

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA (RNM) APLICADA A MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO

Francisco Gabriel Santos Silva¹, Alexon Braga Dantas²

¹Universidade de Brasília/Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil, UnB, Colina, Bloco K, apto. 304. CEP 70910-900. Brasília-DF, e-mail: fgabriel@unb.br.

² Universidade de Brasília/Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil, UnB, Colina, Bloco K, apto. 304. CEP 70910-900. Brasília-DF, e-mail: alexon@unb.br.

Resumo - A técnica de Ressonância Nuclear Magnética é datada de 1938, com o objetivo de detectar moléculas de hidrogênio em hidrocarbonetos, desde então a sua aplicabilidade se estendeu em muitos ramos científicos, dentre os quais se destaca a medicina. Com o avanço do estudo dos materiais de construção, principalmente os componentes do concreto, tais quais areia, brita, cimento e outras adições aglomerantes, tem se buscado cada vez mais entender a interação entre estes, na tentativa de melhor diagnosticar os compostos hidratados do cimento que por muito não é conseguido por outras técnicas tais como difratometria de raios-X. Neste sentido este trabalho traz uma abordagem sobre a técnica e sua utilização aplicada a materiais de construção, trazendo resultados obtidos em pesquisas nacionais e internacionais.

Palavras-chave: Ressonância nuclear magnética; materiais de construção; compostos hidratados.

Área do Conhecimento: III-ENGENHARIAS

Introdução

Os recentes estudos sobre os componentes hidratados do cimento e outros aglomerantes utilizados na engenharia civil apontam para um melhor entendimento dos hidratos formados na reação química dos aglomerantes. O progresso no campo dos materiais resultou principalmente do reconhecimento do princípio de que as propriedades de um material têm origem na sua estrutura interna.

Existe uma técnica que detectam alguns compostos hidratados dos aglomerantes do concreto que é muito utilizada na Engenharia Civil, chama-se difratometria de raios-X, uma técnica muito eficiente e muito utilizada no meio científico, mas que possui a limitação de que detecta apenas compostos de estrutura cristalina bem definida, no entanto os produtos hidratados dos aglomerantes estão tanto na forma cristalina como na forma amorfa, deixando uma lacuna no entendimento e estudo através da detecção deste último.

A Técnica da Ressonância Nuclear Magnética tem a capacidade de detectar elementos amorfos, esta foi desenvolvida por um físico americano Isaac Rabi (1898-1988), que a aplicou na detecção de átomos leves tal qual o hidrogênio em hidrocarbonetos e tem se desenvolvido na área médica para se estudar o corpo humano.

Atualmente existem muitos estudos desta técnica aplicada a matérias de construção.

Esta técnica funciona através da investigação das propriedades das moléculas que contém núcleos magnéticos, pela observação dos campos eletromagnéticos ressonantes quando a molécula está num campo magnético externo, esta técnica é capaz de revelar muitos aspectos importantes da estrutura das moléculas, um espectrômetro de RNM é constituído por um ímã que tem um campo magnético intenso e uniforme e fontes de radiação eletromagnética de radio frequência.

Muitos trabalhos atualmente vêm sendo desenvolvidos a nível nacional e internacional, no intuito de se investigar produtos hidratados do cimento, pois esta técnica de RNM tem sido uma poderosa ferramenta de detecção dos hidratos do cimento.

Este trabalho vem trazer uma abordagem sobre a utilização da técnica de RNM nos materiais de construção.

Materiais e Métodos

A metodologia deste trabalho foi feita através de revisão bibliográfica em periódicos e livros científicos, onde foi feita uma análise crítica sobre os dados encontrados.

Funcionamento da técnica

A técnica de RNM funciona obedecendo aos seguintes itens:

- Alinhamento nuclear
- Campo ressonante
- Monitoração do movimento dos núcleos
- Relaxação

Alinhamento nuclear e campo ressonante

Os núcleos atômicos funcionam como pequenos ímãs em barras, com pólos bem definidos, este núcleo gira a uma taxa constante com o eixo de giro coincidindo exatamente com a linha entre os pólos norte e sul (rotação, vide figura 1.a), só que esse giro ocorre de forma arbitrária, os Spins são alinhados conforme a estatística de Boltzmann (figura 1.b), quando um campo magnético B_0 é aplicado, na figura 1.c é aplicado um campo magnético B_1 sobreposto a B_0 que é ressonante onde a condição de Lamor é observada, como consequência disso observamos na figura 1.d a emissão de um sinal de Ressonância Nuclear Magnética.

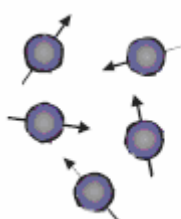


Fig 1.a

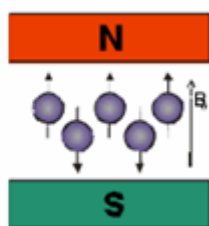


Fig.1.b

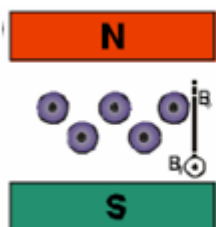


Fig.1.c

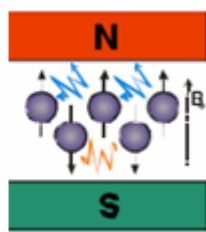


Fig.1.d

Figura 1. Princípio da Ressonância Nuclear Magnética

Monitoração dos núcleos

São emitidas ondas de rádio para provocar o equilíbrio dos núcleos, cada núcleo é como uma minúscula estação de rádio, e, um dos componentes dos equipamentos de RMN é um receptor de rádio, para capturar as emissões dos núcleos enquanto eles estão se movendo. Inclusive o primeiro equipamento de RMN foi construído com velhos aparelhos de radar da Segunda Guerra Mundial, que apresentavam um transmissor e um receptor na mesma unidade.

Relaxação

O movimento nuclear se encontra em estado de alta energia, é provocado a interrupção do campo magnético e o núcleo volta ao seu estado de energia inicial de equilíbrio que é chamado de relaxação.

Compostos hidratados do cimento

O cimento na fase anidro é composto de 4 fases principais que são: C_3S (silicato tricálcio), C_2S (silicato dicálcio), C_3A (aluminato tricálcio) e C_4AF (ferro-aluminato tetracálcio) [1].

Estes quando entram em contato com água entram em processo de hidratação, onde vão produzir os compostos hidratados dentre os quais podemos citar: C-S-H (silicato de cálcio hidratado) responsável pelas resistências mecânicas do cimento hidratado e $Ca(OH)_2$ (hidróxido de cálcio) responsável pela manutenção do pH alcalino.

As propriedades físicas dos silicatos de cálcio hidratados (CSH) interessam no que se refere às propriedades de pega e endurecimento do cimento [2].

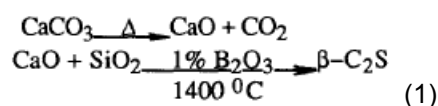
Dentre os produtos hidratados formados, uma das grandes dificuldades encontradas no meio científico é o diagnóstico qualitativo e quantitativo do C-S-H, que se tem uma estrutura em forma de gel poroso onde fica difícil a sua detecção por meio de técnicas tradicionais, por possuir uma forma amorfa, as técnicas de difratometria de raios-X não são muito eficazes na identificação de dos produtos não cristalinos.

Aplicações da técnica de RNM

A seguir será mostrada a eficiência da aplicação da técnica de RMN para a detecção de produtos hidratados do cimento, onde esta ferramenta se torna uma poderosa aliada à contribuição do entendimento da formação dos complexos produtos hidratados do cimento.

Detecção do Beta Silicato de Cálcio Hidratado

A referência [3] conseguiu mostrar a identificação do (β - C_2S) beta silicato dicálcio, onde este foi sintetizado a partir da reação do estado sólido mostrado na "equação (1)":



Onde o B_2O_3 foi usado como agente estabilizante. Imediatamente depois de bem misturado com água numa relação água/sólido de 0.3, a pasta foi mantida numa sala hermeticamente fechada com temperatura controlada.

Foram utilizadas duas técnicas de ^{29}Si RNM, o espectro MAS (magic angle spinning) e espectros

de CP/MAS de ^{29}Si NMR de estado sólido e foram registrados a 300.13 MHz de ^1H frequência e 59.637 MHz de ^{29}Si frequência em um Bruker MSL-300 FT espectrômetro de NMR que usa a sonda de CP/MAS.

A Figura 2.a abaixo mostra o espectro da RNM dos produtos hidratados após 1346 horas; A Figura 2.b mostra outra série estudada do mesmo produto e mesmo produto de hidratação;

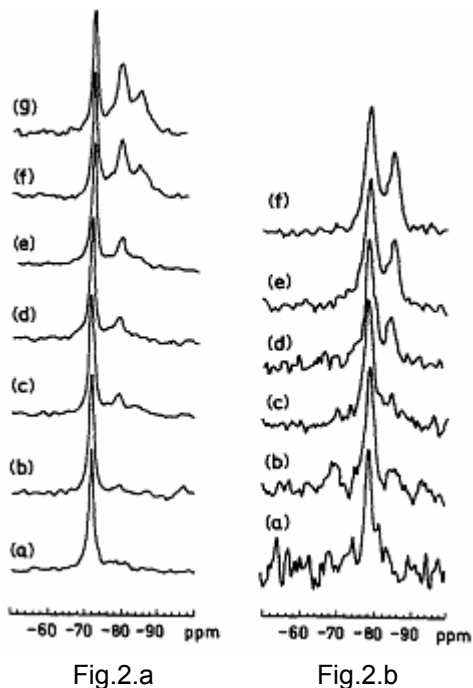


Fig.2.a: Espectros de ^{29}Si NMR-MAS do $\beta\text{-C}_2\text{S}$ da pasta até 1346 horas. (a) 0 h, (b) 20h, (c) 44.5h, (d) 62.5h, (e) 125.5h, (f) 576h e (g) 1346 h.

Fig.2.b: Espectros de ^{29}Si NMR-CP/MAS do $\beta\text{-C}_2\text{S}$ da pasta até 1346 horas. (a) 23.5 h, (b) 80h, (c) 126h, (d) 196h, (e) 576h e (f) 1346 h.

Discussão

Neste estudo [3] concluiu que o CP/MAS ^{29}Si NMR tem mais sensibilidade que MAS NMR determinando o tempo de formação de mais alto polímero de silicato hidratado e tem mais precisão calculando a relação relativa de polímero de silicato diferentes, por exemplo a relação entre as áreas de cumes correspondentes. Também, os resultados de MAS e CP/MAS ^{29}Si NMR podem completar um ao outro respectivamente.

Aplicação da técnica de RNM para caracterizar concreto de alto desempenho

Neste estudo [4] fez a identificação da sílica ativa em misturas de concreto de alto desempenho, a técnica utilizada foi a MAS (magic

angle spinning) de ^{29}Si e ^{27}Al para fazer um estudo comparativo. Na tabela.1 se encontra as proporções de mistura utilizadas neste experimento:

Tabela 1. Proporção de mistura de materiais

Componentes	20% Sílica ativa	5% Sílica ativa	5% Sílica ativa
Cimento			
* base de cinza volante	1.00	1.00	* 1.00
Sílica ativa	0.20	0.5	0.50
Agregado	3.79	3.27	3.41
Água	0.34	0.29	0.29

Nas Figuras 3 e 4 são mostrados os resultados dos espectrômetros de RNM ^{29}Si MAS e ^{27}Al MAS para as amostras estudadas:

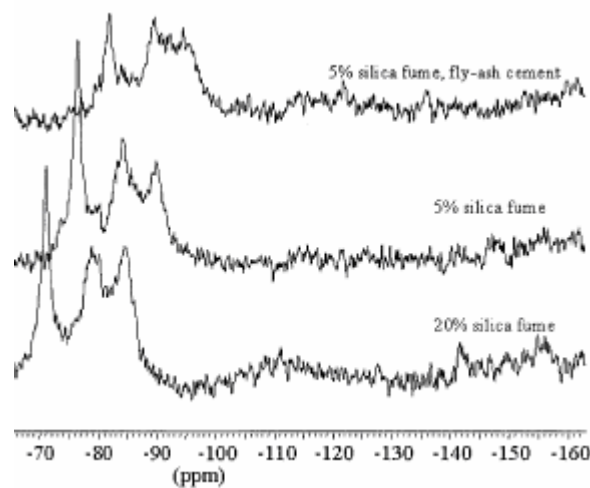


Fig.3. ^{29}Si MAS para espectros de NMR das três formulações de CAD com 3 meses de idade.

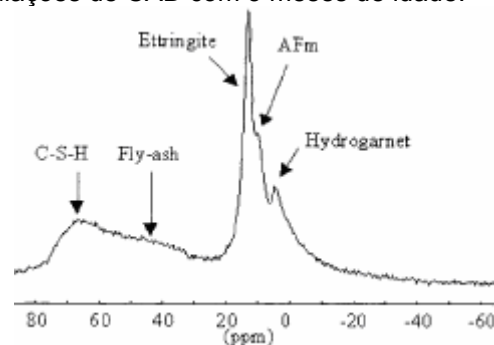


Fig.4.a. ^{27}Al MAS detalhe dos compostos hidratados encontrados na amostra.

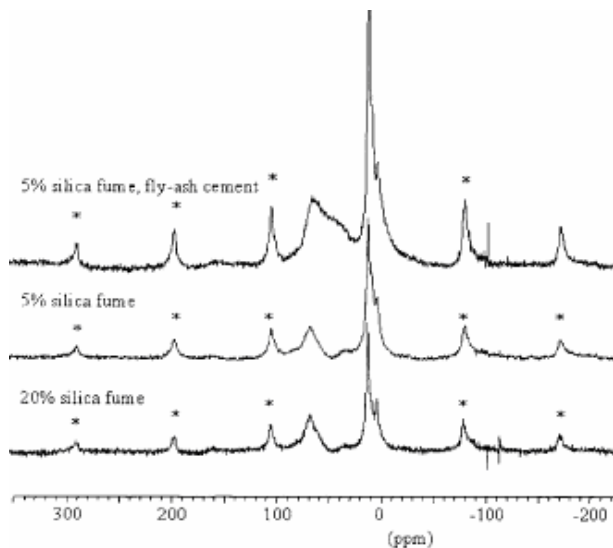


Fig.4.b. ^{27}Al MAS para os espectros de NMR nas três formulações de CAD com 3 meses de idade. Os asteriscos indicam a presença da etringita.

Neste estudo [4] puderam mostrar que as técnicas de RNM ^{29}Si MAS e ^{27}Al MAS são eficientes para detectar a sílica ativa nas proporções de misturas estabelecidas de 5% e 15%, inclusive a de 5% com cimento de cinza volante, inclusive mostrando a presença da etringita e do C-S-H.

Correlação de textura-estrutura em CAD, um estudo com a técnica de RNM

Neste outro estudo, [5], faz várias misturas de concreto com quantidades de sílica ativa diferentes para cada uma e utiliza a técnica RNM ^{29}Si MAS para detectar a sílica ativa para cada mistura e o C-S-H formado.

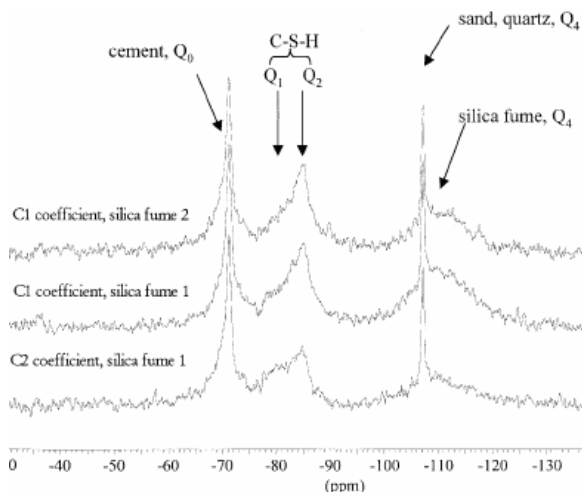


Fig.5. ^{29}Si MAS para espectros de RNM mostrando as três misturas.

Na Figura 5 é mostrado o resultado do uso da técnica de RNM ^{29}Si MAS na amostra estudada.

A referência [5] puderam mostrar mais uma vez que a técnicas de RNM ^{29}Si é uma ferramenta eficiente para detectar as diferentes misturas do concreto contendo a sílica ativa, bem como a formação do C-S-H.

Conclusão

Nos três casos mostrados percebe-se que a técnica de Ressonância Nuclear Magnética é uma ferramenta poderosa na identificação de produtos hidratados do cimento, bem como identificar diferentes misturas, sendo muito útil no diagnóstico de concretos com adições minerais.

Conforme a evolução das técnicas de produção do concreto, bem como o avanço de sua tecnologia com adições minerais mais diversas, é possível se fazer investigações mais profundas sobre os produtos hidratados.

Há ainda muitos outros trabalhos em fase de estudos, com o intuito de aperfeiçoar esta técnica e torná-la ainda mais útil aos profissionais da engenharia civil.

Referências

- [1] METHA, Povindar Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto: Estrutura, propriedades e materiais.** 1 ed. São Paulo, Editora PINI LTDA, 1994.
- [2] NEVILLE, Adam M. **Propriedades do concreto.** 2 ed. São Paulo, Editora PINI LTDA, 1997.
- [3] TONG, Yuye; DU, Hong; FEI, Lun. **Hydration Process of Beta-Dicalcium silicate Followed by MAS and CP/MAS Nuclear Magnetic Resonance.** Cement and Concrete Research, Vol. 1, pp.355-358, 1991.
- [4] PORTENEUVE¹, Charlotte; ZANNI, Hélène; VERNET, Christian; KJELLEN, Kunut O.; KORB, Jean-Pierre; PETIT, Dominique. **Nuclear magnetic resonance characterization of high-and ultrahigh- performance concrete – Application to the study of water leaching.** Cement and Concrete Research, 2001.
- [5] PORTENEUVE², Charlotte; KORB, Jean-Pierre; PETIT, Dominique; ZANNI, Hélène. **Structure-texture correlation in ultra-high-performance concrete. A nuclear magnetic resonance study.** Cement and Concrete Research, 2001.