UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA DE CURTO ALCANCE DE CIMENTOS DE CINZA DE CASCA DE ARROZ ATRAVÉS DA ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ALTA RESOLUÇÃO

Rômulo Ferreira Abreu

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
2002

ok USP/IFSC/SBI
8-2-001473

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Abreu, Ferreira Rômulo
Caracterização da Estrutura de Curto Alcance de Cimentos de Cinza de Casca de Arroz Através da Espectroscopa por Ressonância Magnética Nuclear de Alta Resolução/Rômulo Ferreira Abreu.--São Carlos, 2002.
145 páginas.

Dissertação (Mestrado) -- Instituto de Física de São Carlos, 2002.

Orientador: Prof. Dr. José Fabian Schneider

1. Ressonância magnética. 2. Casca de Arroz. 3. Sílica. I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400,
13566-590 São Carlos, SP

Fone/Fax 16 273 9777
www.if.sc.usp.br
wladerez@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RÔMULO FERREIRA ABREU, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 13/12/2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. José Fabian Schneider(Orientador) – IFSC-USP

Prof. Dr. Vanderley Moacyr John – EP-USP

Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza – IFSC-USP

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Resumo

Abstract

1.Introdução 1

2. Fundamentos de Ressonância Magnética Nuclear 3

3. Interações de Spins Nucleares 28

4. Métodos de RMN de Sólidos e Aparato Experimental 43

5. Hidratação 65

6. Resultados Experimentais 70
6.1. CCA 70

6.1.1. Análise Química 70

6.1.2. Difração de raios-x em pó. 72

6.1.3. Espectro de RMN ^{29}Si 75

6.1.4. Espectro RMN de ^{13}C 79

6.1.5. Espectro de Polarização Cruzada ^{13}C-^{1}H 81

6.1.6. Tempode Relaxação Spin-Rede ^{29}Si. 83

6.2. Pastas Hidratadas 88

6.2.1. Composição Química das Pastas a Partir da CCA 88

6.2.2. Difração de raios-x 89

6.2.3. Espectros RMN ^{29}Si 92

6.2.3a Atmosfera de Cura 92

6.2.3b. Evolução Temporal da Hidratação 94

6.2.3c. O grau de hidratação da CCA 104

6.2.3d O Comprimento Médio das Cadeias de C-S-H 106

6.2.3e. Relação superfície/ volume das partículas de sílica 107

6.2.3f. Largura das Linhas 108

6.2.3g. Sílico-orgânicos 111

6.2.4. RMN ^{13}C 115

6.2.4a Polarização Direta 115

6.2.4b. Polarização Cruzada 117

7. Discussões 121

8. Conclusões 141

Referências Bibliográficas

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-Precessão de um momento magnético μ em torno de um campo magnético. 7

Figura 2.2-Relação de eixos x, y com x', y' e o ângulo Φ. 16

Figura 2.3-Níveis de energia para um spin I=1/2. 20

Figura 2.4-Transições de estado para um sistema núcleo-rede. 23

Figura 3.1-Efeito das interações Zeeman e Zeeman mais dipolar sobre duas partículas de spin-1/2 acopladas por uma interação homonuclear dipolar. 34

Figura.3.2-(a) O espectro de absorção para um sistema de dois spins-1/2 com somente interação Zeeman; (b) O espectro de absorção para um sistema de dois spins-1/2 sujeitos à interação Zeeman e à dipolo-dipolo. 33

Figura.3.4-Espectro ideal calculado para um pó de cristalitos randomicamente orientados tendo dois spins-1/2 com interações dipolo-dipolo mútuas. 35

Figura.3.5-Espectro teórico de deslocamento químico de um pó randomicamente orientado de spins sujeitos a um tensor de deslocamento químico não axialmente simétrico. 41

Figura.4.1-Precessão de $\boldsymbol{M}$ em torno de $\boldsymbol{H_1}$ no referencial rotante. 43

Figura.4.2-Restauração da magnetização após um pulso em função do tempo. 44

Figura.4.3-Decaimento da magnetização do conjunto de spins (vetor grosso) após um pulso $\pi/2$ devido à relaxação transversal. 45

Figura.4.4-a) Retorno da magnetização longitudinal ao valor de equilíbrio térmico M_0 devido a processos de relaxação T_1.b) Decaimento da magnetização transversal relacionada a processos de relaxação num tempo característico T_2.no sistema rotante 46

Figura4.5-FID e sua Transformada de Fourier, a lorentziana tem largura $\alpha \frac{1}{T_2^*}$ e aparece à frequência ω_0, igual à diferença entre a frequência de ressonância e a frequência do referencial rotante. 47

Figura.4.6-Desacoplamento dipolar de onda contínua e alta potência. 49

Figura 4.7-O efeito da rotação segundo o ângulo mágico (MAS) é orientar os vetores dipolares $\boldsymbol{r}_{ij}$ em relação a $\boldsymbol{H}_0$ em média temporal ao longo de um período de rotação segundo o ângulo mágico, isto é,$<\theta_{12}>=<\theta_{34}>=54.74^0$ 50

Figura.4.8-Rotação macroscópica da amostra segundo um ângulo β em relação ao campo magnético aplicado $\boldsymbol{H}_0$. 51

Figura4.9-Imagem termodinâmica da experiência de polarização cruzada. 53

Figura.4.10-Diagrama da sequência de polarização cruzada. Devemos mencionar que em nossos experimentos utilizamos MAS e desacoplamento dipolar. 56

Figura.4.11-Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN dupla Varian Unity INOVA 59

Figura.4.12-Circuito de RF básico. 62

Figura.4.13-Circuito de dupla ressonância com apenas uma bobina. 64

Figura5.1-Grão de sílica e C-S-H formado a partir de sua hidratação 66

Figura.5.2-Estrutura básica de uma cadeia de C-S-H pentamérica. 68

Figura 6.1-Difratograma de raios-x da CCA com os principais picos assinalados com asteriscos. 72

Figura 6.2-Espectro ^{29}Si para CCA em pontos pretos, juntamente com funções ajustadas e o ajuste total em azul. 76

Figura 6.3-Espectro ^{13}C da CCA com identificação das linhas. 80

Figura 6.4-Espectro de polarização cruzada ^{1}H-^{13}C para a amostra de CCA 82

Figura 6.5-Alguns espectros ^{29}Si sem desacoplamento para d1s diferentes. 84

Figura 6.6-Intensidade da linha Q^4 em função da separação de pulsos. 85

Figura 6.7-Intensidade de Q^3 em função da separação de pulsos. 85

Figura 6.9-Espectros para pastas de 28 dias para vários tipos de atmosfera durante a cura 93

Figura 6.10-Espectros de RMN ^{29}Si normalizados para pastas de várias idades, obtidos na condição de Ernst (pw=1.5μs e d1=18s). 97

Figura 6.11-Espectro de pasta de 76 dias de hidratação (pontos pretos) e o ajuste por mínimos quadrados (linha azul). Os diferentes ambientes químicos atribuídos a cada linha são indicados. 98

Figura 6.12-Evolução da fração de Si na sílica (Q^3 e Q^4), pontos pretos, e fração de Si no C-S-H (Q^2 e Q^1), Q^2 (pontos vermelhos) e Q^1 (pontos azuis) nos espectros de ^{29}Si, em função do tempo de hidratação da pasta. As linhas são guias para os olhos. 103

Figura 6.13-Fator *r* para pastas de várias idades. A linha contínua é uma guia para os olhos. 105

Figura 6.14-Comprimento médio das cadeias para pastas de várias idades e ajuste linear. 106

Figura 6.15-Evolução da razão Q^3/Q^4 para várias idades, comparadas à relação Q^3/Q^4 para CCA não hidratada (linha verde) e sua margem erro (linha vermelha). 108

Figura 6.16-Larguras de Q^1, em azul, e Q^2, em preto, para pastas de várias idades. 109

Figura 6.17-(a) Parte do espectro que contêm Q^1 e Q^2. (b) Deconvolução evidenciando uma nova linha Q^2. 110

Figura 6.18-Espectros ^{29}Si para pasta de 28 dias, a) medida realizada logo após a desforma do corpo de prova, linha sílico-orgânica em torno de –16ppm, b) medida realizada para mesma amostra medida 16 dias depois, tempo durante o qual ela ficou sujeita à interação com a atmosfera, linha sílico-orgânica em torno de –36 ppm. 112

Figura 6.19-Concentração de sílico-orgânicos para pastas de várias idades, obtida da deconvolução dos espectros das pastas 114

Figura 6.20-Espectros de polarização direta para CCA e pastas de várias idades com as principais linhas, assinaladas com letras "L" coloridas, e bandas laterais identificadas, assinaladas com asterisco. 115

Figura 6.21-Espectros obtidos em polarização cruzada ^1H-^{13}C para as pastas hidratadas e a CCA. L: identificação das linhas. *: bandas laterais 119

Figura 6.22-a) Espectro RMN ^{13}C para uma pasta de 28 dias de idade logo após desforma e moagem. b) Espectro obtido 10 dias após o primeiro, medido nas mesmas condições. 120

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1-Análise Química da CCA 70

Tabela 6.2-Conteúdo das espécies atômicas presentes na amostra de CCA em massa (%) e sua fração relativa ao Si. 71

Tabela 6.3-Posição, intensidade e atribuição dos picos de difração resolvidos na CCA. 73

Tabela 6.4-Sumário da deconvolução do espectro ^{29}Si da CCA. 78

Tabela 6.5-Sumário de parâmetros relacionados ao comportamento de relaxação Spin-Rede ^{29}Si. 86

Tabela 6.6-Quantidades de espécies atômicas em relação ao Si para pastas. 88

Tabela 6.7-Posição, intensidade e atribuição dos picos de difração resolvidos na CCA 91

Tabela 6.8-Posições centrais (-δ, em ppm) das linhas ajustadas para pastas de várias idades (em número de dias). Q^4G e Q^4L denotam respectivamente as linhas Q^4 gaussiana e lorentziana ajustadas para a linha da sílica. 99

Tabela 6.9-Larguras (em ppm) das linhas ajustadas para pastas de várias idades (em número de dias). 99

Tabela 6.10-Áreas (%) das linhas ajustadas para pastas de várias idades (em número de dias). 99

RESUMO

A cinza obtida da queima controlada da casca de arroz é um material que apresenta propriedades pozzolânicas: reage na presença de água e dióxido de cálcio produzindo silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o material que confere a resistência mecânica aos cimentos. Portanto, a cinza de casca de arroz é um material de potencial interesse para o desenvolvimento de cimentos não convencionais, baseados em subprodutos industriais ou agrícolas. Neste trabalho, os compostos presentes em cinzas de alta reatividade pozzolânica e os produtos obtidos de sua reação pozzolânica foram estudados através da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de alta resolução de ^{13}C e ^{29}Si. Na cinza não hidratada foram detectados domínios de sílica amorfa, o componente principal, e quantidades menores de sílica cristalina (cristobalita e quartzo), carbono amorfo e cadeias de siloxanos. Foi estudada a evolução da reação em pastas obtidas da hidratação da cinza na proporção água:cal:cinza $0{,}47H_2O+0{,}53(0{,}1CCA+0{,}9Cal)=1$ (entre 8 e 134 dias de idade. Mediante a RMN de ^{29}Si foi possível caracterizar a formação de C-S-H e disposição dos grupos silicatos na estrutura. A estrutura do C-S-H obtido é comparável à observada em cimentos convencionais e cimentos de escoria de alto forno, e é compatível com os modelos propostos. A quantidade de C-S-H produzido e a velocidade da reação são menores quando comparadas com os outros cimentos. Efeitos da carbonatação de C-S-H foram observáveis em atmosfera ambiente. Foi detectado também o efeito da hidratação sobre os componentes minoritários da cinza.

ABSTRACT

The ashes obtained from burning rice husks have pozzolanic properties: in the presence of water and calcium dioxide the ashes react to produce calcium silicate hydrate (C-S-H), the main binding agent in cementitiuos materials. Therefore, rice husk ashes are interesting materials in order to produce non-conventional cement, based in industrial or agricultural byproducts. The compounds present in a sample of rice husk ashes of high pozzolanic activity, and the products of hydration, were characterized using high resolution solid-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of ^{13}C and ^{29}Si. Several compounds were detected in anhydrous ashes: amorphous silica (the main component), and minor quantities of crystalline silica (cristobalite and quartz), amorphous carbon and siloxane polymeric chains. Hardened pastes were prepared with a ratio water:calcium dioxide:ash $0{,}47H_2O+0{,}53(0{,}1\text{dioxide ash}+0{,}9\text{calcio})=1$. The evolution of the hydration reaction was monitored at several ages between 8 to 134 days. The formation of C-S-H was detected by ^{29}Si-NMR and the arrangement of the silicate groups was characterized. The structure of the C-S-H formed in these pastes agrees with the one observed in conventional cements and also blast furnace slag cements. Also, it is in agreement with the accepted structural models of C-S-H. The amount of C-S-H produced and the velocity of the reaction are minor than those observed in blast furnace slag cements. Carbonation effects were detected in ambient atmospheric conditions. Also, the effect of the hydration on the minority compounds was also detected.

1. Introdução.

A utilização de materiais econômicos e que conservem energia é evidentemente de crescente interesse atualmente. Nesse contexto, é imprescindível a avaliação das propriedades de materiais que sejam potencialmente úteis para sociedade. Os estudos de novos tipos de cimentos não fogem dessa perspectiva. Os cimentos não convencionais utilizam algum subproduto industrial ou agrícola como componente principal ou misturado com o cimento Portland. Alguns materiais utilizados neste tipo de aplicações são a escória de alto forno, subproduto da indústria siderúrgica, e a cinza volante resultante da queima de carvão em fornalhas a leito fluidizado industriais[1],[2]. Nestes casos é desejável a reciclagem destes resíduos, desde o ponto de vista ambiental como econômico, através de um produto com alto valor agregado.

Um dos maiores resíduos agrícolas largamente produzidos em várias regiões do mundo é a casca de arroz. Habitualmente, ela é utilizada como combustível em fornos, devido a seu alto poder calórico, ou simplesmente queimada a céu aberto. Porém, a casca de arroz contém na sua composição da ordem de 20% de sílica, a concentração mais alta detectada em vegetais. A cinza resultante da calcinação consiste principalmente de sílica, partículas de carbono amorfo e resíduos orgânicos. Considerando esta propriedade, foram desenvolvidos diferentes métodos para a reciclagem da cinza de casca de arroz como fonte de sílica na preparação de materiais como carbeto de silício[3],[4], nitreto de silício[5], zeolitas[6], sílica ativada[7], etc... Por outro lado, ao ser queimada em condições

apropriadas, resulta um material formado por agregados de partículas nanométricas de sílica amorfa com alta superfície específica[1]. Esta cinza apresenta propriedades pozzolânicas: misturada com hidróxido de cálcio e água inicia-se uma reação de hidratação que produz silicato de cálcio hidratado (C-S-H)[8]. Este material é o responsável pela resistência mecânica dos cimentos hidráulicos. Portanto, a cinza de casca de arroz (CCA) tem uma aplicação potencial como componente de cimentos.

Ao longo das últimas décadas a espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) se consolidou como um valioso conjunto de técnicas de caracterização estrutural. Através das técnicas de RMN é possível obter informações estruturais e dinâmicas a nível molecular.

O objetivo deste trabalho é empregar técnicas de RMN de alta resolução em sólidos para caracterizar amostras de CCA com propriedades pozzolânicas, analisar o conjunto de mudanças estruturais relacionadas à reação de hidratação e caracterizar a estrutura de curto alcance do C-S-H, o principal produto da hidratação. O C-S-H possui características de gel, e sua periodicidade estrutural é fortemente alterada por defeitos, vacâncias e impurezas. Portanto, a RMN é uma técnica apropriada para estudar a estrutura deste material, obtendo informação da ordem de curto alcance ao redor do núcleo ressonante considerado. Neste trabalho foram utilizados métodos de RMN de alta resolução em sólidos[9], tais como rotação em ângulo mágico (MAS, Magic Angle Spinning) e desacoplamento dipolar heteronuclear. Obtivemos espectros de RMN de ^{29}Si e ^{13}C em polarização direta e cruzada ^{1}H-^{13}C, tanto para a CCA não hidratada com para as pastas de várias idades. Também foi estudado o processo de relaxação spin-rede ^{29}Si para CCA.

2. Fundamentos de Ressonância Magnética Nuclear

2.1. Introdução

Ressonância Magnética é um fenômeno associado à absorção ressonante de energia magnética em sistemas de partículas (elétrons, nucleos) com momento magnético diferente de zero, usualmente na região de rádio-frequências ou micro-ondas. Em nosso trabalho lidaremos com núcleos. O termo ressonância se refere ao fato de que estamos lidando com uma frequência natural do sistema magnético, nesse caso correspondendo à frequência de transição entre estados com diferentes autovalores para a componente de spin na direção do campo ou numa interpretação clássica a frequência de precessão giroscópica do momento magnético num campo magnético estático externo.

A vantagem do método de ressonância é que ele nos capacita a discriminar da susceptibilidade magnética total, uma contribuição de particular interesse, a nuclear, a qual é relativamente muito fraca. Uma das razões para o impacto de ressonância magnética na física é sua habilidade para fornecer informações a respeito de processos a nível atômico.

Um sistema como um núcleo pode consistir de muitas partículas interagentes de modo que, num dado estado, o núcleo possui um momento magnético total μ e um momento angular total J. De fato os dois vetores podem ser tomados paralelos, de forma que podemos escrever:

$$\mu = \gamma \boldsymbol{J} \tag{2.1}$$

onde γ é um escalar chamado "fator giromagnético" dependente do isótopo considerado.

Para algum dado estado de um núcleo, o conhecimento da função de onda em princípio nos capacitaria a calcular ambos μ e $\boldsymbol{J}$. Por isso nós encontraríamos que a quantidade γ variaria com o estado. Tais cálculos estão além do escopo da nossa abordagem. Em nosso caso estamos tratando do núcleo em seu estado fundamental, para o qual temos um único γ associado.

Na teoria quântica μ e $\boldsymbol{J}$ são tratados como operadores vetoriais. O significado do conceito de dois operadores sendo paralelos é encontrado pela consideração dos elementos de matriz dos operadores. Suponhamos que nós definimos um operador momento angular $\boldsymbol{I}$ adimensional pela equação:

$$\boldsymbol{J} = \hbar\, \boldsymbol{I} \tag{2.2}$$

$\boldsymbol{I}^2$ então tem autovalores $I(I+1)$ onde I é ou inteiro ou semi-inteiro. Qualquer componente de $\boldsymbol{I}$ (por exemplo I_Z) comuta com $\boldsymbol{I}^2$, de modo que podemos especificar simultaneamente autovalores de ambos $\boldsymbol{I}^2$ e I_Z . Sejam os autovalores $I(I+1)$ e m, respectivamente. Claro que m pode ser um dos $(2I + 1)$ valores, I, I-1,..., -I.

A média de (1) é então

$$\langle Im|\mu_{x'}|Im'\rangle = \gamma\hbar\langle Im|I_{x'}|Im'\rangle \tag{2.3}$$

onde $_{x'}$ e $I_{x'}$ são componentes dos operadores μ e $\boldsymbol{J}$ ao longo da direção arbitrária x'. A validade desta equação é garantida pelo teorema de Wigner-Eckart, o qual garante a proporcionalidade entre μ e $\boldsymbol{I}$ para I fixo.

2.2. Teoria de Ressonância Simples

A interação de um campo magnético $\boldsymbol{H}$ com um momento magnético μ tem um hamiltoniano de interação $\hat{H}$ associado dado por:

$$\hat{H} = -\mu \cdot H \tag{2.4}$$

Escolhendo o eixo z na direção do campo estático $\boldsymbol{H_0}=H_0\boldsymbol{k}$:

$$\hat{H} = -\gamma\hbar H_0 I_Z \tag{2.5}$$

Os autovalores deste hamiltoniano são múltiplos $(\gamma\hbar H_0)$ dos autovalores de I_Z :

$$E_m = -\gamma\hbar H_0 m \text{ onde } m=I, I-1, \ldots, -I. \tag{2.6}$$

onde temos 2I+1 níveis de energia. É necessário ter um mecanismo para induzir transições entre os estados de spin: perturbação do sistema com radiação eletromagnética coincidente com as frequências de transição do sistema. Para níveis adjacentes:

$$\omega = \gamma H_0 \tag{2.7}$$

que é a frequência de Larmor ou frequência de ressonância.

O mecanismo mais comumente utilizado para produzir induzir transições é um campo magnético alternado aplicado perpendicularmente ao campo estático $\boldsymbol{H}_0$, dessa forma a frequência de ressonância dependerá apenas do campo estático conforme discutiremos adiante. Seja H_1 a amplitude do campo alternado, dessa forma obteremos o termo perturbativo no hamiltoniano dado por:

$$\hat{H} = -\gamma\hbar H_1 I_X coswt \tag{2.8}$$

O operador I_x tem elementos de matriz $\langle m'|I_x|m\rangle$ entre dois estados m e m', sendo que tais elementos de matriz se anulam a menos que $m' = m \pm 1$. Consequentemente as transições permitidas estão entre níveis de energia tais que $\Delta m = \pm 1$ e

$$\hbar\omega = \Delta E = \gamma\hbar H_0 \quad \text{ou} \tag{2.9}$$

$$\omega = \gamma H_0 \tag{2.9a}$$

2.3. Tratamento Clássico do movimento de Spins Isolados

A imagem clássica nos é útil para descrever a evolução dos valores esperados do vetor μ na presença de campos magnéticos. Consideremos um spin sujeito a um campo magnético externo $\boldsymbol{H}$, assumindo que $\boldsymbol{H}$ possivelmente varia com tempo. $\boldsymbol{H}$ produzirá um torque μ x $\boldsymbol{H}$ sobre o momento magnético μ. A equação de movimento de spin é encontrada por igualar o torque com a taxa de variação do momento angular $\boldsymbol{J}$.

$$\frac{d\boldsymbol{J}}{dt} = \mu \times \boldsymbol{H} \tag{2.10}$$

Como $\mu = \gamma \boldsymbol{J}$, podemos eliminar $\boldsymbol{J}$, obtemos

$$\frac{d\mu}{dt} = \mu \times \gamma \boldsymbol{H} \tag{2.11}$$

Esta equação, a qual é válida independentemente se $\boldsymbol{H}$ é independente ou não do tempo, informa-nos que em qualquer instante as variações em μ são perpendiculares a ambos μ e $\boldsymbol{H}$. Consideremos uma extremidade do vetor μ fixa na Fig.2.1 abaixo:

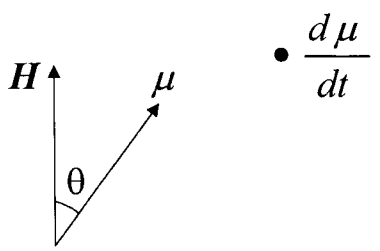


Fig.2.1. $\boldsymbol{H}$ e μ.

A ponta do vetor μ está portanto se movendo para fora do papel. O ângulo θ entre μ e $\boldsymbol{H}$ não varia. Se $\boldsymbol{H}$ é independente do tempo, o movimento do vetor μ consequentemente gera um cone.

Para descrevermos o movimento de μ introduziremos o uso de um sistema de coordenadas rotante. O que é particularmente conveniente, por exemplo para analisar o efeito de campos alternados. Consideremos uma função vetorial do tempo $\boldsymbol{F}(t)$, a qual nós podemos escrever em termos de suas componentes $F_x(t)$, $F_y(t)$, $F_z(t)$, ao longo de um conjunto de coordenadas retangulares. Em termos dos vetores unitários correspondentes $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}$ e $\boldsymbol{k}$, temos

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{i}F_X + \boldsymbol{j}F_Y + \boldsymbol{k}F_Z \tag{2.12}$$

Comumente consideramos ***i, j e k*** como sendo constantes no tempo. Podemos considerar o caso de um sistema de eixos ***i, j e k*** rotante: isto é, os módulos unitários são fixos mas eles rotacionam com uma velocidade angular instântanea Ω. Então

$$\frac{d\boldsymbol{i}}{dt} = \boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{i} \tag{2.13}$$

e tal equação é analogamente válida para ***j e k***. A derivada temporal de ***F*** é portanto

$$\begin{aligned}\frac{d\boldsymbol{F}}{dt} &= \boldsymbol{i}\frac{dF_X}{dt} + F_X\frac{d\boldsymbol{i}}{dt} + \boldsymbol{j}\frac{dF_Y}{dt} + F_Y\frac{d\boldsymbol{j}}{dt} + \boldsymbol{k}\frac{dF_Z}{dt} + F_Z\frac{d\boldsymbol{k}}{dt} \\ &= \boldsymbol{i}\frac{dF_X}{dt} + \boldsymbol{j}\frac{dF_Y}{dt} + \boldsymbol{k}\frac{dF_Z}{dt} + \Omega \times (\boldsymbol{i}F_X + \boldsymbol{j}F_Y + \boldsymbol{k}F_Z) \\ &= \frac{\delta \boldsymbol{F}}{\delta t} + \boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{F}\end{aligned} \tag{2.14}$$

onde introduzimos o símbolo $\delta\boldsymbol{F}/\delta t$, representando a taxa temporal de variação de ***F*** com relação ao sistema rotante de coordenadas ***i, j , k***. Usando (8) rescrevemos a equação de movimento de μ em termos de um sistema de coordenadas rotante com uma velocidade angular arbitrária Ω:

$$\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} + \boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma \boldsymbol{H} \quad \text{ou} \tag{2.15}$$

$$\frac{\delta \boldsymbol{\mu}}{\delta t} = \boldsymbol{\mu} \times (\gamma \boldsymbol{H} + \boldsymbol{\Omega}) \tag{2.16}$$

Equação (10) informa-nos que o movimento de μ no sistema de coordenadas rotante obedece a mesma equação (5) do sistema de coordenadas do laboratório, contanto que substitua-se o campo magnético ***H*** por um campo efetivo $\boldsymbol{H}_e$:

$$\boldsymbol{H}_e = \boldsymbol{H} + \frac{\boldsymbol{\Omega}}{\gamma} \tag{2.17}$$

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Portanto, se tivermos μ num campo estático $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{k}H_0$, teremos $\boldsymbol{H}_e = 0$ para $\Omega = -\gamma H_0\boldsymbol{k}$.

Nessa condição, $\delta\mu/\delta t = 0$, permanecendo μ fixo em relação a $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}$ e $\boldsymbol{k}$. Dessa forma, o movimento em relação ao laboratório é o de um vetor fixo num conjunto de eixos tal que rotaciona a $\Omega = -\gamma H_0\boldsymbol{k}$. O que corresponde a μ rotacionar a uma velocidade angular $\Omega = -\gamma H_0\boldsymbol{k}$ em relação ao laboratório. A frequência angular γH_0 é chamada "frequência de Larmor". Devemos ressaltar que tal resultado é idêntico com o resultado quântico para a frequência de transição entre dois níveis com $\Delta m = \pm 1$.

2.4. Descrição Quântica de Spins Nucleares num Campo Estático

Estabeleceremos uma equação para evolução temporal dos valores médios do momento magnético.

Um spin num campo estático tem energias associadas em termos do número quântico m, o qual é um autovalor da componente de spin I_z paralela ao campo estático $H_0\boldsymbol{k}$. As energias E_m são dadas pela equação (2.6).

A solução geral da equação de Schrödinger (t) dependente do tempo é dada por:

$$(t) = \sum_{m=-I}^{m=+I} c_m u_{I,m} e^{-\left(\frac{i}{\hbar}\right)E_m t} \tag{2.18}$$

onde as amplitudes de probabilidade c_m são constantes complexas e $u_{I,m}$ são as autofunções da equação de Schrödinger independente do tempo. Podemos calcular os valores esperados de um observável pela média de (t). Consideremos a componente x do operador momento magnético μ :

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \int \psi^*(t) \mu_x \psi(t) d\tau \tag{2.19}$$

onde $d\tau$ é uma variável de integração no espaço de estado de spin.

Sendo $\mu_x = \gamma\hbar I_x$ e $\psi(t)$ dada por (2.20), obtemos:

$$\langle \mu_x(t) \rangle = \sum_{m,m'} \gamma\hbar c^*_{m'} c_m \langle m' | I_x | m \rangle e^{\left(\frac{i}{\hbar}\right)(E_{m'} - E_m)t} \tag{2.20}$$

$$\text{onde } \langle m' | I_x | m \rangle \equiv \int u^*_{I,m'} I_x u_{I,m} d\tau \tag{2.21}$$

é um elemento de matriz independente do tempo. Notamos que as possíveis frequências

$$\frac{E_{m'} - E_m}{\hbar} \tag{2.22}$$

são aquelas que correspondem à frequência de absorção ou emissão entre dois estados m e m'.

Como elementos de matriz $\langle m' | I_x | m \rangle$ se anulam a menos que $m' = m \pm 1$, vemos que todos os termos de (2.22) têm uma frequência angular ou $+\gamma H_0$ ou $-\gamma H_0$. Portanto os valores esperados $\langle \mu_x(t) \rangle$ oscilam no tempo à frequência de precessão clássica.

Consideremos um observável $\hat{F}$ independente do tempo, então a derivada temporal do valor esperado $\langle \hat{F} \rangle$ é dada por [10]:

$$\frac{d\langle \hat{F} \rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{F}] \rangle \tag{2.23}$$

onde $[\hat{H}, \hat{F}]$ é o comutador usual $\hat{H}F - F\hat{H}$. Definindo os eixos x, y e z fixos no espaço mas com o eixo z coincidindo num instante com a direção do campo magnético (desta forma incluímos ambos campos estático e variante no tempo). Então

$$\hat{H} = -\gamma\hbar H_0 \hat{I}_z$$

Sabemos da Teoria Quântica que são válidas as permutações cíclicas de

$$\left[\hat{I}_x, \hat{I}_y\right] = i\hat{I}_z \tag{2.24}$$

Então

$$\frac{d\langle \hat{I}_x \rangle}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\left\langle \left[\hat{H}, \hat{I}_x\right]\right\rangle$$

$$= -\gamma\ H_0 i\left\langle \left[\hat{I}_z, \hat{I}_x\right]\right\rangle \tag{2.25a}$$

$$= -\gamma\ H_0 \langle \hat{I}_y \rangle$$

Analogamente,

$$\frac{d\langle \hat{I}_y \rangle}{dt} = \gamma\ H_0 \langle \hat{I}_x \rangle \tag{2.25b}$$

$$\frac{d\langle \hat{I}_z \rangle}{dt} = 0\,.$$

Estas equações são as equações componentes da equação do operador vetorial

$$\frac{d\boldsymbol{I}}{dt} = \boldsymbol{I} \times \gamma \boldsymbol{H} \quad \text{onde} \tag{2.26}$$

$$\frac{d\langle \boldsymbol{I} \rangle}{dt} = \boldsymbol{i}\frac{d\langle I_x \rangle}{dt} + \boldsymbol{j}\frac{d\langle I_y \rangle}{dt} + \boldsymbol{k}\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} \tag{2.27}$$

Como $\mu = \gamma\hbar\boldsymbol{I}$, a equação para os valores esperados da magnetização,

$$\frac{d\langle \mu \rangle}{dt} = \langle \mu \rangle \times \gamma \boldsymbol{H} \tag{2.28}$$

Tal equação informa-nos que os valores esperados do momento magnético obedecem à equação clássica de movimento. Podemos generalizar o resultado para um conjunto de spins com momentos μ_k, para o k-ésimo spin, o momento magnético total μ é definido como

$$\mu = \sum_k \mu_k \tag{2.29}$$

no entanto é importante ressaltar que não estamos considerando a interação entre spins.

Substituindo (2.36) em (2.35) provamos que (2.35) também é válida para os valores esperados da magnetização total. A magnitude da magnetização determinada experimentalmente é simplesmente o valor esperado do momento magnético total.

Portanto a equação clássica de movimento descreve corretamente a dinâmica da magnetização, desde que os spins possam ser considerados como não interagentes um com outro. Também é importante ressaltar que (2.35) é válida para um campo $\boldsymbol{H}$ dependente do tempo, e não somente para um campo estático.

2.5. Operadores Exponenciais

Discutiremos os operadores exponenciais afim de nos prepararmos para o tratamento quântico de um campo magnético rotante.

Suponhamos duas funções de onda, ϕ e ψ, que satisfaçam apropriadas condições de contorno e tenham outras propriedades satisfatórias[10] para alguma região do espaço, e um operador F, que pode ser, por exemplo, uma componente de spin. Um operador hermitiano é um operador tal que

$$\int \Phi^* F \psi d\tau = \int (F\Phi)^* \psi d\tau \tag{2.30}$$

onde as integrais são tomadas sobre toda região do espaço designado. A prova de que F é um operador hermitiano requer alguns estabelecimentos a respeito das condições que ϕ e ψ têm, incluindo a definição da região de tais funções, mas omitiremos tais considerações aqui[10].

Como operadores hermitianos têm autovalores reais, um operador que corresponde a uma quantidade física observável deve ser hermitiano. De (2.37) podemos provar que, apesar dos operadores I_x, I_y, I_z serem hermitianos, os operadores de levantamento e abaixamento, $I^+ = I_x + iI_y$ e $I^- = I_x - iI_y$, respectivamente, não são.

Sabemos que para a variável complexa z:

$e^z = 1 + z + \frac{z^2}{2!} + \frac{z^3}{3!} + \ldots$ e a série de potência converge para todo z.

Analogamente, definimos a função

$$e^{iF} = 1 + iF + \frac{(iF)^2}{2!} + \frac{(iF)^3}{3!} + \ldots \tag{2.31}$$

mas agora F é um operador.

Consideremos dois operadores A e B,

$$Ae^{iB} = A\left(1 + iB + \frac{(iB)^2}{2!} + \frac{(iB)^3}{3!} + \ldots\right)$$

De forma que

$$Ae^{iB} = e^{iB}A \tag{2.32}$$

se e somente se A e B comutam. Da mesma forma que,

$$e^{i(A+B)} = e^{iA} + e^{iB} \tag{2.33}$$

se e somente se A e B comutam.

O uso de funções exponenciais provê um método particularmente simples para obtenção de uma solução formal da equação de Schrödinger não dependente explicitamente do tempo. Dessa forma, se $\psi(t)$ é a solução de

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi(t)}{\partial t} = \hat{H}\,\psi(t) \tag{2.34}$$

então podemos expressar $\psi(t)$ em termos do seu valor em t=0, $\psi(0)$, pela equação

$$\psi(t) = e^{-\left(\frac{i}{\hbar}\right)\hat{H}t}\,\psi(0) \tag{2.35}$$

Se consideramos o movimento de um spin num campo magnético estático, por exemplo, de modo que $\hat{H} = -\gamma\hbar H_0 \hat{I}_z$,

$$\psi(t) = exp\left[-(i/\hbar)\left(-\gamma\hbar H_0 \hat{I}_z\right)t\right]\psi(0) \tag{2.36}$$

$$= exp\left(i\omega_0 t\hat{I}_z\right)\psi(0) \tag{2.37}$$

onde $\omega_0=\gamma H_0$.

Calculando os valores esperados de, por exemplo, $\hat{I}_x$, encontramos

$$\left\langle \hat{I}_x \right\rangle = \int\left[e^{i\omega_0 tI_z}\,\psi(0)\right]^* \hat{I}_x e^{i\omega_0 tI_z}\psi(0)d\tau$$

$$= \int\psi^*(0)e^{-i\omega_0 tI_z}\,\hat{I}_x\,e^{i\omega_0 tI_z}\psi(0)d\tau \tag{2.37a}$$

$$= \int\psi^*(0)\hat{I}_{x'}\psi(0)d\tau$$

onde $\hat{I}_{x'}(t) \equiv e^{-i\omega_0 tI_z}\,\hat{I}_x\,e^{i\omega_0 tI_z}$ (2.37b)

Podemos interpretar de forma simples (2.37) como segue:

A primeira integral, a qual fornece $\left\langle \hat{I}_x(t) \right\rangle$, corresponde a uma precessão do momento angular resultando do efeito de um operador $\hat{I}_x$ independente do tempo atuando sobre uma função $\psi(t)$ dependente do tempo. A última integral descreve o efeito de um operador $\hat{I}_{x'}$ dependente do tempo atuando sobre uma função de onda $\psi(0)$, a qual é independente do tempo.

Demonstremos que $\hat{I}_{x'}$ está relacionado a $\hat{I}_x$ através de uma rotação de eixos.

Consideremos $e^{-iI_z\Phi}\hat{I}_x e^{iI_z\Phi} = f(\Phi)$ (2.38)

onde $\Phi = \omega t$.

Queremos encontrar $f(\Phi)$ para observarmos qual significado podemos atribuir a ela.

Um método simples, motivado pelo fato de que estamos lidando com exponenciais, é calcular as derivadas primeira e segunda de $f(\Phi)$ em relação a Φ afim de verificar que equações diferenciais ela satisfaz. Assim,

$$\frac{df}{d\Phi} = e^{-i\hat{I}_z\Phi}\left(-i\hat{I}_z\hat{I}_x + i\hat{I}_x\hat{I}_z\right)e^{i\hat{I}_z\Phi} \tag{2.39}$$

Mas, como $\left[\hat{I}_z, \hat{I}_x\right] = i\hat{I}_y$,

$$\frac{df}{d\Phi} = e^{-i\hat{I}_z\Phi}\hat{I}_y e^{i\hat{I}_z\Phi} \tag{2.40}$$

Analogamente,

$$\frac{d^2 f}{d^2\Phi} = e^{-i\hat{I}_z\Phi}\left(-i\hat{I}_z\hat{I}_y + i\hat{I}_y\hat{I}_z\right)e^{i\hat{I}_z\Phi}$$

$$= -e^{-i\hat{I}_z\Phi}\left(\hat{I}_x\right)e^{i\hat{I}_z\Phi} = -f \quad \text{ou} \quad \frac{d^2 f}{d\Phi^2} + f = 0 \tag{2.41}$$

Portanto

$$f(\Phi) = A\cos(\Phi) + B\,sen(\Phi)$$

Observamos que $A = f(0)$, mas de (2.38), $f(0) = \hat{I}_x$.

Analogamente, $B = f'(0) = \hat{I}_y$, usando (2.40). Desta forma obtemos

$$\hat{I}_{x'} \equiv e^{-i\hat{I}_z\Phi}\hat{I}_x e^{i\hat{I}_z\Phi} = \hat{I}_x\cos(\Phi) + \hat{I}_y\,sen(\Phi)$$

$$\hat{I}_{y'} \equiv e^{-i\hat{I}_z\Phi}\hat{I}_y e^{i\hat{I}_z\Phi} = -\hat{I}_x\, sen(\Phi) + \hat{I}_y\, cos(\Phi) \tag{2.42}$$

$$\hat{I}_{z'} \equiv e^{-i\hat{I}_z\Phi}\hat{I}_z e^{i\hat{I}_z\Phi} = \hat{I}_z$$

As quantidades $\hat{I}_{x'}$, $\hat{I}_{y'}$, e $\hat{I}_{z'}$ são as componentes de momento angular ao longo de um conjunto de eixos x', y', z' rotacionado em relação a x, y, z, como mostrado abaixo

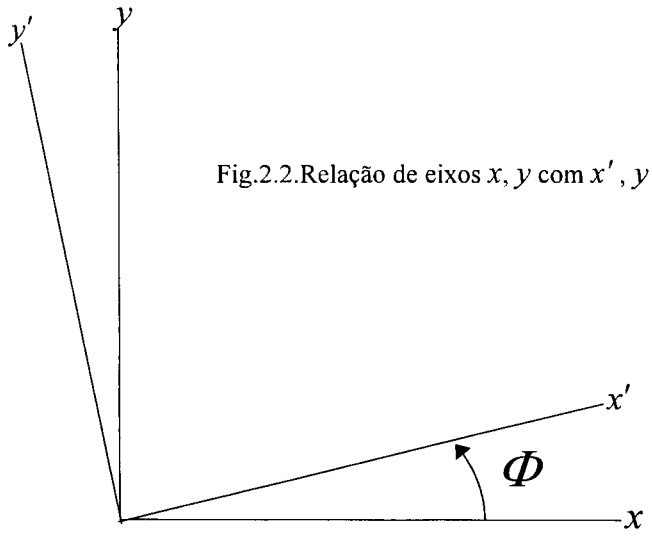


Fig.2.2.Relação de eixos x, y com x', y' e o ângulo Φ

Portanto observamos que podemos usar o operador exponencial $exp\left(i\hat{I}_z\Phi\right)$ para gerar rotações em torno do eixo z.

2.6. Tratamento Quântico de Um Campo Magnético Rotante.

Utilizaremos os operadores exponenciais para fazermos o tratamento quântico de um campo magnético rotante.

Consideremos um campo magnético H_1, o qual rotaciona à velocidade angular ω_z, em adição ao campo estático $\boldsymbol{k}H_0$. O campo magnético total $\boldsymbol{H}(t)$ é então

$$\boldsymbol{H}(t)=\boldsymbol{i}H_1 cos\omega_z t+\boldsymbol{j}H_1 sen\omega_z t+\boldsymbol{k}H_0 \tag{2.43}$$

e a equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\mu \bullet \boldsymbol{H}\,\psi = -\gamma\hbar\left[H_0\hat{I}_z + H_1\left(\hat{I}_x\, cos\,\omega_z t + \hat{I}_y\, sen\,\omega_z t\right)\right]\psi \qquad (2.44)$$

Por uso de (2.42) da seção precedente, podemos escrever o hamiltoniano de (2.44) como

$$\hat{H} = -\gamma\hbar\left(H_0\hat{I}_z + H_1 e^{-i\omega_z t\hat{I}_z}\hat{I}_x e^{i\omega_z t\hat{I}_z}\right) \qquad (2.45)$$

Consideremos uma função de onda ψ' que difere de ψ por uma rotação de eixos através de um ângulo $\omega_z t$ (uma transformação de coordenadas rotantes), dessa forma

$$\psi' = e^{i\omega_z t\hat{I}_z}\psi \quad \text{ou} \quad \psi = e^{-i\omega_z t\hat{I}_z}\psi' \qquad (2.46)$$

Então

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\omega_z\hat{I}_z e^{-i\omega_z t\hat{I}_z}\psi' + e^{-i\omega_z t\hat{I}_z}\frac{\partial \psi'}{\partial t} \qquad (2.47)$$

Podemos substituir (2.47) e (2.46) em (2.44), multiplicar ambos os lados da igualdade por $exp\left(i\omega_z t\hat{I}_z\right)$ à esquerda, e obter

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial \psi'}{\partial t} = -\left[\hbar(\omega_z + \gamma H_0)\hat{I}_z + \gamma\hbar H_1\hat{I}_x\right]\psi' \qquad (2.48)$$

Em (2.48) a dependência temporal de $H_1(t)$ foi eliminada. Reconhecemos que tal equação representa o acoplamento dos spins com um campo magnético *estático* efetivo

$$\boldsymbol{H}_{ef} = \boldsymbol{k}\left(H_0 + \frac{\omega_z}{\gamma}\right) + \boldsymbol{i}\,H_1$$

Os spins estão quantizados ao longo do campo efetivo no sistema de coordenadas rotante, com o espaçamento de energia sendo $\gamma\hbar H_{ef}$.

A ressonância ocorre quando $\omega_z = -\gamma H_0$, identicamente à "frequência de Larmor".

Se definimos o hamiltoniano transformado $\hat{H}'$ por

$$\hat{H}' = -\left[(\hbar\omega_z + \gamma\hbar H_0)\hat{I}_z + \gamma\hbar H_1 \hat{I}_x\right] \tag{2.49}$$

podemos resolver (2.48):

$$\psi'(t) = e^{-(i/\hbar)\hat{H}'t}\psi'(0) \tag{2.50a}$$

de onde, usando (2.46),

$$\psi(t) = e^{-i\omega_z t\hat{I}_z} e^{-(i/\hbar)\hat{H}'t}\psi'(0) \tag{2.50b}$$

onde notamos que em t=0, $\psi(0) = \psi'(0)$.

Equação (2.50b) nos fornece uma forma compacta de expressar a equação de Schrödinger quando um campo rotante está presente.

Ilustraremos o uso da função de onda de (2.50b) pelo cálculo da dependência temporal dos valores esperados de $\hat{\mu}_z$. Por simplicidade assumimos que H_1 está aplicado exatamente à ressonância. Então, de (2.49),

$$\hat{H}' = -\gamma\hbar H_1 \hat{I}_x \tag{2.51}$$

Então temos, usando (2.50b) e (2.51),

$$\langle\hat{\mu}_z(t)\rangle = \int \psi^*(t)\hat{\mu}_z\psi(t)d\tau \tag{2.52}$$

$$= \gamma\hbar \int \left[e^{-i\omega_z t\hat{I}_z} e^{i\gamma H_1 \hat{I}_x t}\psi(0)\right]^* \hat{I}_z \left[e^{-i\omega_z t\hat{I}_z} e^{i\gamma H_1 \hat{I}_x t}\psi(0)\right] d\tau$$

Se definimos ω_1,

$$\omega_1 \equiv \gamma H_1 \tag{2.53}$$

e usamos o fato de que $\hat{I}_x$ e $\hat{I}_z$ são hermitianos, obtemos

$$\langle\hat{\mu}_z(t)\rangle = \gamma\hbar \int \psi^*(0) e^{-i\omega_1 t\hat{I}_x} e^{i\omega_z t\hat{I}_z} \hat{I}_z e^{-i\omega_z t\hat{I}_z} e^{i\omega_1 t\hat{I}_x}\psi(0)d\tau$$

$$= \gamma\hbar \int \psi^*(0) e^{-i\omega_1 t\hat{I}_x} \hat{I}_z e^{i\omega_1 t\hat{I}_x}\psi(0)d\tau \tag{2.54}$$

Pelo uso de (2.42), podemos escrever

$$e^{-i\omega_1 t\hat{I}_x}\hat{I}_z e^{i\omega_1 t\hat{I}_x} = -\hat{I}_y \, sen\,\omega_1 t + \hat{I}_z \cos\omega_1 t \tag{2.55}$$

Substituindo em (2.54) obtemos

$$\langle\hat{\mu}_z(t)\rangle = -\langle\hat{\mu}_y(0)\rangle sen\,\omega_1 t + \langle\hat{\mu}_z(0)\rangle \cos\omega_1 t \tag{2.56}$$

Se a magnetização está ao longo do eixo-z em t=0 de modo que $\langle\hat{\mu}_y(0)\rangle = 0$, obtemos

$$\langle\hat{\mu}_z(t)\rangle = \langle\hat{\mu}_z(0)\rangle \cos\gamma H_1 t \tag{2.57}$$

Assim a magnetização-z oscila no tempo a γH_1, correspondendo à precessão de $\langle\mu\rangle$ relativa a H_1 no sistema de referência rotante. Notamos que nessa representação, a qual negligencia todas interações entre spins ou entre spins e a rede, a magnetização continua oscilando entre $+\langle\hat{\mu}_z(0)\rangle$ e $-\langle\hat{\mu}_z(0)\rangle$ indefinidamente.

2.7. Absorção de Energia e Relaxação Spin-rede.

Consideraremos o que acontece se nós temos uma amostra macroscópica composta por N spins I não interagentes.

Por simplicidade consideramos um sistema cujos núcleos possuem spin I= $\frac{1}{2}$. Como há muitos núcleos na nossa amostra macroscópica, nós devemos especificar o número de núcleos ocupando os dois estados possíveis de uma partícula m= $+\frac{1}{2}$ e m= - $\frac{1}{2}$ por N_+ e N_-, respectivamente.

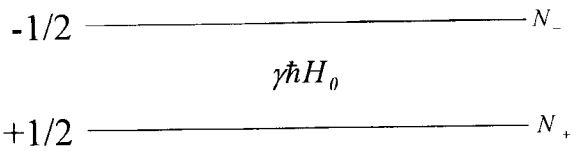


Fig.2.3. Níveis de energia para I=1/2

O número total de spins N é constante, mas a aplicação do campo magnético alternado causará mudanças nas populações N_+ e N_- como um resultado das transições induzidas. Denotando a probabilidade por segundo de indução da transição de um spin com $m = +\frac{1}{2}$ para um estado $m = -\frac{1}{2}$ por $W_{(+)\to(-)}$ e a transição inversa por $W_{(-)\to(+)}$.

Escrevendo a equação diferencial para a variação da população N_+:

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W_{(-)\to(+)} - N_+ W_{(+)\to(-)} \tag{2.58}$$

Sabemos da teoria de perturbação dependente do tempo que a probabilidade por segundo $P_{a\to b}$ de que uma interação $V(t)$ induza uma transição de um estado *(a)* com energia E_a para um estado *(b)* de energia E_b é:

$$P_{a\to b} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle b|V|a\rangle\right|^2 \delta(E_a - E_b - \hbar\omega) \tag{2.59}$$

Como $\left|\langle a|V|b\rangle\right|^2 = \left|\langle b|V|a\rangle\right|^2$, concluímos que $P_{a\to b} = P_{b\to a}$. Tal argumento descreve muitas situações e leva à condição $N_- W_{(-)\to(+)} = N_+ W_{(+)\to(-)} \equiv W$, assim

$$\frac{dN_+}{dt} = W(N_- - N_+) \tag{2.60}$$

A diferença em população dos dois níveis é $n = N_+ - N_-$ e como $N = N_+ + N_-$:

$$N_+ = \frac{1}{2}(N+n) \text{ e } N_- = \frac{1}{2}(N-n) \tag{2.61}$$

Substituição de (2.61) em (2.60) nos fornece

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn \tag{2.62}$$

cuja solução é

$$n = n(0)e^{-2Wt} \tag{2.63}$$

onde *n(0)* é o valor de n em t=0. Notamos que se inicialmente temos uma diferença de população, ela eventualmente desaparece sob ação das transições induzidas.

A taxa de absorção de energia *dE/dt* é dada pelo cálculo do número de spins por segundo que absorvem energia subtraído do número de spins por segundo que emitem energia no processo:

$$\frac{dE}{dt} = N_+W\hbar\omega - N_-W\hbar\omega = \hbar\omega Wn \tag{2.64}$$

Se aplicamos um campo estático a um pedaço de material não magnetizado, esperamos que ele se torne magnetizado. O alinhamento preferencial dos momentos nucleares paralelos ao campo corresponde a $N_+ >> N_-$. (N_-=0 representaria polarização perfeita, um estado que não esperaríamos encontrar acima do zero absoluto). O processo de magnetização de uma amostra não magnetizada , portanto, requer um número líquido de transições do estado de maior energia para o estado de menor energia. No processo, os spins liberam energia. Portanto deve haver outro sistema para receber a energia liberada pelos spins.

Em termos termodinâmicos, o fluxo de calor continuará até que as populações relativas N_-/N_+ correspondam à temperatura T do reservatório para o qual a energia é dada.

As populações finais de equilíbrio N_+^0 e N_-^0 são então dadas por

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = e^{-\Delta E / kT} = e^{-\gamma\hbar H_0 / kT} \tag{2.65}$$

Portanto deve haver um mecanismo para indução de transições entre N_+ e N_-, o qual surge devido ao acoplamento dos spins a algum outro sistema. Denotando a probabilidade por segundo que tal acoplamento induza uma transição de spin ascendente em energia ($+ \rightarrow -$) por $W\uparrow$, e o processo inverso por $W\downarrow$. Então

$$\frac{dN_+}{dt} = N_- W\downarrow - N_+ W\uparrow \tag{2.66}$$

Introduziremos novamente as variáveis N e n, mas agora não assumiremos a igualdade das probabilidades de transição como fizemos anteriormente, já que sabemos que tal concepção não daria preferência para transições descendentes em energia a qual é necessária para o estabelecimento da magnetização.

No estado de equilíbrio $\frac{dN_+}{dt}$ é zero, (2.66) informa-nos que

$$\frac{N_-^0}{N_+^0} = \frac{W\uparrow}{W\downarrow} \tag{2.67}$$

Por (2.65), encontramos que

$$\frac{W\downarrow}{W\uparrow} = e^{\gamma\hbar H_0 / kT} \tag{2.67a}$$

A não validade de $N_- W_{(-)\rightarrow(+)} = N_+ W_{(+)\rightarrow(-)} \equiv W$ aqui se deve ao fato de que a transição térmica requer não somente um acoplamento mas também outro sistema num estado de energia que permita a transição. Podemos ilustrar por assumir que o reservatório tem somente dois níveis com espaçamento igual ao do sistema nuclear. Se o

núcleo e o reservatório estão inicialmente nos estados da Fig.2.4a dados pelas cruzes, conservação de energia é satisfeita por simultâneas transições indicadas pelas flechas. O núcleo pode portanto dar energia para rede. Por outro lado, se ambos sistemas estão no estado de mais alta energia (Fig.2.4b), a transição simultânea não pode ocorrer porque ela não conserva energia. A taxa de transição do núcleo portanto dependerá não somente dos elementos de matriz mas *também* da probabilidade de que o reservatório esteja num estado que permita a transição.

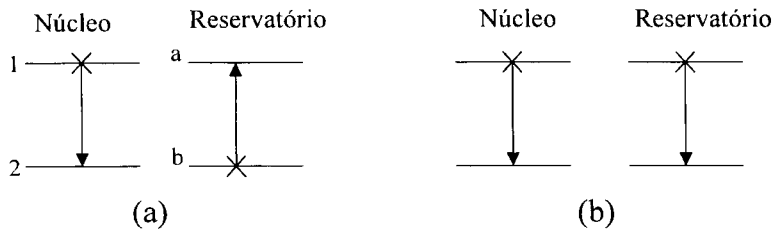


Fig.2.4.Transições de estado para um sistema núcleo-rede.(a) Uma transição possível. (b) Uma transição proibida.

O número de transições por segundo, tendo os estados nucleares 1 e 2 populações N_1 e N_2 e os estados da rede (a) e (b) populações N_a e N_b, tal como mostrado na Fig.2.4a será

$$\text{número/s} = N_1 N_b W_{1b\to 2a} \tag{2.68}$$

A condição do estado de equilíbrio é encontrada por igualar a taxa de transição à taxa inversa:

$$N_1 N_b W_{1b\to 2a} = N_2 N_a W_{2a\to 1b} \tag{2.69}$$

Como a teoria quântica requer que no estado de equilíbrio térmico $W_{1b\to 2a} = W_{2a\to 1b}$,

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{N_a}{N_b} \tag{2.70}$$

de modo que os níveis nucleares terão as mesmas populações relativas que a da rede. A população nuclear portanto estará em equilíbrio térmico com a população da rede. Para este modelo simples, podemos calcular $W\uparrow$ e $W\downarrow$:

$$W\uparrow = N_a W_{2a\to 1b} \text{ e } W\downarrow = N_b W_{1b\to 2a} = N_b W_{2a\to 1b} \tag{2.71}$$

de modo que verificamos que $W\uparrow$ e $W\downarrow$ não são iguais. Queremos agora estabelecer uma equação para a diferença de população n, para isso substituímos (2.61) em (2.66) e obtemos

$$\frac{dn}{dt} = N(W\downarrow - W\uparrow) - n(W\downarrow + W\uparrow) \tag{2.72}$$

a qual pode ser rescrita como

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \text{ onde} \tag{2.73}$$

$$n_0 = N\left(\frac{W\downarrow - W\uparrow}{W\downarrow + W\uparrow}\right) \text{ e } \frac{1}{T_1} = (W\downarrow + W\uparrow) \tag{2.74}$$

Como a solução de (2.73) é

$$n = n_0 + Ae^{-t/T_1} \tag{2.75}$$

onde A é uma constante de integração, observamos que n_0 representa a diferença de população no equilíbrio térmico, e T_1 é um tempo característico associado ao estabelecimento do equilíbrio térmico. T_1 é chamado o "tempo de relaxação spin-rede". Por exemplo, se lidarmos com uma amostra que está inicialmente não magnetizada ($n(0) = 0$) e $n(\infty) = n_0$, o processo de magnetização é descrito por

$$n = n_0\left(1 - e^{-t/T_1}\right) \tag{2.76}$$

de forma que T_1 caracteriza o tempo necessário para magnetizar uma amostra não magnetizada.

2.8. Equações de Bloch.

Nesta seção discutiremos equações fenomenológicas para a evolução da magnetização postuladas de acordo com os resultados das seções 2.6 e 2.7.

Sabemos que se $\gamma H_0 = \omega$ e se a magnetização é paralela ao campo estático em t=0, a magnetização precessa ao redor de H_1 no sistema rotante, se tornando alternadamente paralelo e antiparalelo à orientação do campo estático (seção 2.6). Visto do sistema do laboratório, a magnetização tem sua orientação continuamente mudada em relação ao intenso campo estático (equação 2.57). Contudo, a energia que deve ser provida para girar os spins de paralelos para antiparalelos ao campo estático é devolvida quando os spins voltam a ser paralelos ao campo estático. Deste modo não há absorção cumulativa em tempos longos mas sim uma alternada absorção e devolução. A situação é recordativa do que nós descrevemos na seção precedente para introdução do acoplamento ao reservatório térmico. (Nós notamos que lá o sistema, contudo, simplesmente igualava populações, considerando que nosso presente modelo prediz uma alternada reversão de populações. Os dois modelos devem portanto serem baseados em diferentes concepções.)

Sem contato com um reservatório, não temos mecanismo para o estabelecimento da magnetização. Por analogia à equação $\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1}$ e reconhecendo que $M_z = \gamma\hbar n / 2$, esperamos que seria razoável para M_z estar estabelecida concordando com a equação

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \tag{2.77}$$

onde M_0 é a magnetização de equilíbrio térmico.

Combinamos (2.77) com a equação de movimento de $\boldsymbol{M}$ pela influência do torque para obter

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} + \gamma(\boldsymbol{M} \times \boldsymbol{H})_z \tag{2.78}$$

Além disso queremos expressar o fato que em equilíbrio térmico sob um campo estático, a magnetização tenderá a ser paralela a H_0, de modo que as componentes x e y devem se anular em equilíbrio. Assim, propomos para M_x *e* M_y um decaimento caracterizado por um tempo T_2, somado à variação produzida pelo torque causado por $\boldsymbol{H}$:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(\boldsymbol{M} \times \boldsymbol{H})_x - \frac{M_x}{T_2} \tag{2.79}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(\boldsymbol{M} \times \boldsymbol{H})_y - \frac{M_y}{T_2}$$

Introduzimos o mesmo tempo de relaxação T_2 para as direções x e y. O fato da taxa de decaimento transversal, associada a T_2, ser diferente da taxa de decaimento longitudinal, associada a T_1, é razoável se recordamos que, em contraste ao decaimento longitudinal, o decaimento transversal conserva energia no campo estático. A forma exponencial de relaxação assumida deve ser vista como sendo arbitrária. Ela provê um postulado muito usual para descrever certos importantes efeitos, mas não deve ser tomado muito literalmente. Um possível mecanismo para T_2 num sólido no qual cada

núcleo tem vizinhos próximos surge da expansão na taxa de precessão produzida pelo campo magnético que um núcleo produz em outro.

3. Interações de Spins Nucleares

3.1. Introdução

Neste capítulo, mostraremos as formas de hamiltonianos de interação de spin que determinam as energias de interação e a evolução temporal do sistema. Esses hamiltonianos são operadores quânticos e são frequentemente derivados por comparação a tratamentos clássicos. Duas das interações são controladas experimentalmente: a interação Zeeman estática e a interação Zeeman com campos magnéticos aplicados oscilantes. Em sólidos rígidos não metálicos, quatro interações são providas pela natureza: (1) a interação dipolo-dipolo entre spins, (2) a interação de blindagem com elétrons (interação de deslocamento químico), (3) a interação escalar J ou acoplamento indireto de dois ou mais núcleos, e (4) a interação do momento quadrupolar nuclear com gradientes de campo elétrico.

O foco de muito do trabalho no campo de espectroscopia por RMN no estado sólido é a supressão dos efeitos da interação dipolo-dipolo. A interação dipolo-dipolo resulta em ressonâncias RMN *homogeneamente* alargadas, isto é o alargamento é característico da própria linha e não um alargamento que resulta de várias linhas próximas. Isso se deve ao fato de que *cada núcleo* no sólido experimenta acoplamentos a muitos outros núcleos.

Por outro lado, um núcleo no qual a interação dominante é o deslocamento químico ou a interação quadrupolar pode ter uma linha muito larga num pó devido ao fato de que

núcleos situados em sítios cristalograficamente inequivalentes têm posições de ressonância levemente diferentes.

Contudo, a ressonância de *cada núcleo* sujeito a essas interações é estreita. O resultado alargado se deve à superposição de muitas linhas estreitas. Tais espectros são ditos serem *inomogeneamente* alargados.

Pode-se demonstrar que núcleos que possuem spins $\leq 1/2$ não apresentam interação quadrupolar[9]. Em nosso trabalho, realizamos experimentos de ressonância apenas com núcleos de spin $1/2$ e, portanto, não discutiremos a interação quadrupolar. Também omitiremos a discussão do acoplamento *J*, o qual apresenta contribuições tipicamente muito pequenas em relação às outras interações para os espectros de sólidos.

3.2. A Interação Zeeman

A interação Zeeman está associada ao acoplamento dipolar magnético entre os momentos de spin nuclear ($\mu=\gamma J$) com os campos magnéticos externos.

O hamiltoniano da interação Zeeman é obtido a partir da consideração de uma conjunto de spins nucleares não interagentes interagindo com um campo magnético externo, conforme descrito no capítulo 2. O hamiltoniano Zeeman representa a energia dos spins no campo magnético que1 possui uma componente estática e um componente oscilante perpendicular ao campo estático. Da equação (2.44), temos:

$$\hat{H}_{ZE} = -\gamma\hbar H_0 \hat{I}_Z$$

para interação Zeeman estática considerando o campo estático na direção *z* e

$$\hat{H}_{ZO} = -\gamma\hbar\left[H_1\left(\hat{I}_x \cos\omega_z t + \hat{I}_y \, sen\,\omega_z t\right)\right]$$

a interação Zeeman com campos magnéticos aplicados oscilantes. Sendo que temos campos oscilantes cujas frequências associadas estão tipicamente na região de rádiofrequências.

Como exemplos de estimativa para frequências de ressonância, consideremos um próton com fator giromagnético $\gamma = 2{,}675.10^4$ rad/s.G sujeito a um campo magnético de 9,4T:

$\omega_0\left({}^1H\right)$=25,145.$10^8$ rad/s $\cong$ 400 MHz.

3.3. A Interação Dipolo-Dipolo.

A interação dipolo-dipolo é o acoplamento mútuo de dipolos nucleares. Consideremos um spin no ponto $\boldsymbol{r}$ interagindo com o campo dipolar produzido no ponto $\boldsymbol{r}$ por um conjunto de spins $\boldsymbol{m}_j$ localizados em pontos $\boldsymbol{r}_j$ no espaço. O campo dipolar é dado por[12]:

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r}) = \sum_j \left[-\frac{\boldsymbol{m}_j}{\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|^3} + \frac{3\boldsymbol{m}_j \cdot \left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right)}{\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right|^5}\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_j\right) \right] \tag{3.1}$$

Portanto, a interação total entre um dado momento $\boldsymbol{m}_j = \hbar\gamma_j \boldsymbol{I}_j$ e N momentos $\boldsymbol{m}_k = \hbar\gamma_k \boldsymbol{S}_k$ é

$$\hat{H}_D = \frac{1}{2}\sum_{j,k}\left(\frac{\gamma_j\gamma_k\hbar^2 I_j \cdot S_k}{\left|r_j - r_k\right|^3} - 3\frac{\gamma_j\gamma_k\hbar^2\left[I_j \cdot \left(r_j - r_k\right)\right]\left[S_k \cdot \left(r_j - r_k\right)\right]}{\left|r_j - r_k\right|^5} \right) \tag{3.2}$$

onde $\boldsymbol{m}_k$ pode representar, de forma mais geral, um núcleo de mesma espécie , um de outra espécie, ou momentos eletrônicos.

Vamos avaliar a intensidade deste acoplamento em alguns casos particulares

Calcularemos a magnitude da interação homonuclear entre hidrogênios ^1H, assumindo que uma distância razoável de separação entre dois hidrogênios é cerca de $2\,\mathring{A}$ (a distância na água, por exemplo, é $1{,}58\,\mathring{A}$):

$$\left|H_D^{H-H}\right| = \frac{\gamma^2\hbar}{r^3}$$

$$= (2{,}675.10^4\ \text{rad.s}^{-1}.\text{G}^{-1})^2\ (1{,}05.10^{27}\ \text{erg.s.rad}^{-1})\ /\ (2.10^{-8}\text{cm})^3$$

$$= 14{,}95\ \text{kHz}.$$

Para fins de comparação, calcularemos a magnitude da interação entre um núcleo de ^{13}C e um núcleo de ^1H adjacente, assumindo que a distância entre eles é $1\,\mathring{A}$ (os comprimentos de ligação para hidrocarbonetos, por exemplo, são da ordem de 1 a $1{,}5\,\mathring{A}$):

$$\left|H_D^{C-H}\right| = [(2{,}675.10^4\ \text{rad.s}^{-1}.\text{G}^{-1})\ (6{,}727.10^3\ \text{rad.s}^{-1}.\text{G}^{-1})\ (1{,}05.10^{-27}\ \text{erg.s.rad}^{-1})](10^{-18}\text{cm})^{-3}$$

$$=30\ \text{kHz}.$$

De modo que a magnitude da interação dipolar entre ^1H e ^{13}C é da mesma ordem que a magnitude da interação entre ^1H e ^1H, considerando distâncias típicas.

Podemos reescrever (3.2) para dois núcleos de mesma espécie como

$$\hat{H}_{D_{12}} = \frac{\gamma^2\hbar^2}{r^3}\left[\hat{I}_{x_1}, \hat{I}_{y_1}, \hat{I}_{z_1}\right]\begin{bmatrix} 1-3x^2/r^2 & -3xy/r^2 & -3xz/r^2 \\ -3xy/r^2 & 1-3y^2/r^2 & -3yz/r^2 \\ -3xz/r^2 & -3yz/r^2 & 1-3z^2/r^2 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \hat{I}_{x_2} \\ \hat{I}_{y_2} \\ \hat{I}_{z_2} \end{bmatrix}$$

$$= \boldsymbol{I}_1.\boldsymbol{D}.\boldsymbol{I}_2 \qquad (3.3)$$

onde o vetor $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1$ tem módulo r e componentes ao longo dos eixos de coordenadas cartesianos. O tensor $\boldsymbol{D}$, em (3.3) escrito em coordenadas cartesianas, é conhecido como tensor de acoplamento dipolar. Por transformação em coordenadas esféricas (r, θ, ϕ), onde escolhemos z como o eixo de quantização, obtemos[9]:

$$\hat{H}_D = \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r^3}\{A + B + C + D + E + F\}$$

$$\equiv \omega_D \{A + B + C + D + E + F\} \tag{3.4}$$

onde

$$A = (1 - \cos^2\theta)\hat{I}_{z_1}\hat{I}_{z_2}$$

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

$$C = -\frac{3}{2}\operatorname{sen}\theta\cos\theta e^{-i\phi}\left[\hat{I}_{z1}\hat{I}_2^+ + \hat{I}_1^+\hat{I}_{z2}\right]$$

$$D = -\frac{3}{2}\operatorname{sen}\theta\cos\theta e^{i\phi}\left[\hat{I}_{z_1}\hat{I}_2^- + \hat{I}_1^-\hat{I}_{z_2}\right] \tag{3.5}$$

$$E = -\frac{3}{4}\operatorname{sen}^2\theta e^{-i2\theta}\left[\hat{I}_1^+\hat{I}_2^+\right]$$

$$F = -\frac{3}{4}\operatorname{sen}^2\theta e^{i2\phi}\left[\hat{I}_1^-\hat{I}_2^-\right]$$

e $\omega_D = \dfrac{\gamma^2\hbar^2}{\boldsymbol{r}^3}$ (frequência dipolar).

de forma que estabelecemos o hamiltoniano em termos dos operadores de levantamento e abaixamento, $\hat{I}^+$ e $\hat{I}^-$ respectivamente, e também de $\hat{I}_z$. Tal forma de escrever o hamiltoniano dipolar nos é apropriada, pois conhecemos as equações de autovalores para esses operadores[9].

Consideremos o efeito de uma perturbação estacionária pelo hamiltoniano dipolar sobre um sistema consistindo de duas partículas spin-$\frac{1}{2}$. O sistema tem quatro possíveis estados de dois-spins independentes, os quais denotamos por

$$(|\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle;\ |\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle;\ |\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle;\ |\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle)$$

Estes estados têm energias Zeeman $\hbar\gamma H_0$, 0, 0, e $-\hbar\gamma H_0$, respectivamente. As combinações lineares dessas funções produto que são autofunções de $\hat{I}^2$ e $\hat{I}_z$ para os sistemas tripleto t e singleto s são

$$|t_1\rangle = |\downarrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle$$

$$|t_{-1}\rangle = |\uparrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle$$

$$|t_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle + |\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle)$$

$$|s_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\downarrow_1\rangle|\uparrow_2\rangle - |\uparrow_1\rangle|\downarrow_2\rangle)$$

O efeito da interação dipolar ($\approx$30 kHz) é pequeno comparado ao da interação Zeeman ($\approx$400 MHz num campo de 9,4T), por isso podemos usar a teoria de perturbação de 1ª ordem para calcular o efeito de $\hat{H}_D$ sobre os autoestados de $\hat{H}_z$. O termo A contribui com um deslocamento de energia em ambos $|t_1\rangle$ e $|t_{-1}\rangle$ de magnitude $\frac{\omega_D(1-\cos^2\theta)}{4}$.

Os termos A e B deslocam o nível $|t_0\rangle$ pela quantidade $-\frac{\omega_D(1-3\cos^2\theta)}{2}$. Os resultados são mostrados no diagrama da figura 3.1:

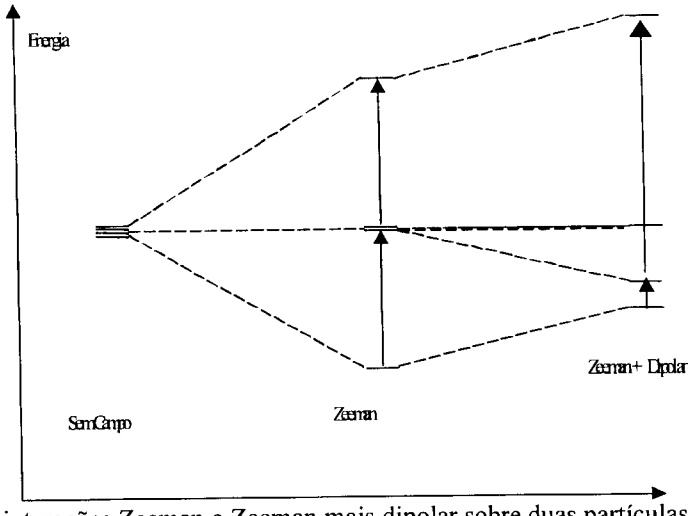


Fig.3.1. Efeito das interações Zeeman e Zeeman mais dipolar sobre duas partículas de spin-1/2 acopladas por uma interação homonuclear dipolar

Transições causadas por um campo aplicado oscilante $\boldsymbol{H}_1(t)$ ocorrem somente entre níveis tripleto por causa da regra de seleção $\Delta I = 0$. No espectro Zeeman, esse fato significa que as duas transições são coincidentes. No espectro Zeeman+dipolar, as transições não são coincidentes exceto sob circunstâncias especiais. Os espectros para os dois casos são mostrados na figura 3.2:

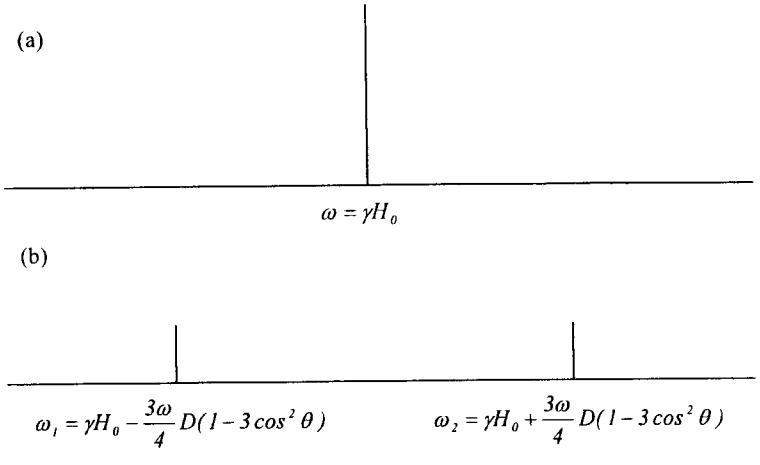


Fig.3.2. (a) O espectro de absorção para um sistema de dois spins-1/2 com somente interação Zeeman; (b) O espectro de absorção para um sistema de dois spins-1/2 sujeitos à interação Zeeman e à dipolo-dipolo.

A separação exata das linhas depende das variáveis espaciais r e θ. Notamos que para $\theta \cong 54{,}7^0$ entre o campo estático e o vetor internuclear, a interação dipolar é zero, tal ângulo é denominado "ângulo mágico".

Uma amostra policristalina, ou pó, é aquela que contém microcristalitos randomicamente orientados em relação ao campo externo com probabilidades iguais todos possíveis ângulos. O espectro de RMN de tal amostra consiste de uma banda de linhas como mostrado na figura 3.4:

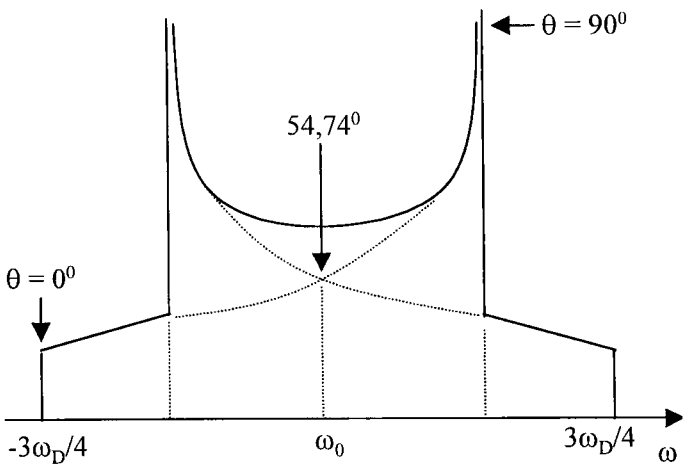


Fig.3.4. Espectro ideal calculado para um pó de cristalitos randomicamente orientados tendo dois spins-$\frac{1}{2}$ com interações dipolo-dipolo mútuas.

Em adição a uma única interação dipolar, podem haver outros prótons (ou outros núcleos) próximos. Nesse caso, todas interações dipolares mútuas entre os spins devem ser consideradas para resolver o problema, e os espectros se tornam muito mais complicados.

Num sistema onde há um mol de núcleos presente, há 10^{23}x10^{23} interações núcleo-núcleo. Isso produz um espectro para cada núcleo com uma grande complexidade de estrutura. Linhas podem sobrepor, ser degeneradas, e produzir uma banda de absorções

que é em geral difícil associar com alguma transição particular, o que equivale a dizer que o espectro para cada núcleo na amostra é homogeneamente alargado.

3.4. O Deslocamento Químico

Consideraremos agora o acoplamento indireto do núcleo ao campo estático pela interação com os elétrons. Esta interação leva a deslocamentos em frequências de ressonância que são um reflexo do ambiente químico de um núcleo num átomo ou molécula e constitui a base de nossas análises.

Os elétrons têm interações com o campo magnético aplicado. Além da interação direta devido ao fato de serem spin-$\frac{1}{2}$, eles não estão localizados no espaço e podem ter uma energia devido ao acoplamento do momento angular orbital ao campo magnético estático de forma que a função de onda eletrônica tem levemente mais momento angular orbital em relação ao campo estático numa direção do que na outra. Essa leve circulação preferencial produz um campo magnético que altera o campo efetivo ao redor do núcleo.

O efeito de tal campo é observado como um deslocamento na frequência de ressonância de um núcleo rodeado por elétrons em relação ao valor para o núcleo livre.

Para resolver o problema do efeito do momento angular de um elétron sobre o espectro de um spin nuclear, devemos primeiro determinar os estados orbitais do elétron na presença de um campo estático $\boldsymbol{H}_0$ *e* o spin nuclear.

Seja $\{|\Psi_n\rangle\}$ o conjunto de soluções para o problema não perturbado e a energia E_n corresponde ao estado não perturbado $|\Psi_n\rangle$ do elétron movendo no potencial V.

Sabemos da teoria de perturbações independente do tempo[10] que a correção de primeira ordem para o problema de um átomo de um elétron perturbado pela presença do campo estático, onde denominamos o hamiltoniano perturbativo por $\hat{H}_{CE}$, é

$$\left|\Psi^{(1)}\right\rangle = \sum_{n\neq 0} \frac{\left|\Psi_n\right\rangle\left\langle\psi_0\left|\hat{H}_{CE}\right|\Psi_0\right\rangle}{E_n - E_0} \tag{3.6}$$

Passemos então à determinação de $\hat{H}_{CE}$. A energia cinética de um elétron pode ser escrita classicamente como

$$T = (1/2m)(m\boldsymbol{v})(m\boldsymbol{v}) \tag{3.7}$$

Sabemos da teoria eletromagnética[12] que na presença de campos magnéticos o momento linear $\boldsymbol{p}$ é dado por

$$\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v} + (e/c)\boldsymbol{A} \tag{3.8}$$

onde $\boldsymbol{A}$ é o potencial vetorial magnético relacionado ao campo $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{H} = \nabla \times \boldsymbol{A}$, onde podemos fazer transformações e escolhas de calibre[12].

Por (3.8) e (3.7):

$$T = (1/2m)[\boldsymbol{p} - (e/c)\boldsymbol{A}][\boldsymbol{p} - (e/c)\boldsymbol{A}] \tag{3.9}$$

e o hamiltoniano clássico total é

$$\hat{H} = (1/2m)[p^2 - (e/c)(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{p} + \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}) + (e/c)^2\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{A}] + V \tag{3.10}$$

Há duas fontes de campos ao redor do elétron: o campo estático $\boldsymbol{H}_0$ e o campo nuclear. O vetor potencial tem então duas componentes $\boldsymbol{A}_0$ e $\boldsymbol{A}_1$ a cada um desses campos, respectivamente. Assim (3.10) fica

$$\hat{H} = (1/2m)[p^2 - (e/c)(\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{p} + \boldsymbol{p}.\boldsymbol{A}_0) + (e^2/c^2)\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{A}_0] + V$$

$$-(e/2mc)(\boldsymbol{A}_1\cdot\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}_1)+(e^2/2mc^2)(\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{A}_1+\boldsymbol{A}_1\cdot\boldsymbol{A}_0)$$

$$+(e^2/2mc^2)\boldsymbol{A}_1\cdot\boldsymbol{A}_1 \tag{3.11}$$

Podemos então discriminar no hamiltoniano acima o termo de primeira ordem associado exclusivamente à interação ao campo estático:

$$\hat{H}_{CE}=-(e/2mc)(\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}_0) \tag{3.12}$$

Substituindo (3.12) em (3.6) afim de obtermos a correção de primeira ordem para uma molécula de um elétron perturbada pela presença de um campo estático, temos

$$|\Psi^{(1)}\rangle=-\frac{e}{2mc}\sum_{n\neq 0}|\Psi_n\rangle\frac{\langle\Psi_n|(\boldsymbol{A}_0\cdot\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{A}_0)|\Psi_0\rangle}{E_n-E_0} \tag{3.13}$$

Os termos envolvendo $\boldsymbol{A}_1$ em (3.11) ao serem adicionados introduzem correções relacionadas ao efeito do campo magnético do núcleo sobre o movimento eletrônico.

Em relação aos estados nucleares, a média desse hamiltoniano sobre o estado eletrônico perturbado será:

$\hat{H}_N=\langle\psi_{el}|\hat{H}_1|\psi_{el}\rangle$, onde $\hat{H}_1$ representa os termos contendo $\boldsymbol{A}_1$ em (3.11) e $|\psi_{el}\rangle=|\psi_0\rangle+|\psi_1\rangle$. Assim, teremos:

$$\hat{H}_N=\langle\psi_{el}|\hat{H}_1|\psi_{el}\rangle+\frac{-e}{2mc}\sum_{n\neq 0}\Big(\frac{\langle\psi_0|\boldsymbol{A}_0.\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}.\boldsymbol{A}_0|\psi_n\rangle}{E_n-E_0}\langle\psi_n|\hat{H}_1|\psi_0\rangle$$

$$+\frac{\langle\psi_0|\hat{H}_1|\psi_n\rangle}{E_n-E_0}\langle\psi_n|\boldsymbol{A}_0.\boldsymbol{p}+\boldsymbol{p}.\boldsymbol{A}_0|\psi_0\rangle\Big) \tag{3.14}$$

sendo que mantivemos apenas termos em primeira ordem em variáveis de spin nucleares. Através de uma escolha de calibre conveniente para $\boldsymbol{A}_0$ e $\boldsymbol{A}_1$ e da utilização de identidades vetoriais[12] podemos escrever o hamiltoniano em termos do momento

angular do elétron, $\boldsymbol{H}_0 \times \boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{H}_o \cdot \boldsymbol{L}$ (as passagens são extensas e não as apresentaremos aqui por brevidade) e obteremos a forma matricial do hamiltoniano de deslocamento químico:

$$\hat{H}_{DQ} = \gamma\hbar \; \boldsymbol{I}.\sigma.\boldsymbol{H}_0 \tag{3.15}$$

sendo o tensor blindagem σ uma matriz 3x3 que reflete o sítio químico em que o núcleo está inserido. O tensor blindagem é simétrico, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, para vários núcleos de interesse, inclusive os envolvidos neste trabalho (^{1}H, ^{13}C e ^{29}Si).

Podemos reescrever (3.15) como

$$\hat{H}_{DQ} = \gamma\hbar \begin{bmatrix} I_x & I_y & I_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} H_{0x} \\ H_{0y} \\ H_{0z} \end{bmatrix} \tag{3.16}$$

Os elementos do tensor de segunda ordem σ dependem da orientação dos eixos moleculares (ou dos eixos cristalográficos) em relação ao referencial do laboratório. Para um sistema de eixos moleculares x', y', z' que diagonalize σ, denominado sistema de eixos principais (SEP), teremos

$$\sigma_{PAS} = \begin{bmatrix} \sigma_{11}^{PAS} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22}^{PAS} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33}^{PAS} \end{bmatrix} \tag{3.17}$$

de modo que as propriedades do tensor σ podem ser descritas pelos elementos principais σ_{jj} definidos tal que $\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$ e pelos 3 ângulos que especificam

que é o hamiltoniano secular (independente do tempo) de deslocamento químico que não tem média nula devido à precessão de Larmor. A dependência geométrica da orientação de $\boldsymbol{H}_0$ em relação aos eixos principais do tensor σ é obtida escrevendo-se σ_{zz} em função das componentes principais σ_{jj}^{PAS} no sistema de eixos principais de σ:

$$\sigma_{zz} = \sum_{j=1}^{3} \sigma_{jj}^{PAS} \cos^2 \theta_j \tag{3.19}$$

onde os ângulos θ_j definem a orientação de σ em relação ao laboratório. A equação acima pode ser rescrita como

$$\sigma_{zz} = \bar{\sigma} + \frac{1}{3} \sum_{j=1}^{3} \left(3 \cos^2 \theta - 1\right) \sigma_{jj}^{PAS} \tag{3.20}$$

sendo $\bar{\sigma} = \left(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}\right)/3$ o traço de $\bar{\sigma}$. A partir de (3.20) e (3.18) é possível observar explicitamente que a interação de deslocamento químico possui uma contribuição isotrópica $\bar{\sigma}$ e uma contribuição anisotrópica dependente de θ.

Em particular, para σ^{PAS} com simetria estrutural axial, $\sigma_{11}^{PAS} = \sigma_{22}^{PAS} = \sigma_{per}$ (perpendicular e $\sigma_{33} = \sigma_{par}$ (paralelo), teremos

$$\sigma_{zz} = \bar{\sigma} + \Delta\sigma\left(3 \cos^2 \theta - 1\right)/3 \tag{3.21}$$

onde θ é o ângulo entre $\boldsymbol{H}_0$ e o eixo z', $\bar{\sigma} = \left(\sigma_{par} + 2\sigma_{per}\right)/3$ e $\Delta\sigma = \sigma_{par} - \sigma_{per}$ é a anisotropia da blindagem magnética, ou anisotropia do deslocamento químico.

Em amostras policristalinas ou amorfas, verificam-se todas as orientações possíveis dos eixos principais de σ em relação a $\boldsymbol{H}_0$, correspondentes a valores de σ_{zz} entre os limites σ_{11} e σ_{33} e a valores de frequências ν entre ν_1 e ν_3. A forma das linhas obtidas, que corresponde às intensidades relativas a cada frequência $I(\nu)$, pode ser calculada a partir

da probabilidade de ocorrência de cada orientação de σ, correspondente a ν. Esta forma é denominada *padrão de pó* da anisotropia de deslocamento químico. Podemos observar a forma de $I(\nu)$ para o caso assimétrico na figura 3.5.

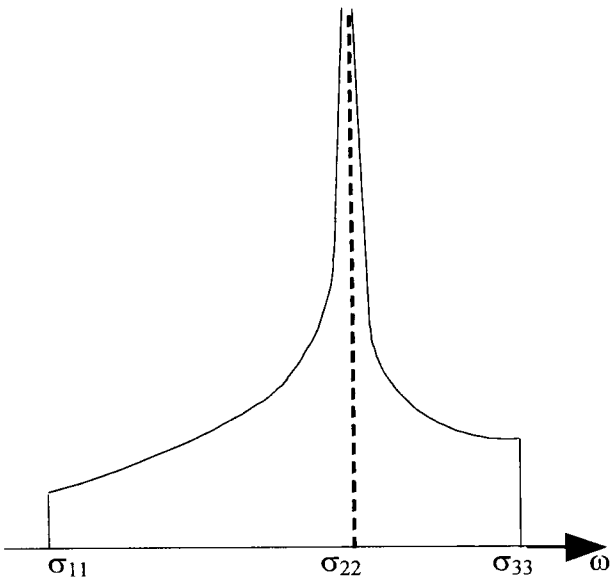


Fig.3.5. Espectro teórico de deslocamento químico de um pó randomicamente orientado de spins sujeitos a um tensor de deslocamento químico não axialmente simétrico

A forma de linha ideal da figura acima é um caso limite. Na prática, as durações das magnetizações transversas, T_2, que levam a tais padrões são finitas. T_2 finito leva a uma diminuição da magnetização dependente do tempo. Assim, para linhas largas ocorre um problema similar no qual a forma de linha ideal é encontrada com a função de alargamento característica do decaimento. De modo que o observável será

$$I_{obs}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I_i(\nu').A(\nu+\nu').d\nu' \qquad (3.22)$$

onde $I_i(\nu)$ é a absorção ideal discutida e $A(\nu)$ é a função de alargamento para linha.

Uma descrição usual das componentes do tensor de deslocamento químico é dada pelos parâmetros

$$\delta = \overline{\sigma} - \sigma_{zz} \tag{3.33}$$

relacionado à anisotropia e

$$\eta = (\sigma_{22} - \sigma_{11}) / \delta \tag{3.34}$$

relacionado à simetria. Como exemplo, para um tensor axialmente simétrico, a simetria $\eta = 0$, e para um tensor esfericamente simétrico a anisotropia δ e assimetria são 0.

4. Métodos de RMN de Sólidos e Aparato Experimental

Neste capítulo apresentaremos os métodos de RMN de sólidos utilizados neste trabalho acompanhados de informações básicas dos núcleos e parâmetros experimentais envolvidos. Dessa forma, se torna fundamental a descrição do espectrômetro de RMN.

4.1. Efeitos de um Pulso de Rádiofrequência sobre a Magnetização.

Consideremos um vetor magnetização $\boldsymbol{M}$ sujeito a um campo estático $\boldsymbol{H_0}$ na direção z e um campo $\boldsymbol{H_1}$ na direção x do sistema rotante. Sabemos do capítulo 2 que na condição de ressonância o campo efetivo a que $\boldsymbol{M}$ estará sujeito será $\boldsymbol{H}_1$ e, portanto, precessará em torno de $\boldsymbol{H_1}$ com velocidade angular γH_1 de modo a deslocar-se de um ângulo $\theta = \gamma H_1 t_p$, onde t_p é a duração do pulso conforme ilustra a figura 4.1.

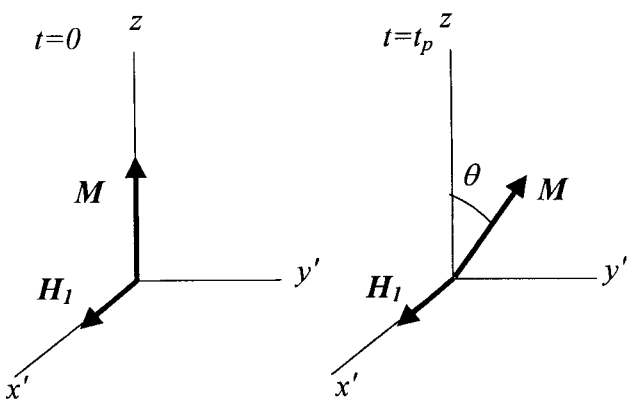


Fig.4.1. Precessão de $\boldsymbol{M}$ em torno de $\boldsymbol{H_1}$ no referencial rotante

De modo que um campo de Rádiofrequência intenso fará que o vetor magnetização precesse de 90^0, "pulso $\pi/2$", num intervalo de tempo t_p, tipicamente da ordem de alguns μs, muito curto comparado a T_1 e T_2^*.

Consideremos agora o que acontece com a magnetização após um pulso θ graus. O sistema de spins, após a radiofrequência ter sido desligada, passa a ser observado antes do estado estacionário ter sido atingido, observando-se diretamente os efeitos da relaxação T_1 e T_2 que restauram a situação de equilíbrio termodinâmico conforme vemos na figura 4.2.

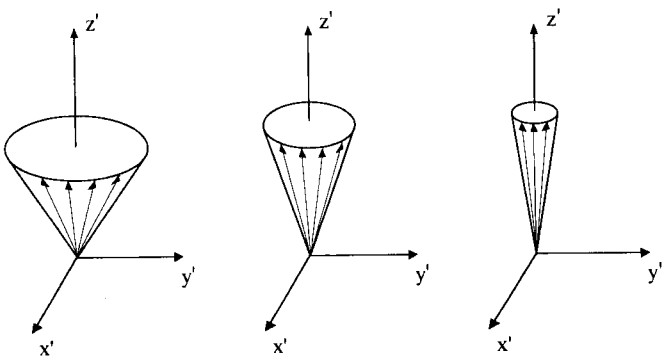


Fig.4.2. Restauração da magnetização após um pulso em função do tempo. O movimento dos spins(setas) define um cone o qual tem sua base progressivamente diminuída pela diminuição das componentes x e y devido aos efeitos de relaxação

Ao contrário da situação original (após o pulso), onde não existia coerência de fase dos momentos nucleares no plano $x'y'$ ($M_{x'}, M_{y'} = 0$), a rotação de $\boldsymbol{M}$ gera coerência de fase na precessão dos momentos, $M_{y'} \neq 0$. Devido aos processos de relaxação transversal, os momentos começam a separar-se no plano $x'y'$, causando um decaimento de $M_{y'}$ com constante temporal T_2. A não homogeneidade de H_0 (núcleos em partes diferentes da amostra, experimentando valores ligeiramente diferentes de H_0, precessam

uns mais depressa outros mais lentamente) contribui também para a perda de coerência de fase dos spins. Por isso, $M_{y'}$ decai para zero com uma constante temporal T_2^*. Sendo que T_2^* introduz correções a T_2 devido a não homogeneidade do campo magnético:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{|\gamma|\Delta H_0}{2} \tag{4.2}$$

Este valor T_2^* nunca é evidentemente superior a T_2 e este último nunca é superior a T_1, uma vez que quando $M_z=M_0$, já não há componente de $\boldsymbol{M}$ no plano $x'y'$.

4.2. O Sinal FID e sua Transformada Fourier.

Como resultado de um pulso π/2, a componente transversal da magnetização induz numa bobina detectora uma força eletromotriz proporcional à derivada temporal. Este sinal decai espontaneamente em função do tempo à medida que a relaxação transversal ocorre, figura 4.3, e é designado pela abreviatura FID ("Free Induction Decay").

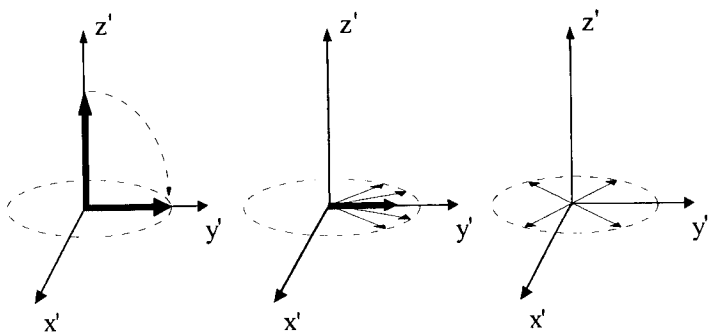


Fig.4.3. Decaimento da magnetização do conjunto de spins (vetor grosso) após um pulso π/2 devido à relaxação transversal. Devido as não homogenidades do campo os spins (setas finas) precessam com velocidades diferentes.

As 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 4.3.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

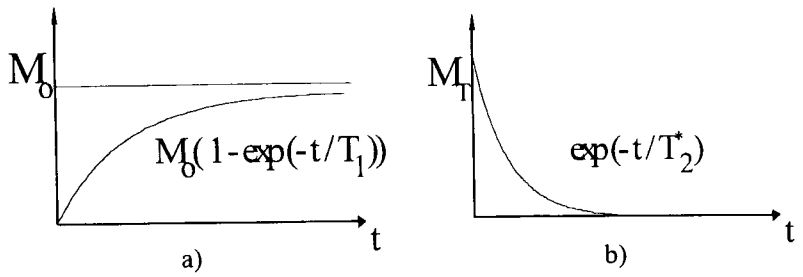


Fig.4.4.a) Retorno da magnetização longitudinal ao valor de equilíbrio térmico M_0 devido a processos de relaxação T_1.b) Decaimento da magnetização transversal relacionada a processos de relaxação num tempo característico T_2.no sistema rotante.

Uma vez que a detecção efetuada, usualmente em fase com a radiofrequência, mede diretamente a componente de $\boldsymbol{M}$ no plano xy, M_{xy}, o sinal FID é uma exponencial simples no caso da frequência de H_1 coincidir com a frequência de ressonância de um só tipo de núcleos; a constante temporal deste decaimento, que seria T_2 se o campo H_0 fosse perfeitamente homogêneo, é na prática T_2^*.

Se a frequência H_1 for diferente da frequência de Larmor dos núcleos, então, após o pulso $\pi/2$, $\boldsymbol{M}$ passa a rodar no plano $x'y'$ e o detector mede um sinal que mostra não só o decaimento exponencial de M_{xy}, mas também os efeitos de interferência resultantes de M_{xy} e o detector estarem alternadamente em fases e defasados. Assim temos no sistema de coordenadas do laboratório:

$$M_{xy} = M_0 \, exp(-t / T_2^*) \, cos(\omega - \omega_0)t \qquad (4.2)$$

No caso da amostra conter vários tipos de núcleos da mesma espécie mas com frequências de Larmor diferentes, seja devido a deslocamentos químicos seja devido a acoplamento dipolar de spins, cada uma dessas frequências é modulada diferentemente (pois ω-ω_0 será diferente devido às diferenças no campo estático que os núcleos estão sujeitos devido às diferentes vizinhanças), obtendo-se um sinal FID que resulta da

sobreposição de várias funções do tipo de (4.2), com valores M_0, T_2^* e ω_0 diferentes. No caso de sistemas mais complexos deixa de ser possível analisar diretamente as frequências constitutivas do FID; só uma transformada de Fourier poderá revelar o espectro correspondente.

A transformada de Fourier de uma função com decaimento exponencial é uma lorentziana no domínio de frequências, centrada em ω_0, tal como é mostrado na figura 4.5.

$$\int_0^\infty exp(-t/T_2^*)\cos(\omega-\omega_0)tdt = \frac{T_2^*}{1+(T_2^*(\omega-\omega_0))^2} \tag{4.3}$$

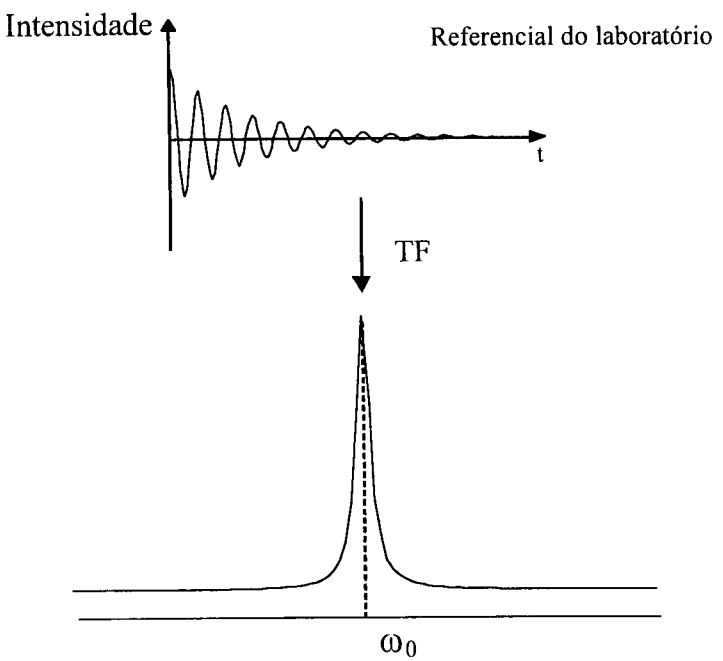


Fig.4.5. FID e sua Transformada de Fourier, a lorentziana tem largura $\alpha \frac{1}{T_2^*}$ e aparece à frequência ω_0, igual à diferença entre a frequência de ressonância e a frequência do referencial rotante.

4.3. Desacoplamento Dipolar

Em nossos experimentos, a interação homonuclear dos núcleos observados, ^{29}Si e ^{13}C, é desprezada devido ao fato de que tais isótopos são pouco abundantes, 4.7% e 1.1% respectivamente, e a probabilidade de estarem, portanto, a uma distância em que a interação seja apreciável é pequena. De modo que somente as interações dipolares heteronucleares deveriam, em princípio, influenciar os espectros, já que temos uma grande quantidade de spins ^{1}H, cuja abundância é 99.98%.

As interações dipolares heteronucleares entre os spins observados e ^{1}H ocasionam variações locais dos campos experimentados por tais núcleos, alargando as linhas espectrais. Desejamos anular o efeito dessas interações afim de obtermos melhores resoluções para nossos espectros. Para isso, utilizamos a técnica de *desacoplamento nuclear de onda contínua e alta potência.*

Consideremos dois núcleos de espécies diferentes I e S com frequências de ressonância ω_I e ω_S respectivamente. Sendo I o núcleo a ser observado, após aplicarmos um pulso $\pi/2$ a tal núcleo, podemos aplicar um campo magnético alternado intenso $\boldsymbol{H}_2(t)$ de frequência de ressonância de S ω_S durante o tempo de aquisição do sinal de I. Portanto, durante a aquisição de I, os dipolos S estarão precessando rapidamente, ao redor do intenso campo $\boldsymbol{H}_2(t)$, como ilustra a figura 4.6. Dessa forma, para os núcleos I, o campo magnético local produzido por S será zero me média. Portanto, a interação dipolar efetiva com os núcleos S terá média nula, eliminando o alargamento espectral da espécie I.

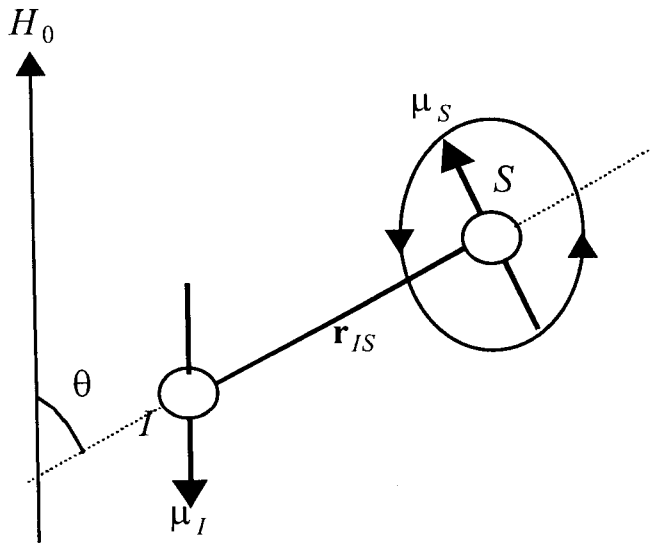


Fig.4.6. Desacoplamento dipolar de onda contínua e alta potência.

4.4. Rotação em Ângulo Mágico.

A interação de deslocamento químico e a interação dipolar que provocam alargamento dos sinais RMN em sólidos tem dependências geométricas do tipo $(3\cos^2\theta-1)$. Sendo que para interação dipolar θ é o ângulo que o vetor internuclear faz com a direção do campo estático e para iteração de deslocamento químico θ é o ângulo associado à orientação do tensor de deslocamento químico em relação ao campo estático. Uma vez que a função $(3\cos^2\theta-1)$ se anula para $\theta=54.74^0$, o *ângulo mágico*, se fosse possível alinhar todos os vetores internucleares segundo este ângulo a interação dipolar anular-se-ia. Analogamente, se fosse possível alinhar todos os tensores de deslocamento químico segundo este ângulo, o termo anisotrópico do tensor de deslocamento químico anular-se-ia (equação 3.20). Embora a rotação em ângulo mágico também tenha contribuição à eliminação da interação dipolar, o efeito mais importante é a eliminação da anisotropia da interação de deslocamento químico.

Num sólido típico não é possível orientar simultaneamente todos os vetores internucleares segundo o ângulo mágico. Porém a rotação macroscópica rápida da amostra em torno de um eixo R orienta em média qualquer vetor internuclear paralelamente ao eixo de rotação, figura 4.7.

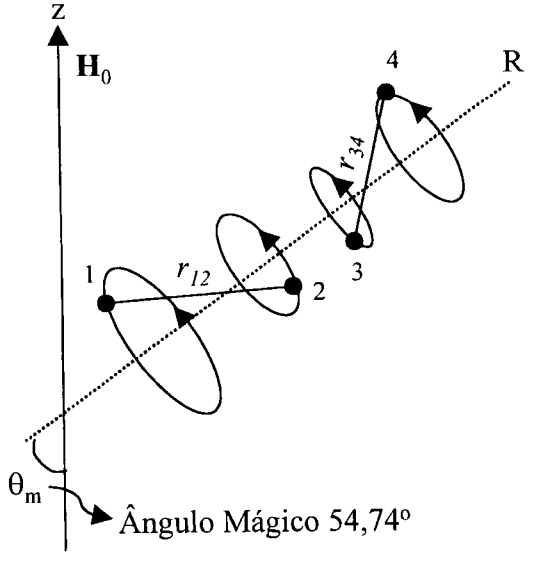


Fig.4.7. O efeito da rotação segundo o ângulo mágico (MAS) é orientar os vetores dipolares $\boldsymbol{r}_{ij}$ em relação a $\boldsymbol{H}_0$ em média temporal ao longo de um período de rotação segundo o ângulo mágico, isto é,$<\theta_{12}>=<\theta_{34}>=54.74^0$.

A rotação coerente em torno de um eixo inclinado de um ângulo β em relação $\boldsymbol{H}_0$, figura 4.8, com frequência de rotação angular ω_r define para cada vetor internuclear uma função geométrica cuja média temporal é dada por:

$$\left\langle 3\cos^2\theta_{ij} - 1\right\rangle = \frac{1}{2}\left(3\cos^2\beta - 1\right)\left(3\cos^2\chi_{ij} - 1\right) \tag{4.4}$$

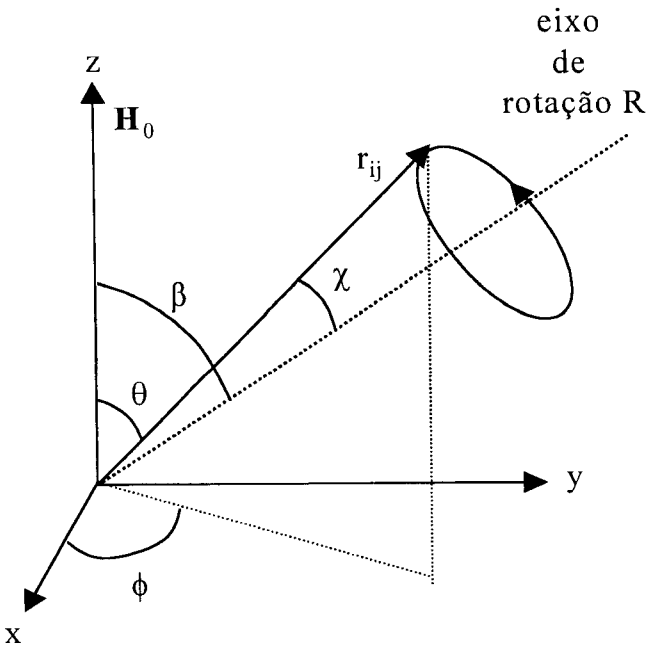


Fig.4.8. Rotação macroscópica da amostra segundo um ângulo β em relação ao campo magnético aplicado H_0.

Num sólido rígido o parâmetro χ_{ij} , figura 4.8, é fixo, embora (tal como θ_{ij}) possa tomar todos os valores possíveis se o material for um pó. O termo $(3\cos^2\beta-1)$ atua como um fator de escala sobre um espectro de pó dipolar. No caso de $\beta=54.74^0$, $(3\cos^2\beta-1)=0$ e o valor $\langle 3\cos^2\theta-1\rangle$ anula-se para quaisquer valores de χ_{ij}. Então, a interação dipolar terá média nula, obtendo-se uma resolução espectral muito superior, pois o alargamento dipolar é eliminado. Esta técnica, conhecida como *rotação segundo ângulo mágico,* é proposta para anular a interação de deslocamento químico, anisotrópica, ao seu valor isotrópico, desde que a frequência de rotação ν_r seja comparável à largura da banda estática. Essa condição é facilmente satisfeita para a anisotropia dos deslocamentos químicos (3 a 4 kHz). A descrição feita para a interação de deslocamento químico é análoga à descrição para interação dipolar. No entanto, no caso da interação de

deslocamento químico apenas o termo anisotrópico do tensor de deslocamento químico é removido, restando o termo isotrópico.

4.5. Polarização Cruzada.

Utilizamos a técnica de polarização cruzada, segundo a qual se aumenta a magnetização dos núcleos diluídos(por exemplo ^{13}C) à custa da magnetização dos núcleos abundantes (por exemplo ^{1}H). A transferência de polarização está baseada no acoplamento dipolar entre as duas espécies. Portanto, a eficiência depende sensivelmente da proximidade entre carbonos e hidrogênios (r_{CH}^{-3}), de forma que os espectros de polarização cruzada ^{13}C-^{1}H discriminarão os carbonos que têm átomos de hidrogênio em suas proximidades.

A interpretação desta técnica é convenientemente feita com base em argumentos de natureza termodinâmica, utilizando o conceito de temperatura de spin[16] α e que caracteriza um sistema de spins cujas populações de equilíbrio obedecem à distribuição de Boltzman (equação 2.65). Assim, os sistemas de spins abundantes ^{1}H e diluídos ^{13}C podem ser considerados como dois reservatórios praticamente isolados da rede, pois T_1 em sólidos (T_{1H} e T_{1C}) é suficientemente longo. Os sistemas H e C estão "isolados termicamente" um do outro, pois a troca de energia Zeeman não é normalmente permitida pela interação dipolar heteronuclear, devido à diferença de γ entre ambas espécies.

A figura 4.9 ilustra a imagem termodinâmica da experiência de polarização cruzada.

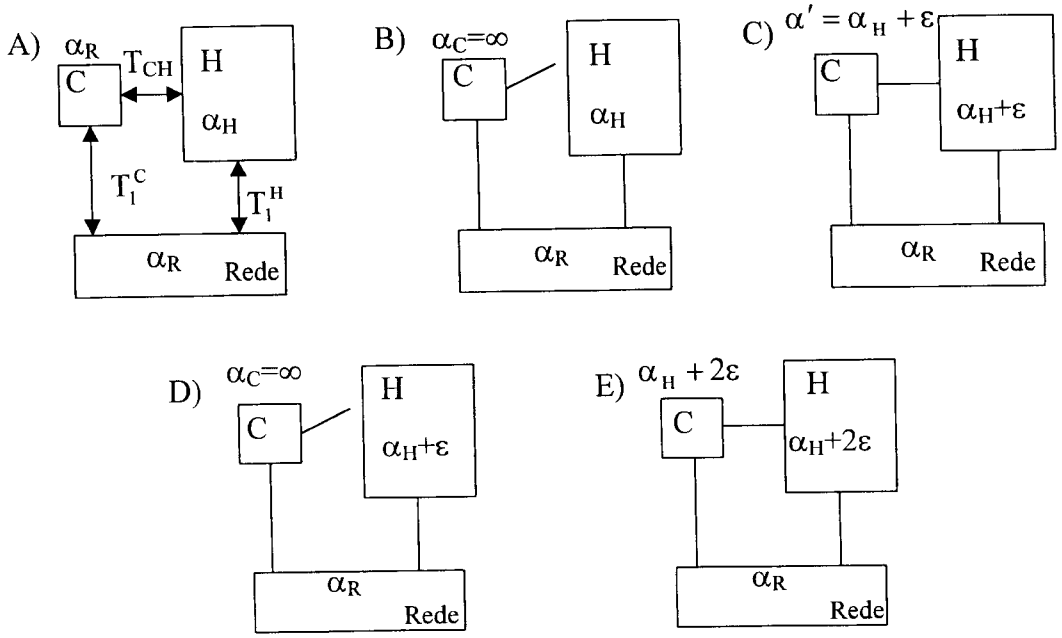


Fig.4.9. Imagem termodinâmica da experiência de polarização cruzada; A) Como T_1^H e T_1^C são muito maiores que T_{CH}, é possível transferir magnetização do reservatório H de spins abundantes para o reservatório C de spins diluídos, aumentando a magnetização M_C à custa de M_H; B) Perda de calor dos hidrogênios por "spin lock" e saturação dos carbonos; C) Contato; D) Após o FID dos carbonos; E) Contato

O primeiro passo dessa sequência é a aplicação de um pulso $\pi/2$ com um campo de radiofrequência na direção x' ao canal de hidrogênios e o estabelecimento da trancagem ("lock") da magnetização dos hidrogênios na direção y' do referencial rotante[11] com o campo $\boldsymbol{H}_{1yH}$. A magnetização dos hidrogênios, inicialmente produzida no referencial do laboratório, e em equilíbrio com a rede, é dada pela lei de Curie:

$$M_0(H) = C_H H_0 / \alpha_R \tag{4.5}$$

onde $C_H = \gamma_H^2 \hbar^2 N_H / 16k$, N_H é o número de hidrogênios e α_R é a temperatura de spin da rede. Esta magnetização é transferida para o referencial rotativo pela operação de trancagem de spin ("spin-locking"), já não ficando porém em equilíbrio pois $H_{1yH} << H_0$.

Esta situação pode ser expressa em termos de uma temperatura de Spin para os hidrogênios no referencial rotativo, α_H, pois

$$C_H H_0 / \alpha_R = C_H H_{1yH} / \alpha_{1H} \tag{4.6}$$

ou,

$$\alpha_H = (H_{1yH} / H_0)\alpha_R \tag{4.7}$$

Dessa forma, o processo de "spin-locking" torna a temperatura de spin dos hidrogênios muito baixa, sendo a energia total dos spins igual a $-C_H H_0^2 / \alpha_{H'}$. O propósito da operação de spin-locking" é colocar os hidrogênios num estado de temperatura de spin muito baixa (magnetização elevada) de modo a poderem facilmente transferir magnetização para os spins diluídos ^{13}C. Porém neste momento é ligada a radiofrequência do canal de ^{13}C, $\boldsymbol{H}_{1C}$, com a frequência de ressonância do ^{13}C, e suficientemente intensa para saturar estes núcleos. Então a magnetização *M(C)* no referencial rotante é nula, o que corresponde a uma temperatura de spin α_C infinita. A situação em que se encontram os carbonos e hidrogênios nessa etapa do processo é descrita pela figura 4.9.B. Se amplitude do campo magnético $\boldsymbol{H}_{1C}$ for ajustada de modo a satisfazer a condição de ressonância dupla de Hartmann-Hahn[11],

$$\gamma_H H_{1H} = \gamma_C H_{1C} \tag{4.8}$$

então as magnetizações dos hidrogênios e carbonos precessam a mesma frequência nos respectivos referenciais rotativos e os seus desdobramentos Zeeman nestes referenciais serão iguais. Nestas condições, ocorre uma transferência rápida de magnetização entre os dois sistemas, induzida pelo termo "flip-flop"[13] do hamiltoniano dipolar. Deste "contato térmico" entre reservatório H frio e o reservatório C quente (figura 4.9.C),

resulta uma redistribuição de energia de spin entre os hidrogênios e os carbonos até se atingir uma temperatura de spin comum α' dada por:

$$C_H H_{1H}^2 / \alpha_H = (C_H H_{1H}^2 + C_C H_{1C}^2) / \alpha' \tag{4.9}$$

sendo $N_H >> N_C$ e $\gamma_H > \gamma_C$, $C_C << C_H$, e $\alpha' \cong \alpha_H$. A magnetização final dos carbonos será:

$$M(^{13}C) = C_C H_{1C} / \alpha' \cong C_C H_{1C} / \alpha_H \tag{4.10}$$

Substituindo as equações 4.7 e 4.8, temos:

$$M(^{13}C) = C_C (\gamma_H / \gamma_C) H_0 / \alpha_R \tag{4.11}$$

Logo que H_{1C} é removido, *M(C)* decai para zero no campo $\boldsymbol{H}_0$ com um tempo de relaxação T_{2C}, observando-se o respectivo FID. Após o FID dos carbonos, os carbonos voltam a ter temperatura de spin infinita (magnetização nula), conforme ilustra a figura 4.9.D. Então podemos iniciar uma nova sequência de transferência de polarização. A figura 4.10 ilustra o experimento de polarização cruzada.

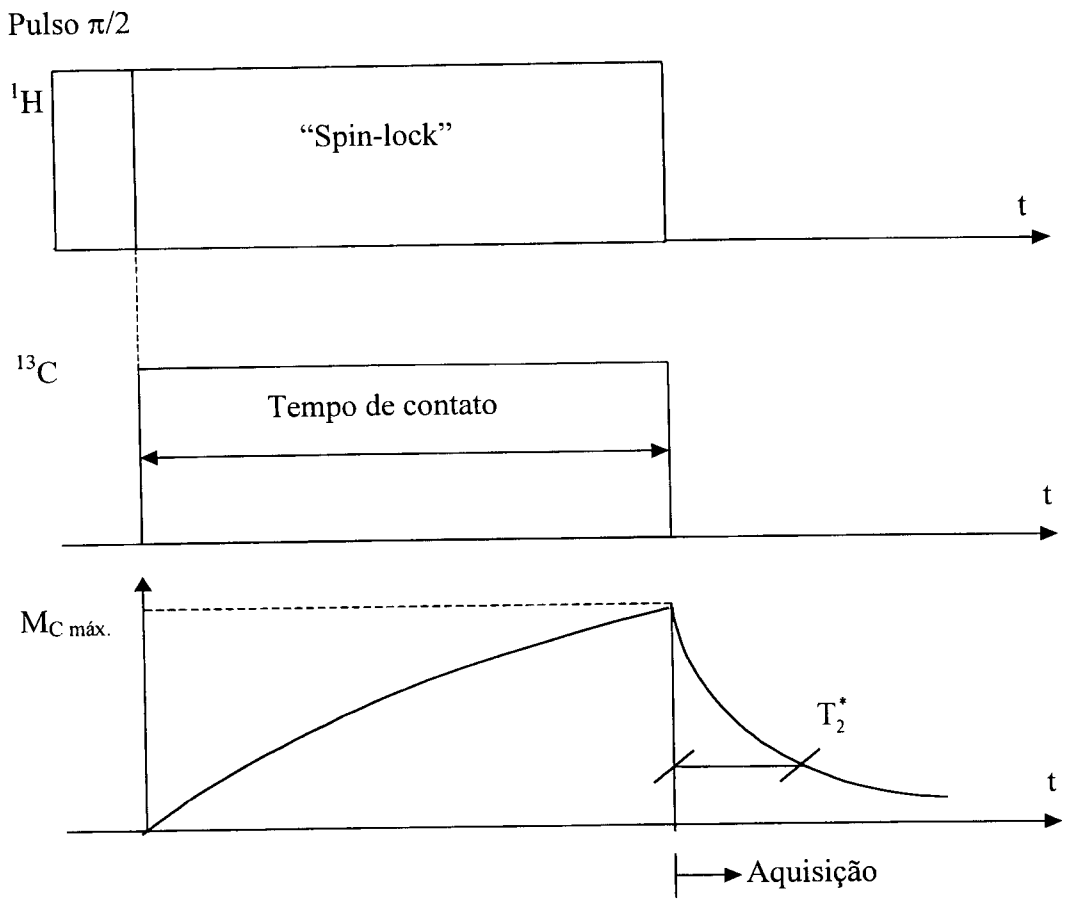


Fig.4.10. Diagrama da sequência de polarização cruzada. Devemos mencionar que em nossos experimentos utilizamos MAS e desacoplamento dipolar.

4.6. A Condição de Ernst

Existem formas de otimizar a relação sinal/ruído de uma medida. Principalmente para medidas com T_1 longos, onde a duração da medida deve ser longa para que tenhamos um número de médias suficiente para obter uma relação sinal/ruído satisfatória, a utilização de métodos de otimização se faz necessária. Uma escolha conveniente do intervalo de pulso d1 e um ângulo de "flip" α, chamado ângulo de Ernst, tal que

$$\cos \alpha = \exp(-d1/T_1) \qquad (4.12)$$

assegura a melhor média de sinal[14]. Em nosso caso, os parâmetros de medida $\alpha=32^0$ (pw= 1.5μs) e d1=18s foram determinados assumindo um tempo de relaxação para sílica de até ≅ 120s. Posteriormente, encontramos o tempo de relaxação para sílica, conforme descrito na seção 6.1.6, da ordem de 700s. Dessa forma nossos parâmetros estão fora da condição de otimização. Apesar disso fatores de correção da intensidade dos sinais relacionados ao ângulo de "flip" foram devidamente empregados (Seção 6.2.3b).

4.7. O Deslocamento Químico ^{29}Si.

Os espectros RMN ^{29}Si constituem a base de nossas análises. Portanto o deslocamento químico ^{29}Si é o principal parâmetro de caracterização estrutural dos nossos espectros, permitindo-nos detectar quais sítios estruturais estão presentes nas amostras medidas.

Estudos quântico-químicos semi-empíricos[15] de deslocamentos químicos(δ) prevêem, além da coordenação dos sítios a qual é o fator mais determinante, a dependência de δ com comprimentos de ligações SiO e ângulos SiOSi. Em particular, sabemos[15] que os comprimentos de ligações SiO em silicatos variam de 0.155 a 0.169 nm e δ mais negativos são observados para comprimentos de ligação SiO menores. Estudos tem demonstrado uma extremamente alta sensibilidade dos δ aos comprimentos de ligação SiO, sendo concluído de considerações empíricas e teóricas que um comprimento de ligação de 10^{-4}nm corresponde a uma diferença de deslocamento de 1ppm. Quanto aos ângulos SiOSi, relata-se que silícios de mesma coordenação podem apresentar diferenças de deslocamento de 10ppm em função dos ângulos SiOSi. Existem correlações empíricas entre δ e ângulos de ligação SiOSi[15]. Os trabalhos que obtiveram relações quantitativas entre δ e parâmetros estruturais são baseados em modelos

quânticos semi-empíricos e estabelecem resultados para δ, em grande parte, em termos de eletronegatividade. No que diz respeito aos δ experimentalmente observados mais negativos (deslocamentos de alto campo) com aumento do número de conexões SiOSi de um dado tetraedro SiO_4 ($Q^0 \rightarrow Q^4$), os sítios Q^n denotam que o silício no tetraedro tem n conexões SiOSi. A eletronegatividade é geralmente mais alta para oxigênios ponte do que para oxigênios não ponte. Correlações empíricas também prevêem deslocamentos de mais alto campo com aumento da força de ligação cátion-oxigênio para silicatos. A força de ligação aumenta com o caráter covalente; $SiO^-...M^+ \rightarrow$Si-O-Al $\rightarrow$Si-O-Si, onde M representa vários cátions alcalinos e alcalinos-terrosos.

4.8. O Espectrômetro de RMN

Nesta seção é feita uma descrição elementar do espectrômento de RMN comercial da Varian Associates modelo Unity INOVA 400, onde foram feitas as medidas. Na figura 4.11 podemos observar o diagrama de blocos do espectrômetro.

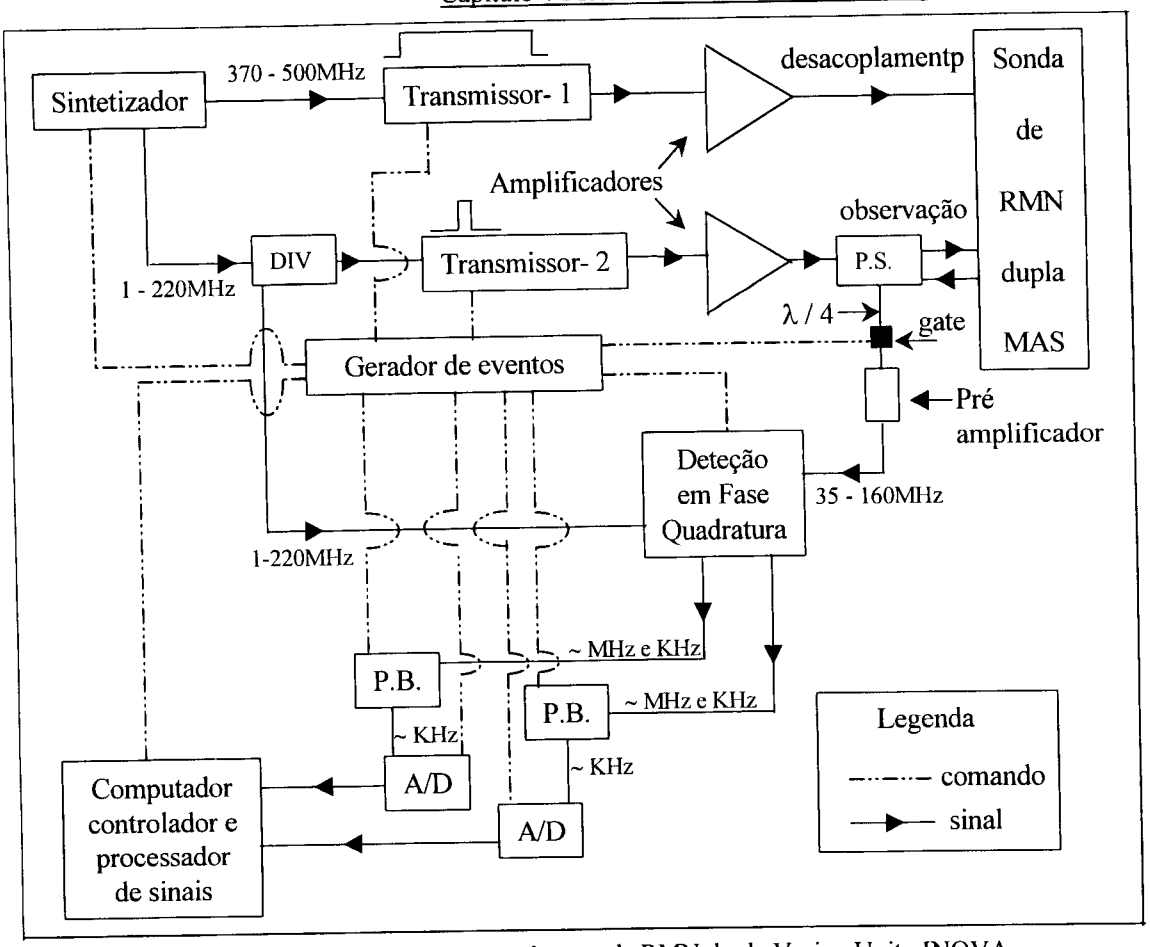


Fig.4.11. Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN dupla Varian Unity INOVA

Descreveremos em linhas gerais as funções dos equipamentos básicos que compõem o espectrômetro e os mecanismos eletrônicos relacionados aos processos de medida.

O campo magnético necessário para a excitação dos núcleos de interesse 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 (o hidrogênio tem frequência de ressonância $\cong$ 400MHz) e a banda de baixa freqüência, utilizada para a excitação de núcleos entre 1MHz e 220MHz (os núcleos de nosso interesse , ^{29}Si e ^{13}C, possuem frequências de ressonância em 79.4MHz e 100.6 MHz, respectivamente). A potência do sinal sintetizado é da ordem de mW.Os sintetizadores geram os sinais necessários à excitação dos núcleos. O sinal gerado pelo sintetizador passa por dois transmissores sem ganho de potência. O transmissor 1 recebe o sinal de alta freqüência (em nosso caso para excitar os hidrogênios), 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 freqüência produzido pelo sintetizador (parte é desviada para detecção em fase quadratura), destinado a irradiar o núcleo de interesse (em nosso caso silício ou carbono) e o transforma em um pulso de duração *pw*, pré determinado pelo usuário no micro computador. Após a passagem destes sinais pelos seus respectivos transmissores, eles são encaminhados para dois amplificadores que aumentam a potência destes sinais para que eles sejam capazes de excitar todos os núcleos ressonantes, com máximos valores de 100W para o canal de desacoplamento e 300W para o 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 μV), é encaminhado para o pré amplificador passando por uma chave eletrônica[16] controlada pelo gerador de eventos, que abre ou fecha a

---

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

passagem de sinais para o pré-amplificador, através de um cabo $\lambda/4$ (¼ 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[17]. Após a passagem pelo pré-amplificador a magnitude do FID é da ordem de V. 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 freqüências, construídos com cabos $\lambda/4$ da alta freqüência.

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 freqüência da ordem de KHz.

Estes sinais são conduzidos para conversores analógico digitais (A/D) com máxima freqüência 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.

4.9. 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 amostras em freqüências de 35 até 160MHz, variação de temperatura entre -50^0C até 100^0C, rotação em torno do ângulo mágico, dupla ressonância , e pulsos de $\pi/2$ em até mínimos de 3μs para o ^{13}C, com 300W de potência[18].

A excitação de núcleos de uma amostra se faz colocando-a dentro de uma bobina selenoidal e aplicando nessa bobina uma corrente alternada. A intensidade desta

corrente deve ser tal que possa gerar na bobina campos magnéticos alternados apreciáveis na freqüência de Larmor, capazes de tirar a magnetização de seu estado de equilíbrio.

Iniciaremos com a descrição do funcionamento de uma sonda de uma única ressonância (básico) e posteriormente de uma sonda de dupla ressonância. A impedância padrão dos equipamentos de RMN é de 50Ω. Afim de se evitar a reflexão da rádiofrequência sobre o amplificador de radiofrequência 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 freqüência.

Na figura 4.12 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 LC_p.

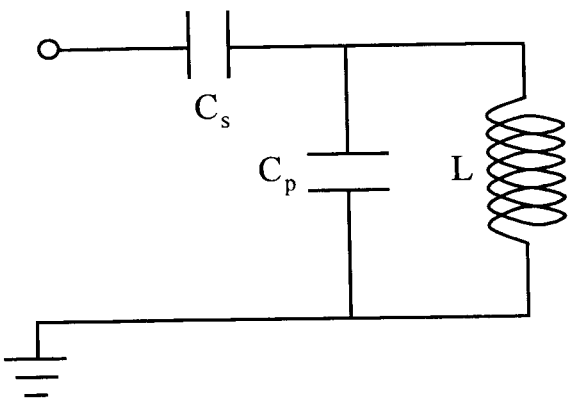


Fig.4.12. Circuito de RF básico

As capacitâncias podem variar permitindo que C_p atinja a condição de impedância nula para o arranjo LC_p, o que corresponde a estarem em perfeita ressonância. O capacitor C_s esta disposto em série com o circuito ressonante LC_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[29]. Ao conseguirmos a adaptação de impedâncias entre o circuito ressonante e o equipamento através de C_s, poderemos realizar 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 freqüências diferentes simultaneamente. Este tipo de circuito deve ser construído de tal forma a não permitir a passagem de RF do circuito que esta irradiando em alta freqüência 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 4.13. Estes cabos são de ¼ do comprimento de onda da alta freqüência aplicada à bobina. No ramo de altas freqüência (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 freqüência não passa para o circuito de baixa freqüência.

No ramo de baixas freqüências (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 freqüência como o ramo de baixas freqüências formam um circuito como o mostrado figura 4.12 e desacoplados, não permitindo a passagem da rádio freqüência de um circuito para o outro, permitindo a sintonia das duas freqüências independentemente[19].

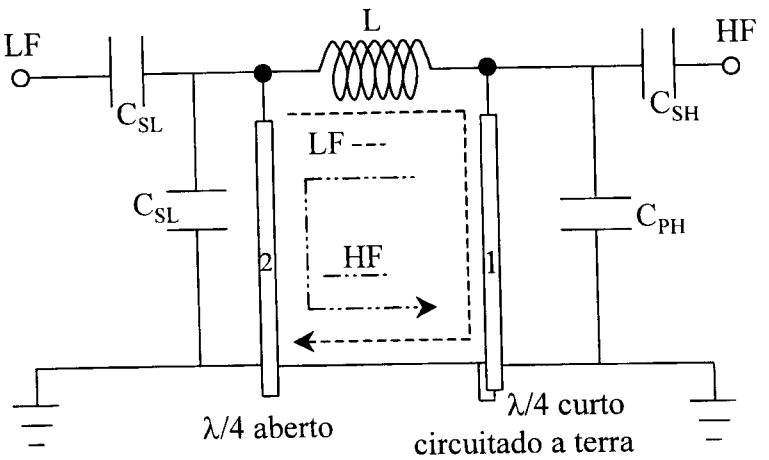


Fig.4.13. Circuito de dupla ressonância com apenas uma bobina

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

5. Hidratação

Neste capítulo apresentaremos o processo de hidratação de materiais cujos produtos de hidratação têm propriedades de resistência. A resistência conferida a tais produtos de hidratação se deve predominantemente à presença de um composto denominado silicato de cálcio hidratado* (C-S-H), o qual caracterizaremos. O material em hidratação no nosso caso é a cinza de casca de arroz (CCA). A CCA é um material pozzolânico, isto é, apesar de não ter propriedades de cimento isoladamente, contém constituintes que combinam-se com hidróxido de cálcio (cal,$Ca(OH)_2$) a temperaturas ordinárias na presença de água para formar compostos de baixa solubilidade estáveis possuindo propriedades de cimento.

5.1. Reação de Hidratação.

Na química de cimentos, o termo hidratação denota a totalidade das mudanças que ocorrem quando um cimento anidro, ou uma de suas fases constituintes, se combina com água. As reações químicas que ocorrem são geralmente mais complexas do que simples conversões de compostos anidros nos correspondentes hidratados. Uma mistura de cimento e água em tais proporções que o material resultante da mistura torna-se moldável é denominada uma pasta fresca. No estado endurecido ocorre o processo de endurecimento. Endurecimento é desenvolvimento significativo

* Para maiores detalhes ver Taylor, H.F.W. Cement Chemistry. Academic Press, 1990.

resistência mecânica, e é normalmente um processo lento. Cura significa armazenagem sob condições tais que as reações de endurecimento ocorrem.

Usualmente distinge-se três fases relacionadas à hidratação dos cimentos; a fase inicial, que ocorre nas 3 primeiras horas do processo de hidratação, a fase intermediária, que ocorre até 24 hs após o início do processo de hidratação e a fase tardia, a partir de 24 hs de hidratação, na qual efetivamente há desenvolvimento da resistência mecânica da pasta. Nosso trabalho visa caracterizar através de RMN a hidratação na fase tardia. Nessa fase, os grãos de sílica são dissolvidos pelos grupos hidratantes OH^- e H_2O na direção da periferia para o centro dos grãos. O C-S-H resultante da reação da sílica com os grupos hidratantes se precipita em torno dos grãos formando uma camada cada vez mais espessa pela qual os grupos hidratantes devem se difundir para continuar hidratando os grãos de sílica. A figura 5.1 ilustra a situação.

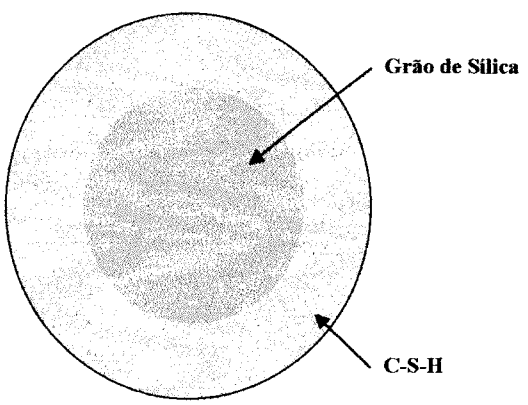


Fig.5.1. Grão de sílica e C-S-H formado a partir de sua hidratação

5.2. CCA

A CCA é o material pozzolânico caracterizado nesse trabalho. A casca de arroz é um dos maiores resíduos da agricultura a nível mundial, contendo ao redor de 20% de

sílica na sua composição. Através de vários processos e da calcinação controlada (temperaturas superiores a 500^0C), é possível obter uma cinza rica em sílica amorfa que reage na presença de água fortemente alcalina. Após o processo de queima, o material formado consiste em grande parte de sílica amorfa que tem uma alta área de superfície específica.[8]

As pastas hidratadas de CCA utilizados nesse trabalho foram obtidas através da mistura $0.47H_2O$ +0.53 [0.1CCA +0.9Ca $(OH)_2$]. Tais proporções são utilizadas para otimização da reação pozzolânica.

5.3. Estrutura do Silicato de Cálcio Hidratado.

O nome silicato de cálcio hidratado designa basicamente fases semi cristalinas formadas basicamente silício, cálcio, oxigênio, água e quantidades variáveis de Al, Fe Mg e outros cátions minoritários alcalinos e alcalino-terrosos. Na maioria dos materiais o C-S-H é um material semi cristalino com alto grau de desordem estrutural, embora sua estrutura seja basicamente caracterizada em termos da estrutura de dois minerais cristalinos, a 1.4-nm tobermorita e a jenita[8].

Diversos estudos experimentais levaram à construção de um modelo estrutural para o C-S-H formado por cadeias finitas de silicato, semelhantemente às cadeias das estruturas dos minerais 1.4-nm tobermorita e a jenita. Tais cadeias possuem um número de tetraedros 2+3n, onde n é o numero de silicatos, de forma que as cadeias têm periodicidade de 3 tetraedros. Esses silicatos de forma tetrédrica têm vizinhanças consideravelmente distintas conforme podemos avaliar pela figura 5.2 que mostra a estrutura básica de uma cadeia de C-S-H pentamérica[†]. Observamos que os sílicios

[†] Para maiores detalhes ver Taylor, H.F.W. Cement Chemistry. Academic Press, 1990.

das extremidades possuem apenas um oxigênio ponte ligado a outro silício (sítio Q^1) e os silícios internos possuem dois oxigênios ponte ligados a outros silícios (sítio Q^2).

Estas coordenações se refletem diretamente no deslocamento químico de um espectro RMN ^{29}Si. Um dos tetraedros pode ser visualizado como uma ponte entre dois dímeros.

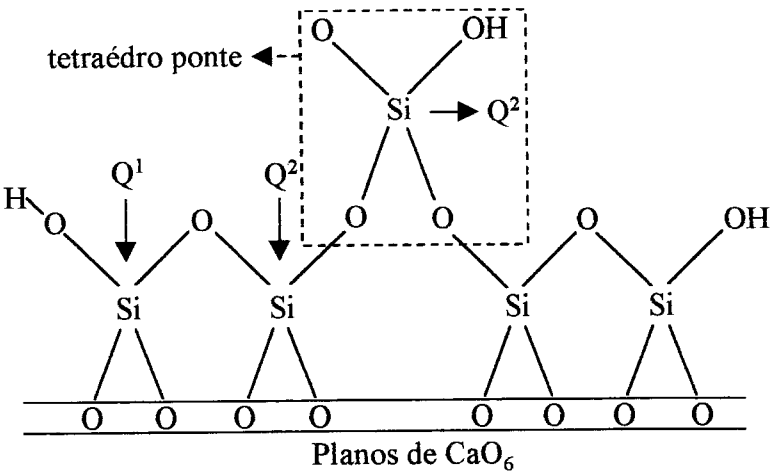


Fig.5.2. Estrutura básica de uma cadeia de C-S-H pentamérica.

Notamos também que cada silício dos tetraedros não ponte estão ligados a dois oxigênios de uma camada de cal com cálcios de coordenação 6. A 1.4-nm tobermorita é assim denominada porque ao camadas de cal estão separadas de 1.4-nm. É relevante mencionar que há um espaço entre as camadas de C-S-H capaz de alojar grupos hidratantes H_2O e OH^-, cátions e impurezas em geral. São comuns as substituições de átomos de silício por alumínios na estrutura do C-S-H, porém, como veremos no capítulo 6 a análise química da CCA revelou que ela não dispõe de alumínios para que isso aconteça. A notação C-S-H se refere a $CaO+SiO_2+H_2O$, onde C designa CaO, S designa SiO_2 e H designa H_2O.

5.4. Preparação das Amostras.

Evidentemente, os processos envolvidos na preparação de quaisquer amostras são determinantes para as propriedades do produto final. No caso da CCA não é diferente.

A preparação da CCA envolve a queima da casca de arroz em leito fluidizado. No entanto é importante mencionar que existem outros processos de queima obtendo-se sílica altamente reativa (Souza, M.F.; Magalhães, W.L.E.; Persegil, M.C. Silica Derived from Burned Rice Hulls. Material Research, Vol.5, Nº 4, 467-474, 2002).

São objetivos do processo de queima a maximização das propriedades pozzolânicas das cinzas, assim como a minimização das concentrações de carbonos nas mesmas.

A reatividade da CCA cai rapidamente para temperaturas acima de 900^0C[20].

Consequentemente o procedimento deve ser cuidadoso afim de evitar que a temperatura tal limite crítico para a utilidade de futuras pastas de CCA como cimento.

Os meios utilizados para controlar a temperatura no leito envolvem controle da concentração de carbono no leito, injeção de ar e eventualmente injeção de vapor.

Não discutiremos os detalhes técnicos destes métodos. Outra variável que deve ser controlada afim de não comprometer a reatividade da cinza é o chamado tempo de residência da cinza no sistema, ainda que com temperaturas inferiores a 900^0C. Assim a taxa de reciclagem do processo deve ser controlada de modo a proporcionar um tempo de residência apropriado em concordância com uma fração aceitável de carbono na cinza e cristal. A presença de partículas carbonáceas distribuídas na cinza também levam à redução da reatividade. Essa redução de reatividade é atribuída à redução da superfície ativa da cinza[13]. A temperatura mínima de queima de nossas amostras foi 387^0 e a máxima 900^0C, condição que maximiza a reatividade e mantém a concentração de carbonos inferior a 2%, o que também é satisfatório.

Obtida a cinza, houve a moldagem dos corpos de prova para verificar a possibilidade de desforma e ruptura dos corpos de prova com idade de 7 dias. Na moldagem foram utilizados os seguintes materiais :cal hidratada e CCA(IPT). Foram moldados corpos de prova de pasta, com 3 tipos de condição de cura: ambiente de laboratório, câmara úmida e câmara de carbonatação. No regime de cura utilizado, os corpos de prova permaneceram na forma em ambiente de laboratório e, a seguir foram mantidos nas três condições de cura acima especificadas durante um período de 28 dias. Conforme já mencionamos foi utilizada uma relação pozolana/cal=1/9 e água/aglomerante=0,9.

6. Resultados Experimentais

Neste capítulo, apresentaremos os resultados experimentais obtidos na CCA e nas pastas, nas condições de medida descritas no capítulo 4. Os resultados estão acompanhados de breves análises e serão discutidos de forma completa no capítulo posterior. Primeiramente, apresentaremos os dados experimentais associados à CCA e posteriormente os dados associados às pastas de várias idades.

6.1. CCA

6.1.1. Análise Química

Na tabela 6.1 temos os resultados da análise química* da amostra de CCA, queimada segundo as condições mencionadas na página 69.

Composto	Concentração(%)
SiO_2	83,15
Perda ao Fogo†	7,16
Umidade	3,59
K_2O	1,72
Fe_2O_3	1,43
CaO	0,97
MgO	0,93
CO_2	0,72
SO_3	0,21
Al_2O_3	0,09

* Realizada no IPT pelo pesquisador Valdecir Quarcioni.
† Compostos orgânicos e água.

Na_2O	0,04

Tabela 6.1. Análise Química da CCA

Baseados na tabela 6.1, podemos concluir que a amostra de CCA utilizada neste estudo consiste principalmente de sílica e espécies orgânicas, contendo também traços K, Mg e Fe. Notamos que a CCA possui alta concentração de sílica e baixas concentrações de Al_2O_3, Fe_2O_3 e Na_2O em relação a outros materiais pozzolânicos[21] como cinza vulcânica e cinza volante.

A partir dos resultados da análise química podemos calcular, através das massas atômicas, as frações atômicas das várias espécies presentes na CCA com respeito ao Si e também as massas percentuais correspondentes a cada espécie atômica presente na amostra. Estas quantidades são mostradas na tabela 6.2.

Espécie Atômica	Massa (%)	Fração
Si	38,86	1
O	49,54	2,2
K	1,45	$2,6x10^{-2}$
Fe	1,02	$1,3x10^{-2}$
Ca	0,71	$1,3x10^{-2}$
Mg	0,57	$1,6x10^{-2}$
H	0,41	$2,8x10^{-1}$
C	0,2	$1,2x10^{-2}$
S	0,08	$1,8x10^{-3}$
Al	0,05	$1,3x10^{-3}$
Na	0,03	$1x10^{-3}$

Tabela 6.2. Conteúdo das espécies atômicas presentes na amostra de CCA em massa (%) e sua fração relativa ao Si.

As massas e quantidades relativas de átomos de H, O e C estão subestimadas devido ao fato de que não sabemos qual a contribuição dessas espécies atômicas nos compostos orgânicos que contribuem à massa perdida ao fogo. Com exceções do Ca, H e O, as

frações atômicas se conservam para as pastas, cuja produção envolve apenas a adição de cal [$Ca(OH)_2$] e água.

6.1.2. Difração de raios-x (DRX) em pó.

O difratograma de raios-x para uma amostra de CCA em pó foi obtido afim de caracterizar à fração de material cristalino presente. Os difratogramas foram medidos no grupo de Cristalografia do IFSC, num difratômetro Rigaku Rotaflex RU200B utilizando a linha $K\alpha_1$ do Cu. Na figura 6.1 vemos o difratograma obtido. Os ângulos das reflexões mais intensas estão listados na tabela 6.3.

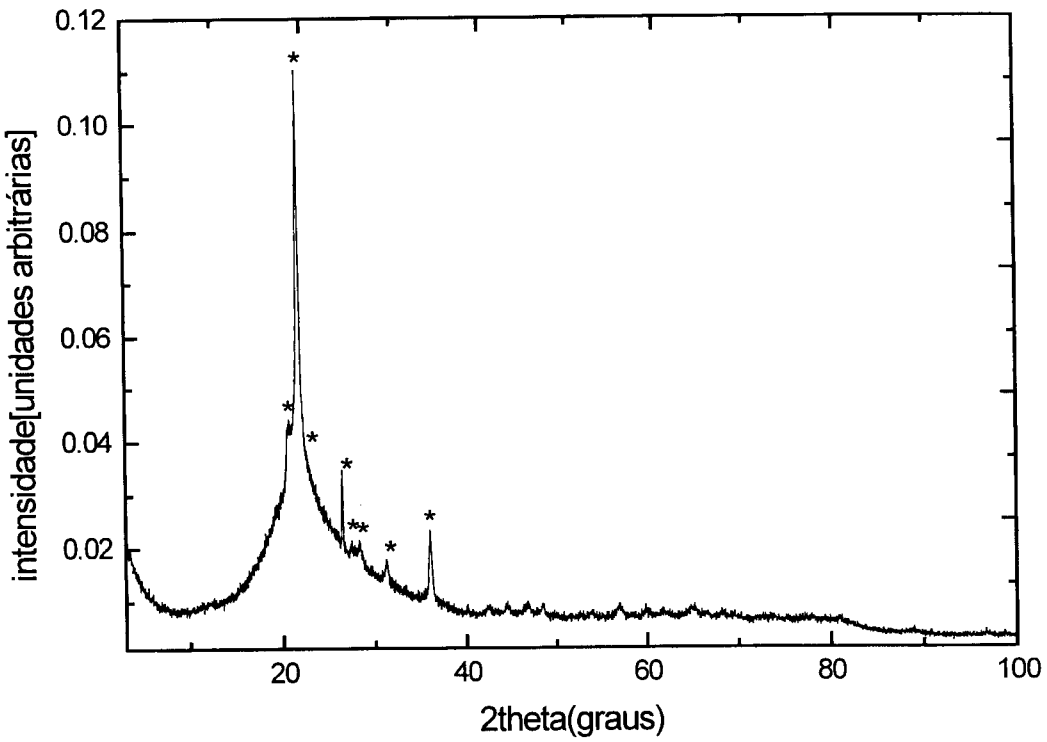


Fig. 6.1. Difratograma de raios-x da CCA com os principais picos assinalados com asteriscos

2theta(graus)	Intensidade	Atribuição
20.6	39	Quartzo/Tridimita
21.8	100	Cristobalita/Tridimita
22.5	36	Cristobalita/Tridimita
26.5	32	Quartzo
27.4	19	Quartzo
28.3	19	Cristob./silicatos Mg
31.2	17	Cristob./silicatos Mg
36.0	21	Cristob./silicatos Mg

Tabela 6.3. Posição, intensidade e atribuição dos picos de difração resolvidos na CCA.

6.1.2a. Análise do Difratograma de Raios-X .

Ao analisarmos o difratograma de raios-x da CCA, esperamos verificar a presença de um conjunto de picos associados à sílica, devido a sua alta concentração. A caraterística mais notória do difratograma da Figura 6.1 é a presença de uma reflexão larga centrada em $\cong 21.8^0$. Atribuímos esta reflexão à sílica amorfa, pois sabemos que apresenta picos[22] na região de 22^0. O alargamento do pico observado está associado à desordem estrutural do material. Por outro lado, avaliamos não apenas a presença de sílica em fase amorfa, mas também em suas fases cristalinas. Observamos vários picos estreitos, associados polimorfos da sílica ficam sobrepostos à linha larga da sílica amorfa. Dentre as várias formas cristalinas (quartzo, cristobalita, tridimita), o quartzo possui picos (Powder Difraction Files)[23] mais intensos nas regiões de 27^0 e 21.1^0, sendo o único polimorfo com reflexão intensa na região de 27^0. Como é mostrado na tabela 6.3, identificamos picos em 26.5^0, 27.4^0 e 20.6^0, os quais podem ser atribuídos ao quartzo. Verificamos que muitos outros compostos usualmente encontrados em cinzas calcinadas de diferentes formas (incluindo outras formas de sílica cristalina, silicatos de cálcio,

óxidos silicatos de cálcio, silicatos de magnésio, carbonatos de cálcio, carbonatos cálcio magnésio, carbeto de silício, grafite, óxidos de ferro, óxidos de magnésio, potássio) não possuem pico naquelas posições, de modo que podemos afirmar que constatamos univocamente a presença de quartzo na CCA. As referências[23] relatam apenas um pico para o quartzo na região de 27^0, ao passo que constatamos 2 picos (26.5^0 e 27.4^0). O fato dessa reflexão estar desdobrada indica possíveis deformações na célula cristalina. Por outro lado, a relação de intensidades entre os picos observados é diferente da esperada, fato que sugere a existência de orientações preferenciais dos policristais.

A cristobalita, outra forma de sílica cristalina, possui os picos de difração mais intensos nas regiões de 21.8^0, 22.5^0, 28.2^0, 31.1^0e 36^0 (PDF)[24], os quais foram todos achados em nosso difratograma e indicam a presença dessa fase na amostra de CCA. Esta identificação está de acordo com dados da literatura, que mostram a cristalização da cristobalita em frações substanciais para temperaturas de queima da casca de arroz de 1200^0C e superiores[22].

No entanto, uma terceira forma de sílica cristalina, a tridimita, possui picos mais intensos nas regiões de 20.3^0, 21.5^0 e 23^0, os quais estão próximos de picos em nosso difratograma já atribuídos univocamente a cristobalita e quartzo. Por este motivo não é possível afirmar de forma conclusiva a existência de tridimita nesta amostra de CCA.

Em relação à existência de compostos do tipo carbeto de silício, produtos conhecidos da queima da CCA em altas temperaturas, deveríamos encontrar picos nas regiões de 35.7^0,60.1^0 e 71.8^0 para β-SiC cristalinos na fase cúbica[22]. A não observação de tais picos está em concordância com o fato de nossa amostra ter sido queimada a temperaturas inferiores.

Dentre os compostos (carbonatos, silicatos e óxidos candidatos a serem detectados no difratograma) contendo espécies de menor abundância na amostra, de acordo com a análise química, como K, Fe, Mg e Ca, apenas o $Mg(SiO_3)$ apresenta picos de difração compatíveis com os obtidos no difratograma. Os picos (PDF)[25] observados em 28.3^0, 31.2^0 e 36^0 correspondem às regiões esperadas para os 3 picos de maior intensidade, em ordem decrescente, para o $Mg(SiO_3)$. Porém estes picos também podem ser atribuídos a cristobalita e portanto não é conclusiva a identificação do composto.

6.1.3. Espectro de RMN de ^{29}Si.

A detecção de sinais de ^{29}Si RMN em certas regiões de deslocamento químico permite-nos identificar, de acordo com dados da literatura [15], as espécies Q^n (notação descrita na seção 4.7) existentes. Para a amostra de CCA obtivemos o espectro de ^{29}Si RMN mostrado na figura 6.2, na condição de ângulo de Ernst com pw=1.5μs e d1=18s.

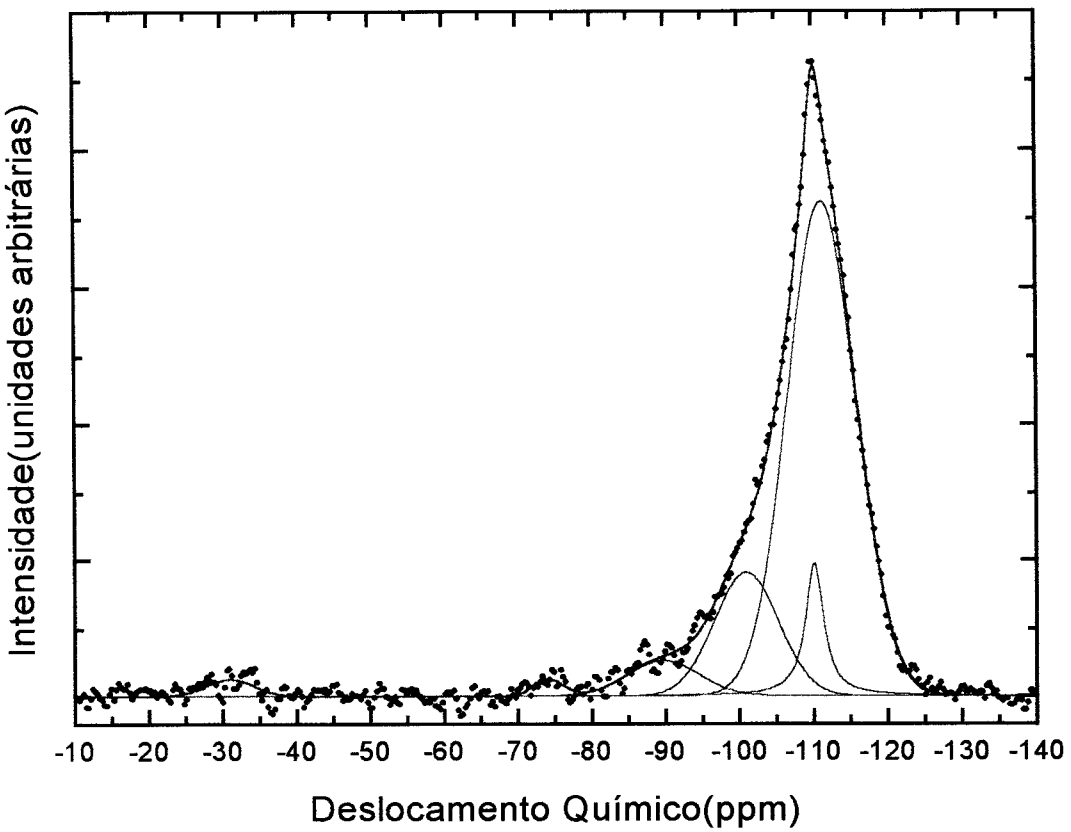


Fig.6.2. Espectro ^{29}Si para CCA em pontos pretos, juntamente com funções ajustadas e o ajuste total em azul.

O espectro apresenta basicamente um sinal assimétrico, intenso e largo na região de ≅ -80 a –125 ppm e outro sinal, de intensidade muito inferior, na região de –33 ppm.

Atribuímos o sinal na região de ≅ -110ppm a grupos silicatos em sítios Q^4, o sinal na região de ≅ -100ppm a sítios Q^3 e o sinal na região de ≅ -90ppm a sítios Q^2. O sinal na região de –74.1 ppm deve corresponder a sítios SiO_3C ou $MgSiO_3$

A presença de grupos Q^3 e Q^2 está relacionada com os silícios da superfície das partículas de sílica, fato que é compatível com o tamanho pequeno das partículas (≅ nm) e/ou sua alta porosidade. Se tivéssemos sílica na forma de agregados com relação superfície/volume baixa teríamos um sinal associado a Q^4 muito mais intenso e o sinal associado a Q^3 não seria observável.

Para obtermos relações quantitativas das populações de Si nos diferentes sítios químicos, devemos obter as intensidades integradas das linhas de ressonância associadas. Para isso, os espectros foram deconvoluídos numericamente*. Foram realizados ajustes através do método dos mínimos quadrados, utilizando-se funções típicas como gaussianas e lorentzianas, as quais são previstas fisicamente como boas aproximações para linhas de espectros de RMN. Na figura 6.2, apresentamos o espectro de RMN experimental e o ajuste realizado. Devido à desordem estrutural da sílica amorfa, as linhas de ressonância dos sítios Q^n possuem uma larga distribuição de valores de deslocamento químico isotrópico. A melhor aproximação a estas distribuições é através de funções gaussianas. Porém, na região de desvios químicos de silício Q^4 foi necessário ajustar também uma linha lorentziana adicional, para reproduzir o perfil do espectro observado experimentalmente. A inclusão desta função está justificada pela observação por DRX de frações de sílica em estado cristalino. Estes sítios Q^4 apresentam uma menor distribuição de deslocamentos químicos em relação ao Q^4 amorfo. Também testamos um ajuste com uma gaussiana e o resultado não foi satisfatório de modo que fomos levados a concluir que realmente trata-se de um sítio cristalino caracterizado por uma forma de linha lorentziana.

Através dos ajustes obtivemos parâmetros básicos das linhas espectrais como posições, larguras e intensidades, que refletem características estruturais. Na tabela 6.4 apresentamos um sumário dos parâmetros obtidos do ajuste por mínimos quadrados.

* Foi utlilizado o software PeakFit Version 4 for Win 32. Jandel Scientific.

Sítio	Ajuste	Centro(ppm)	Área(%)	Largura(ppm)
Q^4	Gauss	-(111.2 ± 0.2)	68 ± 4	10.8 ± 0.2
Q^4	Lorentz	-(110.1 ± 0.1)	7 ± 1	2.9 ± 0.3
Q^3	Gauss	-(101.0 ± 0.6)	16 ± 5	10 ± 2
Q^2	Gauss	-(90 ± 2)	5 ± 2	11 ± 2
$SiO_3C/MgSiO_3$	Gauss	-(74.1 ± 0.4)	1.1 ± 0.2	5±1
SiO_2C_2	Gauss	-(31.0 ± 0.5)	1.7 ± 0.2	8 ± 1

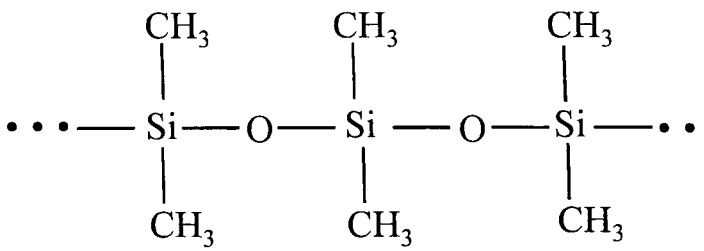
Tabela 6.4. Sumário da deconvolução do espectro ^{29}Si da CCA.

A linha correspondente a Q^4 cristalinos, centrada em −110.1ppm, se refere provavelmente à cristobalita, a qual sabemos que possui linha na região de 109.9 ppm[15]. Há outras evidências para essa atribuição, pois como vimos no difratograma de raios-x da CCA a cristobalita foi detectada. E como veremos no difratograma de uma pasta a cristobalita (não reativa) também foi detectada.

Foram testados ajustes alternativos para o espectro compatíveis com informações conhecidas da CCA. Em particular, utilizando-se o mesmo número de linhas que o ajuste que obtivemos, portanto levando em consideração o mesmo número de sítios. No entanto, em tais ajustes alternativos não foram impostas limitações às posições centrais e larguras das linhas. Concluímos que o ajuste acima foi o mais adequado devido a menor sobreposição das linhas e a diferença de cerca de 10ppm entre as posições centrais de Q^4 e Q^3 em concordância com estudos anteriores[15]. O notório grande alargamento não homogêneo das linhas caracteriza a natureza amorfa dos sítios estudados.

Considerando que os grupos Q^3e Q^2 correspondem à região superficial das partículas de sílica ao passo que os grupos Q^4 correspondem a regiões interiores dos grãos, uma relação média de $(Q^3+Q^2)/Q^4 \cong (0.3 \pm 0.1)$ para os grãos evidencia uma alta relação superfície/volume associada a sua alta porosidade e/ou tamanho nanométrico[26].

A linha centrada em -31ppm pode ser atribuída a Si em ligações Si-C, em particular a cadeias SiC_2O_2 cujos deslocamentos químicos estão entre -18 e -35ppm dependendo da segunda esfera de coordenação[27]. A baixa intensidade da linha, (1.7 ± 0.2), indica uma concentração pequena destas espécies químicas. Os sítios tem uma estrutura como ilustrada a seguir:



Devido às diferenças de deslocamento químico observadas, concluímos que estas ligações não correspondem à superfície da sílica[28]. Já que silícios na superfície da sílica não podem ter deslocamentos químicos mais negativos que cerca de –20 ppm. para um silício Q^2 ligado a dois grupos metila.

6.1.4. Espectro RMN de ^{13}C .

A casca de arroz é constituída principalmente por derivados da lignina e celulose[29]. Após a queima a temperaturas maiores que 500^0C, só restam traços de compostos carbonatados como sílico-orgânicos, partículas de carbono amorfo e, a temperaturas mais altas, carbeto de silício. A concentração de carbono retido na cinza e o tipo de compostos formados, dependem fortemente das condições de queima, atmosfera e impurezas presentes[32],[30]. Na cinza considerada neste trabalho, as condições de queima foram determinadas para minimizar o conteúdo de partículas carbonáceas e maximizar

as propriedades pozzolânicas da sílica. Portanto, era esperado uma baixa concentração de carbono nestas amostras.

Na figura 6.3 podemos ver o espectro RMN de alta resolução de ^{13}C da CCA normalizado, medido com polarização direta e desacoplamento de ^{1}H.

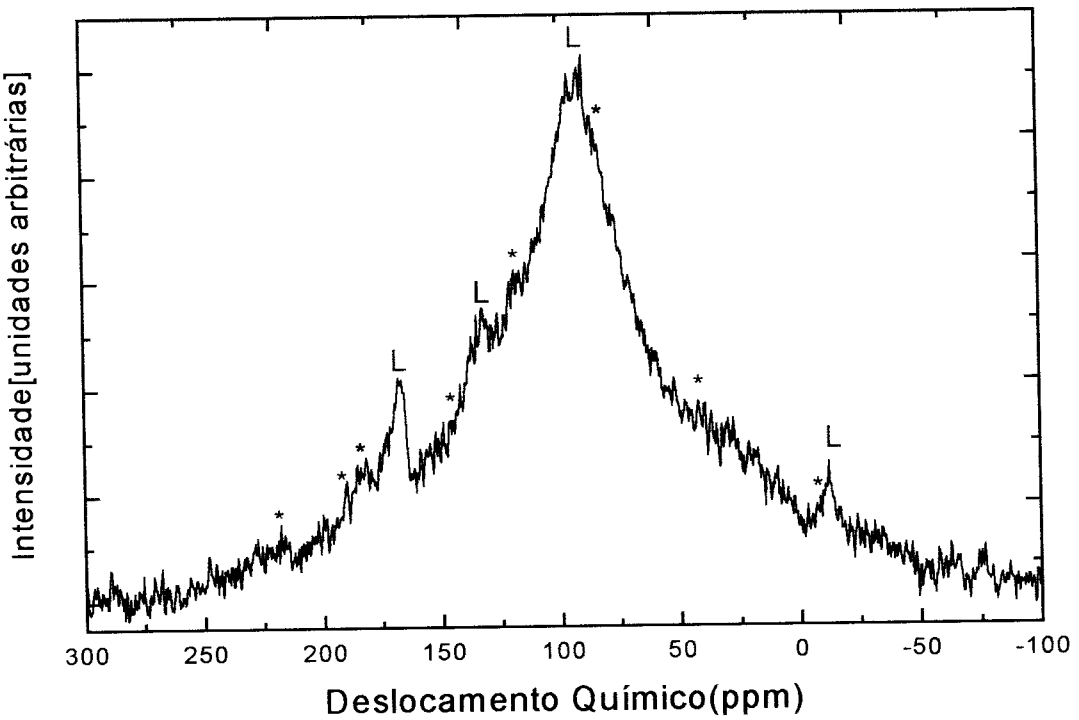


Fig.6.3. Espectro ^{13}C da CCA com identificação das linhas, assinaladas com a letra L, e suas respectivas bandas laterais, assinaladas com asteriscos de cor correspondente.

Observamos 4 linhas no espectro de ^{13}C-RMN. A linha mais intensa está localizada na região de 92.2ppm e possui um grande alargamento indicando a desordem estrutural/química dos sítios de carbono correspondentes. A existência de bandas laterais e outras linhas fortemente sobrepostas torna a deconvolução do espectro inviável. Portanto, não foram estimadas as frações das diferentes espécies de ^{13}C. O desvio

químico central da linha de ressonância é muito baixo para ser atribuído puramente a carbonos aromáticos[30] em domínios amorfos com estrutura tipo grafite, tal como os observados em algumas amostras de CCA [15]. A largura da linha observada compreende também a região de desvios químicos de carbonos tanto em hibridização sp^2 (aromáticos) como sp^3 [31], [38]. Discutiremos posteriormente, no Capítulo 7, as possíveis atribuições para esta linha.

Existe outra linha intensa, fortemente sobreposta à primeira, centrada na região de 133ppm, que pode ser associada a carbonos aromáticos sem ligação com oxigênio[33] . A largura da linha é maior que a esperada em materiais cristalinos, de onde podemos inferir a existência de desordem estrutural na estrutura da qual estes carbonos participam.

Também constatamos a presença de uma linha relativamente estreita na região de 168ppm que atribuímos a carbonos com ligação a oxigênio (0=C< ou O=C-O) [30]. A largura da linha também indica desordem estrutural para estes carbonos.

Finalmente, verificamos a presença de uma linha fraca na região de -11.6ppm, que atribuímos a carbonos em ambientes químicos com ligações a silício tal como SiO_2C_2[34], interpretação que é compatível com a observação da linha de ^{29}Si RMN em -31ppm.

Embora não tenhamos deconvoluído o espectro, podemos notar que a quantidade de carbono em estruturas amorfas representa a grande maioria dos carbonos presentes em nossa amostra. As linhas de lignina e celulose não são observadas, o que é esperado se o processo de queima é realizado de maneira eficiente.

6.1.5. Espectro de Polarização Cruzada ^{13}C-^{1}H.

O espectro PC nos fornecerá informações complementares ao espectro de polarização direta ^{13}C, informando os sítios de carbono próximos a átomos de hidrogênio. Podemos observar o espectro na figura 6.4.

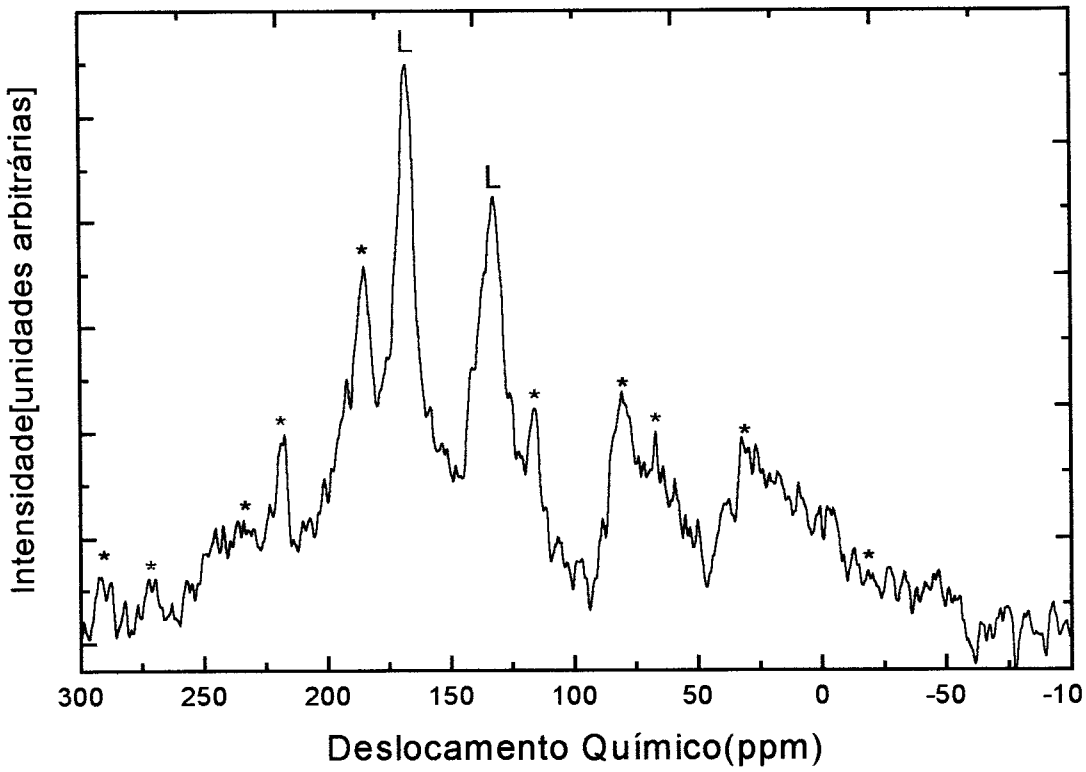


Fig.6.4. Espectro de polarização cruzada ^{1}H-^{13}C para a amostra de CCA. L: linhas detectadas (133ppm e 168 ppm). *: bandas laterais correspondentes.

Somente são observadas duas das quatro linhas de ^{13}C detectadas em polarização direta. As linhas situadas na região de 133ppm e 168ppm no espectro ^{13}C de polarização direta são associadas a ligações >C=C< e O=C, respectivamente, as quais devem possuir ligações com H. Portanto, tais linhas podem estar associadas a carbonos terminais de domínios grafíticos desordenados, onde podem ligar-se a hidrogênios. É importante destacar que a linha de ^{13}C mais intensa do espectro direto, em 92ppm, não

recebe transferência de polarização de hidrogênios, fato este que nos leva a avaliar que os carbonos nesses sítios não estão ligados a hidrogênio.

6.1.6. Tempo de Relaxação Spin-Rede de ^{29}Si da CCA.

Realizamos vários experimentos afim de fazermos a medida de T_1 da CCA pelo método de saturação progressiva[16], que consiste na aplicação de um trem de pulsos $\pi/2$ igualmente espaçados de um intervalo de tempo *t*, sendo que logo após a aplicação de cada pulso é realizada uma aquisição do FID. Este método simples é utilizado para determinação de tempos de relaxação relativamente longos. A expressão para o valor estacionário atingido pela componente M_Z transversal da magnetização imediatamente após um pulso do trem de espaçamento é $M_Z(t) = M_0(1-\exp(-t/T_1))$. O objetivo deste experimento foi determinar o T_1 do ^{29}Si da CCA e avaliar os tempos mais convenientes de separação entre pulsos a serem aplicados durante os experimentos nas pastas de CCA. Foram obtidos espectros ^{29}Si sem desacoplamento para várias separações de pulsos *t* diferentes com uma duração de pulso pw=4.2μs, correspondente a um pulso $\pi/2$. Na figura 6.5 podemos observar alguns espectros obtidos para valores de *t* diferentes.

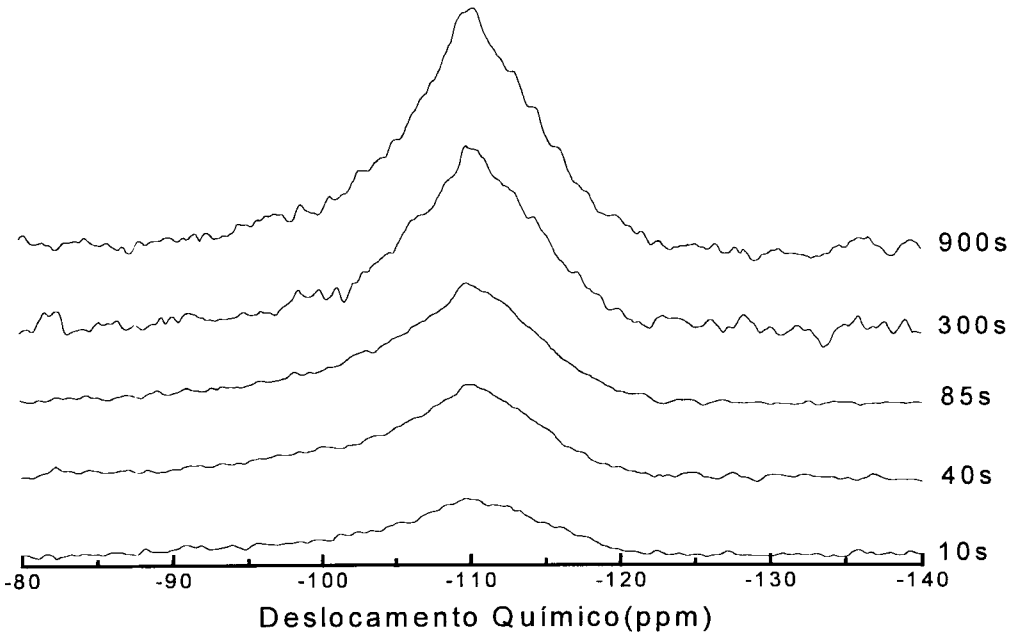


Fig.6.5. Alguns espectros ^{29}Si sem desacoplamento para d1s diferentes.

Embora as larguras das linhas sejam próximas às encontradas para o espectro da CCA apresentado na seção 6.1.3, as relações de intensidades entre Q^3 e Q^4 mudam conforme variamos t.

Juntamente com os espectros mostrados na figura 6.5 obtivemos outros para várias separações de pulsos *t*. Todos os espectros foram ajustados tal como discutimos na seção 6.1.3, com a finalidade de obter separadamente as intensidades das linhas de Q^4 e Q^3, as quais são proporcionais ao valor da magnetização $M_z(t)$ imediatamente após o pulso As intensidades da linhas em –74ppm e –90ppm foram desconsideradas da análise em função de *t*, devido à grande incerteza intrínseca em sua determinação. Nas figuras 6.6 e 6.7 mostramos os resultados obtidos para a evolução da magnetização de Q^4 e Q^3, respectivamente, em função do espaçamento de pulsos.

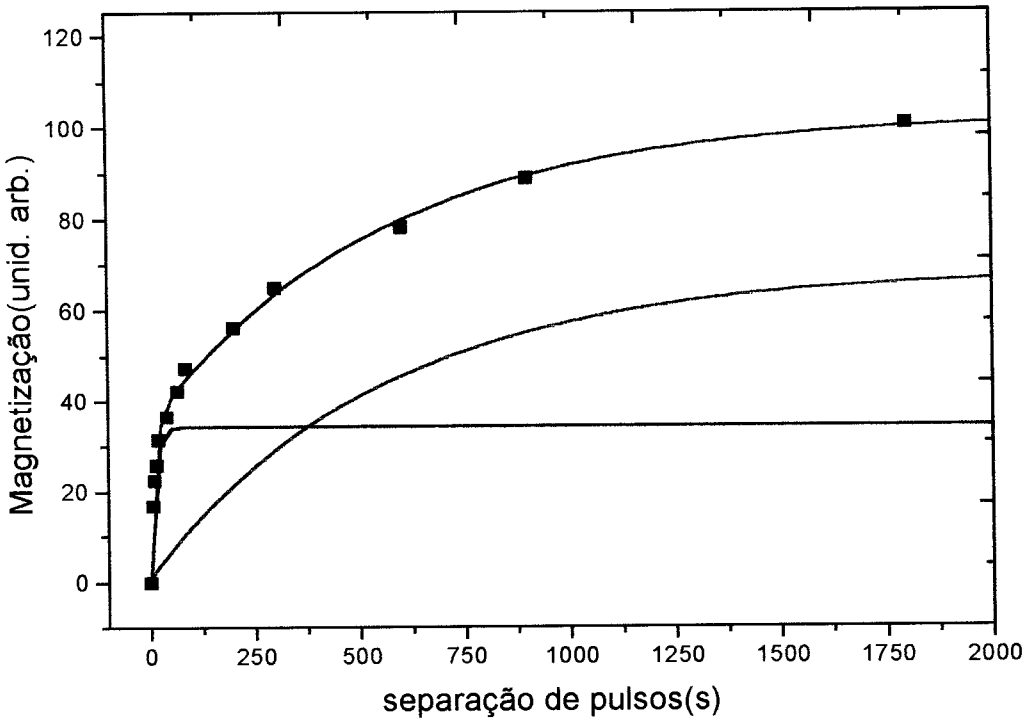


Fig. 6.6. Intensidade da linha Q^4 em função da separação de pulsos. Quadrados: dados experimentais. Linhas: discriminação das duas contribuições à magnetização total. Linha azul: fração de magnetização com T_1 longo (550 ± 60)s, linha preta: fração de magnetização com T_1 curto (12 ± 2)s. A linha vermelha representa a magnetização total.

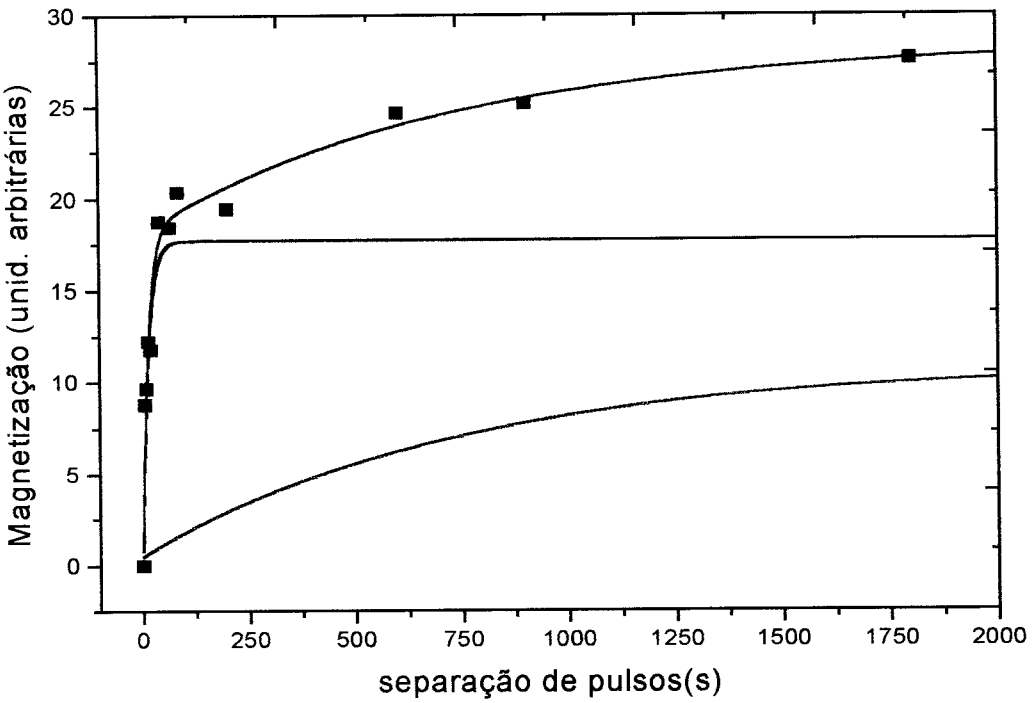


Fig. 6.7. Intensidade de Q^3 em função da separação de pulsos. Quadrados: dados experimentais. Linhas: discriminação das contribuições à magnetização total. Linha azul: fração de magnetização com T_1 longo (700 ± 600)s, linha preta: fração de magnetização com T_1 curto (15 ± 4)s. A linha vermelha representa a magnetização total.

Sítios	A(unid.arb.)	B	T_1^A (s)	T_1^B (s)	E_{BA}
Q^4	34 ± 2	0.99 ± 0.02	12 ± 2	550 ± 60	2.0 ± 0.2
Q^3	18 ± 2	0.95 ± 0.05	15 ± 4	700 ± 600	0.6 ± 0.2
Q^4+Q^3	48 ± 2	1.00 ± 0.02	18 ± 2	1000 ± 200	1.4 ± 0.2

Tabela 6.5. Sumário de parâmetros relacionados ao comportamento de relaxação Spin-Rede ^{29}Si.

Testamos ajustar as áreas obtidas para as frações Q^4, Q^3 e (Q^4+Q^3) como funções exponenciais com um único tempo de relaxação T_1 mas os resultados não foram satisfatórios. É possível observar diretamente nos dados experimentais das figs. 6.6 e 6.7 que a recuperação da magnetização não segue uma resposta caracterizada por uma constante de tempo única. Existe uma recuperação rápida de $M_Z(t)$ até cerca de 80s, seguida de uma evolução mais lenta até o valor de equilíbrio. Portanto, foram consideras duas contribuições à magnetização total, correspondendo cada uma delas a dois sistemas de spins independentes com tempos de relaxação diferentes;

$$M_{1Z}(t) = A\left(1 - Be^{\frac{-t}{T_1^A}}\right) \tag{6.1}$$

e

$$M_{2Z}(t) = AE_{BA}\left(1 - Be^{\frac{-t}{T_1^B}}\right) \tag{6.2}$$

onde E_{BA} é a razão de spins associados a cada tipo de recuperação de magnetização, E= (número de spins B)/(número de spins A). Desta forma, a magnetização total medida, será a soma de ambas contribuições:

$$M_Z(t) = A\left[1 + E_{BA} - B\left(e^{\frac{-t}{T_1^A}} + Ee^{\frac{-t}{T_1^B}}\right)\right] \tag{6.3}$$

Na tabela 6.1.5 podemos observar os parâmetros obtidos a partir de nossa interpretação de duas contribuições à magnetização. Dessa forma, os sistemas de spins estão sujeitos a processos de relaxação bem distintos em que podemos distinguir spins nucleares em regimes de T_1^A (s) curtos, spins com relaxação rápida, e em regimes de T_1^B (s) longos, spins com relaxação lenta.

No caso de Q^4, a componente de magnetização com recuperação lenta poderia ser atribuída tentativamente à fração cristalina da sílica. É conhecido que os tempos de relaxação dos polimorfos da sílica são muito maiores que os correspondentes à sílica vítrea. Porém, considerando as intensidades das linhas de RMN deconvoluídas para Q^4, a fração de sílica cristalina com relação à amorfa é da ordem de 0.1, valor que é substancialmente inferior à fração medida de spins rápidos sobre lentos, E_{AB} = 2.0. Portanto, as diferenças nos tempos de relaxação devem ser atribuídas a outro motivo. Uma possibilidade é interpretar os dois conjuntos de spins na sílica como spins próximos (T_1 curto, conjunto A) e distantes (T_1 longo, conjunto B) a impurezas paramagnéticas, neste caso ferro (tabela 6.1.2). Sabemos que o elétron não emparelhado da última camada do átomo de ferro oferece um eficiente mecanismo de acoplamento spin-rede para os spins nucleares via interação dipolar magnética. Por outro lado, o fato de observarmos uma fração E_{AB} diferente para Q^4 e Q^3, está indicando uma distribuição não homogênea das impurezas de Fe nas partículas de sílica.

6.2. Pastas Hidratadas

De posse das informações de caracterização da CCA, passaremos à análise do processo de hidratação das pastas através dos experimentos de RMN realizadas para ^{29}Si, ^{13}C e PC ^{13}C-^{1}H e de difração de raios-x. Avaliaremos o processo, basicamente, em termos das transformações de concentrações dos produtos de reação. Mas antes discutiremos a constituição química das pastas a partir da análise química da CCA.

6.2.1. Composição Química das Pastas a Partir da Análise Química da CCA.

Recordando que a CCA, cuja análise química é mostrada na tabela 6.1, é submetida ao processo de mistura $0.47H_2O$ +0.53 [0.1CCA +0.9Ca $(OH)_2$]. Considerando que a composição total da pasta não se altera durante o processo de hidratação (ou seja, não há evaporação de água e nem contaminação), podemos estabelecer as relações entre o número de átomos das várias espécies atômicas presentes nas pastas conforme mostrado na tabela 6.6. Para isso basta considerarmos as massas atômicas das espécies atômicas envolvidas e as proporções da mistura de água cal e pozzolana.

Espécie Atômica	Fração relativa a Si
Si	1
H	88,5
O	54,9
Ca	8,6
K	$2,6x10^{-2}$
Mg	$1,6x10^{-2}$
Fe	$1,3x10^{-2}$
C	$1,2x10^{-2}$
S	$1,8x10^{-3}$
Al	$1,3x10^{-3}$
Na	$1x10^{-3}$

Tabela 6.6. Quantidades de espécies atômicas em relação ao Si para pastas.

Essas informações de concentrações de espécies químicas fornecerão informações auxiliares em análises posteriores.

6.2.2. Difração de Raios-x.

Assim como realizamos difração de raios-x para a CCA afim de caracterizar os compostos presentes na mesma, o mesmo foi feito para a pasta de 28dias de idade. O difratograma obtido está mostrado na figura 6.8, e foi medido nas mesmas condições experimentais que no caso da CCA. Na tabela 6.7 temos as posições e intensidades dos picos.

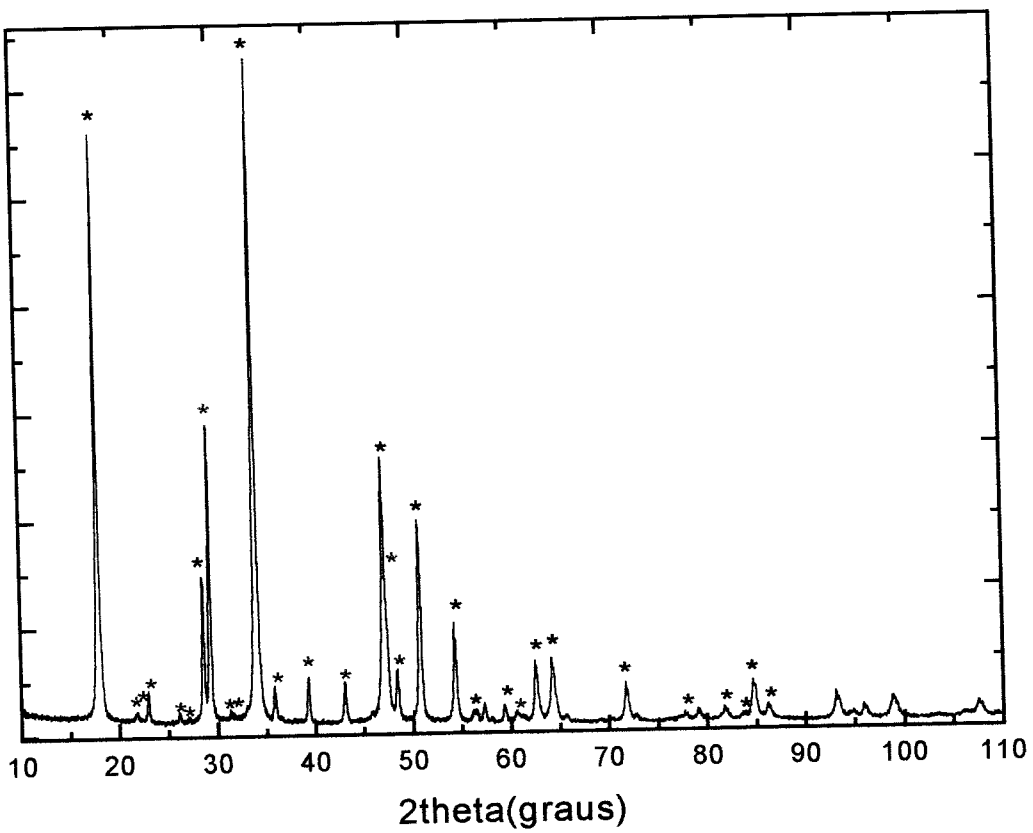


Fig.6.8. Difratograma de raios-x para pasta de 28 dias curada em câmara úmida com os principais picos identificados, sendo os pretos de $Ca(OH)_2$, azuis C-S-H, vermelhos SiO_2 cristalina e verdes $Ca(CO_3)$.

O difratograma possui vários picos e a quantidade de compostos a serem observados na pasta é relativamente alta, de modo que a identificação de fases é complicada, principalmente devido ao fato de muitas fases terem picos em regiões comuns. Dessa forma, muitas fases que esperamos encontrar em quantidades bem inferiores às predominantes podem ter picos sobrepostos a picos bem mais intensos, tornando sua discriminação impossível.

A presença de um grande número de picos associados ao hidróxido de cálcio é verificada no difratograma. Constatamos também picos associados ao C-S-H, sendo o mais intenso em 29.3^0, em concordância com as referências (29.1^0). Outros picos do C-S-H nas regiões de 31.7^0 e 43.1^0 também foram observados, entretanto alguns picos de intensidades apreciáveis em relação ao mais intenso não foram observados, principalmente na região de ângulos baixos. Em especial não foi observado o pico de $2\theta=7.1^0$, correspondente ao espaçamento interlaminar de 12.4Å. Este fato indica desordem relacionada à disposição das camadas Si-Ca-Si.

Assim como na cinza não hidratada (fig.6.1), observamos picos associados à sílica cristalina. Porém, na pasta não foram detectadas linhas da sílica amorfa, devido à diminuição de concentração após a reação ter avançado. Em particular, as atribuições indicam sílica cristalina na forma de cristobalita. Na CCA inferimos a presença de dois polimorfos ou formas distorcidas do quartzo, considerando que o pico esperado para o quartzo em 27^0 foi desdobrado em dois picos de difração observados em 26.5^0 e 27.4^0. Para pasta, observamos somente um destes picos na região de 27^0. A não observação deste pico deve estar associada à baixa concentração de sílica, já que a relação sílica/cal=1/9 e apenas cerca de 7% da sílica total ser cristalina. Por outro lado,

podemos interpretar que uma das formas distorcidas de quartzo participou do processo de hidratação ou, alternativamente, as tensões aplicadas sobre os cristais de quartzo relaxaram após a hidratação. A partir da comparação com o difratograma da CCA, constatamos os picos da cristobalita com pequenas diferenças em relação à posição dos picos no difratograma da CCA.

2θ(graus)	Intensidade	Atribuição
18.0	90	Cal
21.7	4	Quartzo
21.8	4	Cristobalita
23.0	6	Cristobalita
26.2	4	Quartzo
28.6	24	Cal
29.3	47	C-S-H
31.4	4	Cristobalita
31.7	4	C-S-H
35.9	7	Cristobalita
39.3	8	$Ca(CO_3)$
43.1	8	C-S-H
47.1	41	Cal
47.4	17	Cal
48.4	9	Cal
50.8	32	Cal
54.3	16	Cal
56.2	3	Cal
59.3	4	Cal
60.6	3	C-S-H
62.6	11	Cal
64.2	11	Cal
71.8	7	Cal
79.4	3	Cal
81.8	3	Cal
84.7	7	Cal
84.9	6	Cal
86.2	4	Cal

Tabela 6.7. Posição, intensidade e atribuição dos picos de difração resolvidos na CCA.

Também verificamos algumas reflexões correspondentes a carbonato de cálcio, o que evidencia que existe carbonatação rápida da pasta em condição de atmosfera ambiente.

O difratograma sustenta a possibilidade de ocorrência de fases silicatos de cálcio e $Mg(SiO_3)$, mas devido ao grande número de fases candidatas a serem observadas e as possíveis sobreposições dos picos a verificação de tais fases não é conclusiva.

6.2.3. Espectros de RMN ^{29}Si

Neste trabalho, a RMN ^{29}Si constitui a base de nossas análises do processo de hidratação da CCA. Os espectros obtidos para as pastas de várias idades permitem a avaliação das mudanças estruturais nos produtos da reação e fornecem informações sobre os processos químicos envolvidos. A partir dos ajustes dos espectros, e tendo caracterizado o processo de relaxação da CCA, fomos capazes de obter informações qualitativas e quantitativas, na forma de parâmetros estruturais.

6.2.3a Atmosfera de Cura.

Avaliamos o efeito da atmosfera de cura (umidade e conteúdo de CO_2) sobre os produtos obtidos de reação de hidratação. Realizamos medidas para amostras curadas* de 3 formas, sendo todas amostras com idade de 28 dias. As curas foram feitas com câmara com fluxo de CO_2, atmosfera de laboratório (condições normais) e câmara úmida (câmara hermética com atmosfera saturada de vapor a temperatura ambiente). Na figura 6.9 podemos ver os espectros obtidos.

* As amostras foram curadas no IPT pelo pesquisador Valdecir Quarcioni.

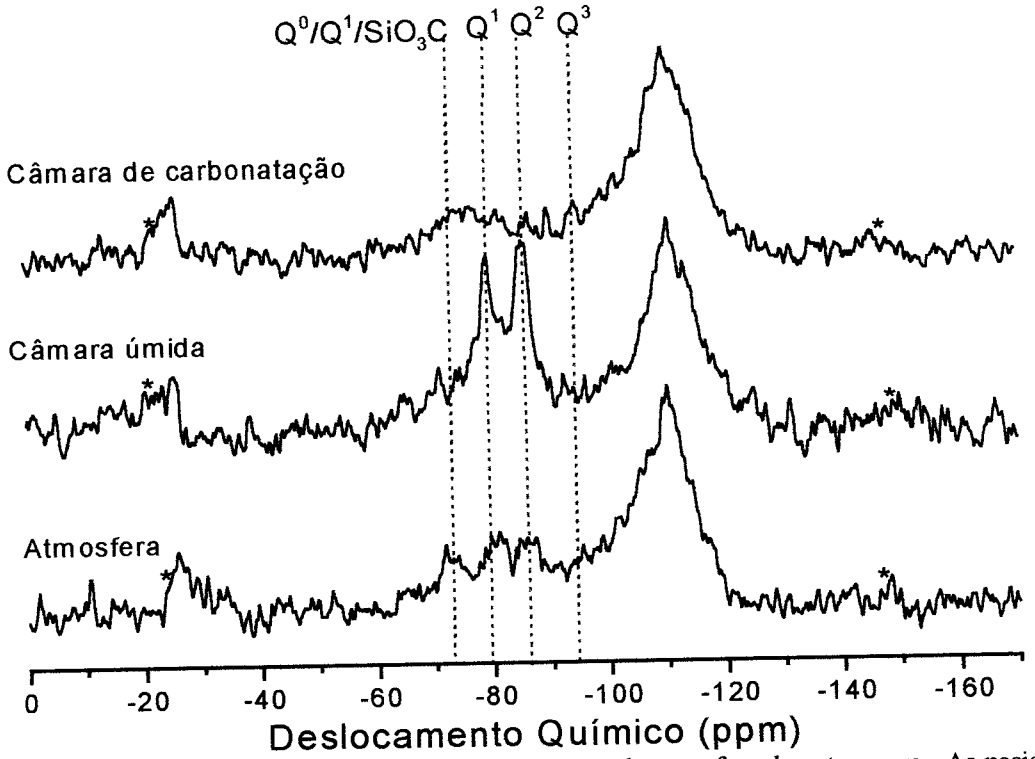


Fig.6.9. Espectros para pastas de 28 dias para vários tipos de atmosfera durante a cura. As posições dos novos sítios foram indicadas com as linhas azuis pontilhadas e as regiões de bandas laterais de Q^2 e Q^1 indicadas com asteriscos

As linhas de RMN nas regiões de –80 ppm e –86 ppm se referem a sítios Q^1 e Q^2 do C-S-H, respectivamente. Na região de –94 ppm surge, para amostra curada em carbonatação, um sítio Q^3 indicando processos de carbonatação[35],[40] do C-S-H, onde sítios Q^3 conectam cadeias de silicatos. Na região de –72ppm temos sítios relacionados a produtos de hidratação Q^0 e/ou Q^1, e/ou sítios SiO_3C. Em particular, o fato de que essa linha seja de amplitude comparável as linhas do C-S-H para câmara de carbonatação e atmosfera indica que os sítios SiO_3C devem ser os que contribuem principalmente para a intensidade do sinal nessa região.

Pronunciadamente, a quantidade de C-S-H formado para câmara úmida é bem superior às outras curas, apresentando linhas estreitas que indicam estrutura bem organizada no

C-S-H. A menor eficiência de formação do C-S-H na câmara de carbonatação reflete o fato de que uma fração apreciável dos silícios participam do produto resultante da carbonatação do C-S-H

No entanto, devemos lembrar que, além de curadas por 28 dias nas condições mencionadas, as amostras ficaram durante algumas semanas armazenadas em dissecador em idênticas condições até que fossem medidas. Portanto o conjunto de mudanças observadas em tais pastas é resultado das condições de cura mais o tempo de armazenamento.

6.2.3b. Evolução Temporal da Hidratação.

Para o estudo da evolução temporal da reação de hidratação foi escolhida a condição de cura em câmara úmida, pois deste modo minimizamos o efeito da carbonatação e obtemos maior quantidade de C-S-H e melhor definição estrutural dos sítios de ^{29}Si. Foi preparado o conjunto de corpos de prova, e foram sendo retirados da câmara úmida no momento de fazer os experimentos, nas idades de 8, 14, 21, 28, 42, 76, 108 e 134 dias de cura. Na figura 6.10 estão mostrados os espectros para várias idades e também da CCA para fins de comparação.

Verificamos nos espectros das pastas a presença do sinal correspondente à sílica da CCA, na faixa de deslocamentos químicos de $\cong$-90 a –120 ppm a qual conforme já comentamos corresponde a grupos silicatos Q^3 e Q^4[15] e cujas linhas largas indicam a natureza amorfa da estrutura de sílica presente. Também verificamos a presença de novas linhas de ressonância correspondentes aos produtos da reação de hidratação, o C-S-H. Observamos linhas centradas em –85 e –79 ppm, que correspondem respectivamente a sítios Q^1 e Q^2 do C-S-H. A posição e separação entre as duas linhas,

de aproximadamente 6ppm, é consistente com resultados da literatura. As larguras de linha observadas (de $\cong$2.4 a 3.7 ppm) são maiores que as correspondentes a fases estritamente cristalinas[2], mas substancialmente menores aos valores correspondentes a fases amorfas. Os valores de largura medidos são consistentes com uma estrutura semi-cristalina para o C-S-H, onde a periodicidade espacial está distorcida pela existência de defeitos e impurezas. As intensidades das linhas da CCA e dos produtos de hidratação estão naturalmente vinculadas: o aumento da intensidade do sinal dos produtos de hidratação ocorre conjuntamente com a diminuição do sinal da linha da CCA tal como pode ser observado nos espectros da figura 6.10.

Constatamos a presença da linha associada a ligações $SiO_2(CH3)_2$, na região de –33ppm e alternativamente em –24ppm de acordo com um processo que descreveremos posteriormente. Observamos uma linha na região de –72ppm. Existem várias possibilidades para a origem desta linha: sítios Q^0 silicatos de cálcio e/ou sítios Q^1 magnésio-silicatos e/ou sítios SiO_3C.

A partir da determinação das intensidades das linhas observadas nos espectros obtivemos parâmetros básicos que caracterizam o processo de hidratação e a estrutura do produto de hidratação formado(C-S-H).

Em relação aos ajustes, conforme vimos no capítulo 4, a transformada de Fourier de uma função de decaimento exponencial no domínio do tempo é uma lorentziana no domínio das frequências. As gaussianas são usualmente utilizadas para materiais amorfos, os quais apresentam distribuições não homogêneas de deslocamentos químicos isotrópicos e conseqüentemente linhas de ressonância largas. As voigts são funções que resultam da convolução de uma lorentziana e uma gaussiana. Em termos de

deslocamentos químicos, a forma de linha tipo voigt é uma distribuição gaussiana de deslocamentos químicos isotrópicos associados a linhas de ressonância lorentzianas. A utilização dessas funções segue critérios físicos básicos como vínculos para as posições centrais das linhas, limites para as larguras e compatibilidade das funções à natureza das estruturas estudadas conforme comentamos.

Seguindo a apresentação dos espectros na figura 6.10, mostramos o processo de ajuste típico, exemplificado no caso amostra de 76 dias. Nas tabelas 6.8, 6.9 e 6.10 podemos observar as posições centrais, larguras e amplitudes, respectivamente, para as linhas espectrais ajustadas aos espectros das pastas nas idades medidas.

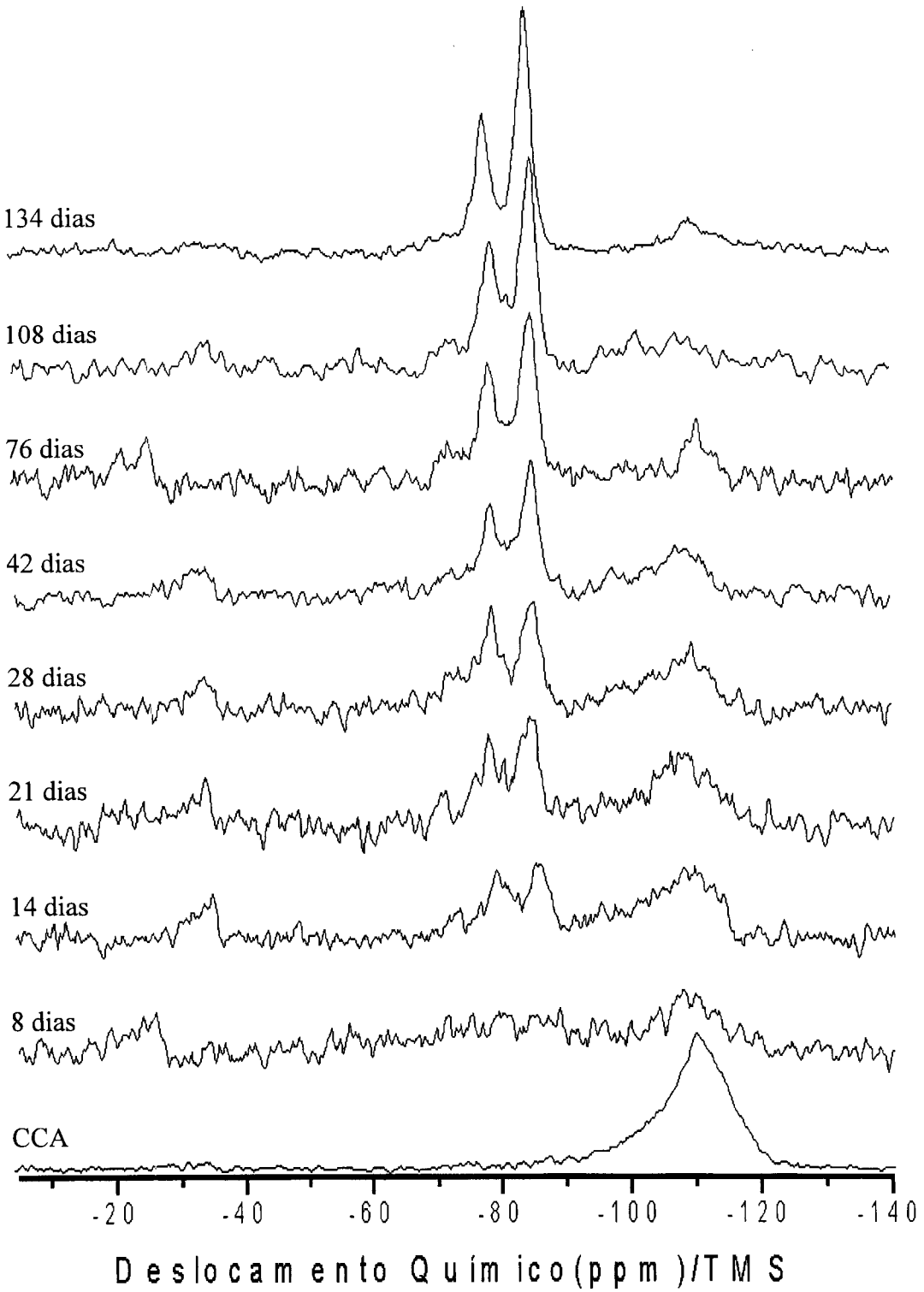


Fig.6.10. Espectros de RMN ^{29}Si normalizados para pastas de várias idades, obtidos na condição de Ernst (pw=1.5μs e d1=18s).

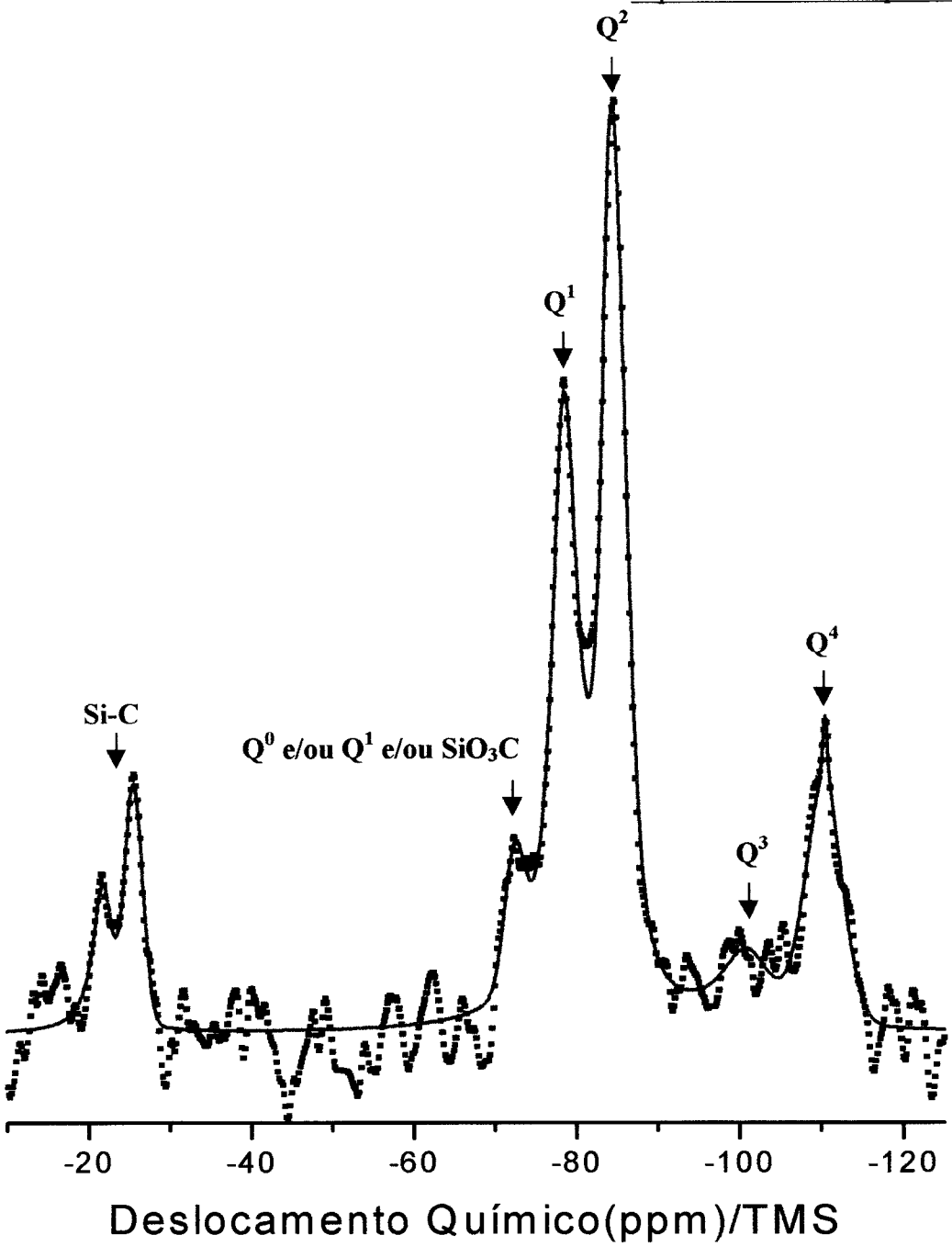


Fig. 6.11. Espectro de pasta de 76 dias de hidratação (pontos pretos) e o ajuste por mínimos quadrados (linha azul). Os diferentes ambientes químicos atribuídos a cada linha são indicados.

Idade	Q^4G	Q^4L	Q^3	Q^2 C-S-H	Q^1C-S-H	Q^1 e/ou Q^0	Si-C
0	111.2 ± 0.1	110.1 ± 0.1	101.2 ± 0.3	-	-	-	31.1 ± 0.6
8	109.1 ± 0.1	--	95.2 ± 0.3	87.2 ± 0.1	80.3 ± 0.2	73.1 ± 0.3	23.9 ± 0.2
14	109.5 ± 0.2	--	100.1 ± 0.6	86 ± 0.1	79.7 ± 0.1	73.1 ± 0.1	33.4 ± 0.1
21	108.2 ± 0.1	--	96.5 ± 0.4	84.6 ± 0.1	78.4 ± 0.1	71.1 ± 0.1	32.9 ± 0.4
28	109.3 ± 0.1	109.7	100.6 ± 0.2	85 ± 0.1	78.7 ± 0.1	73.3 ± 0.4	33.6 ± 0.2
42	108.7 ± 0.1	107.2 ± 0.1	99.4 ± 0.2	85.0 ± 0.1	78.9 ± 0.1	72.3 ± 0.4	32.5 ± 0.4
76	110.8	110.7	100.4 ± 0.6	84.9 ± 0.1	78.6 ± 0.1	72.3 ± 0.2	23.3 ± 0.3
108	109.3 ± 0.2	107.4 ± 0.1	101.1 ± 0.1	85.2 ± 0.1	79.1 ± 0.1	72.3 ± 0.2	34.2 ± 0.3
134	112.6 ± 0.2	109.7	--	84.6 ± 0.1	78.1	71.7 ± 0.4	34.1 ± 0.4

Tabela 6.8. Posições centrais (-δ, em ppm) das linhas ajustadas para pastas de várias idades (em número de dias). Q^4G e Q^4L denotam respectivamente as linhas Q^4 gaussiana e lorentziana ajustadas para a linha da sílica.

Idade	Q^4G	Q^4L	Q^3	Q^2C-S-H	Q^1C-S-H	Q^1 e/ou Q^0	Si-C
0	10.4 ± 0.1	2.2 ± 0.3	13.0 ± 0.6	-	-	-	7 ± 1
8	11.5 ± 0.4	-	5.2 ± 1.0	3.7 ± 0.6	4.6 ± 0.8	6 ± 1	5.8 ± 0.3
14	8.5 ± 0.4	-	11.2 ± 1.0	3.1 ± 0.2	4.2 ± 0.3	1.7 ± 0.4	4.9 ± 0.2
21	10.6 ± 0.4	-	4.6 ± 1.0	3.4 ± 0.2	3.6 ± 0.3	1.2 ± 0.4	4.8 ± 0.4
28	7.9 ± 0.2	0.5 ± 0.1	7.9 ± 0.5	2.9 ± 0.2	3.1 ± 0.4	5 ± 1	3.6 ± 0.4
42	7.2 ± 0.2	0.5 ± 0.2	7.6 ± 0.6	2.6 ± 0.2	3.7 ± 0.3	3 ± 1	5.6 ± 0.8
76	5.3 ± 0.2	0.6 ± 0.1	5.4 ± 0.5	2.8 ± 0.1	3.2 ± 0.2	2.2 ± 0.6	6.1 ± 0.6
108	8.5 ± 0.3	1.32 ± 0.2	4.1 ± 0.2	2.4 ± 0.1	3.5 ± 0.2	1.9 ± 0.7	4.7 ± 0.6
134	14.0 ± 0.2	3.46 ± 0.2	-	2.4	2.8 ± 0.1	4 ± 1	7.6 ± 0.8

Tabela 6.9. Larguras (em ppm) das linhas ajustadas para pastas de várias idades (em número de dias).

Idade	Q^4	Q^3	Q^2C-S-H	Q^1C-S-H	Q^1 e/ou Q^0	Si-C
0	67 ± 5	33 ± 3	-	-	-	0.3 ± 0.1
8	57 ± 7	17 ± 4	7 ± 2	8 ± 2	8.0 ± 3	3.6 ± 0.5
14	40 ± 7	36 ± 8	10 ± 1	10 ± 2	0.9 ± 0.2	2.7 ± 0.4
21	57 ± 5	10 ± 3	17 ± 2	12 ± 1	0.9 ± 0.3	2.7 ± 0.4
28	39 ± 4	20 ± 4	18 ± 2	14 ± 3	4 ± 1	2.3 ± 0.4
42	35 ± 4	21 ± 4	21 ± 3	17 ± 3	3 ± 1	3.4 ± 0.7
76	27 ± 3	12 ± 2	32 ± 3	22 ± 3	2 ± 1	4.5 ± 0.7
108	23 ± 4	20 ± 3	28 ± 9	26 ± 4	1.4 ± 0.5	2.6 ± 0.6
134	35 ± 4	-	37 ± 4	25 ± 2	1.4 ± 0.4	2.0 ± 0.3

Tabela 6.10. Áreas (%) das linhas ajustadas para pastas de várias idades (em número de dias).

De fato podemos notar nas figuras 6.10 e 6.11 que a relação sinal/ruído é baixa e limita em parte a análise fina de, por exemplo, detalhes na forma das linhas. Isso se deve a pouca abundância do ^{29}Si (4.7%) e a sua distribuição em várias linhas de RMN largas. Por este motivo, as medidas consumiram cerca de 48hs para atingir uma relação sinal/ruído razoável. Contudo, podemos discriminar linhas pronunciadas associadas aos principais sítios de silício de nosso interesse, sendo que os erros dos ajustes foram devidamente propagados e os resultados, conforme veremos, são parâmetros significativos de análise estrutural.

Devemos mencionar que os espectros apresentados na figura 6.10 têm os sinais da sílica subestimados. Isto se deve a dois motivos, em princípio. Em primeiro lugar, o tempo de repetição entre pulsos escolhido d1=18s é notoriamente inferior ao tempo requerido para a recuperação total da magnetização das linhas de sílica (da ordem de 1000s). A escolha deste valor para d1 não foi arbitrária: resultou do compromisso entre a necessidade de tempos de repetição curtos para obter um grande numero de médias e boa relação sinal ruído do C-S-H num tempo de medida razoável, e por outro lado suficientemente longo para permitir a recuperação apreciável do sinal da sílica. Como discutiremos mais para frente, os tempos de relaxação do Si no C-S-H são substancialmente inferiores aos da sílica. Por esse motivo, o d1 foi escolhido da ordem do *menor* T_1 observado na sílica. Para obter o sinal da sílica sem atenuação nenhuma, teria sido necessário um tempo da ordem de 5 vezes o maior T_1, o que determina tempos de medida proibitivos. Porém, como já é conhecida a evolução da intensidade do sinal da sílica com o tempo de separação entre pulsos, tal como está representado nas figuras

6.6 e 6.7, é possível avaliar exatamente quanto esta sendo atenuada a intensidade em experimentos realizados com d1 menor ao tempo de recuperação total da magnetização.

O segundo fator de atenuação da intensidade da linha da sílica, deve-se ao fato de que os espectros foram obtidos na condição de Ernst, ou seja com um pulso de rf menor que $\pi/2$. Isto deve ser levado em consideração ao efetuar a correção discutida no parágrafo anterior, que é estritamente válida para trens de pulsos $\pi/2$. Descreveremos a seguir os fatores de correção que foram calculados para compensar os dois efeitos.

Determinamos um fator total de correção para as amplitudes do sinal da sílica nos espectros das pastas. Conforme mencionamos há uma correção relacionada ao d1=18s. menor que o tempo de recuperação total da magnetização e outra correção relacionada ao ângulo de "flip" 32^0 da condição de Ernst. O fator de correção devido ao ângulo de "flip" foi obtido pela razão de intensidades do espectro para um pulso de 90^0 sobre a intensidade do espectro para o ângulo 32^0 (espectro de 90^0 com pw= 4.2μs d1=200s e espectro de 32^0 com pw=1.5μs e d1=200s). Obtivemos um fator 2.3. Para a correção relacionada ao tempo de repetição de pulsos inferior ao tempo necessário para recuperação da magnetização foi calculada a razão de intensidades entre a magnetização máxima e a magnetização do tempo de repetição d1=18s. Obtivemos (1.9±0.2).Portanto o fator de correção total ao sinal da sílica será (4.4±0.5).

Ao ajustarmos os espectros, as amplitudes dos sinais referentes a sílica eram corrigidas pelo fator de correção total que descrevemos acima. Os tempos de relaxação Spin-rede de Q^2 e Q^1 do C-S-H também foram estimados. Para amostra de 76 dias, realizamos medidas com pulsos $\pi/2$ (duração de pulso pw=4.2μs) a fim de avaliar as relaxações de Q^2 e Q^1 pelo método da saturação progressiva e constatamos que as intensidades não

variavam para uma mudança de espaçamento de pulsos de 15s para 400s, de modo que concluímos que os 18s de espaçamento de pulsos eram suficientes para que a magnetização longitudinal associada aos silícios naqueles sítios se recuperasse totalmente. O T_1 dessas linhas é curto em relação à sílica, o que significa que provavelmente o C-S-H tem impurezas paramagnéticas uniformemente distribuídas. No entanto concluímos que haviam correções às intensidades das linhas do C-S-H devidas exclusivamente à condição de Ernst que subestimava suas intensidades em relação à condição de relaxação completa. Portanto, calculamos fatores de correção de 1.8 para Q^2 e Q^1 com procedimento análogo ao descrito para CCA. As linhas identificadas como grupos Q^0 e/ou Q^1 e/ou SO_3C na região de –72 ppm e Si-C na região de –33ppm apresentaram dificuldades adicionais para serem corrigidas, pois como são menos intensas tornaram-se imprecisas as avaliações de suas intensidades diante da relação sinal/ruído que tínhamos. Dentro da incerteza de medida da intensidade de tais linhas, não haviam correções significativas relacionadas à relaxação. Para a linha Si-C obtivemos um fator de correção 1.2 relacionado à condição de Ernst através da comparação da intensidade desta linha no espectro da CCA na condição de Ernst com a intensidade num espectro da CCA com um pulso de 90^0 (pw=4.2μs). No entanto um fator 1.2 para essa linha com baixa relação sinal/ruído é indistinguível de 1, e portanto não havia correção significativa.

Os fatores de correção foram aplicados sobre as intensidades integradas. Os valores indicados na tabela 6.10 correspondem às intensidades finais, compensando em todos os casos os efeitos da saturação parcial das linhas.

Claramente, observamos a formação de C-S-H através dos espectros de ^{29}Si e a partir das deconvolucões podemos calcular a fração de Si na sílica e no produto da reação, o C-S-H, com relação ao Si total observado. Na figura 6.12 podemos observar as intensidades das linhas da sílica (Si em Q^3 e Q^4) e do C-S-H (Si Q^1 e Q^2) em função do tempo de hidratação.

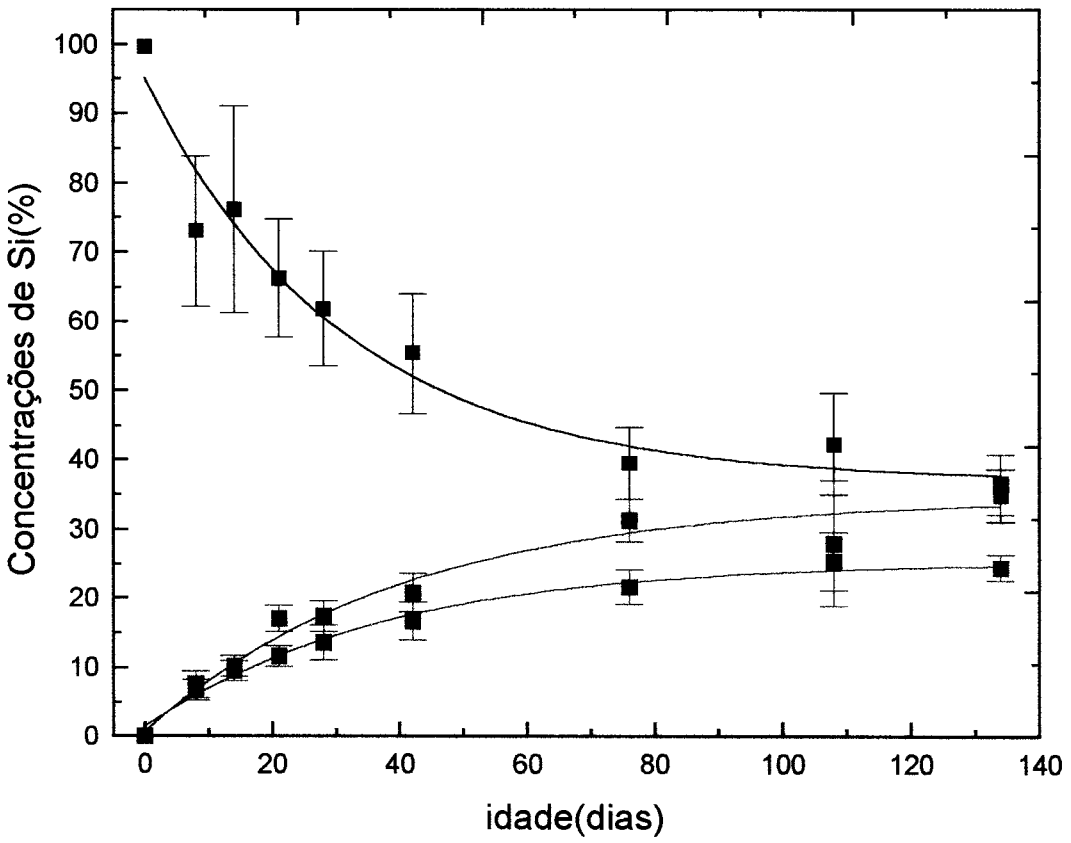


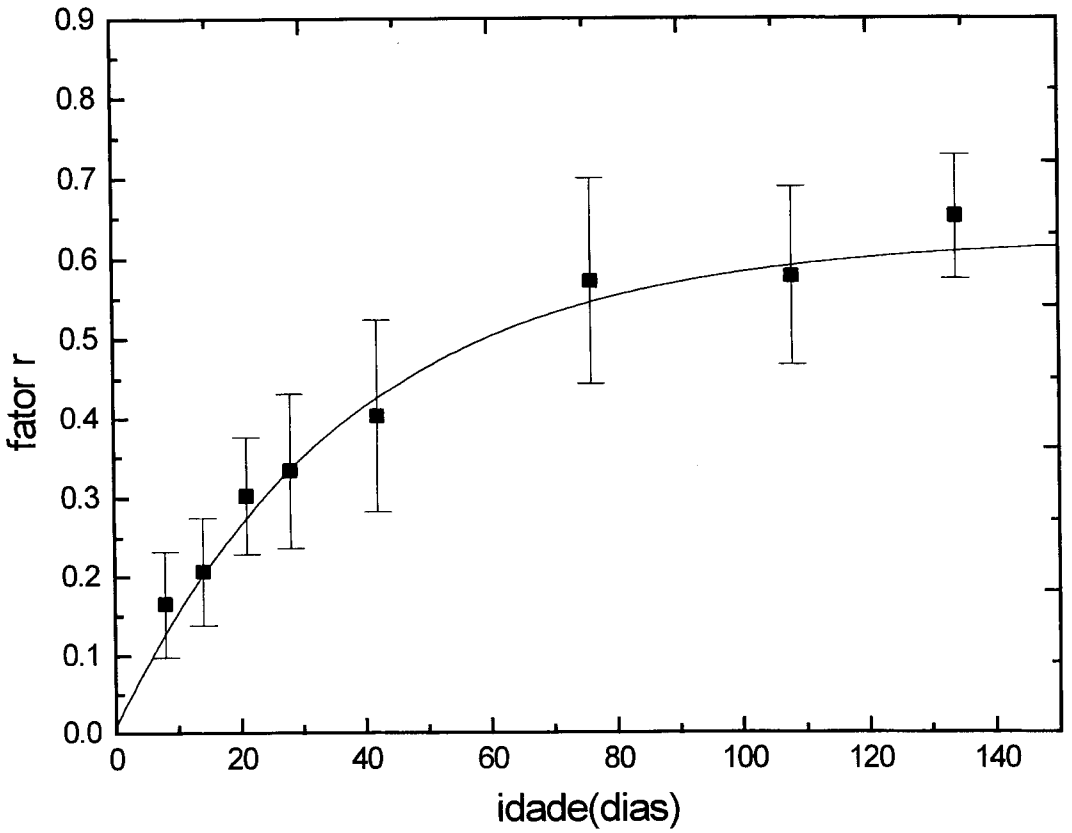
Fig. 6.12. Evolução da fração de Si na sílica (Q^3 e Q^4), pontos pretos, e fração de Si no C-S-H (Q^2 e Q^1), Q^2 (pontos vermelhos) e Q^1 (pontos azuis) nos espectros de ^{29}Si, em função do tempo de hidratação da pasta. As linhas são guias para os olhos.

6.2.3c. O Grau de Hidratação da CCA.

Para quantificarmos o grau de hidratação da CCA para uma idade determinada, consideramos a fração *r* de silícios presentes em sítios no C-S-H (Q^2 e Q^1) em relação à quantidade total de silícios presentes no C-S-H e na sílica. De forma que definimos a razão *r*, assumindo a proporcionalidade entre o número de spins e a intensidade das linhas, da seguinte forma

$$r = \frac{Si(C-S-H)}{Si(C-S-H)+Si(Cinza)} = \frac{1}{1+\dfrac{Área(Q^1_{C-S-H})+Área(Q^2_{C-S-H})}{Área[(Q^4+Q^3)_{Sílica}]}} \qquad (6.4)$$

O parâmetro *r* é útil para expressar a evolução da hidratação, caracterizando a velocidade da mesma e indicando sua eventual estagnação. A figura 6.13 mostra a evolução do fator *r* em função da idade das pastas, calculado a partir das intensidades das linhas de RMN indicadas na tabela 6.9.



6.13. Fator *r* para pastas de várias idades. A linha contínua é uma guia para os olhos.

Notamos que a reação de hidratação tem uma velocidade decrescente com a idade das pastas e que a partir de cerca de 75 dias há uma diminuição pronunciada na taxa de hidratação. No entanto necessitamos de medidas em pastas de idades mais avançadas para avaliar se o processo de hidratação estagnou e a quantidade de C-S-H formado atingiu seu máximo, com $r \cong 0.6$ ou se o processo continua, ainda que com velocidade bem inferior. A velocidade da reação está relacionada a diversos fatores como disponibilidade de água na pasta, porosidade dos grãos de sílica, porosidade da camada de C-S-H precipitada em torno das partículas de sílica e difusão dos grupos OH^- e água

para hidratar os grãos de sílica. Faremos uma discussão mais detalhada no capítulo seguinte.

6.2.3d. O Comprimento Médio das Cadeias do C-S-H.

De acordo com o modelo estrutural para o C-S-H, o comprimento das cadeias é dado, em número de tetraedros, por (seção 5.3):

$$L = 2 + 3n \text{, onde } n=0,1,2... \tag{6.5}$$

e também sabemos que a *Área(Q^2) é proporcional ao número de tetraedros silicatos internos* e a *Área(Q^1) é proporcional ao número de externos.* Assim,

$$[(\text{número de elementos internos}) / (\text{número de elementos externos})] = \frac{3n}{2}$$

$$= [\text{Área}(Q^2) / \text{Área}(Q^1)] \tag{6.6}$$

Embora tenhamos uma distribuição de tamanho de cadeias, é possível avaliar o tamanho médio das cadeias por

$$\overline{L} = 2\left\{\frac{\text{Área}(Q^2_{C\text{-}S\text{-}H})}{\text{Área}(Q^1_{C\text{-}S\text{-}H})} + 1\right\} . \tag{6.7}$$

A figura 6.14 mostra os valores de $\overline{L}$ obtidos para pastas de várias idades. Observamos um aumento lento do comprimento médio das cadeias ao longo da hidratação se aproximando de 5 tetraedros para idades mais avançadas. Entre as pastas de 8 e 134 dias temos um aumento $\Delta\overline{L} = (0.8 \pm 0.4)$ tetraedros ao longo da hidratação. Os comprimentos médios das cadeias obtidos indicam que devemos ter uma predominância de cadeias menores como dímeros e/ou pentâmeros.

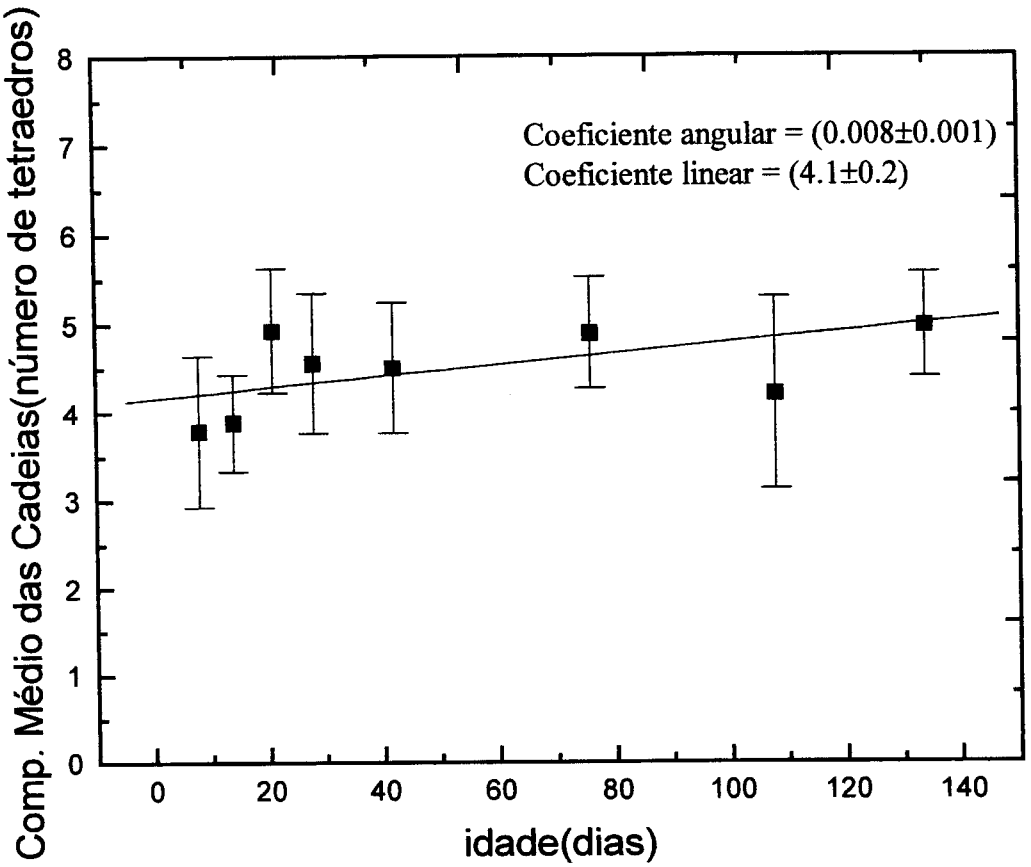


Fig.6.14. Comprimento médio das cadeias para pastas de várias idades e ajuste linear.

6.2.3e. Relação superfície volume das partículas de sílica

Em principio, é possível avaliar qualitativamente a evolução da relação superfície/volume média das partículas de sílica através do quociente Q^3/Q^4, obtido a partir dos ajustes dos espectros. Os resultados estão representados na figura 6.15. Dentro da grande incerteza intrínseca a esta determinação não é possível discriminar uma evolução particular com o tempo de hidratação. Constatamos que ao longo do processo de hidratação a relação superfície/volume mantêm-se alta, levemente acima do valor correspondente à cinza não hidratada, como é observado na figura 6.15.

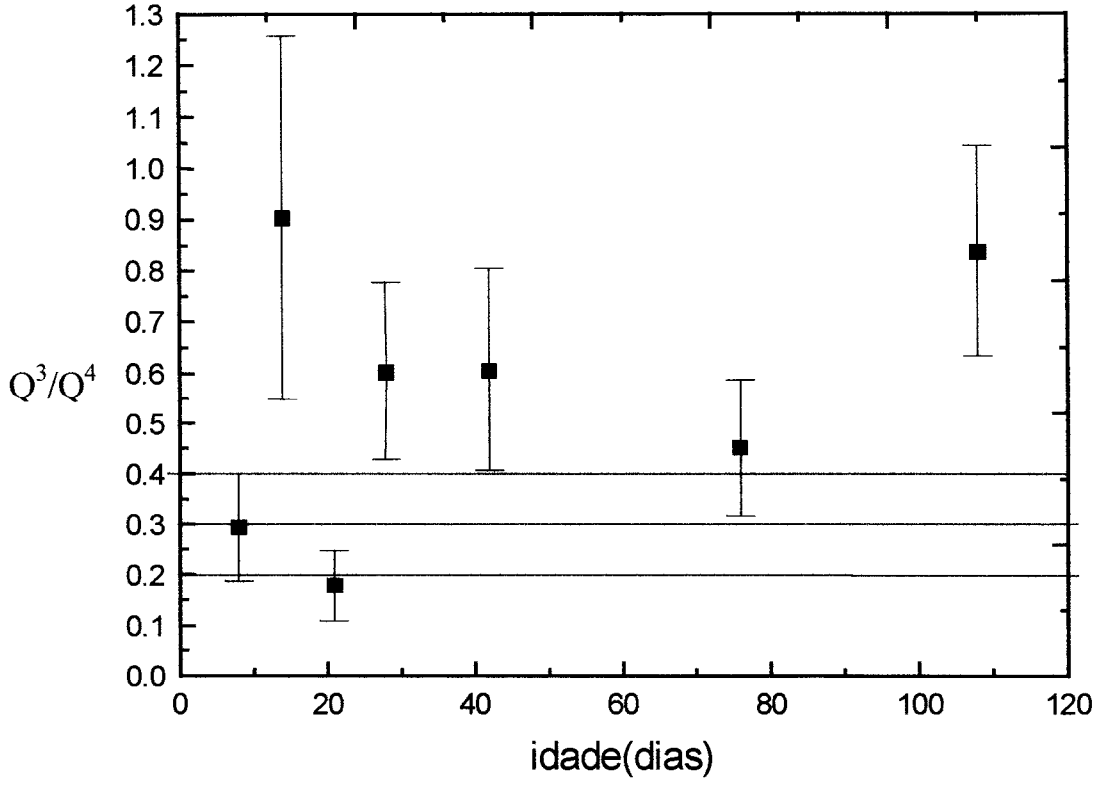


Fig. 6.15. Evolução da razão Q^3/Q^4 para várias idades, comparadas à relação Q^3/Q^4 para CCA não hidratada (linha verde) e sua margem erro (linha vermelha).

6.2.3f. Larguras de Linhas.

A análise das larguras de linha ao longo do processo de hidratação nos fornece informações a respeito da distribuição não homogênea de deslocamentos químicos isotrópicos, refletindo a variedade de sítios químicos (variações de distâncias interatômicas, ângulos de ligação e espécies químicas vizinhas) em que os átomos de silício se encontram em cada tipo de sítio Q^n.

Na figura 6.16. observamos a evolução das larguras de linha dos sítios Q^2 e Q^1 pertencentes ao C-S-H. O alargamento da linha de Q^1 é sempre maior que Q^2 e ambos diminuem com a idade, indicando maior ordenamento da estrutura de curto alcance ao redor dos grupos silicatos. Por outro lado, podemos interpretar o maior alargamento de Q^1 em relação a Q^2 pelo fato de que Q^2 tem uma ligação covalente a mais (mais rígidas

que as iônicas) com os grupos silicatos vizinhos, e portanto menor flexibilidade para variações em ângulos OSiO. Por outro lado, os Q^1 são também mais sensíveis à vizinhança catiônica na segunda esfera de coordenação, pois possuem um oxigênio terminal que estabelece ligação com alguma outra espécie química, como por exemplo H e cátions incorporados nos espaços intercamadas.

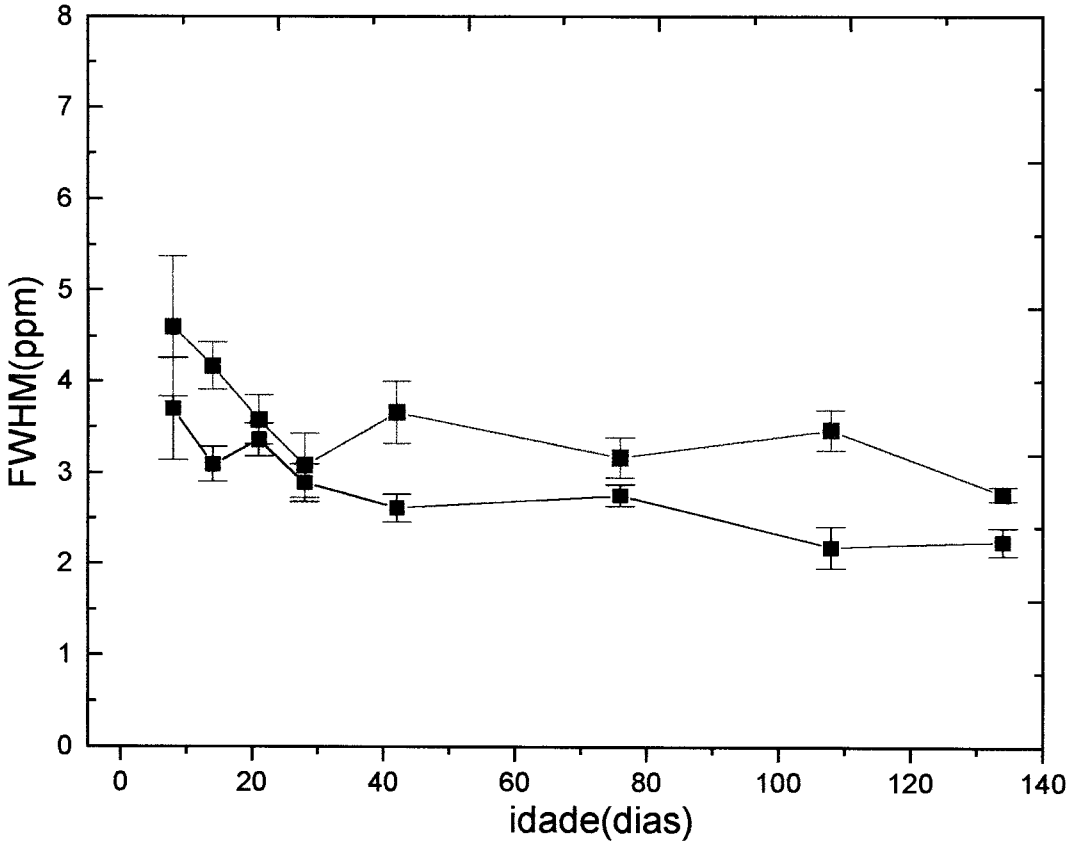


Fig.6.16. Larguras de Q^1, em azul, e Q^2, em preto, para pastas de várias idades.

Na figura 6.17 vemos com maior detalhe a região do espectro atribuída a Q^2 para idades mais avançadas, onde a linha é mais estreita, notamos o surgimento sistemático de uma assimetria na linha. A possível interpretação desta assimetria em termos da resolução de outro sítio Q^2 será discutida posteriormente no capítulo de discussões.

Podemos notar que a intensidade da linha em $\cong -72.5$ ppm em relação a Q^1 e Q^2 diminui conforme a idade das pastas avança, já que tal linha não tem mudanças de concentração absoluta apreciáveis durante o processo de hidratação ao contrário do C-H cuja concentração absoluta aumenta.

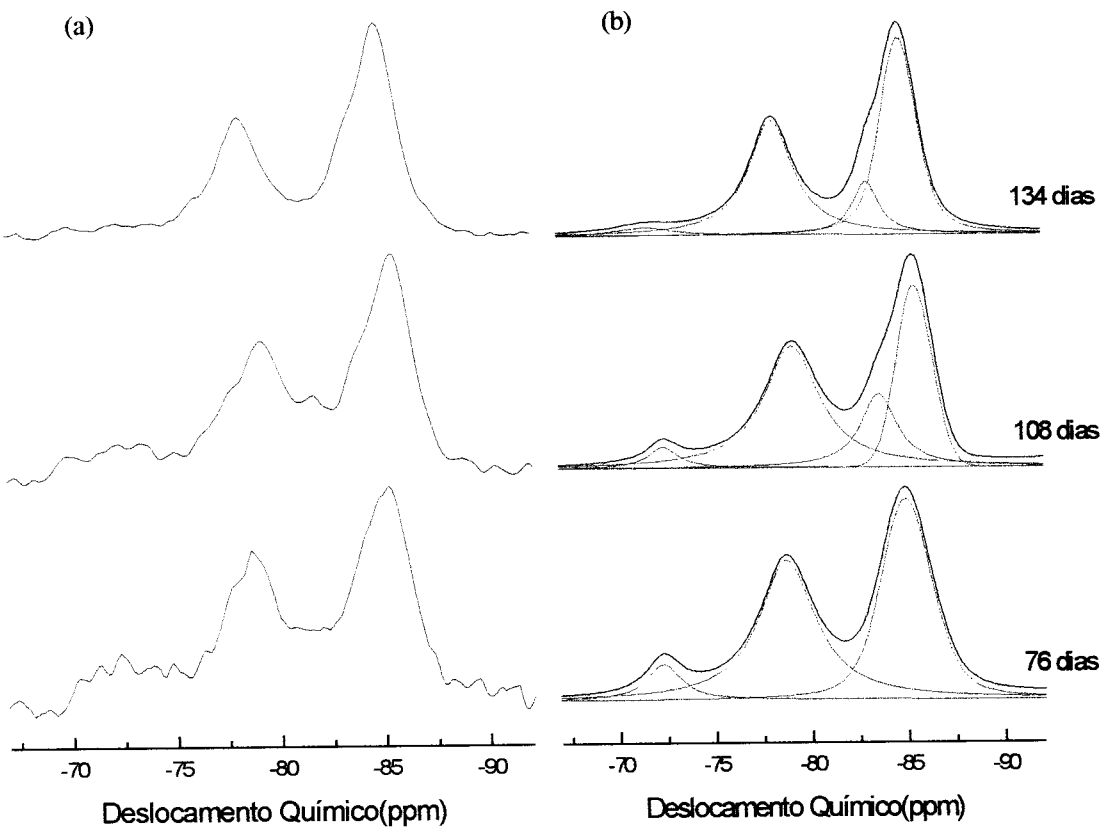


Fig. 6.17(a) Parte do espectro que contêm Q^1 e Q^2. (b) Deconvolução evidenciando uma nova linha Q^2.

6.2.3g. Sílico-orgânicos.

Conforme mencionamos antes, sabemos que linhas associadas a ligações Si-C em grupos SiO_2C_2 se encontram entre –18 e –35 ppm, dependendo do número de ligações Si-C e das espécies na segunda esfera de coordenação e até mesmo de átomos mais distantes. Entretanto é notório que a presença ou não de água influencia a posição da linha sílico-orgânica. Constatamos que para CCA a linha estava na região de -31 ppm, mesma região da maioria das pastas, exceto para as pastas de 8 e 76 dias as quais apresentaram a linha sílico-orgânica na região de – 24 ppm.

Há duas possíveis posições para as linhas, relacionadas à presença ou não de água nas proximidades da estrutura. Observações experimentais mostraram a evolução de uma estrutura para outra dependendo do tempo de exposição à atmosfera. Todas as pastas foram sujeitas a um procedimento de medidas mais padronizado possível incluindo o manuseio, tempo de exposição à atmosfera e seqüência de experimentos de RMN. Em particular, medíamos os espectros de ^{13}C polarização direta e cruzada e finalmente ^{29}Si nessa mesma ordem para todas as pastas com durações destes experimentos de aproximadamente 5hs, 20 hs e 48 hs, respectivamente. Entretanto, podem ter ocorrido pequenas variações no tempo de exposição a atmosfera devido a diversos fatores, tais como demoras na seqüência de experimentos, diferenças no grau e/ou tempo de moagem da amostra no almofariz, tempo de empacotamento no rotor (a etapa onde o pó está mais exposto à atmosfera) e preparação do rotor, além das próprias condições da atmosfera do laboratório.

A figura 6.18 mostra dois espectros ^{29}Si para uma amostra de pasta de 28 dias, sendo uma medida realizada logo após a desforma e moagem do corpo de prova e outra

realizada 16 dias após essa medida, tempo durante o qual a amostra ficou armazenada no próprio rotor destampado.

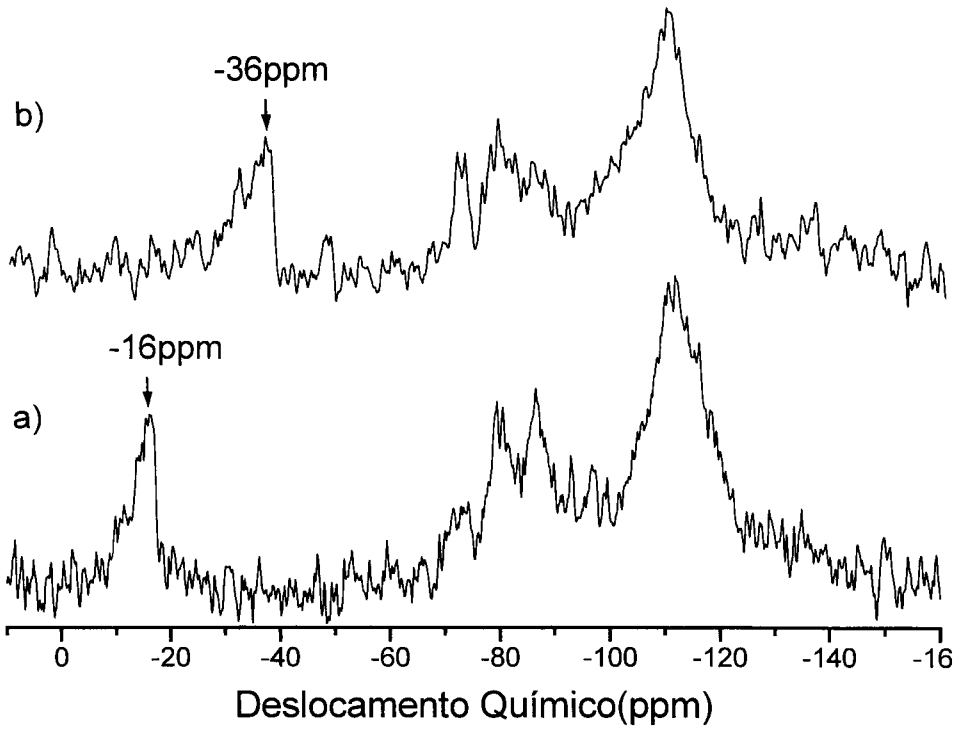


Fig. 6.18. Espectros ^{29}Si para pasta de 28 dias, a) medida realizada logo após a desforma do corpo de prova, linha sílico-orgânica em torno de –16ppm, b) medida realizada para mesma amostra medida 16 dias depois, tempo durante o qual ela ficou sujeita à interação com a atmosfera, linha sílico-orgânica em torno de –36 ppm.

Como podemos ver, detectamos a linha sílico-orgânica em regiões de deslocamento químico menos negativos (-16ppm) para a amostra recém retirada da câmara úmida. No entanto, após deixar a amostra sujeita à interação com a atmosfera (umidade menor que 40%), a linha se desloca para regiões de desvio químico mais próximas aonde originalmente era detectada na CCA. Isso pode ser interpretado pelo efeito de moléculas de água coordenadas às cadeias sílico-orgânicas. Ainda sem existir reações químicas, as moléculas de água seriam fortemente coordenadas pela estrutura sílico-orgânica distorcendo por exemplo os ângulos de ligação dos grupos envolvidos. Como mostram

os resultados da figura 6.18 esse efeito é pelo menos parcialmente reversível. Na exposição a uma atmosfera mais seca que a existente na câmera, se produz a evaporação do excesso de água e a estrutura retorna a configurações próximas às originais, semelhantes as correspondentes à cinza não hidratada. Não é possível afirmar que o processo seja completamente reversível, pelo menos na escala de tempo do teste e nas condições de umidade ambiente, pois os desvios químicos são levemente diferentes e a linha é mais estrita que na cinza. É possível que ainda uma fração em excesso de moléculas de água permaneça coordenada, há diferença do estado original na cinza não hidratada.

Também podemos notar no espectro da fig.6.18(b) que existe carbonatação parcial do C-S-H, pois há aumento da intensidade do sinal na região de –100 ppm, relacionada a Q^3 e alargamentos das linhas Q^2 e Q^1. Isto ocorre devido ao aparecimento de grupos silicatos Q^3 na estrutura do C-S-H [35],[40]. Com a carbonatação temos silícios em sítios Q^3 envolvidos em ligações entre cadeias de silicatos, havendo perda de estrutura linear.

A concentração de sílico-orgânicos aumenta para pasta de 8 dias em relação a CCA, conforme podemos observar na figura 6.19. A tabela 6.8 mostra as intensidades das linhas para as amostras de várias idades.

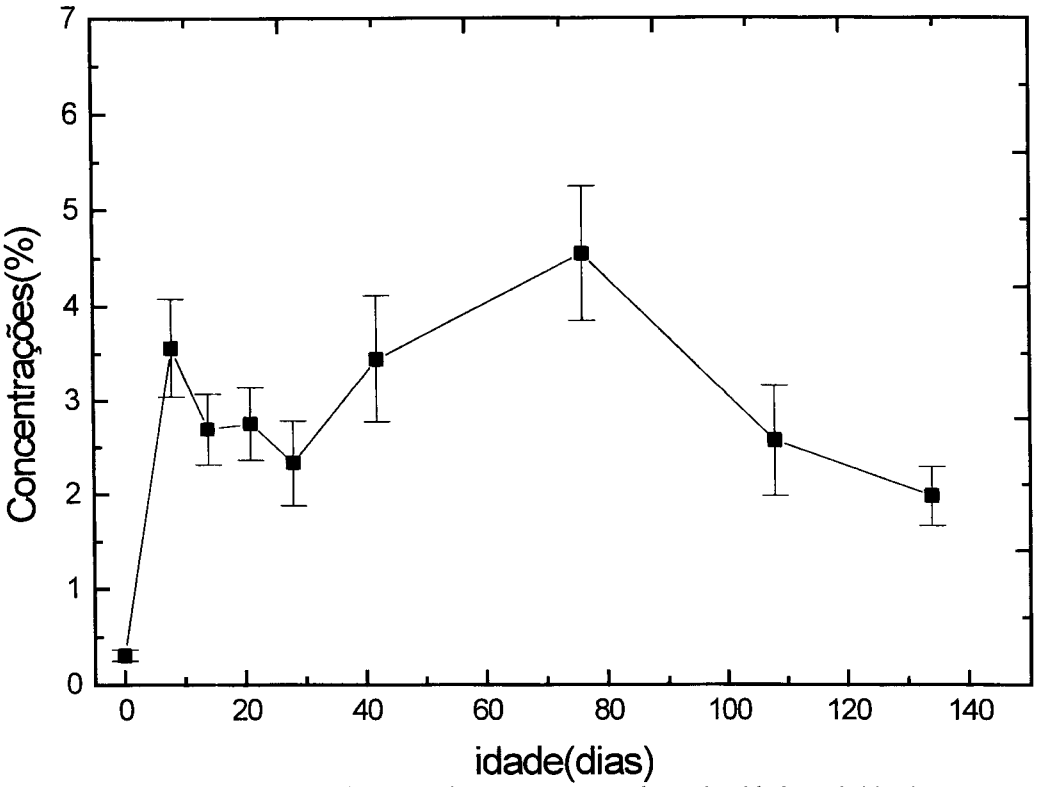


Fig.6.19.Concentração de sílico-orgânicos para pastas de várias idades, obtida da deconvolução dos espectros das pastas.

Para as pastas de 8 dias em diante não é possível afirmar que há variação sistemática de concentração devido à incerteza na integração da linha de RMN. Durante o processo de hidratação a concentração de silícios em tais sítios flutua em torno de 2 a 5%. Isto sugere que o surgimento de estruturas sílico-orgânicas está vinculado ao processo de hidratação, sem dependência com o tempo de hidratação.

6.2.4. RMN ^{13}C

A comparação dos espectros de polarização direta ^{13}C e polarização cruzada ^{13}C-^{1}H entre a CCA e as pastas hidratadas nos permitirão avaliar as mudanças estruturais que os compostos contendo carbono sofrem durante o processo de hidratação.

6.2.4a. Polarização Direta.

A figura 6.20 apresenta os espectros de polarização direta das pastas para várias idades de hidratação e da CCA, incluído para comparação.

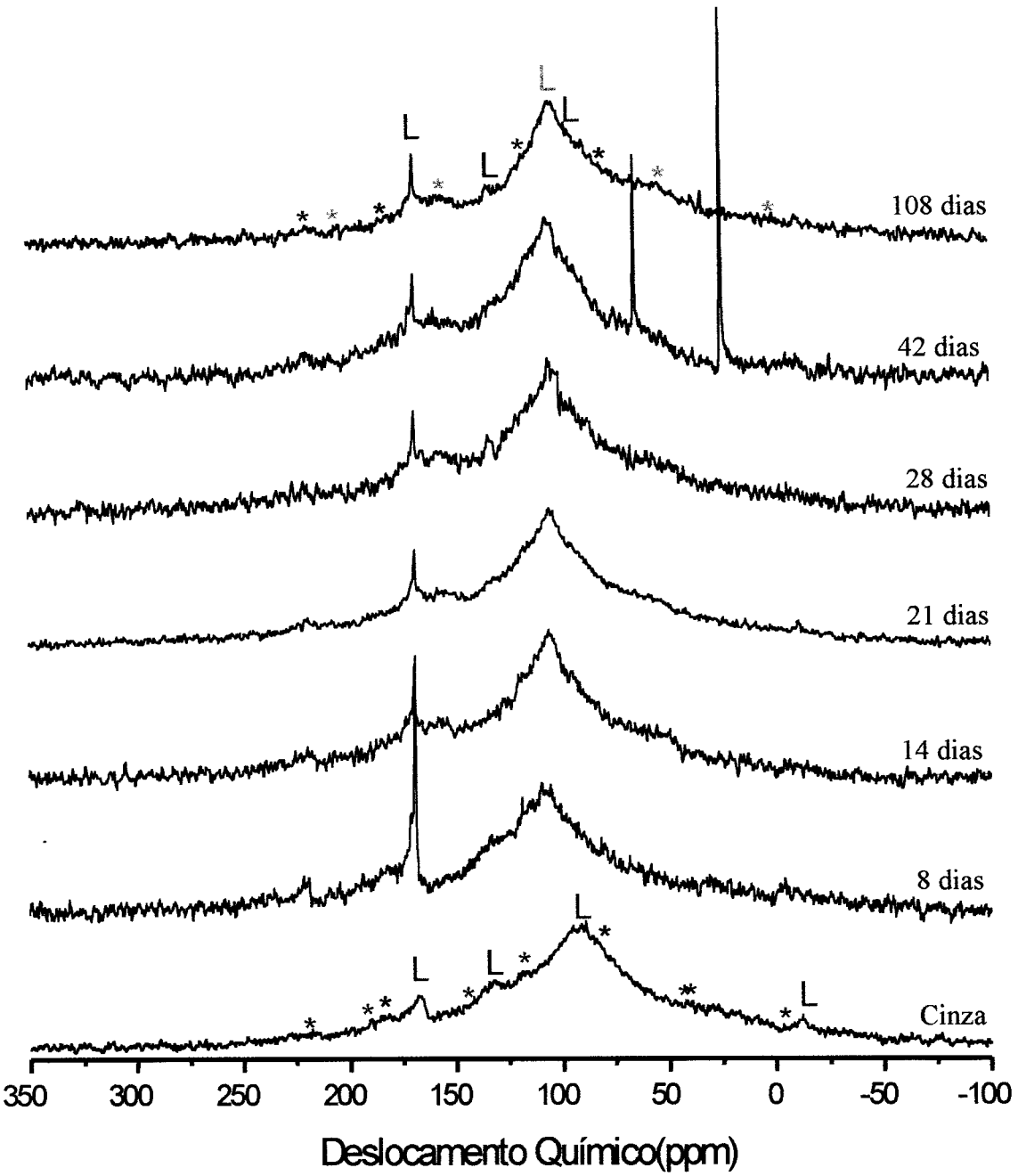


Fig.6.20. Espectros de polarização direta para CCA e pastas de várias idades com as principais linhas, assinaladas com letras "L" coloridas, e bandas laterais identificadas, assinaladas com asterisco.

Observamos espectros de ^{13}C-RMN, em geral semelhantes à cinza não hidratada. Discutiremos em particular cada uma das linhas observadas.

Verificamos que a linha em 168ppm está presente também nas amostras hidratadas. Para as pastas podemos observar que tal linha é resultado da sobreposição de uma componente larga e outra estreita. Ambas as linhas correspondem a ligações >C=O, sendo que a componente larga está associada a carbonos na periferia de domínios amorfos. Quanto à componente estreita, ela é atribuída a carbonatos de cálcio. Observamos que na pasta de 8 dias tal linha tem intensidade maior que na cinza não hidratada, e para as pastas de 14 dias em diante, a intensidade permanece sem variação apreciável, sendo menor que a de 8 dias ($\cong$ 50% menor). Nossa interpretação se mostra consistente ao considerarmos que a pasta de 8 dias é mais susceptível à carbonatação pois temos mais água, Ca^{2+} dissolvido e maior porosidade [36]. A maior intensidade da linha estreita observada em 8 dias é associada com a maior concentração de carbonatos.

Constatamos a presença da linha em torno de 133ppm nas pastas, assim como na cinza não hidratada. Essa linha se refere a ligações de carbonos aromáticas protonadas, já que, como veremos no espectro de polarização cruzada, essa linha também recebe polarização de hidrogênios. Portanto se trataria dos carbonos terminais dos domínios amorfos de estrutura grafítica.

Existe uma linha larga centrada em torno de 104ppm relacionada parcialmente às regiões grafíticos dos domínios de carbono amorfos. Esta linha é muito semelhante àquela observada em 92ppm na CCA. Porém ainda existe uma linha parcialmente resolvida nos espectros das pastas centrada em $\cong$ 92 ppm, sobreposta à linha de maior intensidade. Discutiremos mais detalhadamente estes fatos no capítulo de discussões.

Para amostra de 42d, temos um linha em ≅ 25ppm, que podemos atribuir a $-CH_2-C-$ ou H_3C-C^*(*: mais 3 ligações simples), e outra em ≅ 65ppm, que podemos atribuir a ligações >CH-O- ou $-CH_2-O-$ ou CH_3-O-. Por não ser uma linha sistematicamente verificada em outras amostras, temos que considerar que, mais do que uma característica intrínseca de evolução temporal dos materiais carbonosos com a hidratação, trata-se de uma característica particular do corpo de prova escolhido para o estudo nessa idade. Uma possível causa seria contaminação de origem orgânica nesse corpo.

Com respeito a ligações Si-C, esperaríamos observar linhas associadas na região de 0ppm. Apesar dos espectros de silício comprovarem a existência de tais ligações, a linha de C nos espectros das pastas é muito fraca ou praticamente imperceptível devido a menor relação sinal/ruído destes experimentos com relação às medidas na CCA. Evidentemente, poderia ainda haver diferenças nos valores dos tempos de relaxação, sendo estes maiores nas pastas.

6.2.4b. Polarização Cruzada.

Ainda que a relação sinal/ruído seja baixa nos experimentos de polarização cruzada, mostrados na figura 6.21, foi possível obter resultados qualitativos de importância. Os espectros das pastas hidratadas não diferem qualitativamente do espectro da CCA. Basicamente, as linhas largas em 104ppm e 92ppm não são observadas. O fato de não verificarmos polarização cruzada indica que a diferença de desvio químico da linha de 104ppm na pasta com relação à linha de 92ppm da CCA não se deve a algum tipo de hidratação daqueles carbonos aromáticos. Ainda se trata de uma estrutura de amorfa sem a presença de H nas proximidades capaz de transferir polarização.

Na região de 168 ppm, temos duas componentes contribuindo ao sinal relacionadas a conectividades O=C<. A componente larga, que está associada a carbonos localizados nas extremidade da estrutura grafítica, polariza. Enquanto que a componente estreita, relacionada a carbonatos, não polariza. Devemos considerar que podem existir contribuições a esta linha dos carbonatos (produzidos somente nas amostras hidratadas), mais os grupos C=O que já existem na CCA (linha mais fraca e larga).

A linha em 133ppm, atribuída a >C=C< também polariza e a interpretamos como carbonos localizados na extremidade da estrutura grafítica, os quais apresentam ligações com hidrogênio.

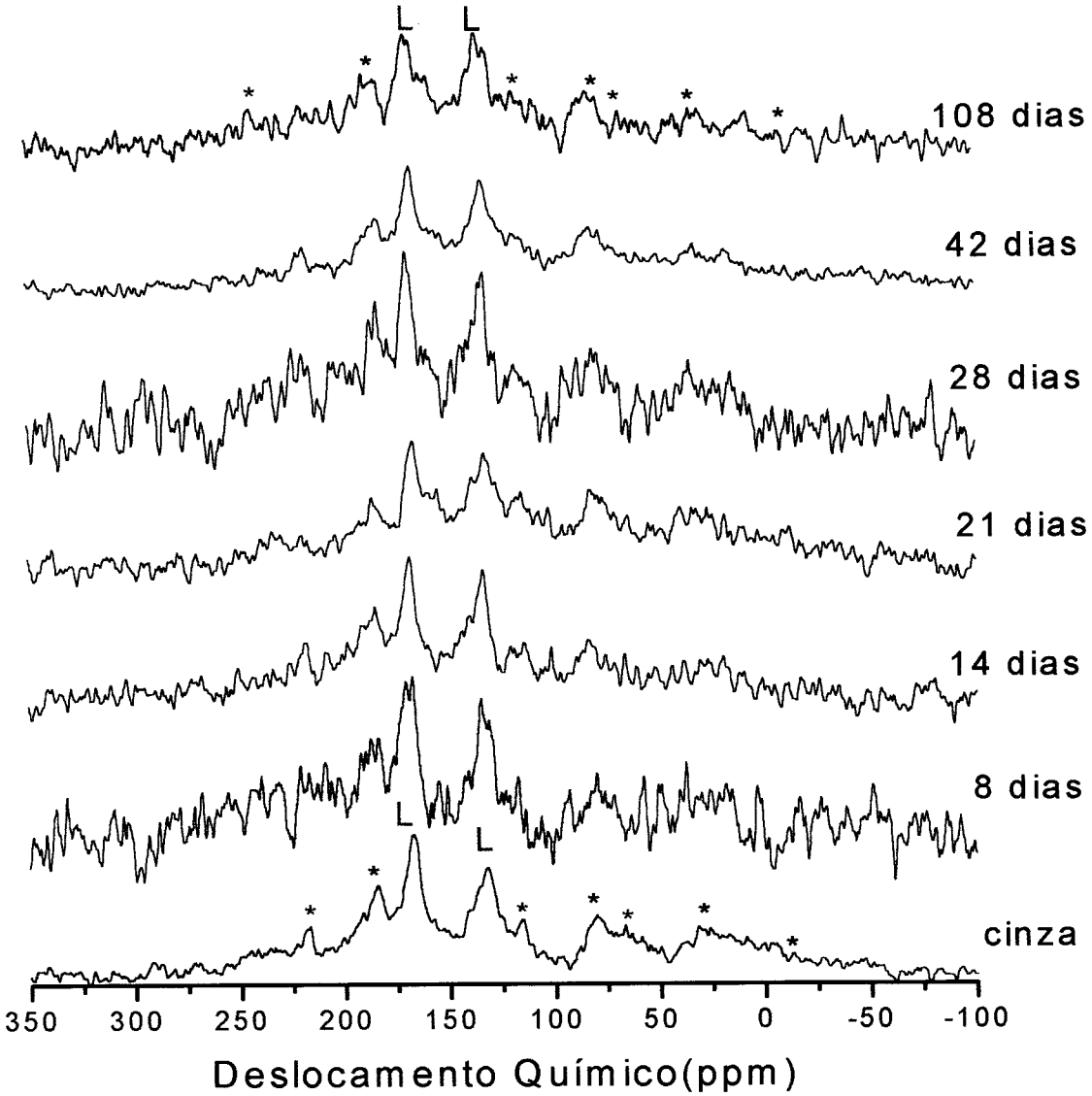


Fig.6.21. Espectros obtidos em polarização cruzada ^{1}H-^{13}C para as pastas hidratadas e a CCA. L: identificação das linhas. *: bandas laterais.

Outro resultado fundamental para nossas conclusões se refere à influência da água sobre as posições das linhas. Mais especificamente, sobre o deslocamento da linha mais intensa nas pastas ($\cong$104ppm) em relação à CCA ($\cong$92ppm). A figura 6.22 mostra um espectro de ^{13}C em polarização direta obtido após desforma e moagem de um corpo de prova de 28 dias de idade. Após esta medida, a amostra permaneceu no rotor, sem

tampa, durante 10 dias em contacto com a atmosfera ambiente. Após esse período, foi repetido o experimento nas mesmas condições da medida original.

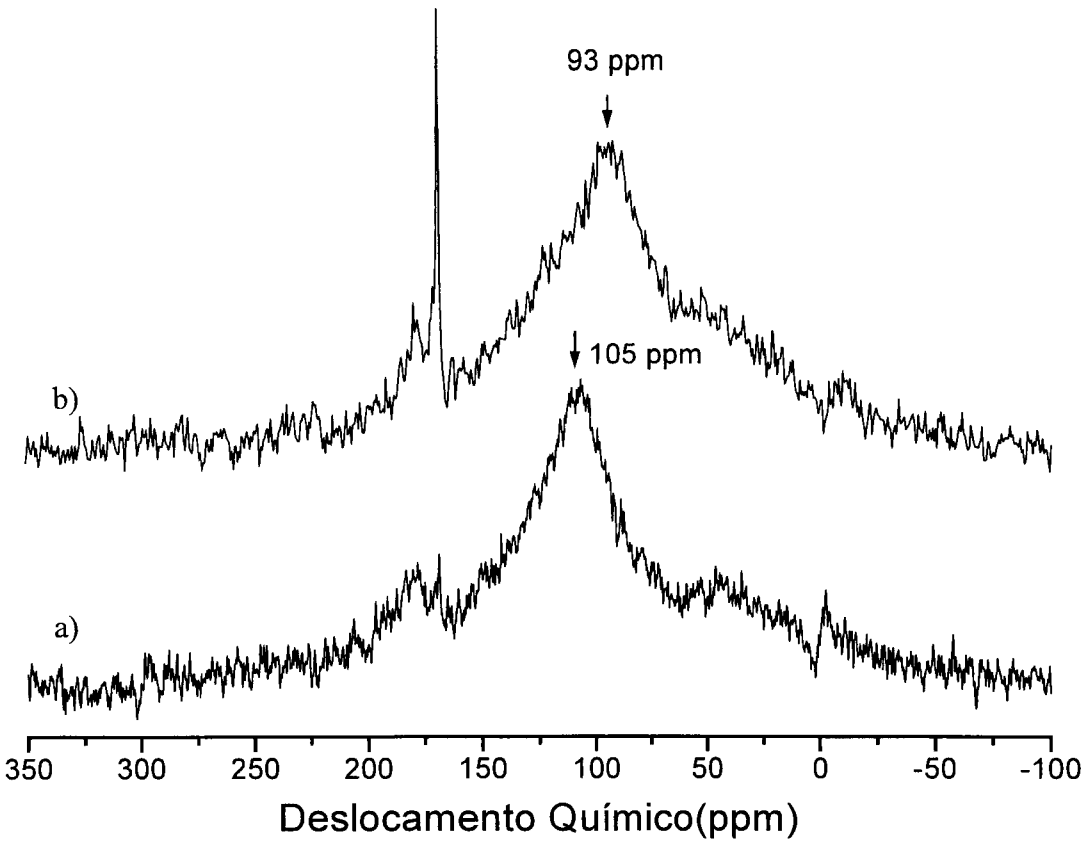


Fig.6.22.a) Espectro RMN ^{13}C para uma pasta de 28 dias de idade logo após desforma e moagem. b) Espectro obtido 10 dias após o primeiro, medido nas mesmas condições.

Como podemos observar, após a evaporação parcial da água, a linha mais intensa volta à posição em que se encontrava para a CCA. Portanto, a linha de 104ppm das pastas corresponde aos mesmos sítios de C da linha de 92ppm, porém influenciados pela coordenação de moléculas de água. O processo é semelhante à distorção da estrutura discutida no caso das cadeias sílico-orgânicas.

7. Discussões

Neste capítulo, aprofundaremos as discussões a respeito dos resultados experimentais apresentados no capítulo anterior. Inicialmente, daremos enfoque à caracterização da CCA e depois aos produtos de hidratação.

7.1. Caracterização da CCA e Mudanças Relacionadas à Hidratação.

Nesta seção discutiremos a composição da amostra de cinza de casca de arroz utilizada neste trabalho em função dos resultados de RMN, DRX e análise química, estabelecendo a presença dos vários compostos constituintes e algumas de suas características estruturais. Em alguns casos, deveremos considerar o comportamento destes compostos frente à hidratação.

7.1.1. Sílica

A sílica é o principal componente detectado na amostra de CCA estudada neste trabalho. A sílica se encontra em estado amorfo e cristalino conforme podemos observar pelo difratograma de raios-x e os dados de RMN de ^{29}Si. Através do espectro RMN ^{29}Si podemos constatar que os domínios de sílica amorfa possuem em média grandes superfícies expostas, o que equivale a dizer altas relações superfície/volume, como esperado para partículas nanométricas[26] e/ou porosas. Sabemos que a sílica amorfa apresenta reatividade pozzolânica ao contrário das fases cristalinas. Nos ajustes dos espectros ^{29}Si tanto da CCA como das pastas hidratadas (seções 6.1.3 e 6.3.3b) foram

utilizadas duas funções centradas em torno de −110 ppm, sendo uma delas uma gaussiana larga (FWHM ≅ 9.3ppm) e a outra uma lorentziana estreita (FWHM ≅ 1.4 ppm). Os formatos dos espectros, constituídos por tais contribuições sugerem, a princípio, considerando as larguras e concentrações, que a gaussiana estaria associada a sítios amorfos e a lorentziana a sítios cristalinos. Entretanto, a linha lorentziana apresenta-se completamente sobreposta à gaussiana nos ajustes. Devido a isso há uma imprecisão intrínseca na quantificação das intensidades das linhas. A fração de sílica amorfa com relação a toda a sílica presente pode ser estimada a partir das intensidades das linhas de RMN em 90%.

Com relação às fases cristalinas de sílica presentes na CCA, concluímos que se trata de quartzo e cristobalita. Através da comparação dos difratogramas da CCA e da pasta de 28 dias observamos que a cristobalita permanece inalterada. No caso do quartzo, não podemos desconsiderar o fato de que há baixa concentração de sílica e isso justificaria a não verificação de um dos picos na região de 27^0 no caso da pasta. Entretanto podemos interpretar que trata-se de domínios sensíveis a tensões superficiais, que produzem o desdobramento da reflexão em 27°. Este efeito some após a hidratação.

Alternativamente, um desses picos pode corresponder a domínios de sílica semi cristalinos, reativos, com estrutura semelhante ao quartzo.

7.1.2. Cátions minoritários na CCA

Discutiremos as implicações da presença de cátions como Mg , K e Fe na CCA, detectados em baixa concentração através da análise química. Existem basicamente duas formas destes cátions estarem presentes: fazendo parte de compostos ou se incorporando como impurezas. Os difratogramas de raios-x, tanto para CCA não hidratada como para

a pasta hidratada, não permitem excluir a presença de $Mg(SiO_3)$. Da mesma forma, nos espectros ^{29}Si, a linha em torno de –72 ppm é compatível com sítios Q^1 tais como os correspondentes a magnésio-silicatos. Todavia, a posição desta ressonância coincide com a esperada para vários silicatos de cálcio, os quais não são excluídos pelos difratogramas da pasta hidratada. Existe ainda uma outra atribuição possível para esta linha, correspondente a silícios Q^3 da superfície da sílica ligados a um grupo CH_3. A existência deste tipo de grupos em sílica está bem estabelecida[20]. Achamos que esta é a atribuição mais plausível para esta linha de ressonância. É interessante notar que nos espectros de ^{29}Si da pasta curada em atmosfera de CO_2, (Seção 6.2.3a , figura 6.9), a linha de -72ppm se apresenta mais intensa, sugerindo que num ambiente com maior disponibilidade de carbono, alguns dos grupos hidroxila ligados a silício Q^3 reagem para formar SiO_3CH_3. Portanto, devemos considerar que os átomos de Mg estejam sendo incorporados como impurezas no hidróxido de cálcio ou no C-S-H, por exemplo intersticialmente nos espaços intercamadas ou substituindo Ca.

O potássio é outra espécie atômica de quantidade apreciável, $K/Si=2.6x10^{-2}$. No entanto, nossas linhas nos espectros de ^{29}Si estão todas atribuídas e de fato nas referências há poucas informações a respeito da presença de silicatos de potássio. Por outro lado, é conhecida a substituição de cálcio por sódio nas camadas de cal do C-S-H em cimentos de escória de alto-forno[1],[2], de modo que é pertinente levantar a hipótese de que o potássio, pertencente a família alcalina e com eletronegatividade relativamente próxima ao sódio, venha a desempenhar um papel análogo ao sódio substituindo cálcios na camada de Ca octaédrico, ou como substituição intersticial nos espaços intercamadas.

Em relação ao ferro, não identificamos compostos contendo ferro nos difratogramas de raios-x. Para obtermos informações sobre a localização dos íons Fe, é interessante discutir o processo de relaxação dos sítios Q^4 e Q^3 da sílica e do C-S-H. Tal como relatado na seção 6.1.6, discriminamos tanto para silícios Q^4 como para Q^3 dois conjuntos de spins com taxas de relaxação substancialmente diferentes. A presença de impurezas paramagnéticas é um mecanismo muito eficiente para produzir relaxação, e em particular seu efeito de reduzir o T_1 de ^{29}Si em silicatos e minerais por varias ordens de grandeza é bem conhecido[15]. No caso dos sistemas de spins Q^4 e Q^3 com tempos de relaxação curtos, consideramos que a eficiência do mecanismo de relaxação está associada ao acoplamento com impurezas de ferro na sílica. Obtivemos que a fração E_{AB} de spins com T_1 longo sobre spins com T_1 curto (seção 6.1.6), foi 0.6 ± 0.2 para Q^3 e 2.0 ± 0.2 para Q^4, o que indica que o efeito das impurezas paramagnéticas é mais importante sobre os silícios da superfície dos domínios de sílica. Portanto, existiria uma tendência das impurezas de ferro estarem concentradas preferencialmente nas regiões superficiais dos grãos de sílica. Para confirmar este modelo, seria necessário realizar medidas de T_1 da sílica em *pastas hidratadas*. Desta forma seria possível avaliar como se modifica a recuperação da magnetização em função da remoção dos íons Fe pela dissolução das camadas externas da sílica enquanto a reação pozzolânica progride. É conhecido que o Fe é efetivamente removido da pozzolana, pois aparece incorporado nos produtos da hidratação, inclusive no C-S-H. O resultado esperado do experimento seria o aumento dos tempos de relaxação dos Si na sílica. Por outro lado, deve ser mencionado que o fato de termos observado tempos de relaxação curtos para o sinal de

^{29}Si no C-S-H indica que há incorporação de impurezas de ferro uniformemente diluídas na estrutura, possivelmente no espaço intercamadas.

7.1.3. Compostos carbonáceos.

Discutiremos agora os possíveis compostos de carbono existentes na CCA. A diferença de outros estudos encontrados na literatura sobre produtos carbonáceos em cinzas de casca de arroz[29],[37], é o processo de queima em leito fluidizado utilizado em nosso caso produz uma cinza com baixo conteúdo de carbono. Portanto, como veremos na discussão, nossos resultados apresentam diferenças com relação ao tipo e propriedades dos produtos carbonáceos.

Os difratogramas de raios-x não mostraram a presença de compostos de carbono tais como grafite, carbetos de silício ou partículas amorfas ("carbon-black")[38], devido principalmente à baixa concentração e, em segundo lugar, ao possível alargamento das reflexões por desordem estrutural. Portanto, nossa discussão está baseada fundamentalmente nos resultados de RMN de ^{13}C. Para obter carbetos de silício em quantidades apreciáveis, a queima da cinza deve ser feita a temperaturas superiores a 1100°C em vácuo ou atmosfera inerte. Portanto, nas condições de queima de nossa amostra de casca de arroz, não existe possibilidade de obter carbetos de silício. Similarmente, para obter partículas com estrutura do grafite bem definida, são necessárias temperaturas maiores de 1000°C. Portanto, devemos esperar a formação de partículas de carbono amorfas, com regiões de estrutura tipo grafite distorcidas apresentando ligações interplanares não aromáticas. São esperadas também ligações com oxigênio e hidrogênio. De fato, a presença de carbono em coordenação maior que 3, ou

seja em arranjos mais complexos que planos grafíticos, já foi demonstrada através da análise da função de distribuição radial[39] e observada por RMN[33] em diferentes tipos de carbono amorfo.

Consideraremos a informação fornecida pelos espectros de ^{13}C-RMN de polarização direta e cruzada. Existem três picos consideravelmente alargados mas ainda bem resolvidos no espectro de ^{13}C RMN da amostra de cinza não hidratada, os quais podem ser atribuídos a domínios de carbono amorfo. O pico em 168ppm é correspondente a carbonos formando ligações H-C=O. O pico em 133ppm corresponde a carbonos aromáticos protonados sem ligação a O: H-C=C. Em ambos casos, trata-se de átomos de carbono terminais e/ou nas superfícies dos domínios amorfos. Ambos sinais são observados nos experimentos de PC ^{1}H-^{13}C. No entanto, para o sinal mais intenso do espectro, com máximo em 92ppm, não existe transferência de polarização desde os H. Portanto, devemos concluir que estas linhas correspondem à estrutura interconectada de átomos de carbonos dos domínios amorfos. O desvio químico central da ressonância é muito baixo para ser atribuído a uma estrutura puramente grafítica, com carbonos não protonados em ligações aromáticas. A largura da linha contém a região de desvios químicos de carbonos tanto em hibridização sp^2 (aromáticos) como sp^3 [33]. Podemos concluir, então, que a estrutura dos domínios de carbono amorfo está formada por ligações C=C, C-O-C e C-C, em sentido de blindagem crescente (desvios químicos menos positivos).

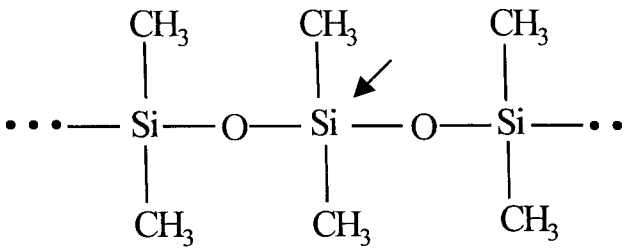
É interessante observar que os domínios de carbono amorfo são sensíveis ao processo de hidratação. Nas amostras hidratadas, é possível observar nos espectros de ^{13}C-RMN uma linha larga e intensa centrada em 104ppm, entanto que a linha centrada em 94ppm

aparece com intensidade reduzida (figura 6.20). Esta modificação na blindagem química dos C das partículas nas pastas hidratadas afeta seletivamente às espécies não protonadas e não às espécies terminais com ressonâncias em 168ppm e 133ppm. Por outro lado, foi verificado que este processo é reversível. Os espectros de ^{13}C medidos em amostras que permaneceram expostas à atmosfera ambiente durante 10 dias (figura 6.22) mostram a diminuição notória do sinal em 104ppm e o aumento do sinal em 92ppm. O espectro destas amostras é muito semelhante a aquele medido na cinza não hidratada. Estas observações sugerem que o deslocamento da ressonância até 104ppm está associado à adsorção/desorção de moléculas de água na estrutura de carbono amorfa. O desvio da ressonância seria causado por efeitos estéricos, devido às distorções nos parâmetros geométricos das ligações químicas nos sítios de hidratação. A persistência do sinal centrado em 92ppm nos espectros das pastas da figura 6.20 indica que existe uma fração de carbonos não influenciados pela hidratação, correspondentes às regiões dos domínios que são menos accessíveis para as moléculas de água. Porém, a maior intensidade da linha de 104ppm indica uma maior fração de carbonos próximos a moléculas de água, fato que revela uma estrutura bastante aberta para os domínios amorfos.

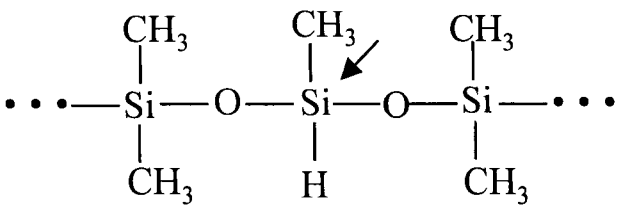
7.1.4. Grupos sílico-carbonáceos.

Através da RMN de ^{29}Si foi possível detectar a presença de ligações Si-C tanto na CCA como nas pastas, entre –24 e –35ppm. Na identificação destes grupos, é fundamental considerar em primeiro lugar os desvios químicos esperados para ligações entre silícios Q^3 ou Q^2 na superfície de sílica e carbono. Este tipo de ligações é comum a muitos tipos de sílica e é esperado em nossa amostra. Porém, de acordo com o exaustivo estudo de

Sindorf e Maciel[28] sobre esta questão, não existem ligações Si-C ou Si-O-C em sílica que produzam desvios químicos na região de –25ppm até –35ppm, correspondente as linhas observada na CCA e as pastas. Unicamente as linhas observadas em –74ppm e –72ppm, respectivamente na CCA e nas amostras hidratadas, podem corresponder a um Si Q^3 da superfície ligado com um grupo CH_3. Portanto, as linhas da região de –24ppm até –35ppm observadas nos espectros das fig. 6.2 e 6.10 não correspondem a espécies superficiais dos domínios de sílica. Por outro lado, é conhecido que siloxanos em cadeias poliméricas lineares do tipo:



possuem desvios químicos entre –22ppm e –24ppm [27], enquanto que substituições de um grupo metila por H



produzem desvios da ordem de –35ppm. Portanto, a atribuição mais provável para as linhas Si-C observadas entre –24ppm e –35ppm corresponde a cadeias de grupos siloxanos com ligações a um ou dois grupos CH_3.

O fato de que na CCA tenhamos uma quantidade de silícios em cadeias poliméricas de cerca de 0.3% e que nas pastas essa quantidade seja entre 2 e 5% evidentemente indica que o processo de hidratação influencia na condensação deste tipo de agrupamentos. Não existe uma variação sistemática desta fração de átomos de silício em função do tempo de hidratação. Portanto, a condensação destes grupos siloxanos é um processo desvinculado do aumento na concentração de C-S-H. Porém, se as condições químicas da solução aquosa favorecessem uma condensação apreciável de Si nestas estruturas poliméricas, isto seria indesejável do ponto de vista da eficiência de formação do C-S-H.

7.2. Produtos de Hidratação.

Conforme podemos observar, verificamos ao longo do processo de hidratação o aumento das linhas associadas aos sítios Q^1 e Q^2 do C-S-H. Através das deconvoluções dos espectros obtivemos parâmetros quantitativos relativos ao C-S-H, os quais constituem as bases de nossas discussões (Seções 6.2.3c, 6.2.3d e 6.2.3e).

7.2.1. Condições de Hidratação.

Iniciaremos a discussão a respeito da formação do C-S-H estabelecendo os fatores que influenciam a reação. São características necessárias para que ocorra reação a disponibilidade de sílica reativa e grupos H_2O e/ou OH^-. Também é necessário que durante a hidratação os grupos H_2O e/ou OH^- sejam capazes de se difundirem através do C-S-H formado para que atinjam as proximidades dos grãos de sílica e os hidratem.

Satisfeitas tais condições do sistema, a eficiência do processo de hidratação depende da área exposta dos grãos de sílica a grupos H_2O e/ou OH^-. Dessa forma, grãos pequenos e/ou porosos hidratam mais eficientemente.

Analisaremos o grau de hidratação para pastas de várias idades caracterizado pelo fato r (Seção 6.2.3c, figura 6.13).

Uma característica pronunciada é a acentuada diminuição da velocidade de reação a partir de cerca de 76 dias. A partir deste ponto da discussão utilizaremos os termos região de crescimento e região de saturação para nos referirmos aos períodos da reação antes e depois de cerca de 76 dias, respectivamente.

Abordando tal característica é cabível nos perguntarmos se temos uma eficiência de reação homogênea (mesma velocidade de hidratação ao longo da hidratação) na região de crescimento e, através de uma mudança brusca no sistema, outra eficiência de reação homogênea na região de saturação. Em primeiro lugar, a região a qual denominamos de saturação apresenta velocidade de reação baixa, mas a hidratação parece continuar(ainda que com velocidade bem inferior a da região de crescimento), o que impossibilita que uma mudança brusca no sistema como extinção de grãos de sílica reativos ou a indisponibilidade de grupos H_2O (e/ou OH^-) tenha ocorrido. Outra implicação é que o processo não tem apenas duas velocidades associadas as duas regiões separadas por uma mudança brusca do sistema, mas sim deve ter uma velocidade estritamente decrescente caracterizando um processo contínuo de desaceleração da hidratação relacionado à diminuição nas taxas efetivas de difusão e à redução da quantidade de sílica. Essa interpretação é consistente com a condição de contorno de que uma função r vs. t deve passar pelo ponto (0,0), ajustar os pontos obtidos experimentalmente com uma contínua desaceleração da velocidade de hidratação e refletir a continuação da hidratação lenta na região de saturação.

Em relação à disponibilidade de água em torno dos grãos de sílica podemos fazer uma estimativa que, apesar de grosseira, garante que a disponibilidade de água para hidratação durante o período em que obtivemos nossas medidas não varia apreciavelmente. No entanto, inicialmente devemos pressupor que as quantidades relativas de átomos mostradas na tabela 6.6 não variaram apreciavelmente durante o processo de hidratação, ao longo do qual as pastas ficaram armazenadas em câmara úmida. Os hidrogênios e oxigênios que não fazem parte de estruturas devem estar na forma de H_2O ou OH^-, necessários à hidratação. Vamos extrapolar a quantidade de H e O que participam de estruturas estabelecendo que cada espécie química diferente de H e O tem um grupo H_2O na sua vizinhança. Dessa forma, através da tabela 6.6, podemos concluir que a relação de grupos H_2O disponíveis para hidratação por cada silício é 35, considerando o início da hidratação. Considerndo que todos silícios venham a participar do C-S-H, cuja estrutura inclui grupos OH^- e H_2O, que de acordo com as referências[42] a respeito de suas fórmulas químicas deverá ter no máximo um grupo OH^- e um grupo H_2O por cada silício. Assim a relação H_2O/Si na pasta passa a ser 33, uma variação de 6%. Discutiremos agora um modelo simplificado que tem por objetivo relacionar as principais variáveis que influenciam o processo de hidratação

7.2.3. Um Modelo Simplificado para Hidratação

Neste modelo consideraremos a superfície exposta dos grãos de sílica e o poder de difusão dos grupos hidratantes (H_2O e OH^-).

Consideremos inicialmente apenas um grão de sílica. A velocidade de reação é dada por:

$$v = -\frac{dn_G}{dt} \tag{7.1}$$

onde n_G é o número de silícios reativos (que estão em domínios amorfos) num grão de sílica. Evidentemente sabemos que nem todos os silícios reativos nos grãos de sílica participam do C-S-H conforme podemos observar pela existência da linha na região de –72.5 ppm e pela formação de sílico- orgânicos, as quais somadas correspondem a uma fração de $(5 \pm 1)\%$ dos silícios que estavam inicialmente na sílica. Entretanto esta é uma questão secundária para essa discussão e será tratada posteriormente.

Devemos neste ponto inserir a relação de reatividade com a superfície exposta da partícula, associada a sua porosidade e tamanho. Denominamos o fator de superfície, S, por:

$$S = \frac{A(t)}{V(t)} = c\frac{n_S}{n_G} \tag{7.2}$$

que estabelece a fração de sílicios reativos na superfície em relação ao número total de silícios reativos no grão, a constante c relaciona a relação superfície/volume do grão a (n_S/n_G) e depende da forma do grão. Como são os sílicios da superfície que reagem, podemos estabelecer a relação de proporcionalidade:

$$v = -\frac{dn_G}{dt} \alpha n_S \Rightarrow -\frac{dn_G}{dt} \alpha S.n_G \tag{7.3}$$

Devemos também relacionar a capacidade de difusão dos grupos hidratantes através do C-S-H à velocidade de reação. É natural esperarmos que a capacidade de difusão dependa da compactação e disposição dos cristais de C-S-H em torno dos grãos de sílica.

Entretanto é complexo relacionar tais variáveis ao processo de difusão, mas podemos expressar uma taxa de difusão por efetiva, D, a qual caracteriza a taxa de chegada de grupos hidratantes à superfície da partícula de sílica. Evidentemente v será proporcional a D e podemos escrever

$$-\frac{dn_G}{dt} = \int_{Sup} \vec{D}.d\vec{a} = \int_{Sup} D.da \qquad (7.4)$$

com $D_R \equiv$ ($n^{\underline{0}}$ de grupos hidratantes atingindo a superfície) / (unid.área).(unid.tempo).

Considerando D homogêneo sobre a superfície da partícula,temos:

$$\frac{dn_G}{dt} = -D.A(t) = -D.S(t).V(t) \qquad (7.5)$$

Seja V_0 o volume efetivo dos grupos reativos que formam a partícula (volume de um silicato) $V(t)=v_0.n_G(t)$.

$$\frac{dn_G}{n_G} = -v_0.D.S(t).dt \qquad (7.6)$$

Integrando ambos os lados da igualdade e considerando que em t=0 o número de silícios reativos no grão de sílica é N_0, temos:

$$\int_{N_0}^{N(t)} \frac{dn_G}{n_G} = -v_0 \int_0^t D.S.dt \Rightarrow \ln(N(t)) - \ln(N_0) = -v_0 \int_0^t D.S.dt \Rightarrow N(t) = N_0 e^{-v_0 \int_0^t D.S.dt} \qquad (7.7)$$

Portanto, o número de silícios reativos no grão em função do tempo será dado por $N(t) = N_0 e^{-v_0 \int_0^t D.S.dt}$ e o número total de silícios no grão será dado por $N_G = N_0 e^{-v_0 \int_0^t D.S.dt} + N_{nR}$, onde N_{nR} é o número de silícios não reativos (que estão em domínios cristalinos) no grão.

Podemos então determinar o número de silícios no C-S-H a partir deste grão em função do tempo. Iniciada a hidratação, os silícios reativos vão sendo dissolvidos, sendo que a maioria deles formam C-S-H e uma menor parte outras fases [(sílico-orgânicos e fases

relacionadas à linha na região de –72.5 ppm, sendo que a fração de silícios nesses sítios durante a hidratação é $(5 \pm 1)\%$]. Então,

$$N_0 + N_{nR} = N_G + N_{C-S-H} \tag{7.8}$$

Inserindo a equação para N_G em (7.8), temos:

$$N_{C-S-H} = N_0 (1 - e^{-v_0 \int_0^t D.S.dt}) \tag{7.9}$$

Podemos agora escrever o fator r para o grão como:

$$r = \frac{N_{C-S-H}}{N_{C-S-H} + N_G} = \frac{N_0 (1 - e^{-v_0 \int_0^t D.S.dt})}{N_0 + N_{nR}} = f_{RG} (1 - e^{-v_0 \int_0^t D.S.dt}) \tag{7.10}$$

onde f_{RG} é a fração reativa do grão. Se fizermos D e S independentes do tempo a equação para r fica:

$$r = f_{RG} (1 - e^{-\beta t}) \tag{7.11}$$

onde $\beta = v_0.D.S$. Passamos ao ajuste de r para as pastas com apenas uma exponencial tal como (7.11). O resultado após várias iterações é mostrado na figura (7.1).

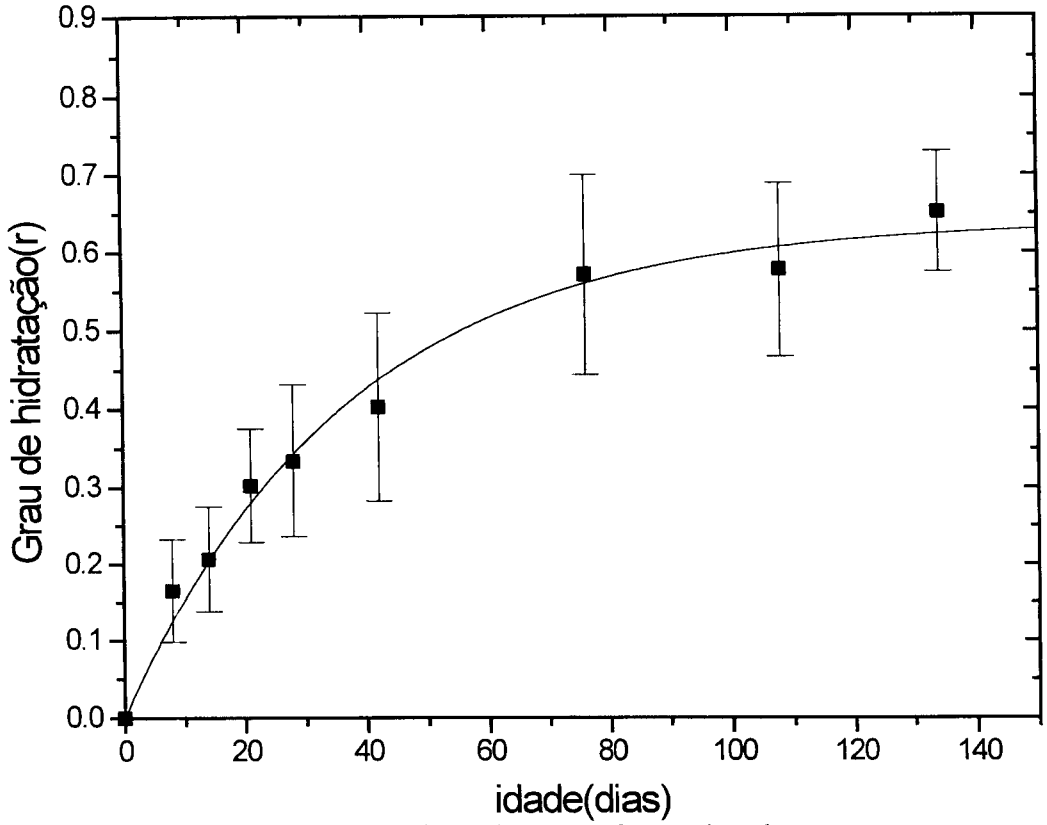


Fig. 7.1. Pontos experimentais para r e função ajustada.

Os parâmetros obtidos para (7.11) têm um erro pequeno: $f_{RG}=(0.64 \pm 0.02)$ e $\beta=(0.027 \pm 0.003)\text{dias}^{-1}$.

Entretanto, devemos mencionar que de acordo com a deconvolução do espectro da CCA (figura 6.2, seção 6.1.3) a fração mínima de sílicios reativos é 0.86 se descontarmos da quantidade inicial de silícios nos grãos $(7 \pm 1)\%$ da sílica cristalina e (5 ± 1) do(s) sítio(s) associado(s) a linha em –72 ppm e a sílico-orgânicos. Não é possível um ajuste exponencial para uma fração reativa $f_{RG}=0.86$ ou superior. Podemos então concluir que o resultado da nossa análise está entre dois extremos. Primeiro, a fração reativa é realmente $f_{RG}=(0.64 \pm 0.02)$ de acordo com o ajuste e a imprecisão de nossa deconvolução subestima a quantidade de sílica cristalina ($(7 \pm 1)\%$ ao invés de

$(31 \pm 3)\%$) ou a deconvolução do espectro de CCA é precisa e $(22 \pm 2)\%$ dos silícios presentes nos grãos é amorfo mas não reage, provavelmente porque não estão expostos aos grupos hidratantes (D(t) caiu muito e/ou eles estão cobertos por sílica cristalina e outros sítios não reativos nos grãos).

Generalizaremos agora $N_{C\text{-}S\text{-}H}(t)$ e $N_G(t)$ para um conjunto de grãos. Podemos reescrever r como

$$r = \frac{Si(C-S-H)}{Si(C-S-H)+Si(Cinza)} = \frac{\sum_{I=1}^{P} N_{0I}(1-e^{-v_0\int_{I=1}^{t} D.S_I.dt})}{\sum_{I=1}^{P} N_{0I}(1-e^{-v_0\int_0^t D.S_I.dt}) + \sum_{I=1}^{P} N_{0I}e^{-v_0\int_0^t D.S_I.dt} + N_{nRI}}$$

onde somamos as contribuições de P tipos de grãos de sílica(I=1,2...P) com N_{0I} silícios reativos, N_{nRI} silícios não reativos e superfície exposta S_I. Desenvolvendo a equação acima, obtemos:

$$r = \frac{\sum_{I=1}^{P} N_{0I}}{\sum_{I=1}^{P} N_{oI} + N_{nRI}} - \frac{\sum_{I=1}^{P} N_{0I}e^{-v_0\int_0^t D.S_I.dt}}{\sum_{I=1}^{P} N_{0I} + N_{nRI}} = f_R - \frac{\sum_{I=1}^{P} N_{0I}e^{-v_0\int_0^t D.S_I.dt}}{N_T} \qquad (7.12)$$

onde $N_T = \sum_{I=1}^{P} N_{0I} + N_{nRI}$ é o número total de silícios no conjunto de grãos, incluindo silícios reativos e não reativos, e $f_R = \frac{\sum_{I=1}^{P} N_{0I}}{N_T}$ é a fração de silícios reativos para o conjunto de grãos.

Faremos agora algumas considerações a respeito da integral $v_0 \int_0^t D.S_I.dt$ da equação para r. O fator D, associado aos processos difusivos dos grupos hidratantes pode ser considerado constante se a concentração de grupos hidratantes não variar apreciavelmente durante a hidratação e se a organização dos cristais de C-S-H também não sofrer mudança expressiva durante a hidratação. Mas devemos nos questionar se o aumento da espessura da camada de C-S-H influenciaria a difusão, provavelmente sim.

Consideraremos por simplicidade para o desenvolvimento do modelo que D se mantém constantemente, posteriormente faremos críticas a essa consideração. Em relação a S_I, notamos que a relação Q^3/Q^4 , a qual reflete a superfície exposta dos grãos, permanece alta durante a hidratação mantendo-se na mesma ordem de grandeza durante o processo, figura 615. Neste momento, devemos nos questionar se é possível que S_I varie pouco durante a hidratação. A resposta é sim, desde que $c.(n_S/n_G)$= constante. Definimos em (7.2) c como uma constante e obviamente não poderíamos satisfazer a condição mencionada. No entanto, o desenvolvimento das equações independe se c varia ou não no tempo, então podemos é possível que S_I varie pouco para um determinado c(t). A figura 7.2 apesar de simplista, é ilustrativa.

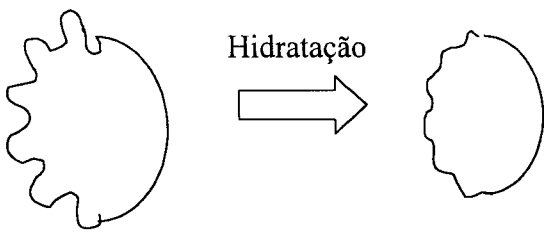


Fig.7.2. Ilustração da evolução do tamanho(volume) e porosidade de um grão hidratando

Apesar do volume do grão diminuir, a porosidade (γ) em sua superfície, que podemos avaliar através da razão entre a superfície real do grão e a superfície da esfera de mesmo volume que o grão, também diminui. Como $S_I \alpha \frac{\gamma}{V}$, S_I será constante para $\frac{\gamma}{V}$ constante.

Considerados D e S_I constantes durante a hidratação, a integral $v_0 \int_0^t D.S_I.dt = \int_0^t \beta_I.dt = \beta_I t$, onde $\beta_I = v_0$ D.S_I é uma constante característica do tipo de grão I.

Com isso, r fica:

$$r = f_R - f_R \frac{\sum_{I=1}^{P} N_{0I} e^{-\beta_I t}}{\sum_{I=1}^{P} N_{0I}} \tag{7.13}$$

Podemos expandir (7.13) e escrever r como

$$r = f_R (1 - \frac{N_{01} e^{-\beta_1 t}}{\sum_{I=1}^{P} N_{0I}} - \frac{N_{02} e^{-\beta_2 t}}{\sum_{I=1}^{P} N_{0I}} \ldots - \frac{N_{0P} e^{-\beta_P t}}{\sum_{I=1}^{P} N_{0I}}) = f_R (1 - C_{01} e^{-\beta_1 t} - C_{02} e^{-\beta_2 t} \ldots - C_{0P} e^{-\beta_P t})$$

onde os C_{oI} denotam a concentração de silícios reativos no grão do tipo I em relação ao conjunto total de silícios reativos.

Testamos ajustes utilizando a expressão acima para os pontos experimentais r considerando apenas dois tipos de grãos(P=2) e consequentemente duas exponenciais.

Os ajuste foram satisfatórios independentemente do valor que impomos a f_R entre 0.62 e 0.96.

Não fizemos ajustes para P>2 porque temos apenas 9 pontos e portanto os ajustes teriam resultados muito imprecisos.

Notamos que os ajustes foram mais satisfatórios para região de crescimento até 42 dias, ao passo que na região de saturação os ajustes foram menos satisfatórios. O que pode indicar que o modelo representa melhor a região de crescimento, onde o processo difusivo na forma de difusão de líquidos, sobre a qual este modelo está baseado, tende a ser mais determinante em relação à região de saturação, onde processos difusivos na forma de difusão de sólidos, com os grupos hidratantes migrando vagarosamente entre espaços no C-S-H, tendem a prevalecer. Dessa forma, provavelmente a constante D, relacionada à taxa de chegada dos grupos hidratantes aos grãos, na fase de saturação sofre variações apreciáveis refletindo a menor eficiência do processo difusivo.

7.2.3. Características do C-S-H formado.

Podemos observar na seção 6.2.3f que para idades mais avançadas há um estreitamento das linhas relacionadas aos sítios Q^1 e Q^2 associados ao C-S-H, caracterizando uma menor desordem do mesmo. As larguras inferiores a 3 ppm indicam uma estrutura semi cristalina, conforme descrevem outros trabalhos. Há uma dualidade relativa à resolução de uma nova linha Q^2. Não temos parâmetros para discernir entre a situação de duas linhas alargadas no início da hidratação que com o estreitamento tornam-se resolvidas ou a situação de surgimento de uma linha a partir de uma certa região de idades, 108 dias mais especificamente, ou até mesmo uma combinação das duas situações descritas. Entretanto as discussões a respeito dos comprimentos médios das cadeias e a atribuição da nova linha Q^2 resolvidas proporcionam consideráveis informações.

Discutiremos agora as implicações do comprimento médio das cadeias que obtivemos, seção 6.2.3d. As concentrações de C-S-H nas pastas de 8 e 134 dias, tomadas para análise por serem as idades extremas do processo, foram 14% e 61%, respectivamente. Para pasta de 8 dias tínhamos $\overline{L}(8\text{dias}) = (3.8 \pm 0.9)$ silícios e para de 134 dias tínhamos $\overline{L}(134\text{dias}) = (5.0 \pm 0.6)$ sílicios. A quantidade média de silícos por cadeia no C-S-H de uma pasta de determinada idade é $\overline{L}(\text{idade}) = \frac{N_{Si}(\text{idade})}{N_C(\text{idade})}$ onde N_{Si}(idade) é o número de silícios no C-S-H para a idade em questão e N_C(idade) é o número de cadeias. Assim podemos obter a razão entre o número de cadeias para pasta de 134 dias e o número de cadeias para pasta de 8 dias:

$$\frac{N_C(134\text{dias})}{N_C(8\text{dias})} = 3 \pm 1$$

O que mostra que o aumento da quantidade de C-S-H ao longo da hidratação está associado predominantemente à formação de novas cadeias e não ao aumento das cadeias existentes, já que enquanto o comprimento médio das cadeias varia de aproximadamente 4 para 5 silícios o número de cadeias pelo menos duplica.

Discutiremos agora o surgimento de outra linha na região de Q^2 menos intensa e com deslocamento químico de menor campo para as idades mais avançadas (seção 6.2.3f).

Não seria confiável uma análise baseada em relações quantitativas de intensidade devido à grande sobreposição dos dois sítios Q^2 que têm suas posições centrais separadas por menos de 2ppm. O fato de que a nova linha tenha um deslocamento químico menos negativo indica, segundo a teoria de deslocamentos químicos[15], que está linha está relacionada a sítios Q^2 com ligações mais fracas de cátions ao oxigênio do

sítio. Interpretamos que essa linha está associada à presença de cátions Cálcio, menos coordenadas que os cálcios da camada de cal, no espaço intercamadas do C-S-H. Como os cálcios da camada de cal têm coordenação 6, os cálcios no espaço intercamadas devem ter coordenação 8.

8.Conclusões

Foi caracterizada a evolução da reação de hidratação da CCA nos primeiros estágios da etapa tardia (até 140dias). Por meio da RMN de ^{29}Si, foi avaliada a extensão da reação de hidratação e a velocidade, obtendo resultados que mostram que os cimentos de CCA atingem um máximo de quantidade de C-S-H próximo das quantidades atingidas pelos cimentos de escória de alto forno ativada, porém demandam mais tempo para atingir esse máximo.

Como produto da reação de hidratação, foi determinada a formação de silicato de cálcio hidratado com estrutura comparável ao obtido da hidratação do Portland e os cimentos de escória de alto forno. Mediante a RMN de ^{29}Si foi verificado que os grupos silicatos no C-S-H estão organizados na forma de cadeias finitas. O comprimento médio desta cadeias de silicatos foi estimado em 4.5 tetraedros, comprável ao observado em outros cimentos. Os resultados de RMN mostraram evidências de dois sítios Q^2 não equivalentes no C-S-H, que poderiam estar associados aos tetraedros pontes e não-pontes esperados do modelo "dreir-kette" das cadeias de silicatos. Portanto, experimentos adicionais deverão ser feitos no C-S-H para confirmar esta atribuição. Neste sentido, o C-S-H obtido da hidratação da CCA é um sistema excelente para verificar experimentalmente este aspecto do modelo, devido à ausência de substituições de alumínio nas cadeias. Em cimentos convencionais e de escória de alto forno, estas substituições de Al tetraédricos geram novos sítios Q^2 não equivalentes para os silícios vizinhos e reduzem a resolução do espectro de RMN na região de desvios químicos de Q^2.

Na escala mesoscópica, considerando a ordem de alcance intermediário, os dados de DRX mostraram que não existe um ordenamento apreciável no empilhamento das camadas de silicato de cálcio do C-S-H. Este tipo de desordem do C-S-H é verificada numa grande variedade de cimentos.

Por outro lado, foram identificados por RMN de ^{29}Si e ^{13}C alguns dos componentes principais da CCA: sílica amorfa, sílica cristalina (cristobalita e quartzo), domínios de carbono amorfo e cadeias poliméricas de siloxanos. Foram obtidas informações das ligações químicas e as organizações atômicas contendo às espécies ressonantes nestes compostos.

No caso da sílica, a alta relação superfície volume das partículas permitiu a identificação de Si em espécies superficiais Q^3 e Q^2, envolvendo uma e duas ligações OH respectivamente, e Q^3 com uma ligação $Si\text{-}CH_3$. Por outro lado, o efeito das impurezas paramagnéticas sobre a relaxação spin-rede do ^{29}Si é mais notório nas espécies superficiais (Q^3) que nas espécies no interior da partícula (Q^4). Isto sugere uma distribuição não homogênea destas impurezas, no caso íons de Fé, nos domínios de sílica.

Com relação aos domínios de carbono amorfo, foi verificado que estas estruturas não são puramente grafíticas. Existem não somente ligações aromáticas, senão também C-O-C e >C-C<. A observação das linhas de RMN correspondentes aos grupos terminais dos domínios de carbono amorfo, carbonos aromáticos protonados e carbonilos, indica o tamanho molecular ou nanométrico destes domínios. Estas estruturas são sensíveis à hidratação, sendo este processo parcialmente reversível na exposição a condições de atmosfera normal.

Com relação às cadeias poliméricas de solixanos, elas estão presentes na CCA não hidratada, mas existe um incremento substancial destas espécies de Si após a hidratação. Isto indica que as condições químicas da solução aquosa na pasta permitem a condensação de grupos siloxanos. A estrutura destes arranjos é sensível à hidratação, através de sua distorção geométrica induzida por moléculas de água fortemente coordenadas ou alternativamente por processos de hidrólise. Estes processos são parcialmente reversíveis em atmosfera ambiente, desde o ponto de vista do efeito sobre o desvio químico do Si. Porém, a quantidade final de siloxanos não muda substancialmente e é sempre maior que a observada na CCA.

Em resumo, a técnica de RMN permitiu obter informações estruturais importantes num sistema complexo como a CCA. O trabalho realizado é o primeiro em aplicar a RMN ao estudo da hidratação de cinzas de casca de arroz com propriedades pozzolanicas. A partir dos resultados obtidos, ficam abertas varias linhas para continuação destes estudos:

- Caracterização da hidratação em idades avançadas (um ano ou maiores), para avaliar se existe um aumento significativo na quantidade de C-S-H produzido
- Caracterização ao nível da composição e da estrutura dos componentes do diferente grau de atividade pozzolánica de cinzas queimadas a diferentes temperaturas.
- Caracterização do processo de secado sobre os domínios de carbono e as cadeias de siloxanos: variação da temperatura e tempo de secado, e secado em vácuo.
- Resolução de múltiplos sítios de Q^2 na estrutura de cadeias do C-S-H em amostras de idade avançada, com melhor definição das linhas de ressonância.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]-SCHNEIDER, J.; CINCOTTO, M.A ; PANEPUCCI, H; ^{29}Si and ^{27}Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes. Cement and concrete research 31 (2001) 993-1001

[2]-RICHARDSON, I.G.; BROUGH, AR; GROVES, G.W.; DOBSON, C.M. The caracterization 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.

[3]-KRISHNARAO, R. V.; GODKHINDI, M.M.; CHAKRABORTY. M and MUKUNDA, P.G; Direct pyrolysis of raw rice husks for maximization of SiC whisker formation , J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74, 2869-2875

[4]-KRISHINARO, R.V., MAHAJAN Y. R. and KUMAR T.J. Conversion of raw rice husks to SiC by pyrolysis in nitrogen atmosphere. J. Eur. Ceram.Soc., 1998, 18, 147-152. , et al., J. Eur. Ceram. Soc., 1998, 18, 147-152

[5]-HANNA, S.B., MANSUR N.A.L., TAHA A .S., and ABD-ALLAH.,H.M.A, Silicon Carbide and Sillicons nitride from hice hulls-III-Formation of silicon nitride. Br. Ceram. Trans. J., 1985, 84, 18-21

[6]-KARERA, A ., NARGIS, S., PATEL, S., and PATEL, M. Silicon based material from hice husk., J. Sci. Ind. Res., 1986,45, 441-448.

[7]-REAL, C., ALCALÁ M.D.,and CRIADO,J.M. Preparation os Silica from Rice Husks. J Am. Ceram. Soc., 79[8]2012-16(1996)

[8]-TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry Editora Academic Press, 1990.

[9]- GERNSTEIN ,B.C; DYBOWSKI, C.R. Transient Techniques in NMR of Solids

[10]-COHEN-TANNOUDJI, ClLAUDE; DIU, BERNARD; LALOE, FRANCK. Quantum Mechanics

[11]-SLICHTER, C.P. Principles of Magnetic Resonance.

[12]-JACKSON, JOHN DAVID. Classical Electrodynamics.

[13]-BONK, F.A. Caracterização de estrutura em sólidos imôrgânicos através da espectroscopia por resssonância magnética nuclear de alta resolução. Dissertação mestrado apresentada no Instituto de Física de São Carlos.

[14]-FUKUSHIMA, ERICHI; ROEDER, STEPHEN, BW. Experimental Pulse NMR.

[15]-ENGELHARDT, GUNTER; MICHEL, DIETER. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. Editora John Wiley & Sons, 1987.

[16]-Gil,V.M.S; GERALDES, C.F.G.C. Ressonância Magnética Nuclear fundamentos, métodos e aplicações. Edição Fundação Calouste Gunbekian.

[17]-TAMBELLI, C.E.. Estudo por ressonância magnética nuclear do condutor protônico $HPb_2Nb_3O_{10}.NH_2$. São Carlos, 1998.110p. Dissertação(Mestrado)-IFSC.

[18]-PROBE PERFORMANCE SPECIFICATIONS. Varian 7mm's VT ^{15}N-^{31}P Magic Angle NMR^{TM} Probe.

[19]-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)-IFSC.

[20]-SOUZA-SANTOS, M.L; CINCOTTO, M.A; PIKMAN, B.; USHIMA, ADEMAR H.; SOUZA, M.E.P. Queima de casca de arroz em leito fluidizado. Testes experimentais Trabalho apresentado no 5^0 Congresso Brasileiro de Energia. 3 Vol. II p. 784/793 (1990).

[21]-LEA, F.M. The Chemistry of Cement and Concrete.

[22]-FREITAS, J.C.C; EMMERICH, F.G; BONAGAMBA, T.J. High- Resolution Solid-State NMR Study of the Ocurrence and Thermal Transformations of Silicon-Containing Species in Biomass Materials. Chem. Mater.2000,12,711-718

[23]-JORGENSEN, J.D,.(Powder Difraction Files) J.Appl.Phys., 49,5473(1978)

[24]-PEACOR, D.R.,. Z. Kristallogr..,Kristalgeom.,.Kristallphys.,Kristallchem., (Powder Difraction Files)138, 274 (1973)

[25]-OHASHI, Y., (Powder Difraction Files) Phys. Chem. Miner.,10, 217(1984)

[26]-KRISHNARAO, R.V., Journ. of Eur. Ceramic Society ,21,(2001) 99-104

[27]-HORN, HANS-GEORG; MARSMANN H.C.Strukturuntersuchungen von oligomeren und polymeren Siloxanen durch hochauflosende ^{29}Si-Kernresonanz. Die Makromolekulare Chemie 162 (1972) 255-267

[28]-SINDORf, D .W.; MACIEL, G. E. ^{29}Si CP/MAS Studies of Methylchlorosilane Reactions on Silica Gel. J. Am. Soc. 1981,103, 4263-4265.

[29] FREITAS, J.C.C; EMMERICH, F.G; BONAGAMBA. Investigation of biomass – and polymer-based carbon aterials using ^{13}C high-resolution solid-state NMR. Carbon 39 (2001) 535-545

[30]-KALINOWSKI, H-O; BERGER, S.; BRAUN, S. Carbon-13 NMR Espectroscopy

[31]-PAN, H.; Pruski, M.; Gerstein, B.C. Local coordination in amorphous carbon. Physical Review B. Volume 44, número 13 (1991).

[32]- KRISHNARAO, R. V.; GODKHINDI, M.M.; CHAKRABORTY. M and MUKUNDA, P.G; Direct pyrolysis of raw rice husks for maximization of SiC whisker formation .J.Am.Ceram. Soc. 74 (11),1991]

[33] WILSON, M.W., NMR Techiniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry

[34] KORTOBI, Y.E.; CAILLERIE J-B.; LEGRAND; A.P. Local composition of Silicon Oxycarbides Obtained by Laser Spray Pyrolysis. Chem. Mater., 1997,9, 632-639

[35] THOMAS, S.,MEISE-GRESH, K., MULLER-WARMUTH, W. Mas NMR Studies of partially carbonated portland cement and tricalcium silicate pastes. J.Am. Ceramic. Soc.,76[8]1998-2004(1993)

[36] M Cincotto. Comunicação Privada

[37]-FREITAS, J.C; EMMERICH, F.G; CERNECHIARO, G.R.; SAMPAIO, L.C.; Bonagamba, T.J. Magnetic Susceptibility Effects on ^{13}C MAS NMR Spectra of Carbon Materials and Graphite.

[38]-JEAGER, C., HENNING, Th., SCHLOGL, R., SPILLECKE, O. Spectral properties of carbon black. Journal of Non-Crystalline solids 258 (1999) 161-179

[39]- [Fang-Li e J.Lannin, Phys.Rev. Lett. 65, 1905 (1990)] Journal of non-crystaline Solids(1999)161-179

[40]-GROVES, G.W., BROUGH, A., RiCHARDSON, I.G., and DOBSON, Progressive changes in the structure of hardened C_3S cement pastes due to carbonation C.M. J. Am. Ceram.Soc.,74[11]2891-96(1991)

[41]Erro. O artigo correto a ser consultado é o [31]