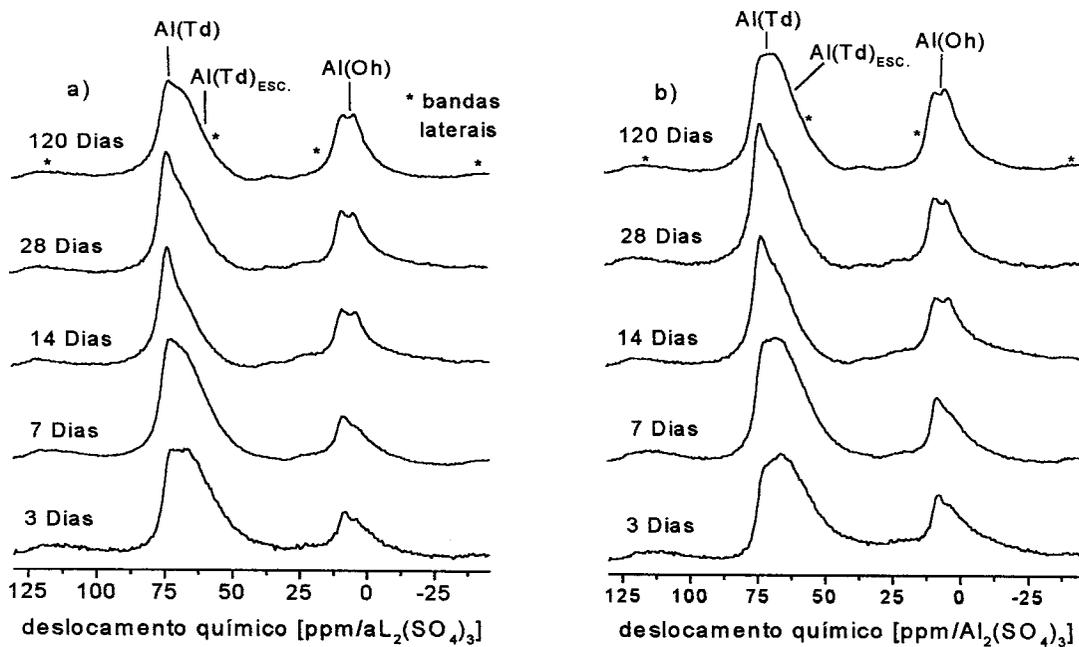


Figura 5. 13 - ^{27}Al RMN das pastas a) 5N-7,5S e b) 5N-2,5C-7,5S.

É notória a similaridade entre os espectros das duas pastas ativadas sem silicato, assim como entre as duas pastas ativadas com silicato.

Um problema que acentua a dificuldade de uma análise mais precisa dos espectros de ^{27}Al NMR, deve-se ao fato do sinal da sonda de RMN (6.1ppm) sobrepor-se ao sinal das pastas, sendo necessário subtraí-lo posteriormente.

Além da técnica de polarização direta Bloch Decay (BD) apresentada no capítulo 2*, também foram obtidos espectros com a técnica de polarização cruzada (CP) para as pastas 5N e 5N-7,5S, a qual é feita através da transferência de polarização dos núcleos de ^1H para os núcleos de ^{27}Al . A comparação dos espectros obtidos através destas duas técnicas é mostrado nas figuras 5.14 e 5.15. Esta técnica permite obter espectros de RMN dos cimentos de escória, não apresentando a ressonância da escória anidra. Nas figura 5.14 a são apresentados os espectros dos experimentos de CP e BD (dos quais foram subtraídos a linha referente à escória) para a região tetraédrica. Para ambas as pastas não são observadas diferenças nas formas das linhas tetraédricas adquiridas por CP em relação a BD, indicando a incorporação de Al em sítios de formação tetraédrica, ocorrem em sítios ponte do C-S-H^[1, 19].

Na figura 5.15 são apresentados os espectros dos experimentos de CP e BD, para a região octaédrica. As linhas obtidas por CP e BD não apresentam diferenças para a pasta 5N, porém para a pasta 5N-7,5S (ativada com silicato) grandes diferenças são observadas, indicando a incorporação Al em dois sítios diferentes de uma única fase ou então, ou mesmo corresponder a formação de duas fases diferentes.

* Todos os espectros obtidos anteriormente, assim como os de sódio apresentados mais adiante foram obtidos pela técnica BD.

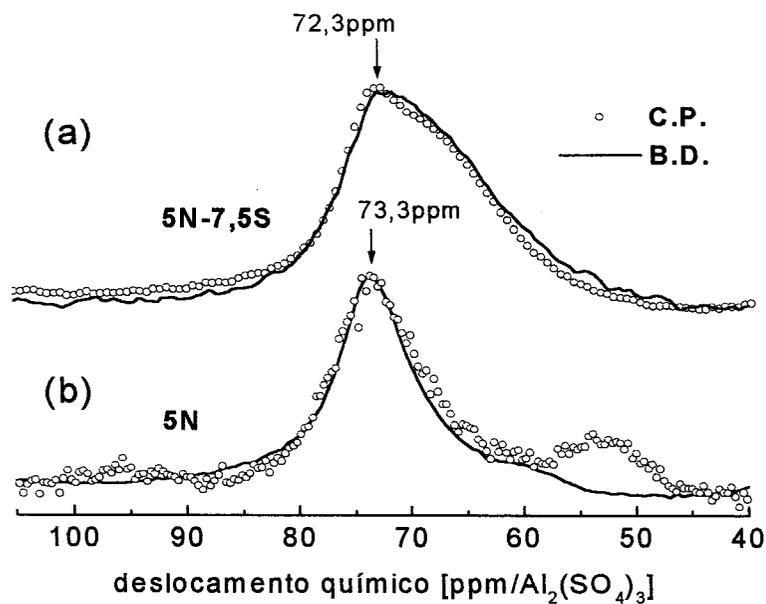


Figura 5. 14 - Espectro da região tetraedrica das pastas a) 5N-7,5S e b) 5N. As linhas cheias são os espectros obtidos pela técnica Bloch Decay e as linhas com círculos são os espectros obtidos pela técnica de polarização cruzada.

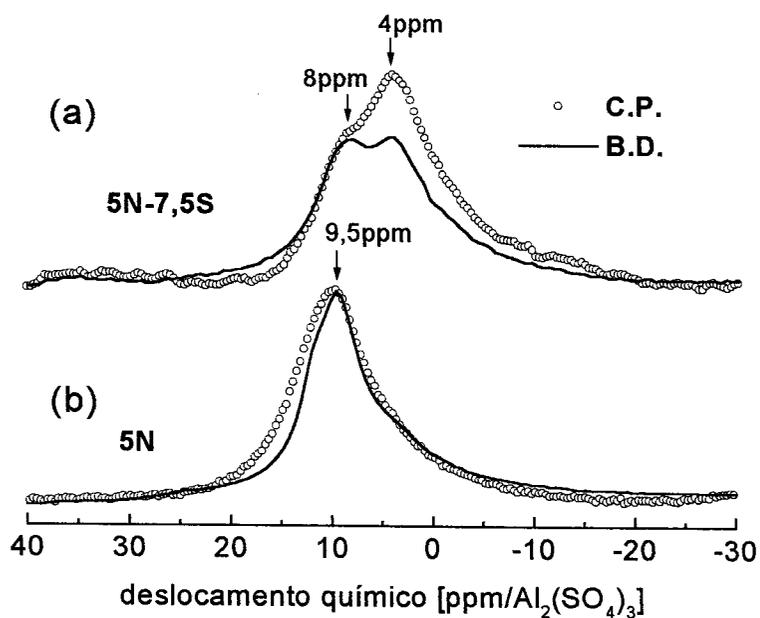


Figura 5. 15 - Espectro da região octaedrica das pastas a) 5N-7,5S e b) 5N. As linhas cheias são os espectros obtidos pela técnica Bloch Decay e as linhas com círculos são os espectros obtidos pela técnica de polarização cruzada.

5.2.1 Análise dos Espectros de ^{27}Al - BD

As deconvoluções dos espectros de ^{27}Al NMR das pastas estudadas foram feitas com três tipos de curvas, lorentzianas e gaussianas para as regiões octaédricas e tetraédricas e gaussiana para a escória.

Para as pastas 5N e 5N-2,5C foi possível aproximar a região tetraédrica por uma linha lorentziana e, a região octaédrica foi aproximada por duas linhas simétricas, gaussiana e lorentziana. Para as pastas 5N-7,5S e 5N-2,5C-7,5S a região octaédrica foi simulada com três linhas, e à região tetraédrica atribuiu-se duas linhas lorentzianas ou gaussianas devido á assimetria apresentada. Para a escória atribuiu-se uma linha gaussiana, centrada em 64,1 ppm com largura de 21 ppm, de acordo com o seu espectro apresentado no capítulo 3. Para as bandas laterais foram atribuídas linhas voigt. A figura 5.16 apresenta a deconvolução para a pasta 5N-2,5C, e a figura 5.17 para a pasta 5N-7,5S, ambas com idade de 120 dias de hidratação.

É possível definir dois parâmetros como função das intensidades integradas para as diferentes linhas de RMN. A extensão da reação de hidratação em termos da conversão da conversão do Al na escória anidra, para Al de produtos hidratados, C-S-H e aluminatos, através da fórmula.

$$\Gamma_{Al} = \frac{A[Al(O_h)]}{A[(T_a)]} \quad (5.4)$$

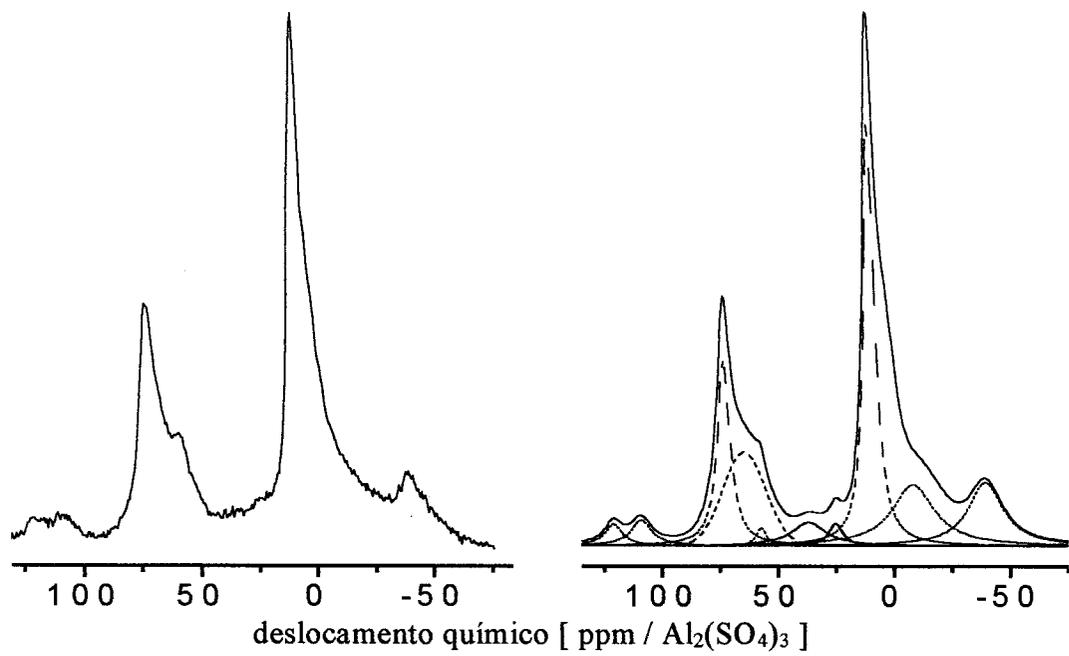


Figura 5. 16 - Deconvolução para a pasta 5N-2,5C para tempo de hidratação de 120 dias a) espectro, b) deconvolução.

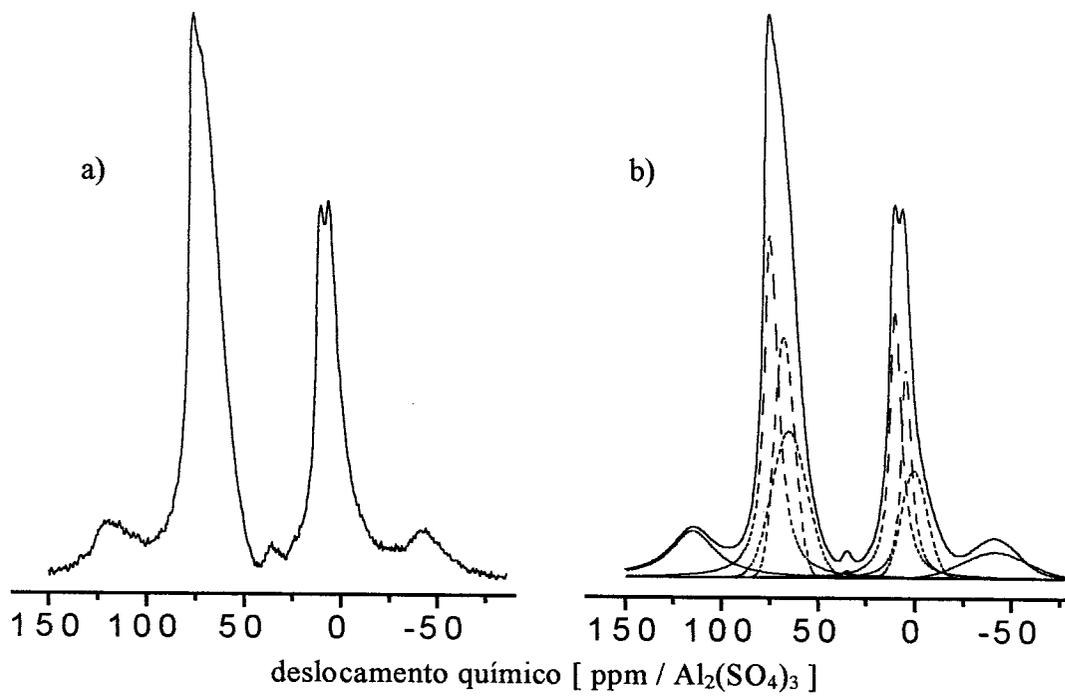


Figura 5. 17 - Deconvolução da pasta 5N-7,5S, para tempo de hidratação de 120 dias a) espectro, b) deconvolução.

Por outro lado a relação

$$\alpha = \frac{Al[(O_h)] + Al[(T_d)]}{Al[(T_d)_{ESC.}]} \quad (5.5)$$

caracteriza a fração de Al em aluminatos hidratados, com relação ao Al na escória.

5.2.2 Parâmetros obtidos

Apesar da complexidade dos espectros, devido a efeitos de alargamento quadrupolares de segunda ordem, e superposição de ressonâncias, uma estimativa aproximada dos parâmetros de interesse na caracterização das pastas foi obtida.

Da tabela 5.25 até 5.28 são apresentados relutados obtidos para cada uma das pastas.

Tabela 5. 25 - Parâmetros obtidos para a pasta 5N.

Pasta	Tempo de hidrat.	Al(O _h) (±5%)	Al(T _d) (±5%)	Escória (±5%)	$\frac{Al(O_h)}{Al(T_d)}$	$\frac{Al(O_h) + Al(T_d)}{Al(T_d)_{ESC.}}$
5N	3	40,9	26,6	12,1	1,5±0,2	5,6±0,5
	7	52,2	27,8	6,81	1,9±0,2	11,7±1
	14	53,6	17,7	9,9	3,0±0,3	7,2±0,7
	28	54,1	22,4	11,2	2,3±0,2	6,8±0,7
	120	55,7	22,98	6,5	2,4±0,2	12±1

Tabela 5. 26 - Parâmetros obtidos para a pasta 5N-2,5C.

Pasta	Tempo de hidrat.	Al(O _h) (±5%)	Al(T _d) (±5%)	Escória (±5%)	$\frac{Al(O_h)}{Al(T_d)}$	$\frac{Al(O_h) + Al(T_d)}{Al(T_d)_{ESC.}}$
5N-2,5C	3	42,3	19,8	25,0	2,1±0,2	2,5±0,3
	7	41,4	19,2	15,5	2,7±0,2	4,6±0,2
	14	59,0	21,5	8,6	2,7±0,2	9,0±0,9
	28	56,7	18,2	11,5	3,1±0,3	6,5±0,6
	120	50,0	12,1	14,4	4,2±0,4	4.4±0,4

Tabela 5. 27 - Parâmetros obtidos para a pasta 5N-7,5S.

Pasta	Tempo de hidrat.	Al(O _h) (±5%)	Al(T _d) (±5%)	Escória (±5%)	$\frac{Al(O_h)}{Al(T_d)}$	$\frac{Al(O_h) + Al(T_d)}{Al(T_d)_{ESC.}}$
5N-7,5S	3	23,2	32,9	18,1	0,71±0,07	3,1±0,3
	7	22,2	38,9	32,1	0,57±0,06	1,9±0,2
	14	33,2	35,3	16,4	0,94±0,09	4,2±0,4
	28	37,8	36,6	17,5	0,94±0,09	4,2±0,4
	120	32,9	36,9	16,3	0.95±0,09	4,1±0,4

Tabela 5. 28 - Parâmetros obtidos para a pasta 5N-2,5C-7,5S.

Pasta	Tempo de hidrat.	Al(O _h) (±5%)	Al(T _d) (±5%)	Escória (±5%)	$\frac{Al(O_h)}{Al(T_d)}$	$\frac{Al(O_h) + Al(T_d)}{Al(T_d)_{ESC.}}$
5N-2,5- 7,5S	3	35,3	22,6	15,5	1,5±0,2	3,7±0,4
	7	27,8	30,2	26,0	0,92±0,09	2,2±0,5
	14	35,0	40,2	11,6	0,87±0,05	6,5±0,7
	28	32,7	34,0	19,1	0,84±0,08	3.7±0,4
	120	36,2	41,4	15,8	1,0±0,1	4,7±0,5

Nas figuras 5.18 e 5.19 estão apresentados os gráficos do resultados obtidos em função do tempo de hidratação para cada uma das pastas.

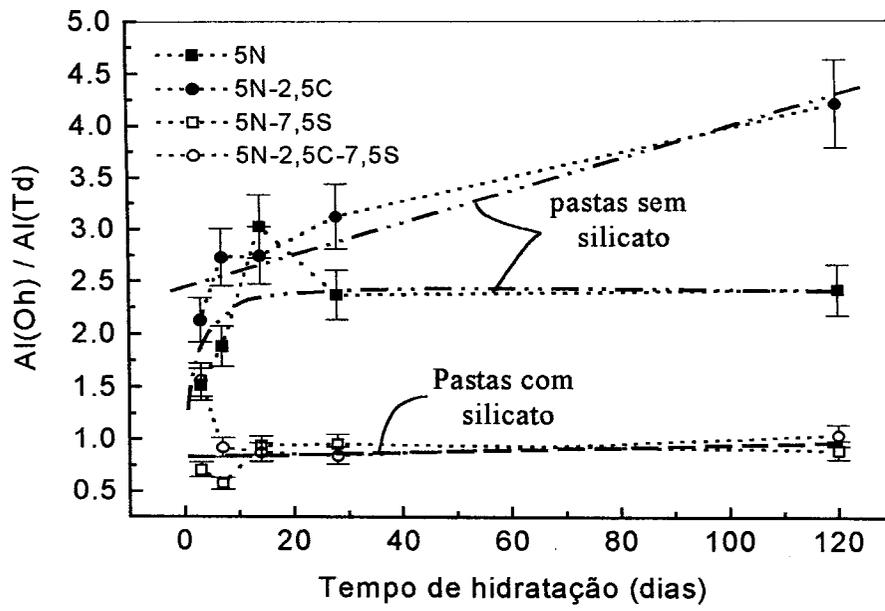


Figura 5. 18 - Gráfico da relação Al (Oh) / Al(Td) em função do tempo de hidratação.

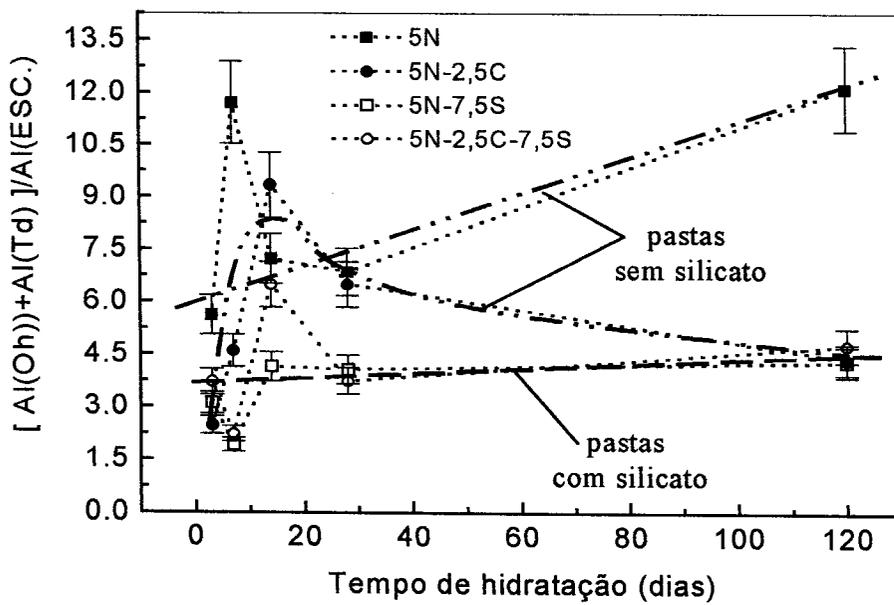


Figura 5. 19 - Gráfico das quantidades relativas de Al(OH)+Al(Td)/Al_{ESCÓRIA} em função do tempo de hidratação.

Os erros foram calculados a partir o erro das áreas, fornecidos pelo programa usado na deconvolução das espectros.

5.3 ^{23}Na MAS NMR

Nas figuras 5.20 e 5.21 são apresentados os espectros obtidos para todas as pastas, em função do tempo de hidratação.

Em todos casos, os espectros de ^{23}Na MAS RMN apresentam um deslocamento das linhas com avanço do tempo de hidratação, assumindo maiores valores do δ_{ISO} , indicando um menor efeito de blindagem ao redor do núcleos de ^{23}Na .

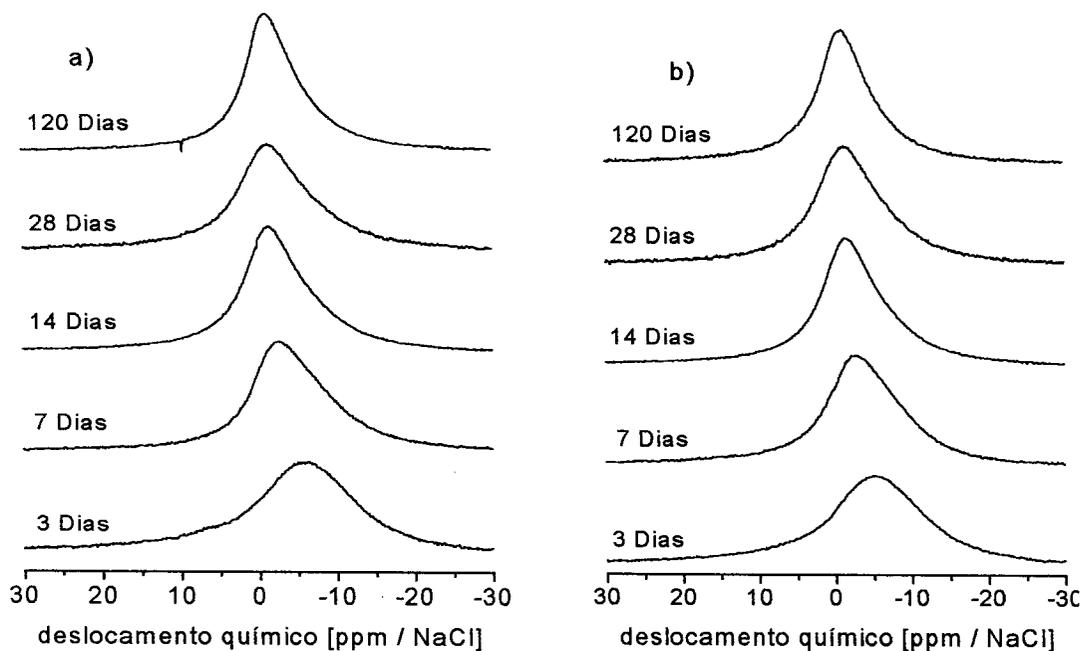


Figura 5. 20 - Espectros de ^{23}Na NMR a) 5N, b) 5N-2,5C.

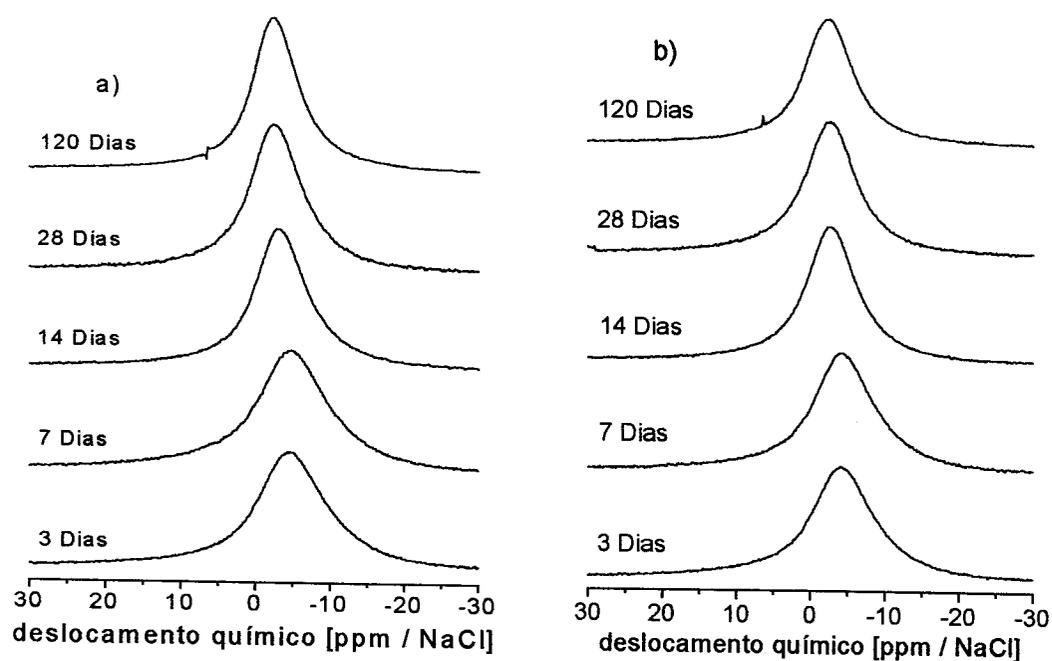


Figura 5. 21- Espectros de ^{23}Na RMN a) 5N-7,5S, b) 5N-2,5-7,5S.

Nas tabelas 5.29 até 5.32 são apresentados a posição dos máximos obtidos para as pastas estudadas por ^{23}Na NMR. A largura de linha de cada um dos espectros de ^{23}Na RMN foram obtidas através do cálculo do segundo momento.

Tabela 5. 29 - Centro e largura das linhas de ^{23}Na MAS NMR para a pasta 5N.

Pasta	Idade (dias)	Máximo de intensidade ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Largura ($\pm 25\text{Hz}$)
5N	3	-5,0	981
	7	-2,7	978
	14	-1,5	879
	28	-1,4	903
	120	-1,3	768

Tabela 5. 30 - Centro e largura das linhas de ^{23}Na MAS RMN para a pasta 5N-2,5C.

Pasta	Idade (dias)	Máximo de intensidade ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Largura ($\pm 25\text{Hz}$)
5N-2,5C	3	-5,2	902
	7	-2,7	871
	14	-1,4	863
	28	-1,4	820
	120	-1,2	942

Tabela 5. 31 - Centro e largura das linhas de ^{23}Na MAS RMN para a pasta 5N-7,5S.

Pasta	Idade (dias)	Máximo de intensidade ($\pm 0,5\text{ppm}$)	Largura ($\pm 25\text{Hz}$)
5N-7,5S	3	-4,3	946
	7	-4,8	832
	14	-3,5	885
	28	-2,5	798
	120	-2,5	876

Tabela 5. 32 - Centro e largura das linhas de ²³Na MAS RMN para a pasta 5N-2,5C-7,5S.

Pasta	Idade (dias)	Máximo de intensidade (±0,5ppm)	Largura (±25Hz)
5N-2,5C-7,5S	3	-4,1	825
	7	-4,1	807
5N-2,5C-7,5S	14	-2,9	722
	28	-2,9	737
	120	-2,7	908

Na figuras 5.22 é apresentados o gráfico da posição dos máximos de intensidade obtidos através da ²³Na RMN.

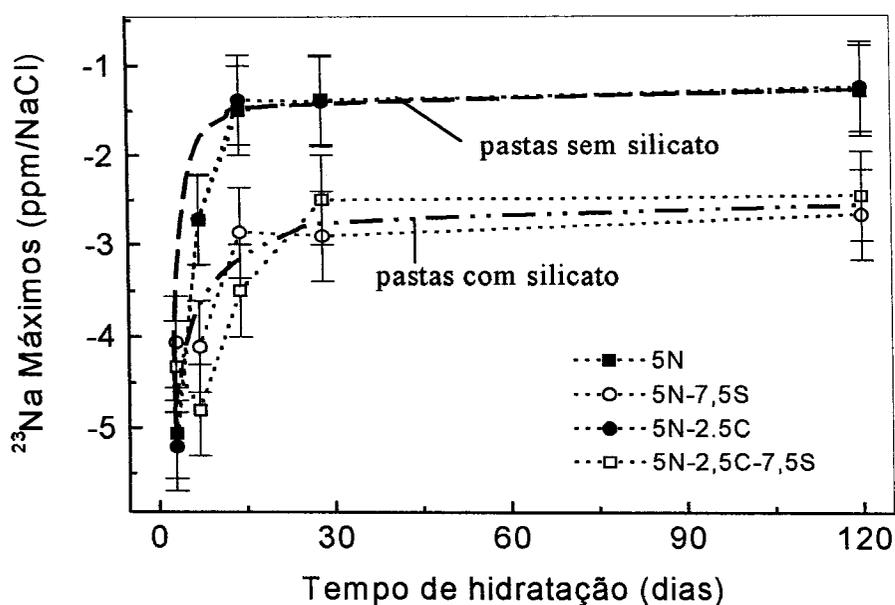


Figura 5. 22 - Gráfico da posição dos máximos de intensidade em função do tempo de hidratação obtidos por ²³Na RMN.

Muitos estudos têm estabelecido uma tendência geral quanto ao deslocamento δ_{ISO} central das linhas de ^{23}Na RMN. As causas para a variação dos valores são a mudança no número de coordenação do Na (número de oxigênios) e a variação da distância Na—O.

5.4 Difração de Raios - x

Como um auxílio na identificação de fases hidratadas das pastas, também foram feitas medidas de difração de raios-X para a idade de 28 dias.

Através dessa técnica foi possível a identificação (além do C-S-H) de fases aluminatos, não identificadas por RMN.

Foi possível subdividir os difratogramas das pastas em dois grupos, o grupo das pastas ativadas com silicato e o das sem silicato, sendo os difratogramas dos elementos destes dois grupos idênticos.

Na figuras 5.23 e 5.24 são apresentados os difratogramas típicos para as amostras ativadas com e sem silicato, respectivamente.

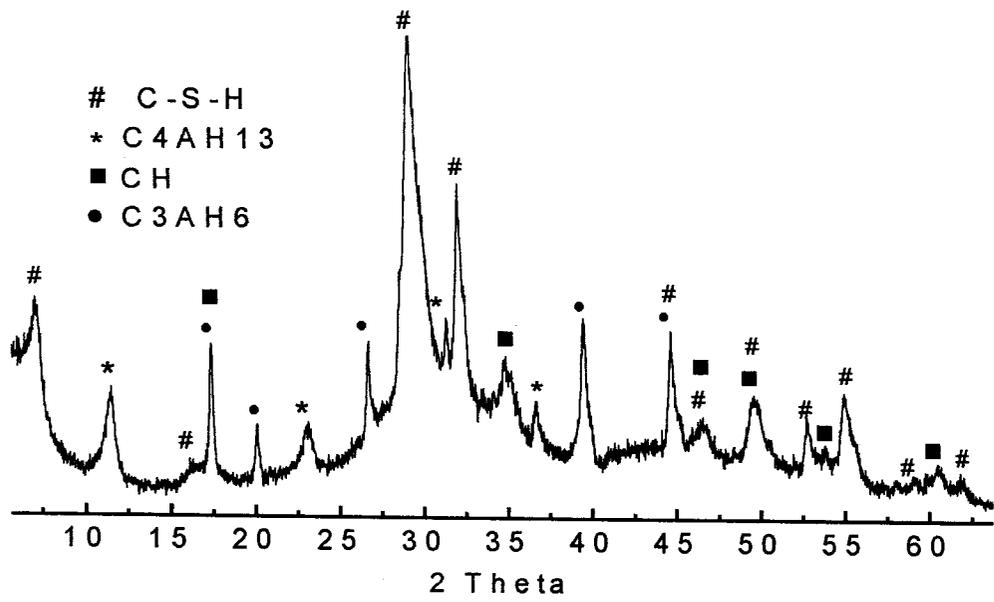


Figura 5. 23 - Difratograma típico para pastas sem silicato.

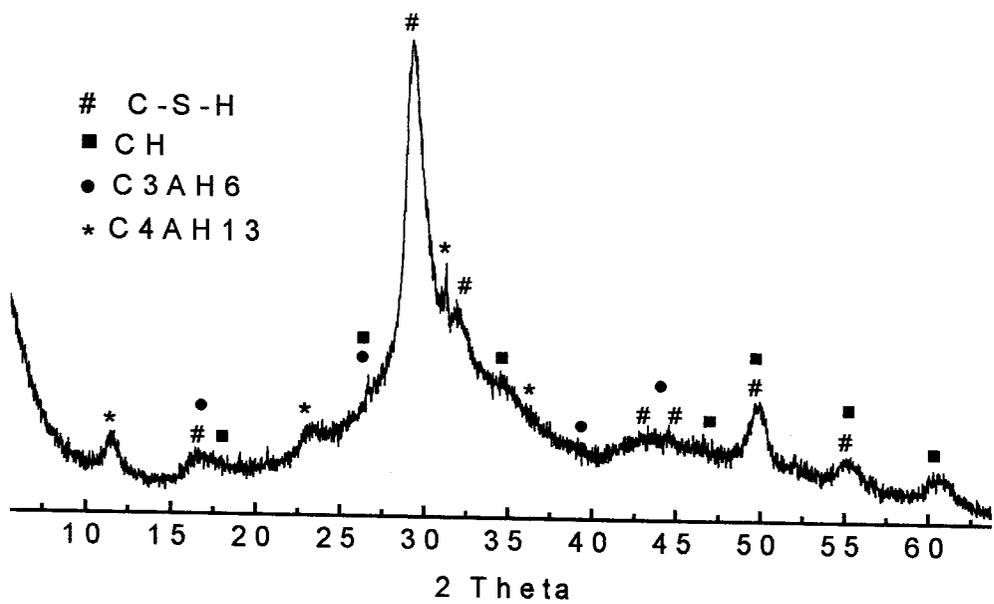


Figura 5. 24 - Difratograma típico para amostras ativadas com silicato.

Para todas as ativações foram identificadas duas fases aluminatos, a fase C3AH6^[26] e a fase C4AH13^[26], além de cal CH^[27] e do C-S-H^[28]. Nas amostras ativadas sem silicato (5N e 5N-2,5C), as duas fases aluminato apresentam reflexões intensas, porém não distinguidas por RMN, que somente apresentou uma ressonância na região octaédrica. No entanto, para as pastas ativadas com silicato (5N-7,5S e 5N-2,5C-7,5S), somente a fase C4AH13 apresenta várias reflexões identificáveis, enquanto que para a fase C3AH6 não apresenta reflexões nítidas ou mesmo duvidáveis.

As fases C3AH6 e C4AH13 são conhecidas como fases hidrogranada e AFm, respectivamente^[1], como apresentado no capítulo 3.

A tabela 5.33 resume as fases hidratadas identificadas por raios-x.

Tabela 5. 33 - Fases identificadas por difração de raios-x.

5N	5N-2,5C	5N-7,5S	5N-2,5C-7,5S
C-S-H	C-S-H	C-S-H	C-S-H
CH	CH	CH	CH
C3AH6	C3AH6	C3AH6 (baixa qtd.)	C3AH6 (baixa qtd.)
C4AH13	C4AH13	C4AH13	C4AH13

Capítulo 6

Discussão

Pelo processo de deconvolução dos espectros de ^{29}Si MAS RMN foi possível obter a porcentagem de formação de cada grupo $Q^n(\text{mAl})$ particular, relativo ao total de Si em formações tetraédricas, para cada pasta estudada em função do tempo de hidratação, como é mostrado nas figuras 5.5 até 5.8. Os gráficos e valores obtidos revelam similaridades na cinética da reação de hidratação dos cimentos de escória de alto-forno para os diferentes ativadores estudados.

Da análise do gráfico da figura 5.9, o qual apresenta a relação de Si em produtos hidratados pela quantidade de silicatos contidos na escória anidra $[r]$, é observado que a velocidade de reação da escória em idades jovens é maior para as pastas ativadas com silicato em relação às pastas sem silicato (figura 5.5). Porém, para a idade de 120 dias a extensão da reação atinge um valor limite comum em torno de $r = 3$ para todas as pastas.

Na figura 5.6 e 5.8 são apresentados os gráficos das porcentagens relativas da formação de Q^1 e Q^2 em função do tempo de hidratação. Em todos os casos, os comportamentos destas curvas são similares, indicando a rápida formação de Q^1 , (atingindo valores máximos em torno de 7 dias e 14 dias, com posterior decaimento até 120 dias), e o aumento de Q^2 durante o tempo de hidratação. Apesar da similaridade no comportamento destas curvas com o tempo de hidratação, a quantidade de formação de

grupos Q^2 para as pastas ativadas com silicato é o dobro em relação às pastas ativadas sem silicato.

Ainda é possível observar similaridades no comportamento da formação de grupos $Q^2(1Al)$ (figura 5.7) para as pastas não ativadas com silicato e para a pasta 5N-2,5C-7,5S, mantendo-se constante a partir de 14 dias, porém para a pasta 5N-7,5S há um leve decaimento a partir desta idade.

Por outro lado, a razão $Al(Td)/Si(Td)$, mostrada na figura 5.10, indica uma incorporação maior de Si com relação ao Al nos sítios pontes do C-S-H para as amostras com silicato

De maneira geral, pode-se concluir dos resultados obtidos que a conversão de estruturas de silicatos pouco conexas, do tipo dímeros (Q^1) em estruturas lineares de maior comprimento, deve-se ao aumento da incorporação de Si e Al em sítios ponte, evidenciados pelo aumento da formação dos grupos Q^2 e $Q^2(1Al)$ durante o tempo de hidratação.

Durante o período de hidratação estudado, todas as pastas apresentam um aumento no comprimento médio das cadeias, assumindo maiores valores para as pastas com silicato. Estes valores variam entre 6 e 8, tal como é mostrado figura 5.11, indicando uma organização predominante de cadeias de alumínio silicatos na forma de pentâmeros e octâmeros.

Diante desta explicação qualitativa, a seguinte pergunta pode ser feita: É possível calcular a relação entre Al e Si nos sítios pontes para o C-S-H de uma dada pasta, e determinar se um destes íons é incorporado preferencialmente nestes sítios? A resposta

a essa pergunta não é simples, porém é possível em alguns casos, uma solução particular.

No caso das pastas sem silicato o comprimento médio das cadeias assume valores em torno de 6,5 que coincide com a média aritmética entre 5 (pentâmeros) e 8 (octâmeros). Por outro, lado a relação $Al(td)/Si(Td)$ esta em torno de 0,22, como mostrado na figura 5.10.

Podemos assumir de maneira simples que após 120 dias só se tenham cadeias de comprimento 5 (pentâmeros que só têm um sítio ponte) e 8 (octâmeros com dois sítios ponte), e formados na mesma quantidade. Supondo que todos os sítios não pontes sejam silicatos, de acordo com o modelo estrutural aceito do C-S-H^[6], podemos ter quatro tipos de configurações, considerando sempre uma cadeia pentamérica e uma octamérica, como mostrado na figura 6.1.

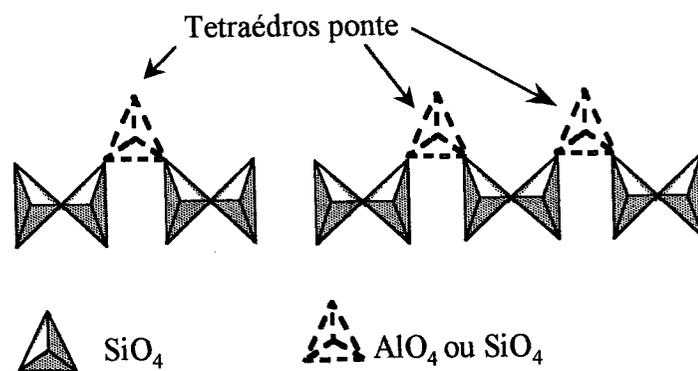


Figura 6. 1 - Cadeias pentaméricas e octaméricas de aluminosilicatos.

As configurações que descrevem as possíveis ocupações nos sítios ponte são:

- 1- Si em todos os sítios pontes
- 2- Si em dois sítios pontes e Al em um sítio ponte
- 3- Si em um sítio ponte e Al em dois sítios pontes
- 4- Al em todos os sítios pontes

Os valores obtidos para as relações $\frac{Al}{Si}$ e $\frac{Al^{PONTES}}{Si^{PONTES}}$ dessas formações são

apresentados na tabela 6.1.

Tabela 6. 1 - Valores obtidos para as relações $\frac{Al_{Td}}{Si}$ e $\frac{Al^{PONTES}}{Si^{PONTES}}$.

Formação	Si	Al	Al/ Si	$\frac{Al^{PONTES}}{Si^{PONTES}}$
1	13	0	0,00	0
2	12	1	0,08	0.5
3	11	2	0,18	2
4	10	3	0,30	Al em todos os sítios pontes

Os valores apresentados na tabela 6.1 revelam que para as amostras sem silicato não há nenhuma combinação (usando somente uma única cadeia octamérica e uma única cadeia pentamérica) que represente a relação $Al/Si = 0,22$ obtida experimentalmente. No entanto, se considerarmos duas formações do tipo 3 e uma do tipo 4 temos que a relação

$Al/Si = 7/32 = 0.218 \approx 0.22$, e a relação $\frac{Al_{Td}^{PONTES}}{Si_{Td}^{PONTES}} = 7/2$, ou seja nos sítios pontes esta

ocorrendo a incorporação de 7 aluminatos para cada 2 silicatos. Este fato indica uma incorporação preferencial de íons Al com relação ao Si no C-S-H. Como já foi

mencionado, esta solução é particular, e a resposta à pergunta formulada é que a solução geral para este problema é a combinação linear das formações 1, 2, 3, e 4, sendo possível se ter a incorporação de Al em todos os sítios pontes, porém não é possível uma solução exata para o problema. Para as pastas ativadas com silicato os valores de $\frac{Al}{Si}$ e [r] não permitem uma solução particular simples, assumindo a presença predominante de somente alguns tipos de cadeias.

Considerando os resultados dos experimentos de ^{27}Al RMN BD, a relação Al(OH)/Al(Td) mostra diferenças consideráveis para as pastas ativadas com silicato e sem silicato, tal como pode ser conferido na figura 5.18. A relação Al(OH)/Al(Td) esta em torno de 1 para as pastas ativadas com silicato, e para as pastas não ativadas com silicato este valor é notoriamente superior, de 2,5 para a pasta 5N e 4 para a pasta 5N-2,5C. Portanto, há uma formação maior de aluminatos octaédricos para as sem silicato. Por outro, lado existe uma diferença de menor magnitude dentro de cada grupo de pastas associada à adição de cal, $Ca(OH)_2$. A adição de cal nas pastas 5N-2,5C e 5N-2,5C-7,5S provoca um leve aumento da relação Al(OH)/Al(Td) em relação às pastas 5N e 5N-7,5S, respectivamente (figura 5.18). Isso indica que a disponibilidade maior de ions Ca^{2+} na solução aquosa favorece a formação de mais centros de nucleação cristalinos contendo planos de CaO_6 ou, alternativamente contribui ao crescimento dos núcleos existentes nos estágios iniciais da reação. É a partir desses núcleos que ocorre a formação das fases aluminato de cálcio.

A comparação da região de Al tetraédrico dos espectros de ^{27}Al RMN CP e ^{27}Al RMN BD para pastas, 5N e 5N-7,5S (figura 5.14), não apresentam diferenças relevantes, tal fato indica a formação de um único sítio para o Al(Td).

Com relação aos resultados dos experimentos de difração de raios-x, apresentados nas figuras 5.23 e 5.24, foi possível a identificação de um conjunto comum de quatro fases para todas as pastas: a fase C-S-H, a fase CH e as fases aluminato octaédricos C3AH6 (estrutura tipo hidrogranada^[1]) e C4AH13 (estrutura tipo AFm^[1]).

Para as pastas 5N e 5N-2,5C, as fases C-S-H, C3AH6 e C4AH13 apresentam reflexões estreitas e intensas, indicando estruturas cristalinas bem definidas. A reflexão em $2\theta \approx 7^\circ$, mostrada na figura 5.23, é característica do espaçamento de $\approx 12\text{\AA}$ entre as camadas silicato-cálcio-silicato que caracterizam a estrutura do C-S-H^[28]. A observação desta reflexão é característica de fases C-S-H com alto grau de cristalinidade, onde existe regularidade no empilhamento dos planos Si-O-Ca e baixa concentração de defeitos (substituições e vacâncias)^[1]. Em contraste, nas pastas 5N-7,5S e 5N-2,5C-7,5S (figura 5.24) todos os picos dos difratogramas de raios-x são mais largos que os observados para as pastas ativadas com silicato, indicando menor cristalinidade de todos os produtos de hidratação obtidos dessa ativação. Uma das fases aluminato está presente em menor quantidade (ou quase não existe), a fase C3AH6. Por outro lado, os difratogramas destas pastas indicam que a estrutura do C-S-H apresenta diferenças em relação àquela observada nas pastas ativadas sem silicato. A ausência do pico de em $2\theta \approx 7^\circ$ indica que a diminuição do grau de cristalinidade do C-S-H se deve à perda da periodicidade interplanar das camadas Si-O-Ca.

O gráfico da figura 5.10 mostra que as pastas não ativadas com silicato tem um valor menor para a razão $Al(Td) / Si(Td)$, em relação às que contém silicato, assumindo valores em torno de 0,22 a partir do sétimo dia de hidratação, enquanto para as pastas ativadas com silicato os valores obtidos estão entre 0,19 e 0,15.

O gráfico da figura 5.18 mostra que para as pastas sem silicato há uma superioridade na relação $Al(OH)/Al(Td)$, assumindo valores máximos de 2,5 para a pasta 5N e 4 para a pasta 5N-2,5C, enquanto para as pastas ativadas com silicato estes valores são menores, e permanecem em torno de 1 para as idades mais avançadas.

A tabela 6.2 resume os resultados experimentais obtidos por RMN e difração de raios-x.

Tabela 6. 2 - Resumo dos resultados experimentais obtidos por RMN e raio-x.

Pasta	$\frac{Al_{Td}}{Si_{Td}}$	$\frac{Al(OH)}{Al(Td)}$	[r]	Nº de fases Al(OH) indicadas por Raios-x	Nº de picos Al(OH) indicados por ^{27}Al RMN BD	Nº de picos Al(OH) indicados por ^{27}Al RMN CP
5N	0,21	2,5	2,9	2	1	1
5N-2,5C	0,22	4,0	2,8	2	1	1
5N-7,5S	0,15	1	2,5	2	2	1
5N-2,5C-7,5S	0,19	1	2,9	2	2	1

Considerando que a quantidade [r] é uma razão entre quantidade total de produtos hidratados tetraédricos e a quantidade de escória anidra, então a quantidade de

Al tetraédricos pela quantidade de escória anidra será: $[r] \times \frac{Al_{Td}}{Si_{Td}}$. Normalizado este

parâmetro com a fração de massa de escória contida inicialmente na pasta 5N, expresso

matematicamente por $[r]_i \times \left(\frac{Al}{Si} \right)_i \times \frac{Q^i}{Q^{5N}}$, teremos assim o valor proporcional da quantidade de Al(Td) por unidade de massa formado em cada pasta particular, contido na mesma quantidade de massa da pasta 5N. Estes valores são apresentados na tabela 6.3 possibilitando assim constatar que para o conjunto de pastas ativadas com silicato há a menor formação de Al(Td) em relação as ativadas sem silicato. Portanto a relação Al(Oh)/Al(Td) para este conjunto de pastas deveria ser maior que para as ativações sem silicato.

Tabela 6. 3 - Valores relativos a formação de Al(Td) nas pastas estudadas.

Pasta	$[r] \times \frac{Al_{Td}}{Si_{Td}}$	fração de massa de escória	$[r] \times \frac{Al}{Si} \times \frac{Q^{5N}}{Q_i}$
5N	0,61	0,95	0,61
5N-2,5C	0,61	0,925	0,59
5N-7,5S	0,38	0,875	0,35
5N-2,5C-7,5S	0,52	0,85	0,46

Tal fato requer que o Al(Oh) nas amostras com silicato tenha diminuído o suficiente para compensar a diminuição de Al(Td) e diminuir o quociente até o valor 1. Este fato é confirmado pelos difratogramas de raios-x que apresentam uma menor formação de fases aluminato octaédricas para as pastas com silicato.

É interessante considerar os espectros de ²⁷Al-RMN, especialmente da região de Al(Oh), em conjunto com os resultados dos experimentos de difração de raios-x. Os

espectros da pasta 5N e 5N-7,5S adquiridos por ^{27}Al RMN BD e ^{27}Al RMN CP são mostrados na figura 5.15. No caso da pasta 5N (figura 5.15-b) observa-se apenas uma linha de ressonância com máximo em 9,5 ppm, com assimetria em torno de 4,0 ppm, porém, nesta pasta foram detectadas quantidades substanciais de duas fases aluminato de cálcio, C3AH6 e C4AH13, com alto grau de cristalinidade. Nestas duas fases o alumínio ocupa sítios de simetria octaédrica sendo esperado portanto duas linhas de RMN, no entanto os espectros de ^{27}Al -RMN não permitem discriminar estes dois sítios, devido ao alargamento quadrupolar residual de segunda ordem desta linhas. Por outro lado, no caso das amostras ativadas com silicato, nas quais os difratogramas de raios-x indicam a predominante formação da fase C4AH13, observa-se nos espectros de ^{27}Al RMN BD dois picos na região de Al octaédrico (figura 5.13 e 5.15-a), centrados em torno de 4,0 e 8,0 ppm. Da análise anterior para as pastas sem silicato sabe-se que as ressonâncias do Al(OH) das fases C4AH13 e C3AH6 não são resolvidas experimentalmente, produzindo uma única linha alargada com o máximo em 9,5 ppm.

Inicialmente foi lançada hipótese que o desdobramento das linhas de ressonância na região octaédrica observados para as pastas ativadas com silicato poderia ser atribuído à efeitos de interações quadrupolares de segunda ordem dos Al contidos na fase AFm. Neste sentido foi feita a simulação numérica para o espectro de linha central quadrupolar da pasta 5N-2,5C-7,5S para a idade de 120 dias, pois é a pasta que apresenta melhor resolução dos picos observados. O programa de simulação foi feito em FORTRAN 77, apresentado no apêndice, utilizando-se uma expressão de correção de segunda ordem para frequências de transições de linha central com rotação em torno do ângulo mágico^[18]. O espectro de pó foi obtido calculando-se as frequências associadas

às possíveis orientações do gradiente de campo elétrico local em relação ao campo magnético externo, fazendo-se uma amostragem discreta e posteriormente construindo-se um histograma com as frequências de transição obtidas. Os critérios adotados para as simulações foram os seguintes: inicialmente escolheu-se um valor para a constante de assimetria quadrupolar (η). Posteriormente, foram atribuídos valores para a constante de acoplamento quadrupolar (ω_q), buscando o ajuste entre os máximos observados experimentalmente e simulados. Entre muitas tentativas, o melhor ajuste obtido foi para o valor de $\eta=0,5$ obtendo-se para ω_q o valor de 181,5KHz; o espectro teórico foi convoluído com uma gaussiana de largura total de 150Hz. O centro de gravidade da linha (CG) foi calculado em 104,2MHz. Como se pode observar na figura 6.2, não há concordância entre o espectro teórico e experimental. Nesta situação tem-se o alargamento excessivo para a esquerda do espectro teórico, porém não o suficiente para a direita, não sendo possível a simulação do espectro experimental.

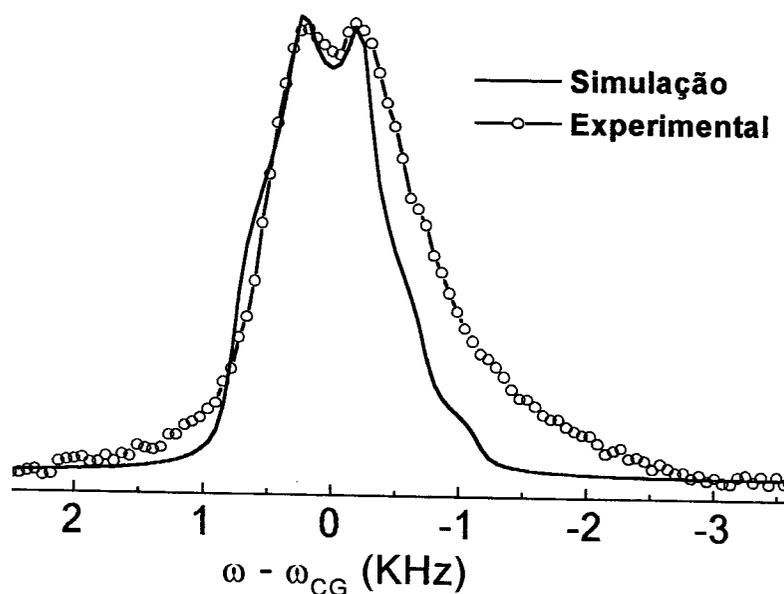


Figura 6. 2 - Simulação numérica e espectro experimental da região octaédrica da pasta 5N-2,5C-7,5S $\eta=0,5$, $\omega_q = 181,5\text{KHz}$, $\omega_{CG} = 104,2\text{MHz}$.

Com estes resultados, conclui-se o desdobramento das linhas de ^{27}Al RMN na região octaédrica para as pastas com silicato não ocorre devido aos efeitos de acoplamentos quadrupolares dos alumínio contidos na fase AFm.

A comparação dos espectros de Al(OH) obtidos em polarização direta (B.D.) e cruzada (C.P) para a pasta 5N-7,5S (figura 5.15-a) indicam diferenças entre os dois picos observados; observa-se a maior intensidade relativa do pico centrado em 4,0ppm, indicando a maior eficiência de transferência de polarização $^1\text{H} - ^{27}\text{Al}$ nesta fase com relação aos núcleos que contribuem para alinha de 8,0 ppm.

Tendo em conta que nas pastas estudadas existem somente quatro compostos identificados, o sítio de Al(OH) que produz a nova ressonância em 4,0 ppm deve ser atribuído a alguma destas fases. A estrutura do composto C4AH13 pode ser interpretada a partir da estrutura da cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que consiste em planos de ions Ca^{2+} cobertos por planos de OH tal como apresentada no capítulo 3. O cálcio ocupa sítios octaédricos e os oxigênios sítios tetraédricos. No caso dos compostos de estrutura AFm, como o C4AH13, alguns destes íons cálcio estão substituídos por alumínio na proporção 1:2^[1] (figura 3.10). Por outro lado, as camadas planares de O e Ca da cal servem de “suporte” para gerar a estrutura do C-S-H, onde agora os O estão formando ligações com Si.

Tanto nas fases AFm como hidrogranada, é esperada uma diferença pequena para a ressonância dos sítios Al(OH), devido à semelhança estrutural na vizinhança do Al nestas estruturas^[29]. Isto foi confirmado no caso das fases C3AH6 e C4AH13, cujas ressonâncias não foram resolvidas. O sítio Oh correspondente à linha de 3,6ppm deve apresentar uma diferença estrutural apreciável com relação às fases C-A-H.

Portanto, é proposto que este sítio está associado com substituições de Al^{3+} em sítios de simetria octaédrica no C-S-H, o único composto restante que foi identificado nas pastas mediante difração de raios-x. Existem dois lugares possíveis na estrutura do C-S-H onde pode acontecer a substituição com simetria octaédrica:

- nos planos Ca-O, substituindo um Ca^{2+} . Este tipo de substituição é possível e, de fato, acontece em grandes proporções no caso das fases AFm.
- nas regiões interplanares. Existe suficiente espaço nestas regiões, onde ocorre incorporação intersticial de Na^+ , Ca^{+2} , Fe^{3+} e principalmente OH.

Em ambos casos, o balanço de cargas é compensado com substituições de Na^+ . Este mecanismo de compensação é bem conhecido em silicatos de cálcio hidratados em geral, onde a incorporação de Na^+ e Al^{3+} na estrutura está mutuamente vinculada [30].

Por outro lado, é esperado que um $\text{Al}(\text{Oh})$ inserido no C-S-H possua uma ressonância diferente à correspondente para hidrogranadas ou fases AFm. A diferença fundamental com estas estruturas está determinada pela presença de Si na segunda esfera de coordenação do Al. O sentido do deslocamento da ressonância desde 8,0 ppm, para uma vizinhança de Ca, O e H, até 4,0 ppm é qualitativamente coerente com a existência de contatos Si-O-Al [17]

Admitindo esta hipótese, então quais seriam as conseqüências desta substituição para as pastas com silicato? Para responder esta pergunta, em primeiro lugar, tem-se que levar em consideração que a inserção de Al nos planos de CaO_6 do C-S-H é variável e não uniformemente distribuída, portanto não se tem mais planos idênticos equispaçados. Isto é consistente com a menor cristalinidade do C-S-H nestas pastas e a

não observação do pico em $2\theta \approx 7^\circ$ que caracteriza a separação entre os planos de Si-O-Ca.

É importante destacar que a perda de cristalinidade do C-S-H das pastas ativadas com silicato acontece de maneira coincidente com a diminuição notória de cristalinidade nas fases aluminatos e a quase desapareção das reflexões da fase hidrogranada. Este comportamento pode ser interpretado dentro da hipótese proposta. No caso de alta concentração de Al incorporado nos planos de CaO_6 , é mais provável a formação de estruturas locais semelhantes às fases AFm. Em suficiente quantidade, estes planos podem produzir nos difratogramas de raios-x algumas das reflexões próprias de fases AFm. Nesta situação, não existe uma separação estrita entre domínios cristalinos do C-S-H e AFm, senão uma mistura a escala nanométrica de regiões de composição variável entre C-S-H e aluminato de cálcio. Claramente, o alargamento das reflexões do C-S-H está vinculada com um alargamento nas reflexões da fase C4HA13.

Pelos resultados observados, o fato de se agregar silicato às pastas gerou um C-S-H, intimamente misturado com fases AFm. Esta diferença é fundamental em relação as pastas sem silicato, onde o C-S-H e as estruturas aluminato mostram uma maior cristalinidade.

Por outro lado a suposição de se ter Al nos planos do C-S-H pode mudar a ressonância dos núcleos de Si que estiverem compartilhando oxigênios com estes Al, em até 3ppm^[17]. Desta maneira se um Q^2 esta compartilhando oxigênios com um Al do plano, sua ressonância pode ser deslocada para o lado de $Q^2(1Al)$, fato que aumentaria a relação Al/Si; se um $Q^1(1Al)$ estiver compartilhando oxigênios com um Al do plano sua ressonância pode ser deslocada sobre Q^1 , esse fato contribuiria para a diminuição do

parâmetro \bar{L} calculado; se um Q^1 estiver compartilhando oxigênios com um Al(OH) do plano, então sua ressonância cairia sobre a da escória, contribuindo para a diminuição aparente no cálculo da extensão da reação [r].

De fato observa-se que para estas pastas com silicato, há um leve decaimento do parâmetro [r] a partir de 14 dias, indicando que poderia existir a incorporação de Al nos planos do C-S-H em sítios próximos a Q^1 , porém quanto aos outros parâmetros citados (figuras 5.10 e 5.11) nada se pode concluir.

Os espectros de ^{23}Na RMN apresentados na figura 5.20 e 5.21, evidenciam linhas largas (em torno de 1KHz) indicando que a mobilidade do Na é baixa, sendo possível definir sítios cristalinos ocupados por este íon nas fases hidratadas. Os íons de Na se inserem substituindo o Ca^{+2} nos planos de CaO_6 e também intersticialmente no espaço entre os planos de Si — O. Por outro lado o Na é um núcleo quadrupolar e os espectros obtidos de ^{23}Na RNM não apresentam nenhuma semelhança com os padrões apresentados no capítulo 1, assim conclui-se que não há uma vizinhança bem definida ao redor dos íons de Na ou seja, há uma distribuição de constantes quadrupolares, ou mesmo uma distribuição de parâmetros de assimetria quadrupolar (η) para os núcleos de Na.

A figura 5.22 apresenta a posição dos máximos de intensidade dos espectros de ^{23}Na RMN em função do tempo de hidratação. Para todas as pastas há um aumento do δ_{iso} máximo com o aumento do tempo de hidratação, tornado-se estável após 28 dias de hidratação, indicando a estabilidade da vizinhança do Na após este período.

No caso das pastas sem silicato o valor médio do δ_{iso} correspondente ao máximo de intensidade do espectro foi de $-1,2$ ppm com uma variação de $+4,5$ ppm durante o

período de 3 até 120 dias, e para as pastas com silicato o valor médio do δ_{ISO} para o máximo foi de -2,5 ppm com variação de +2,5ppm no mesmo período, portanto há uma diferença no δ_{ISO} relativos aos máximos de intensidade atingidos entre os grupos ativados com silicato e sem silicato de 1,2ppm.

O deslocamento dos máximos dos espectros de ^{23}Na RMN podem ser causados tanto por mudanças no valor do deslocamento químico isotrópico como por variações no acoplamento quadrupolar^[31]. Somente experimentos como Multiple-Quantum-MAS poderiam separar estas contribuições e determinar a origem dos deslocamentos observados. Porém, é instrutivo discutir as conseqüências de atribuir os aumentos na posição dos picos dos espectros de ^{23}Na RMN puramente com variações do δ_{ISO} central. Nesta situação, os comportamentos observados em função do tempo de hidratação e da diferença de ativação podem ser interpretados de acordo com correlações empíricas:

- A diminuição da distância Na — O em 0,1 ângstron provoca acréscimo de 6ppm no δ_{ISO} .^[32,33]

- A diminuição do número de coordenação, provoca um aumento no δ_{ISO} central (5ppm para cada oxigênio)^[32,33]

Como o acréscimo observado do δ_{iso} dos máximos dos espectros não foi superior a 5ppm para nenhuma das pastas, admite-se que houve a diminuição das distâncias médias Na — O e não numa mudança significativa do número de coordenação.

O fato das pastas ativadas com silicato apresentarem menores valores máximos para o máximo de intensidade dos espectros de ^{23}Na RMN em relação às pastas sem silicato, pode ser explicado também pela hipótese de substituição de Ca por Al e Na nos planos do C-S-H.

Nestes materiais (com silicato) a incorporação de Al está usualmente associada com a incorporação de Na na compensação do excesso de carga favorecido pelo íon Al^{3+} [1]. O efeito do Al sobre a ressonância do Na será notório sempre que estes íons estiverem compartilhando carga com o mesmo oxigênio, ou seja, quando o íon Al^{3+} estiver na segunda esfera de coordenação do Na.

A substituição do íon Ca^{2+} por um Al^{3+} na segunda esfera de coordenação do Na^+ produz uma ligação Al — O que é mais intensa que a ligação Ca — O [34]. Dessa forma é esperada uma diminuição na distância Al — O, com relação à Ca — O e um aumento leve na distância Na — O. Este aumento da distância Na — O produz, de acordo com os resultados estabelecidos um deslocamento do δ_{ISO} central das linhas de ^{23}Na RMN na direção dos valores mais negativos [35]. Este deslocamento é observado de fato para os máximos de intensidade das linhas de RMN do ^{23}Na nas pastas ativadas com silicato, com relação as ativadas sem silicato onde esse tipo de substituição não acontece.

A fim de se verificar a validade destas afirmações e conseqüentemente fortalecer a hipótese de que o Al pode estar entrando nos planos de CaO_6 do C-S-H, resta então verificar se a diferença entre os a posição dos máximos de intensidade observados após 120 dias de hidratação para os dois grupos de pastas é compatível com a substituição de ligações Ca — O — Na por Al — O — Na.

Um estudo quantitativo foi feito assumindo que a contribuição específica de um átomo *doador* (oxigênio no caso) para o δ_{ISO} central do ^{23}Na esta relacionado com a valência atômica de cada oxigênio ligado ao sódio (W_i) [35].

W_i pode ser calculado a partir da soma de todas as valências de ligação de cada doador do oxigênio ($S_{i,j}$) [36]:

$$W_i = \sum_j S_{i,j} = \sum_j \exp[(r_o - r_{i,j})/0,37] \quad (6.1)$$

onde r_o é um parâmetro empírico que pode ser encontrado na referência 36 e $r_{i,j}$ é a distância entre qualquer átomo ligado ao i -ésimo oxigênio que compartilhe elétrons com o Na.

A valência atômica média é dado por ^[35]:

$$A = \sum_i \frac{W_i}{r_{Na-O}^3} \quad (6.2)$$

onde r_{Na-i} é a distancia entre o Na e o seu i -ézimo oxigênio doador.

De acordo com a referência 35 a relação empírica que relaciona A e δ_{ISO} é dada por:

$$\delta_{ISO} = -133,6 A + 107,6 \quad (6.3)$$

Se for possível calcular os parâmetros A das pastas sem silicato (A_{SS}) e com silicato (A_{CS}), então é possível verificar se a diferença de 1,2ppm no δ_{ISO} relativos aos máximos de intensidade dos espectros destes grupos (após 120dias de hidratação) estão relacionados com a presença de Al na segunda esfera de coordenação do Na, que será dado por :

$$\Delta\delta_{ISO} = -133,6 \times \Delta A \quad (6.4)$$

Em primeira aproximação, considera-se que somente um Ca da segunda esfera de coordenação do Na foi substituído por Al, e ainda que esta substituição não provocou mudanças na distância Na — O; ou seja, somente se considera que as distâncias Al — O são diferentes das distâncias Ca — O.

Usando as expressões 6.1 e 6.2 e particularizando que um cada oxigênio ligado ao Na, só está ligado a um único átomo na segunda esfera de coordenação, que pode ser Ca ou Al, então:

$$A_{SS} = \sum_i^n \frac{W_i}{r_{Na-O_i}^3} = \left(\sum_i^{n-1} \frac{W_i^{Ca}}{r_{Na-O_i}^3} \right) + \frac{W_n^{Ca}}{(r_{Na-O_n}^{SS})^3} \quad (6.4)$$

$$A_{CS} = \sum_i^n \frac{W_i}{(r_{Na-O_i}^{CS})^3} = \left(\sum_i^{n-1} \frac{W_i^{Ca}}{(r_{Na-O_i}^{CS})^3} \right) + \frac{W_n^{Al}}{(r_{Na-O_n}^{CS})^3} \quad (6.5)$$

Os índices superiores em W_i identificam qual é o átomo ligado ao oxigênio (na segunda esfera de coordenação do Na). Lembrando que as distâncias $r_{Na-O}^{CS} = r_{Na-O}^{SS}$, devido as aproximações feitas, então :

$$\Delta A = A_{SS} - A_{CS} = \frac{W^{Ca} - W^{Al}}{(r_{Na-O})^3} \quad (6.6)$$

calculando W a partir de 6.1:

$$W^{Al} = \exp \frac{(r_o - r_{O-Al})}{0,37} \quad (6.7)$$

$$W^{Ca} = \exp \frac{(r_o - r_{O-Ca})}{0,37} \quad (6.8)$$

$$\Delta A = \frac{(\exp(r_o - r_{O-Ca})/0,37) - (\exp(r_o - r_{O-Al})/0,37)}{(r_{O-Na})^3} \quad (6.9)$$

Cada ligação tem seu específico r_o e são apresentados na tabela 6.4; também é possível saber as distâncias O — Al, O — Ca e O — Na, apresentadas na tabela 6.5, conhecendo os raios iônicos destes átomos, quando fazem estas específicas ligações, dados na referência 6.4.

Tabela 6. 4 - Parâmetros r_o para as ligações Al — O e Ca — O.

	Al — O	Ca — O
r_o	1,651	1,967

Os raios iônicos também dependem do número de coordenação (tabela 6.5). No caso, estamos considerando que os íons Al^{3+} , Ca^{2+} e o Na^+ tenham o número de coordenação 6 (pois estão em sítios octaédricos) ou seja estão ligados a 6 oxigênios; o íon O^{2-} faz quatro ligações que podem ser com estes três átomos ou grupos OH ou mesmo com o H^+

Tabela 6. 5 - Raios iônicos dos íons O^{2-} , Al^{3+} , Ca^{2+} e Na^+ .

Íon	Número coordenação	Raio Iônico r_{ij}	
		(RI_X) (Å)	$RI_O + RI_X$ (Å)
O^{2-}	4	1,38	_____
Al^{3+}	6	0,530	1,91
Ca^{2+}	6	1,00	2,38
Na^+	6	1,02	2,4
Na^+	9	1,32	2,70

Também considerou-se a distância Na — O para o caso do Na com número de coordenação 9, para fins de comparação.

Usando a equação 6.4 também foi possível calcular o ΔA experimental, apresentados na tabela 6.6.

Tabela 6. 6 - Valores teóricos e experimentais de ΔA e $\Delta\delta_{ISO}$.

Nº de Coord. do Na	Raio Iônico Na^+	A_{SS} teórico (ppm)	A_{CS} teórico (ppm)	ΔA teórico (ppm)	ΔA exp (ppm)	$\Delta\delta_{ISO}$ teórico (ppm)	$\Delta\delta_{ISO}$ exp. (ppm)
6	1,02	0,024	0,036	0,012	0,009	1,6	1,2
9	1,32	0,017	0,025	0,086	_____	1,1	_____

Os valores obtidos para o $\Delta\delta_{ISO}$ e ΔA (relativos aos máximos de intensidade dos espectros) calculados teoricamente são da mesma ordem e sinal que os observados experimentalmente assumindo o modelo de substituição $Al \rightarrow Ca$ nos planos do C-S-H. O acordo é melhor para altos números de coordenação do Na. Dentro das limitações deste modelo, tudo ocorre como se a distância média Na — O fosse compatível para o número de coordenação do Na igual a 9 e não 6 (porém fixas), e a distância Ca — O

maior que a distância Al — O, para o Al e o Ca na segunda esfera de coordenação na Na, provocando $\Delta\delta_{ISO}$ de 1,2ppm observado experimentalmente.

Capítulo 7

Conclusão

Através dos resultados obtidos e análise dos dados pode-se estabelecer tendências gerais quanto à formação de fases hidratadas dos cimentos de escória, devido a influência dos ativadores nas reações de hidratação.

As conclusões são as seguintes:

Foi possível subdividir em dois grupos os cimentos de escória de alto-forno, estudados neste trabalho, os ativados com silicato e os ativados sem silicato em função do tempo de hidratação.

A ativação com silicato produz um C-S-H com propriedades estruturais claramente diferentes dos obtidos da hidratação sem silicato.

O C-S-H resultante da ativação com silicato é pouco cristalino e intimamente misturado regiões do tipo AFm, devido à substituição de Al em sítios de simetria actaédrica nos planos de Ca-O ou nos espaços intercamadas.

No caso da ativação sem silicato o C-S-H é altamente cristalino, apresentando distâncias intercamadas bem definidas. As fases aluminato apresentam também um alto grau de cristalinidade, o que permite sugerir uma separação efetiva com relação ao C-S-H.

A adição de cal às pastas provoca um aumento na formação de fases aluminatos octaédricos em relação às sem cal, porém às diferenças causadas pela adição de cal às pastas é de menor magnitude em relação a diferenças causadas pela adição de silicato. Isso indica que a disponibilidade maior de Ca na solução aquosa favorece a formação de mais núcleos cristalinos contendo planos de CaO_6 ou contribui para o crescimento de núcleos nos estágios iniciais. A partir desses núcleos ocorre a formação de fases aluminatos de cálcio.

As pastas ativadas com silicato apresentam uma reatividade maior para idades jovens em relação às pastas sem silicato, estabilizando-se a partir de 14 dias, porém as quantidades reagidas para ambos os grupos são equivalentes para as idades de 120 dias.

Para as pastas 5N, 5N-2,5C e 5N-7,5S há uma concordância no comprimento meio das cadeias atingindo um valor médio de 6,5; para a 5N-2,5C-7,5S o valor médio é maior, em torno de 8, entretanto para esta pasta há uma grande incerteza causada pela linha atribuída a Q^1 . Esta incerteza pode também estar relacionada com a incorporação de Al nos planos do C-S-H, provocando distorções nestas linhas das pastas ativadas com silicato.

As pastas não adicionadas de silicato apresentam uma incorporação maior de alumínio em sítios tetraédricos (tetraedros ponte) em relação às adicionadas com silicato.

De maneira geral, espectros de ^{23}Na RMN apresentam linhas largas, indicando que a incorporação de Na nos produtos hidratados dos cimentos de escória estudados ocorre em quantidade apreciável.

Atribuindo os deslocamentos da ressonância do ^{23}Na à mudança puramente do deslocamento químico isotrópico, foi possível interpretar os resultados observados em termos da diminuição das distâncias médias Na — O.

Por outro lado, as mudanças observadas podem ser interpretadas quantitativamente em termos de modelos simples de valência até a 2ª esfera de coordenação compatíveis com a hipótese de substituições de Ca por Al nas pastas ativadas com silicato.

Em resumo, foi possível diferenciar propriedades estruturais fundamentais dos materiais estudados a partir da aplicação da técnica de RMN de alta resolução no estado sólido. Como perspectiva de continuação destes estudos restaria a aplicação de técnicas de M.Q.MAS de alta resolução de ^{27}Al e ^{23}Na , que permitam caracterizar os deslocamentos químicos isotrópicos e a determinação dos parâmetros de acoplamento quadrupolar. Isto é especialmente importante para ressonâncias de Al nos sítios octaédricos. Por outro lado é importante avaliar se as diferenças estruturais observadas nas fases C-S-H são responsáveis pela resistência mecânica destes materiais. Para isso seria necessário avaliar o efeito de outras variáveis sobre a resistência especialmente a porosidade das pastas obtidas mediante os dois tipos de ativação.

Apêndice

```

PROGRAM Quadrupolar
IMPLICIT NONE

DOUBLE PRECISION BETA, ALPHA, W, INTERVALOREAL, f3, corre
DOUBLE PRECISION DIVISAODOINTERVALO, DELTA, ETA, PASSO
DOUBLE PRECISION f1, f2, Z, Y, a, TETA, Wg, WQ, WL, l, MAIOR, MENOR
DOUBLE PRECISION H, P, X, T
DOUBLE PRECISION dominio120, F, HISTOGRAMA2, LGAUSS, CONV
REAL Gaussiana, CONTA, HISTOGRAMA, LORENTIZIANA
DIMENSION PASSO(100000), HISTOGRAMA(1000000), LORENTIZIANA(100000)
DIMENSION HISTOGRAMA2(10000), F(100000), CONV(100000)
DIMENSION GAUSSIANA(10000)

INTEGER J, N, K, I

WRITE(*,*) 'ENTRE COM O I DO NUCLEO'
READ*, l

WRITE(*,*) 'ENTRE COM O VALOR DA CORRECAO DO CG da LINHA'
READ*, corre

WRITE(*,*) 'ENTRE COM A FREQUENCIA DE LARMOR'
READ*, WL

WRITE(*,*) 'ENTRE COM W QUADRUPOLAR'
READ*, WQ

WRITE(*,*) 'ENTRE COM VALOR DE ETA'
READ*, ETA

WRITE(*,*) 'ENTRE COM O NUMERO DE PONTOS'
READ*, N

WRITE(*,*) 'ENTRE COM A MEIA LARGURA DE LINHA PARA CONVOLUCAO'
READ*, LGAUSS

WL=WL/(2.d0*3.141592654)
WQ=WQ/(2.d0*3.141592654)

Wg=WL-((3.d0+ETA**2)/10.d0)*((WQ**2)/WL)*
~(1*(1+1.d0)-3.d0-4.500*(0.500-1.d0))-corre

WRITE(*,*) 'O CENTRO DE GRAVIDADE VALE', Wg

TETA=(54.73*3.1415)/180.d0

MAIOR=-1000000000.d0
MENOR=+1000000000.d0

ALPHA=0.000
BETA=3.1415

DO 20 K=2, N-1
H=-1.d0+(2.d0*(K-1.d0)/(N-1.d0))
BETA=ACOS(H)
P=ALPHA+3.60000/(DSQRT((N)*(1-(H**2))))
X=INT(P/(2*3.141592654))
T=X*2.d0*3.141592654
ALPHA=P-T

Y=ETA*(cos(2.d0*ALPHA))
Z=3.d0-Y
a=(9.d0/4.d0)*((WQ**2)/WL)*((1*(1+1.d0))-(3.d0/4.d0))

f1=(35.d0/4.d0)*(Z**2)*((sin(BETA))**4)-
#5.d0*(18.d0+(ETA**2)-9.d0*Y)*((sin(BETA))**2)+
#18.d0+(ETA**2)

```

```

f2=(5.d0/4.d0)*(Z**2)*((sin(BETA))**4)-
% (9.d0*(1.d0-Y)*((sin(BETA))**2))+
% ((ETA**2)*cos(2.d0*BETA))

f3=((sin(BETA))**2)*((Z**2)*((cos(BETA))**2)+(ETA**2)-(Y**2))-
@ (6.d0/5.d0)*(1+(ETA**2)/3)

W=(Wg)+(a/(9.d0))*
$(f2-f3-(f1+2.d0*f2)*
$(sin(TETA))**2)+(9.d0/8.d0)*f1*((sin(TETA))**4)

c   write(*,*)Y,f1,f2,a

      IF (MAIOR.LT.W) MAIOR=W
      IF (MENOR.GT.W) MENOR=W

20   CONTINUE

WRITE(*,*)'O MAIOR VALOR DA FREQUENCIA VALE',MAIOR
WRITE(*,*)'O MENOR VALOR DA FREQUENCIA VALE',MENOR
c   write(*,*)WL/a

INTERVALOREAL=MAIOR-MENOR
WRITE(*,*)'O INTERVALO REAL VALE',INTERVALOREAL

WRITE(*,*)'ENTRE COM DIVISAODOINTERVALO'
READ*,DIVISAODOINTERVALO

DELTA=INTERVALOREAL/DIVISAODOINTERVALO

WRITE(*,*)'O INTERVALO DE FREQUENCIAS FOI DIVIDIDO EM',DELTA

***** HISTOGRAMA TEÓRICO *****
WRITE(*,*)'**** ESTA CONSTRUINDO O HISTOGRAMA ****'

DO 7 J=1,1000
  PASSO(J)=MENOR-60000.d0+(60.d0*J)-DELTA
  HISTOGRAMA(J)=0
7 CONTINUE

DO 15 K=2,N-1
  H=-1.d0+2.d0*(K-1)/(N-1)
  BETA=ACOS(H)
  P=ALPHA+3.6/(DSQRT((N)*(1-(H**2))))
  X=INT(P/(2*3.141592654))
  T=X*2*3.141592654
  ALPHA=P-T

TETA=54.73*3.141592654/180.d0

Y=ETA*(cos(2.d0*ALPHA))
Z=3.d0-Y

f1=((35.0/4.0)*(Z**2)*((sin(BETA))**4))-
# (5.0*(18.0+(ETA**2)-9.d0*Y)*((sin(BETA))**2))+
# 18.0+(ETA**2)

f2=(5.0/4.0)*(Z**2)*((sin(BETA))**4)-
% (9.0*(1.0-Y)*((sin(BETA))**2))+
% ((ETA**2)*cos(2*BETA))

```

```

      f3=((sin(BETA)**2)*(Z**2)*((cos(BETA)**2)+(ETA**2)-(Y**2))-
@ (6.d0/5.d0)*(1+(ETA**2)/3)

      W=(Wg)+((a/(9.d0))*
$(f2-f3-(f1+2*f2)*
$(sin(TETA)**2)+(9.0/8.0)*f1*((sin(TETA)**4)))

c      WRITE(*,*)W,f1,f2

      DO 77 J=1001,1000+DIVISA0doINTERVALO
      PASSO(J)=MENOR+(DELTA*(J-1000))-DELTA/2
      IF (ABS(PASSO(J)-W).LT.DELTA/2.d0)
!      HISTOGRAMA(J)=HISTOGRAMA(J)+1
77      CONTINUE

15 CONTINUE

      DO 777 J=1001+DIVISA0doINTERVALO,2000+DIVISA0doINTERVALO
      PASSO(J)=MAIOR+(60.d0*(J-1001.d0-DIVISA0doINTERVALO))
      HISTOGRAMA(J)=0

777      CONTINUE

c      DO 18 J=1,DIVISA0doINTERVALO+2000
c      WRITE(1,*)PASSO(J),HISTOGRAMA(J),J      !escreve o histograma teórico!
c      18 CONTINUE

***** CONVOLUÇÃO do TEÓRICO *****

      WRITE(*,*)'**** ESTA CONVOLUINDO HISTOGRAMA ****'

      DO 555 I=1,DIVISA0doINTERVALO+2000

      CONV(I)=0

      DO 666 J=1,DIVISA0doINTERVALO+2000
!
!
      CONTA=HISTOGRAMA(J)*
^ (1.d0)/((3.14159*LGAUSS)*
^ (1.d0+(((PASSO(J)-PASSO(I))/LGAUSS)**2)))

      CONV(I)=CONTA+CONV(I)

666      CONTINUE

c      WRITE(3,*)PASSO(I),CONV(I)

555 CONTINUE

***** INTERPOLAÇÃO DO TEÓRICO CONVOLUIDO *****

      WRITE(*,*)'**** ESTA INTERPOLANDO O HISTOGRAMA ****'

      J=8192
      OPEN(5,FILE="dominio120.dat",STATUS="OLD")
      DO WHILE (.NOT. EOF(5))
      READ(5,*) dominio120

```

```
F(J)=dominio120
J=J-1
END DO
CLOSE(5)

C    DO 325  J=1,1360      ! Para conferir se a leitura do      !
C    write(*,*)F(J)      ! arquivo de frequencias experimentais !
C 325 END DO              ! esta sendo lido corretamente   !

DO 200 I=1,DIVISAODOINTERVALO+2000

DO 100 J=1,8192

IF(F(J).LT.PASSO(1)) HISTOGRAMA2(J)=0

IF((F(J).GT.PASSO(I)).AND.(F(J).LT.PASSO(I+1))) !ESTA CONVOLUINDO
!
^ HISTOGRAMA2(J)=CONV(I)+(((CONV(I+1)-CONV(I))/      !COM LORENTIZIANA
!
^ (PASSO(I+1)-PASSO(I)))*(F(J)-PASSO(I)))

IF(F(J).GT.PASSO(DIVISAODOINTERVALO+2000)) HISTOGRAMA2(J)=0

100 CONTINUE

200 CONTINUE

I=8192
DO 10 WHILE(I>0)
WRITE(4,*)F(I),HISTOGRAMA2(I)

I=I-1

10 END DO

END PROGRAM Quadrupolar
```

Referências Bibliográficas

- [1]- TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. London, Academic Press, 1992.
- [2]- Instituto Brasileiro de Siderurgia Informações obtidas *on line* no endereço eletrônico [ftp://www.ibs.org.br](http://www.ibs.org.br), 2001
- [3]- OLIVEIRA, Cláudia Teresinha de Andrade. Água do poro de pastas de cimentos de escória. São Paulo, 2000. 162p. Tese (Doutorado)– Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [4]- CAMARINI, Gladis. Desempenho de misturas de cimentos de escória de alto-forno submetidas a cura térmica. São Paulo, 1995. 251p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [5]- CINCOTTO, A. M.; SCHNEIDER, J.F.; OLIVEIRA, C.T. A; PANEPUCCI, H. AGOPYAN, V. Caracterização do silicato de cálcio hidratado em pastas de escória de alto forno ativada e cimento portland com ^{29}Si RMN de alta resolução. In: 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO (ABCP). São Paulo 1999. *Anais*.
- [6] - RICHARDSON, I.G. The nature of c-s-h in hardened cements: Cement and Concret Research, v.29, p.1131-47, 1999.
- [7] – FAUCON, L.; CHARPENTIER, T.; BERTRAINDE, D.; NONAT, A.; VIRLET, J.; PETIT, J. Inorganic Chem. v.37, p.3726, 1998.
- [8] - RICHARDSON, I.G.; BROUGH, A.R; GROVES, G.W.; DOBSON, C.M. The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of

- the calcium silicate hydrate (c-s-h). *Cement and Concret Research*, v.24, p.813-829, 1994.
- [9]- SILVA, M.; CINCOTTO, A. M.; SCHNEIDER, J.S.; PANEPUCCL, H.; Microstructure of activated blast furnace slags: ^{29}Si and ^{27}Al NMR applications to cement chemistry. VII ENCONTRO NACIONAL DE USUÁRIOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (AUREMN). Angra dos Reis, Brasil, 1999. *Anais*.
- [10] - ABRAGAM, A. Principles of nuclear magnetism, Oxford Science Publications. Oxford, 1989.
- [11] – SLICHTER, C.P. Principles of nuclear magnétic ressonance. Germany, Springer-Verlag, 1990.
- [12] – COHEN, M.H.; REIF, F. Solid State Physics. Advances in Research and Applications. V.5, p.321, 1957.
- [13] – FOERSTER, B. Técnicas de aquisição rápida em tomografia por ressonância magnética nuclear. São Carlos, 1994. 110p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [14] – FUKUSHIMA, E.; ROEDER, S.B.W. Experimental pulse NMR. USA, Addison-Wesley, 1981.
- [15]– GIL, V.M.S.; GERALDES, C.F.G.C. Ressonância magnética nuclear fundamentos, métodos e aplicações. Portugal, Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [16] – DYBOWSKY, C.R., GERSTEIN, B.C. Transient techniques in NMR of solids. USA, Academic Press, Inc., 1985.
- [17] – ENGELHARDT, G. High-resolution solid-state NMR of silicates na zeolites. USA, U-M-I Books on Demand, 1987.

- [18] – LEFEBVRE, F.; AMOUREUX, J.-P.; FERNANDEZ C.; DEROUANE, E.G. Investigation of variable angle spinning (vass) NMR of quadrupolar nuclei. I. theory: J. Chem. Phys. v.86, n.11, june 1987.
- [19] – SCHNEIDER, J.F.; CINCOTTO, M.A.; PANEPUCCI, H. ^{29}Si and ^{27}Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in actived blast furnace slag: Cement and Concret Research v.29, p.993-01, 2001.
- [20] - SCHILING, Paul J.; LESLIE, G. Butler; AMITAVA, Roy; HARVIL, C. Eaton. ^{29}Si and ^{27}Al MAS –NMR of NaOH-Actived blast-furnace slag: J. Am. Ceram. Soc., v.77, n.9, p.2363-68, 1994
- [21] – RICHARDSON, I.G.; GROVES, G.W. The structure of calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white portland cement/blast-furnace slag: J. Am. Science, v.32, p.4793-02, 1997.
- [22] - RICHARDSON, I.G.; GROVES, G.W. Microestructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag: J. Am. Science, v.32, p.6204-12, 1992.
- [23] – TAMBELLI, C. E.; Estudo por ressonância magnética nuclear do condutor protônico $\text{HPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}\cdot\text{NH}_2\text{O}$. São Carlos, 1998.110p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [24]- Probe Performance Specifications. Varian's 7mm VT ^{15}N - ^{31}P Magic Angle NMR™ Probe.
- [25]-GIOTTO, M.V. Caracterização do polyparaphenylene (PPP) dopado com FeCl_3 , utilizando espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética nuclear. São

Carlos, 1993. 132p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

[26] – GUIDE TO COMPOUNDS OF INTEREST IN CEMENT AND CONCRETE RESEARCH. Special Report 127. Highway research Board. National Research Council. National Academy of Sciences. National Academy of Engineering. Washinton, D.C.

[27] JCPDS- International Centre for Diffraction Data. 1998: PCPDWFWIN v.2.01 n. 34-0156.

[28] JCPDS- International Centre for Diffraction Data. 1998: PCPDWFWIN v.2.01 n. 39-1364.

[29]- GESNNER, V.W.; MÜLLER, D.; BEHRENS.H.-J.; SCHELER,G. Zur coordination des aluminiums in gen calcium aluminathydraten $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: Z anorg. allg. Chem, n .486, 193-99, 1982.

[30]- KWAN, S.; LA ROSA, J.; GRUTZECK, W. ^{29}Si and ^{27}Al mas NMR study of strätlingite: J. Am. Soc., v.78, n.7, p. 1921-26, 1995.

[31] – SMITH, M.E.; VAN ECK, E.R.H. Recent advances in experimental solid state NMR methodology for halfi integer spin quadrupolar nuclei: Progress in magnétic Ressonance Spectroscopy,v.34, p.159-01, 1999.

[32] – WONG, A. ; WU, G. Solid – state ^{23}Na nuclear magnetic ressonance of sodium complexes with crow ethers, cryptands, and naturally ocorring ambiotic ionophores: A directprobe to the sodium – bindings sites: J. Phys. Chem. A, v.104, p.11844-11852, 2000.

-
- [33]- XUE, X.; STEBBINS, J. ^{23}Na NMR chemical shift and local Na coordination environments in silicate crystals, melt and glasses: *Phys Chem Minerals*, v.20, p.297-07, 1993.
- [34] – SHANNON, R.D.; PREWITT, C.T.; Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides: *Acta Cryst. B*. v.25, p.925, 1969.
- [35]- HUBERT, K.; ENGELHARDT, G.; KENTGENS, A.P.M.; SAUER, J. ^{23}Na NMR spectroscopy of solids: interpretation of quadrupole interaction parameters and chemical shifts: *J.Phys. Chem*, n.98, p.1544-51, 1994.
- [36] – BROWN, I.D.; ALTMATT, D. Bond valence parameters from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database: *Acta Cryst. B*41, p.244-247, 1985