

# Raport științific

*privind implementarea proiectului PN-II-IDEI 305/2011 in perioada*

*octombrie 2012 – decembrie 2013*

## **Tema proiectului:**

**Efectul suprafeței asupra dinamicii moleculelor confinate in medii poroase cu impurități magnetice**

## **Obiectivul etapei 2013 :**

Studiul efectelor interacțiunii moleculă-suprafață asupra dinamicii macroscopice de translație precum și a modului de distribuție al moleculelor polare și apolare pe suprafața porilor

### **Activități specifice:**

- A1. Studiul efectelor interacțiunilor moleculă-suprafață asupra dinamicii de translație a moleculelor confinate in medii poroase fără impurități magnetice;
- A2. Studiul efectelor interacțiunilor moleculă-suprafață asupra dinamicii de translație a moleculelor confinate in medii poroase cu o cantitate controlată de impurități magnetice;
- A3. Aplicații ale studiilor anterioare in cazul materialelor pe bază de ciment;

## **Rezultate obținute in cadrul etapei 2013**

După cum se știe mișcarea de translație a moleculelor confinate în medii poroase este puternic influențată de interacțiunea acestora cu suprafața. Până în prezent, studiile RMN de dinamică moleculară in medii poroase s-au efectuat pe probe saturate cu lichid. In acest caz însă contribuția suprafeței la fenomenele de difuzie efectivă este mai redusă iar informațiile extrase din coeficientul de difuzie efectivă sunt incomplete deoarece interschimbul molecular cu moleculele din faza volumică joacă un rol dominant. De aceea in etapa 2013 a proiectului nostru ne-am extins investigațiile la probele parțial saturate, în care contribuția suprafeței este mult mai importantă. În investigațiile noastre s-au făcut studii comparative asupra a două tipuri de probe: fără impurități și cu impurități magnetice. In interpretarea rezultatelor si in scopul propunerii unui model teoretic nou care să explice relaxarea nucleară in medii parțial saturate ne-am folosit și de simulări Monte-Carlo de difuzie moleculară.

### **O3.1 . Studiul efectelor interacțiunilor moleculă-suprafață asupra dinamicii de translație a moleculelor confinate in medii poroase fără impurități magnetice**

Pentru a cuantifica contribuția fazei de vapori la fenomenul de difuzie și a stabili astfel influența pe care o poate aduce faza de vapori la interpretarea datelor experimentale am efectuat mai întâi experimente pe probe model, fără impurități magnetice. Ca probe fără impurități magnetice am considerat sticlele VitraPor#4 (diametrul porilor 16 μm) și VitraPor#5 (diametrul porilor 1 μm) procurate de la firma ROBU Glasfilter-Geraete, Germania. Aceste probe au fost alese deoarece au dimensiuni ale porilor de ordinul celor din matricele poroase ceramice (S0-S8) cu conținut crescut de

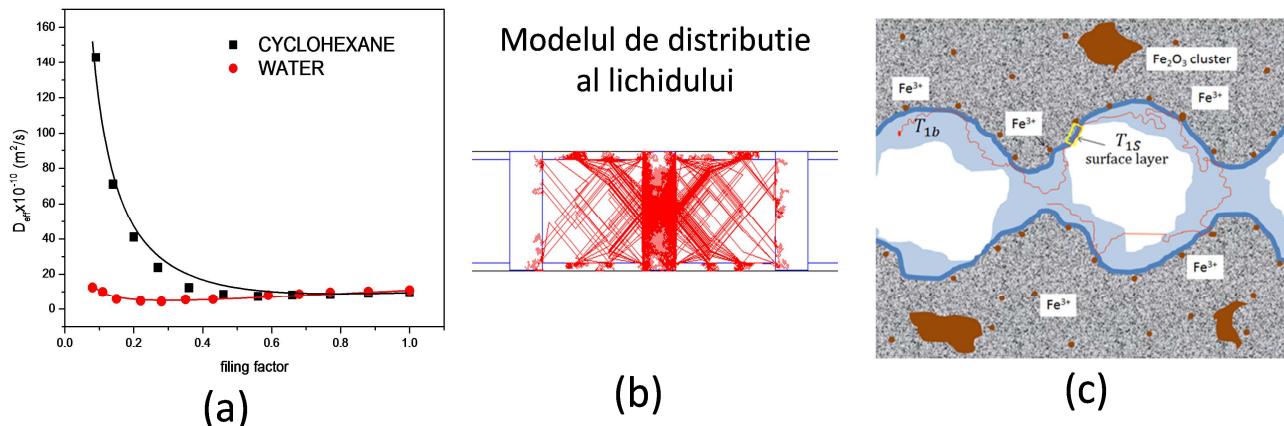


Fig.1. (a) Dependenta de factorul de umplere a coeficientului de difuzie al apei și ciclohexanului in proba de Vitrapor#5. (b) Modelul de distribuție utilizat in simulari. (c) Modelul de distribuție elaborat in vederea explicării ratelor de relaxare in condiții de saturare parțială.

impurități magnetice și cu ale porilor pastei de ciment in stagiile inițiale de hidratare. In cazul acestor probe s-a măsurat prin tehnica PFG (pulse field gradient) convențională coeficientul de difuzie al moleculelor de apă și ciclohexan pentru diferite grade de saturație. S-a observat o creștere a coeficientului de difuzie in cazul ciclohexanului VitraPor#5 ( $d_{\text{pori}}$  aprox.  $1 \mu\text{m}$ ) prin reducerea factorului de umplere ( Fig.1a ). Această creștere este atribuită contribuției fazei de vapori la procesul de difuzie efectivă și este prezentă doar in cazul ciclohexanului. Pe de altă parte, în cazul VitraPor#4 ( $d_{\text{pori}}$  aprox.  $10 \mu\text{m}$ ) nu s-a observat o creștere a coeficientului de difuzie cu faza de vapori.

Pentru a stabili o corelație între dimensiunea porilor, distribuția fazei lichide și caracterul polar al moleculelor confinate s-au realizat simulări Monte - Carlo folosind două tipuri diferite de distribuție a lichidului in interiorul porilor modelul distribuției uniforme pe suprafață și modelul dopurilor (Fig.1b). Faza de lichid și cea de vapori a fost simulată prin stabilirea pasului aleatoriu in faza de vapori de 100 ori mai mare decât in faza lichidă știut fiind faptul că in faza de vapori coeficientul de difuzie este de 10000 ori mai mare decât in faza lichidă. Simulările s-au efectuat cu  $10^6$  molecule pornind aleatoriu din interiorul porilor. Din compararea coeficientului de difuzie măsurat cu cel simulat s-a putut concluziona că efectele fazei de vapori își fac simțită prezența numai în cazul porilor de dimensiuni sub micrometrice. Aceasta înseamnă că aportul fazei de vapori la difuzia moleculelor confinate in mediile noastre poroase ceramice cu impurități magnetice poate fi neglijat. Acesta este un rezultat important deoarece permite o interpretare mai simplă a datelor de relaxare.

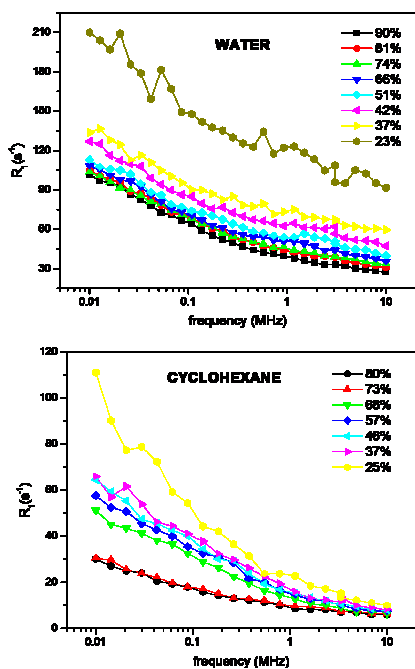
### O3.2. Studiul efectelor interacțiunilor moleculă-suprafață asupra dinamicii de translație a moleculelor confinate in medii poroase cu o cantitate controlată de impurități magnetice;

Al doilea set de probe supus investigațiilor noastre constă in materiale ceramice poroase cu o cantitate controlată de impurități magnetice ( produse în etapa anterioară a proiectului și notate S0-S8). În acest caz, măsurătorile de difuzie convenționale cu tehnicile de gradient de câmp in impulsuri nu sunt fiabile din cauza faptului că gradientii interni conform estimărilor anterioare pot să depășească cu un ordin de mărime gradientul extern ( $2\text{T/m}$ ) oferit de unitatea de gradient a spectrometrului nostru. Să notăm că în cazul în care măsurătorile s-ar efectua in câmpuri înalte la o frecvență a protonilor de  $500\text{MHz}$  (spectrometre RMN de generație recentă, pentru analize chimice) gradientul intern ar atinge in mediile ceramice produse de noi valori de ordinul a  $400\text{-}500\text{T/m}$  adică măsurători de difuzie sunt excluse pe astfel de probe. Totuși, in cadrul proiectului nostru am arătat că informații despre difuzia moleculelor pe suprafața porilor pot fi extrase cu ajutorul tehnicii Fast Field Cycling [1].

Astfel, in cadrul etapei actuale au fost extrași timpzii de corelație ai mișcării moleculelor pe suprafață si astfel a putut fi evaluată difuzia la suprafața probei S0 si S6 pentru diferiți factori de umplere. S-a obținut o valoare a coeficientului de difuzie de  $D_{\perp}^{water} = 0.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{s}$  in cazul apei si de  $D_{\perp}^{cyclo} = 3.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{s}$  în cazul ciclohexanului independent de conținutul de fluid. Dependența diferita a curbelor de relaxare de factorul de umplere in cazul apei si ciclohexanului (Figura 2) poate fi atribuită unei distribuții diferite a apei față de ciclohexan. Pentru explicarea rezultatelor experimentale am considerat modelul de distribuție al fluidului ca in Figura 1c. Astfel timpul de relaxare longitudinală observat satisface în cadrul unui astfel de model relația [2] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{bulk}} + \frac{\lambda S}{V} \frac{1}{T_1^{surf}} \frac{1}{f^k} \quad (1)$$

unde  $f$  reprezintă factorul de umplere iar  $k$  este un coeficient care descrie modul de distribuție al fluidului in pori. Pentru  $k = 1$  lichidul este uniform distribuit in interiorul porilor si nu există regiuni fără interschimb a moleculelor de pe suprafață cu cele din starea volumică (cazul apei). In cazul  $k < 1$  există molecule pe suprafața porilor care nu participă în procesul de interschimb (cazul ciclohexanului). In relația de mai sus rata de relaxare  $1/T_1^{surf}$  descrie relaxarea nucleară a moleculelor din stratul superficial de grosime  $\lambda$  (1-2 diametre moleculare) și este dat de ecuația (1). Comportamentul diferit de factorul de umplere al apei și ciclohexanului a fost observat și in cazul măsurătorilor de relaxare transversală evidențiindu-se și in acest caz o distribuție diferita pe suprafața porilor a moleculelor de apă față de cele de ciclohexan.



**Fig.2.** Curbele de dispersie obținute cu tehnica FFC in cazul apei si ciclohexanului in proba S6 la diferite grade de saturație.

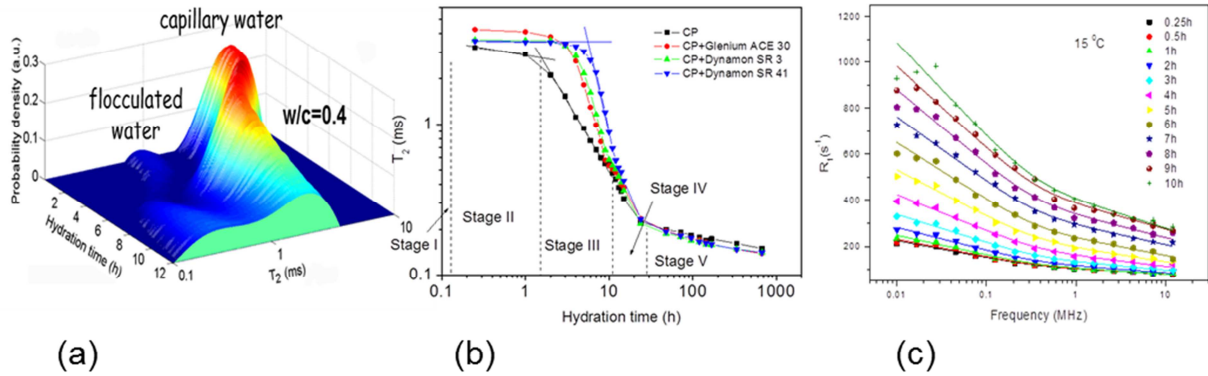
îmbunătățirii performanțelor acestora. Deși știința materialelor pe bază de ciment este veche există încă multe necunoscute ce trebuie elucidate.

Unul dintre procesele cele mai importante ce determină rezistența finală și proprietățile materialelor pe baza de ciment este procesul de hidratare al granulelor de ciment. Aceste granule imediat după amestecarea cu apa formează o structură poroasă complexă in care pentru început pot fi identificate două componente ale apei (Fig.3a) care evoluează in timp: apa floclulară și apa capilară. Structura poroasă formată este saturată cu apa care in continuare participă la procesul de reacție si deci poate fi studiată prin tehnici RMN [3-5]. Deoarece pasta de ciment (amestec apă si ciment pentru diferite rapoarte: 0.3, 0.4) conține impurități magnetice în structura sa, tehnicile RMN ce pot fi implementate sunt doar de câmpuri joase. Măsurătorile noastre pe o probă de pastă de ciment preparată cu cimentul CEM I 52.5R (ciment gri de la Holcim, Romania) la un raport apa ciment w/c=0.3 și întărita 28 de zile au indicat valori ale susceptibilității apropiate de cele ale probei ceramice S4. De asemenea, in primele ore de hidratare a pastei de ciment am evaluat gradienti de ordinul 9T/m la un

### O3.3. Aplicații ale studiilor anterioare în cazul materialelor pe bază de ciment

Cimentul este unul dintre cele mai utilizate materiale in zilele noastre. Fiecărui om al planetei îi corespunde aproximativ 1 m<sup>3</sup> de beton pe an. Pentru producerea acestei cantități impresionante de beton se consuma nu doar foarte multă energie ci se și aruncă in atmosferă cantități impresionante de dioxid de carbon. De aici rezultă un interes foarte mare de a studia materialele pe baza de ciment si diferiți aditivi in scopul reducerii cantității de ciment necesare sau al

câmp magnetic extern de 0.47T (câmpul spectrometrului nostru) apropiați de valorile ceramicilor poroase prezentate mai sus. Aceasta face studiul apei confinate în pasta de ciment foarte dificil prin



**Fig.10.** (a) Structura poroasă macroscopică formată imediat după amestecarea cimentului cu apa. (b) Evoluția celor două componente ale apei din pori. (c) Efectul superplastifianților asupra stagiului latent (stagiul II) de hidratare.

tehnici și instrumente RMN convenționale și de aceea o analiză a unor probe cunoscute, cu pori mai bine definiți și constanți în timp a fost necesară pentru calibrarea tehnicii (etapele anterioare ale proiectului).

Superplastifianții sunt aditivi care modifică suprafața granulelor de ciment și care se adaugă pastei de ciment în scopul de a crea o structură mai omogenă, cu pori de dimensiuni mai mici și pentru a prelungi starea latentă (când betonul poate fi transportat) în procesul de hidratare. Superplastifianții sunt de asemenea utilizați pentru a produce betoane de ultra înaltă rezistență. De aceea în cadrul acestei etape au fost studiate prin relaxometrie RMN efectele superplastifianților asupra pastei de ciment [4]. Au putut fi identificate prin măsuratori CPMG cele două componente ale apei din structura pastei de ciment imediat după amestecare și s-a monitorizat evoluția celor două componente în timp (Fig.3a). De asemenea a fost monitorizat efectul superplastifianților asupra stagiilor de hidratare din pasta de ciment (Fig.3b). S-a observat o extensie considerabilă a perioadei latente în cazul anumitor plastifianți. De asemenea prin studiile noastre s-a putut stabili pentru prima dată o corelație între evoluția compusului de hidratare numit etringit și evoluția timpului de relaxare a apei capilare în pasta de ciment cu diferiți superplastifianți [4].

O altă informație importantă poate fi extrasă din curbele de dispersie ale relaxării longitudinale (Fig.3c) a pastei de ciment investigate în funcție de timpul de hidratare. În baza formalismului dezvoltat de noi și verificat pe materialele ceramice [6] a putut fi extras coeficientul de difuzie al apei la suprafața granulelor de ciment  $D_{\perp} = 3.3 \cdot 10^{-11} m^2 / s$ . Se observă că acesta este mai mic decât în cazul probelor ceramice indicând o mai bună afinitate a apei la granulele de ciment. Rezultatele noastre au indicat de asemenea că nu există o variație a coeficientului de difuzie cu timpul de hidratare în timpul perioadei latente.

## Concluzii

În etapa 2013 a proiectului nostru a fost studiat efectul interacțiunilor moleculă-suprafață asupra dinamicii macroscopice de translație precum și a modului de distribuție al moleculelor polare și apolare pe suprafața porilor în condiții de saturare parțială. Studiile noastre s-au referit atât la molecule polare cât și la molecule apolare confinate atât în mediul poros VitraPor fără conținut de impurități magnetice cât și în ceramici poroase cu impurități magnetice sau în pasta de ciment. Pentru explicarea datelor experimentale s-au elaborat modele teoretice noi care au permis extragerea unor parametri importanți ce caracterizează dinamica moleculară la interfața solid-lichid cum sunt timpul de corelare și coeficientul de difuzie. Acești parametri au putut fi legați de caracterul polar sau apolar al moleculelor confinate. În cadrul investigațiilor noastre au fost elaborate proceduri noi de

determinare a dimensiunilor porilor ce au putut fi aplicate studiului hidratării pastei de ciment, betonului și mortarului (materiale cu impurități magnetice naturale). Rezultatele studiilor noastre au fost diseminate prin publicarea **unei cărți** (conține parțial rezultate din proiect) a **4 articole ISI** și **2 ISI proceedings**. Rezultatele din cadrul proiectului au fost de asemenea diseminate și în cadrul mai multor în conferințe internaționale din care una în calitate de **invited speaker** (vezi mai jos lista publicațiilor). O parte din rezultatele obținute în cadrul etapei 2013 a proiectului se regăsesc în **teza de doctorat** a lui S. Muncaci elaborată în cadrul laboratorului RMN și finalizată în 2013.

### **Bibliografie selectivă**

1. R. Kimmich, and E. Ansaldo, Progress in NMR Spectroscopy **44**, 257 (2004).
2. M. Simina, R. Nechifor and I. Ardelean, Magn. Reson. Chem. **49**, 314 – 319 (2011)
3. P. J. McDonald, V. Rodin, and A. Valori, Cem. Concr. Res. **40**, 1656(2010)
4. A. Pop, C. Badea and I. Ardelean, Appl. Magn. Reson. **44**, 1223-1234 (2013)
5. M. Simina, L. Molnar, D. Manea and I. Ardelean, Appl. Magn. Reson. **43**, 443-450 (2012).
6. S. Muncaci, C. Mattea, S. Stapf, I. Ardelean, Magn. Reson. Chem. **51**, 123-128(2013).

Director de proiect  
Prof.dr. Ioan Ardelean