

4

Porosidade e permeabilidade de compósitos com CCA

Considerando-se os principais mecanismos de degradação atuantes nos compósitos cimentícios com reforços celulósicos discutidos na revisão bibliográfica, tem-se que o transporte de fluidos no material é um fator fundamental nestes mecanismos. Desta forma, um dos principais métodos utilizados para a melhoria das características de durabilidade destes compósitos é o emprego de aditivos minerais, cuja incorporação promove tanto o decréscimo na quantidade de Ca(OH)_2 na matriz através da reação pozolânica, quanto a modificação na rede porosa do compósito, influenciando na facilidade segundo a qual o transporte de fluidos ocorre no meio.

Neste sentido, este capítulo é voltado ao estudo dos efeitos na adição de CCA na rede porosa dos compósitos, levando-se em consideração os diferentes tipos de cinzas e taxas de substituição parcial, bem como a influencia da cura em autoclave, tendo o estudo sido realizado através de testes por intrusão de mercúrio, MIP. Em seguida foi analisada a influência das diferentes distribuições de poros na permeabilidade dos compósitos. Nesta etapa, primeiramente foram aplicados modelos analíticos de previsão da permeabilidade baseados nos resultados dos testes de porosimetria por MIP. Em seguida, a permeabilidade de alguns compósitos foi estabelecida experimentalmente de maneira a verificar a aplicabilidade dos modelos utilizados.

4.1.

Estudo da porosidade

4.1.1.

Aspectos da porosidade em materiais cimentícios

A rede porosa de um material é subdividida, segundo a classificação mais genérica empregada aos meios porosos, em macro, meso e micro-poros. Mehta e Monteiro (1993) simplificam esta classificação genérica dividindo os poros em apenas dois grupos, sendo macroporos os maiores que $0,05 \mu\text{m}$ e microporos os menores que este limite. Ainda, apontam que enquanto os macroporos

influenciam na resistência e na permeabilidade, os microporos exercem influência principalmente na retração e fluência (Mehta e Monteiro, 1993). De acordo com Brown et al. (1991), denominam-se microporos aqueles cujos diâmetros são menores que $0,002 \mu\text{m}$ e mesoporos os poros com diâmetro entre $0,002$ e $0,05 \mu\text{m}$. A classificação genérica citada por Aldea et al. (2000) estabelece que os microporos possuem diâmetros menores que $0,0025 \mu\text{m}$, os mesoporos entre $0,0025$ e $0,05 \mu\text{m}$, e os macroporos entre $0,05$ e $10 \mu\text{m}$. Sendo apontado ainda que apenas os poros com diâmetros maiores que cerca de $0,12$ a $0,16 \mu\text{m}$ são relevantes para permeabilidade. Nos mesoporos ocorrem interações eletrostáticas entre as paredes dos poros e o líquido permeante, bloqueando o transporte de fluido através destes poros (Brown et al. 1991). Assim, nas pastas de cimento, a forma como os aditivos minerais afetam suas propriedades de transporte pode ser compreendida em termos da formação de um maior volume de mesoporos com decréscimo no volume de macroporos (Brown et al. 1991).

Mehta e Monteiro (1993) classificam a porosidade intrínseca da pasta de cimento em duas faixas de diâmetro que representam a porosidade capilar e do gel, além de estarem também presentes na pasta os grandes poros decorrentes da incorporação (poros entre 60 e $1000 \mu\text{m}$) e retenção de ar (de 1000 a $4000 \mu\text{m}$) e os decorrentes da microfissuração. Os poros do gel apresentam diâmetros entre $0,001$ e $0,003 \mu\text{m}$ e são presentes entre os planos da estrutura dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), sendo também denominados poros interlaminares (Mehta e Monteiro 1993), sendo estes poros considerados pequenos demais para representarem efeitos deletérios na resistência e permeabilidade. Os poros do gel são definidos por Brown et al. (1991) como aqueles cujos diâmetros possuem cerca de $0,002 \mu\text{m}$. Segundo os autores, os poros do gel existem nos produtos de hidratação que se acumulam entre a fase líquida e os grãos de cimento não hidratados, exercendo pouca influência nas propriedades de transporte na pasta. Por sua vez, Aldea et al. (2000) considera que a porosidade do gel é composta por poros menores $0,01 \mu\text{m}$ e a porosidade capilar por poros entre $0,1$ e $10 \mu\text{m}$.

A porosidade capilar, segundo Mehta e Monteiro (1993), compreende os poros com diâmetros entre $0,01$ e $1 \mu\text{m}$. Admite-se que o volume total do sistema água-cimento permanece constante durante a hidratação, com o espaço originalmente ocupado pela água sendo progressivamente ocupado pelos produtos de hidratação. Nesse contexto, a porosidade capilar seria composta

pelos espaços do sistema água-cimento não ocupados pelos produtos de hidratação (Mehta e Monteiro 1993). Em pastas de cimento bem hidratadas e com relação água/cimento (a/c) baixa, a porosidade capilar apresenta poros entre 0,01 e 0,05 μm , enquanto que em pastas com alta relação a/c a poucas idades a porosidade capilar ocorre com poros entre 3 e 5 μm (Mehta e Monteiro 1993). As classificações da porosidade da pasta de cimento discutidas até aqui são sumarizadas na Figura 21.

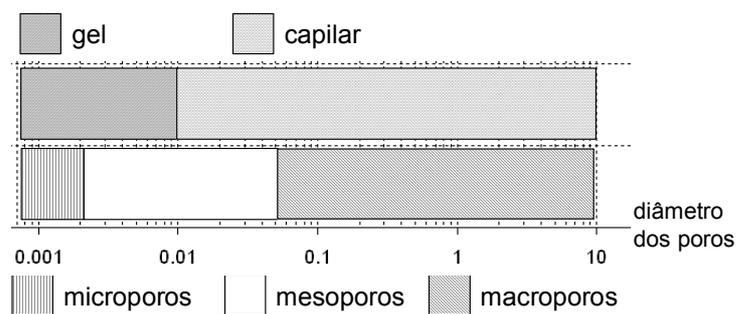


Figura 21: classificação dos poros na pasta de cimento

4.1.1.1.

O método MIP e particularidades de sua aplicação a materiais cimentícios

O método baseia-se nas reações hidrostáticas existentes num capilar envolvendo as características do material que o compõe, bem como as do fluido em contato com ele. No caso de um fluido com tensão superficial menor que aquela do material do capilar, o ângulo de contato na superfície fluido-material é menor que 90° . Assim, o equilíbrio entre as tensões superficiais do fluido e do material e as tensões na superfície de contato entre eles resulta em uma força que favorece a penetração do fluido no capilar, como mostrado na Figura 22(a). Por outro lado, se o fluido possui tensão superficial maior que aquela do material do capilar, o ângulo de contato será maior que 90° e, neste caso, o equilíbrio de forças no capilar é contrário à entrada do fluido no capilar, Figura 22(b). Assim, a entrada do fluido só se dá através da aplicação de uma força externa. O mercúrio é um líquido cuja tensão superficial é maior que a da maior parte dos materiais sendo por isso empregado como líquido de intrusão nos ensaios de porosimetria (Webb 2000).

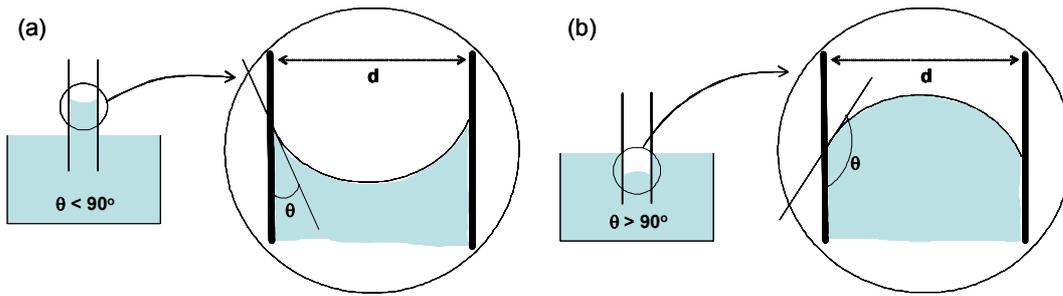


Figura 22: Efeitos do ângulo de contato na interação fluido-capilar

Através do equilíbrio entre de forças no capilar pode-se obter a expressão que relaciona a força externa com as dimensões do capilar. Admitindo que o capilar tem a forma cilíndrica com seção transversal circular, Washburn desenvolveu a expressão fundamental do método de intrusão de mercúrio, Eq. 4.1 (Winslow e Lovell 1981, Hedenblad 1997, Webb 2000).

$$d = \frac{-4 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{P} \quad 4.1$$

A equação de Washburn fornece o valor do diâmetro do capilar, d , em função da pressão externa aplicada, P , uma vez conhecidos a tensão superficial do mercúrio, γ , e o ângulo de contato entre o mercúrio e o material do capilar, θ (Winslow e Lovell 1981, Hedenblad 1997, Webb 2000).

O teste de intrusão é realizado colocando-se a amostra, que pode ser composta por um ou mais fragmentos do material analisado, num recipiente de volume pré-determinado que, por sua vez, é conectado a um tubo capilar cilíndrico. O conjunto recipiente-capilar, conhecido como penetrômetro, é acoplado ao equipamento responsável pela aplicação de tensão. Antes da intrusão propriamente dita, o penetrômetro é evacuado e, após atingido o nível de vácuo necessário, é cheio com mercúrio. O tubo do penetrômetro cheio de mercúrio funciona como um capacitor e os níveis de mercúrio que penetram na amostra durante o ensaio são determinados através da variação em sua capacitância (Webb 2000).

Cumprida a etapa preliminar inicia-se a aplicação de pressão. O incremento da pressão se dá paulatinamente, sendo que em cada estágio do carregamento é obedecido um período de equilíbrio antes da tomada dos pontos pressão-volume intrudido. No caso dos testes realizados, o período de equilíbrio foi de 30 s.

A análise da estrutura porosa é feita considerando-se as curvas de intrusão incremental e cumulativa. Na curva de intrusão incremental, é mostrado o volume de mercúrio intrudido em cada estágio de pressão (ou a cada diâmetro de poros correspondente, como na Eq.4.1). Por outro lado, a curva de intrusão cumulativa mostra o volume total de mercúrio intrudido.

Os principais problemas quanto à interpretação dos resultados do método de intrusão de mercúrio são discutidos por Brown et al. (1991) e Diamond (2000), que apontam como as principais fontes de incerteza:

- A presença de grandes poros que só são acessíveis através de uma abertura muito menor que as dimensões do poro em si, geralmente mencionados na literatura como “*ink-bottle pores*”.
- A possibilidade de que poros originalmente fechados à rede porosa interconectada sejam alcançados pelo mercúrio devido à destruição de paredes dos poros durante a intrusão.
- Incertezas quanto ao valor do ângulo de contato adotado.
- O fato de a equação de Washburn admitir como hipótese fundamental a rede porosa ser composta por poros cilíndricos de seção transversal circular.

A intrusão de um poro do tipo “*ink-bottle*” pelo mercúrio é representada nos resultados como uma série de poros do tamanho da abertura menor e não como um único poro de maiores dimensões. Cerca de 75% da porosidade total na pasta de cimento é composta por poros de seção transversal uniforme, sendo os restantes 25% compostos pelos poros do tipo “*ink-bottle*” (Brown et al. 1991).

Em trabalhos recentes de Guang (2003), a estrutura porosa de pastas de cimento com relação a/c de 0,4 a 0,6 foram estudadas por MIP, com as análises sendo realizadas em diferentes estágios da hidratação, entre 1 e 28 dias. Foram determinadas porosidades entre aproximadamente 22% (a/c 0,4, aos 28 dias) e 52% (a/c 0,6 com 1 dia). Nestas análises a presença dos poros tipo “*ink bottle*” foi determinada através de duplo processo de intrusão. Ou seja, após o primeiro ciclo de intrusão-extrusão, um segundo ciclo tem início a uma porosidade maior que zero que corresponde à quantidade de mercúrio que permaneceu na amostra após a extrusão do primeiro ciclo (mantido no interior dos poros tipo “*ink bottle*”). Como resultado, foi observado que o volume deste tipo de poro mantém-se mais ou menos constante, entre 12 e 15% do volume total das amostras. Desta forma, os poros do tipo *ink bottle* representaram entre 25 e 50% da porosidade total das amostras (Guang 2003).

Quanto à possibilidade de destruição das paredes da estrutura de poros devido à pressão do mercúrio, análises de pastas de cimento após testes de intrusão mostraram que o processo não alterou a estrutura interna da amostra, o que pode vir a ocorrer quando consideradas amostras de cimento com adições minerais (Taylor 1992).

A incerteza quanto ao ângulo de contato influencia diretamente nos valores de diâmetro de poros obtidos pela equação de Washburn. O ângulo de contato é estabelecido com base nos valores da tensão superficial da superfície de contato e do líquido permeante. Portanto, é uma propriedade que considera o meio poroso composto por material homogêneo (Brown et al. 1991). No caso dos compósitos, a definição do ângulo de contato possivelmente é fonte de incerteza ainda maior.

Garboczi (1997) avaliou a influência da não uniformidade da seção transversal de redes porosas cilíndricas nas propriedades de percolação. No caso foram consideradas seções cilíndricas de eixos variáveis, de forma que estas seções pudessem assumir formas entre uma trinca e um círculo. Através de modelamento analítico o autor concluiu que o emprego de seções circulares não afeta substancialmente as características da rede porosa consideradas (Garboczi 1997).

De acordo com Taylor (1992), a estrutura porosa das pastas de cimento resultante dos testes de intrusão de mercúrio é composta pelos poros capilares e parte da porosidade de gel. A diferença observada nos valores de porosidade total obtidos de testes de absorção de água e de intrusão de mercúrio se deve principalmente ao fato de o mercúrio só alcançar uma fração relativamente pequena da porosidade do gel e, além disso, pelo fato de existirem grandes poros, de até 15 μm , que por possuírem uma entrada muito estreita só são penetrados pela água (Taylor 1992). Devido a estas limitações, os testes de intrusão de mercúrio também são incapazes de mostrar, em toda sua extensão, as modificações nas porosidades capilar e de gel na pasta de cimento no decorrer da hidratação, quando aumenta o volume dos poros do gel e diminui a porosidade capilar (Taylor 1992).

Winsolw e Lovell (1981) ressaltam que o método de intrusão por mercúrio é limitado pela pressão máxima que pode ser aplicada (no caso desta tese relacionada a poros de 0,0082 μm). Considerando a porosidade estabelecida por meio de absorção de água como “porosidade verdadeira”, dependendo do grau de hidratação e da relação a/c, a intrusão de mercúrio pode alcançar entre 50 e 90% dos poros na pasta de cimento (Winsolw e Lovell 1981).

Apesar das limitações discutidas, o método MIP é considerado como o procedimento padrão empregado na avaliação da porosidade de materiais cimentícios (Brown et al. 1991). Acerca da reprodutibilidade do método, os estudos apresentados por Hedenblad (1997) mostram que testes de intrusão realizados em instituições na França e Alemanha com amostras obtidas de uma mesma pasta de cimento apresentaram curvas de intrusão praticamente coincidentes. Além disso, os valores de porosidade total obtidos através de intrusão por mercúrio mostram concordância com os obtidos através de picnometria por Hélio. A reprodutibilidade do método MIP também foi verificada por Guang (2003), com curvas de intrusão de cinco amostras distintas de uma mesma pasta de cimento sendo praticamente coincidentes.

4.1.1.2.

Porosidade de materiais à base de cimento através de MIP

De forma geral, a distribuição de poros na pasta de cimento resultante dos testes MIP não apresenta intrusão significativa em poros maiores que cerca de 0,1 a 0,2 μm . Neste ponto ocorre um pico na curva de intrusão incremental, caracterizando também a inflexão na curva de intrusão cumulativa, indicando a existência de uma rede porosa interconectada (Winslow e Lovell 1981, Brown et al. 1991, Taylor 1992, Mehta e Monteiro 1993, Neville 1995, Swamy 1997). Este pico de intrusão é tido como característico das pastas de cimento, independente da relação a/c (Matte e Moranville 1999), significando que, para poros maiores que o diâmetro correspondente, não há a formação de uma rede porosa interconectada (Brown et al. 1991). O diâmetro característico é definido por Winslow e Lovell (1981) como o diâmetro máximo de uma rede porosa contínua na amostra equivalendo, portanto, ao maior pico de intrusão incremental.

Katz et al. (1995) empregou porosimetria ao estudo dos efeitos da adição de até 28% de microssílica a compósitos cimentícios reforçados por fibras de carbono. Após um dia de hidratação, tanto os compósitos com microssílica quanto os sem adição, mostraram curvas de intrusão na forma característica com os picos de intrusão de mercúrio concentrados em poros de cerca de 0,1 μm . Após 230 dias, houve um refinamento da rede porosa dos compósitos sem microssílica, com a curva de intrusão acumulada apresentando a mesma forma que aquela obtida após um dia de cura, porém ocorrendo a um nível inferior de porosidade. Além disso, o diâmetro característico passa a ser de cerca de 0,02 μm . No caso dos compósitos com 28% de microssílica, após 230 dias é

observada uma mudança profunda em sua estrutura porosa, com a ausência de picos de intrusão que possam caracterizar diâmetros característicos de poros. Neste caso, a porosidade total cresce continuamente (taxa de crescimento mais ou menos constante) de 0 até cerca de 10%.

Pirie et al. (1990) empregou resultados de testes de intrusão de mercúrio na avaliação da deterioração de compósitos com reforço misto de PVA-celulose submetidos à cura normal, e compósitos com polpas celulósicas curados em autoclave. Para os compósitos não envelhecidos submetidos a cura normal, a curva de intrusão incremental apresenta um pico relacionado a poros com cerca de 5 μm , e os poros maiores que 1 μm são responsáveis por cerca de 50% da porosidade total. Após cinco anos de exposição ao ambiente, as curvas de intrusão não mostram mais os picos referentes aos poros de 5 μm e a porosidade é composta principalmente por poros menores, com os poros maiores que 1 μm sendo responsáveis por cerca de 25% da porosidade total. Nos compósitos curados em autoclave, apenas as curvas de intrusão incremental são mostradas, impossibilitando a análise das diferentes faixas de tamanhos de poros em termos da porosidade total e comprometendo o estudo comparativo. No estudo de Pirie et al. (1990) não são fornecidas as propriedades físicas calculadas a partir dos resultados dos testes MIP.

MacVicar et al. (1999) avaliou os efeitos dos mecanismos de degradação decorrentes do envelhecimento acelerado de compósitos comerciais reforçados por polpas celulósicas. Os compósitos em questão são constituídos por cerca de 9% de reforço, contêm adição de 40% de microssílica e são submetidos à cura acelerada em autoclave. Os resultados dos testes de intrusão são discutidos apenas em termos da porosidade total e do diâmetro médio dos poros, sem quaisquer referências às características das curvas de intrusão obtidas. É mostrado que os ciclos de envelhecimento acelerado diminuem a porosidade total de 25,2% para 16,9%, enquanto que a porosidade de compósitos submetidos a envelhecimento natural com exposição ao ambiente por cinco anos é de 23%.

A porosidade de compósitos com reforços celulósicos também foi estudada por Bakula e Kaucic (1995) através de testes MIP. A porosidade total e a densidade global (*bulk density*) determinadas foram 34% e 1300 kg/m^3 , respectivamente, e a maior parte dos poros se concentrando entre 0,1 e 0,75 μm .

4.1.2.

Estudo experimental da estrutura porosa de pastas de cimento e compósitos

As amostras empregadas nos testes de porosimetria são compostas por pequenos pedaços com cerca de $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ extraídos dos espécimes empregados nos ensaios de flexão. Para cada material estudado foram empregadas amostras retiradas de duas placas diferentes de compósitos e os testes de intrusão foram realizados 6 meses após a moldagem dos compósitos.

Nos testes de intrusão foi empregado o equipamento *Micromeritics PoreSizer 9320*, tendo os ensaios sido realizados no *MicroLab*, Departamento de Engenharia Civil da Universidade de Tecnologia de Delf, Holanda. A faixa de pressão do equipamento é de 0 a 205 MPa, correspondendo, para o material considerado, a uma faixa de poros entre 300 e $0,007 \mu\text{m}$. No emprego da equação de Washburn para o cálculo dos diâmetros dos poros, foram considerados a tensão superficial de mercúrio, γ , de 485 dyn/cm^2 (0,1 Pa) e o ângulo de contato, θ , de 141° . Os pares de pontos pressão-volume são tomados tanto durante a intrusão (pressão crescente) quanto na extrusão (pressão decrescente). Entretanto, nas análises comparativas realizadas, somente os dados resultantes da fase de intrusão são considerados.

Após o testes, de posse do valor do volume total de mercúrio intrudido e conhecidas a massa da amostra, o volume do recipiente e a densidade do mercúrio, são determinados os valores de densidade e porosidade mostrados na Tabela 7.

Os testes se iniciam a pressões relacionadas a poros de cerca de $300 \mu\text{m}$ de diâmetro. Entretanto, considera-se que a porosidade composta por poros entre 100 e $300 \mu\text{m}$ presentes em todas as curvas de intrusão é extrínseca às amostras. Na literatura, é tido como característica das pastas de cimento o fato de não haver intrusão em poros maiores que $10 \mu\text{m}$, sendo as curvas de intrusão apresentadas limitadas a este valor (Winslow e Lovell 1981, Taylor 1992, Neville 1995, Swamy 1997). Nas pastas sem reforço e compósitos cujas estruturas porosas foram avaliadas através de MIP neste trabalho, as amostras foram cortadas de espécimes previamente empregados nos ensaios de flexão. Assim, acredita-se que a porosidade entre 100 e $300 \mu\text{m}$ detectada nos testes seja decorrente dos danos causados à superfície das amostras durante o corte. Uma vez que as diferentes amostras apresentam graus diferentes de danos, a análise

comparativa não considera esta faixa de poros como parte da estrutura porosa dos materiais.

Outro ponto a ser considerado diz respeito à escala adotada para as curvas de intrusão. Geralmente as curvas de intrusão são apresentadas em função do diâmetro dos poros em termos da relação entre o volume de mercúrio intrudido e massa da amostra, em ml/g. De maneira a facilitar a análise comparativa, tanto as curvas de intrusão incremental quanto a cumulativa são mostradas em termos percentuais, relacionadas ao volume global, *bulk volume*, das amostras. As curvas de intrusão originalmente obtidas são dispostas no Apêndice 2 na escala ml/g. Além disso, é mostrada a porosidade suprimida nas análises comparativas (poros entre 100-300 μm), bem como as curvas de extrusão.

Tabela 7: Características obtidas dos testes de intrusão por mercúrio

	Dens. Global (kg/m^3)	Dens. Estrutural (kg/m^3)	Vol. Cum. máximo (m^3/kg) ($\times 10^{-3}$)	Porosidade (%)	Diâmetro médio (μm)
M0-NU	1972,1	2297,4	0,0718	14,1596	0,1097
M15-II-NU (a)	1778,1	2148,7	0,0970	17,2479	0,0704
M15-II-NU (b)	1779,9	2135,2	0,0935	16,6417	0,0725
M15-II-NU (média)	1779,0	2142,0	0,0953	16,9458	0,0714
M30-II-NU	1628,3	1951,5	0,1017	16,5602	0,0521
CP0-NU	1613,1	2146,3	0,1540	24,8422	0,4237
CP15-I-NU	1478,2	2032,2	0,1844	27,2588	0,6724
CP30-I-NU	1359,6	1913,8	0,2130	28,9596	0,5521
CP15-II-NU	1505,0	2013,5	0,1678	25,2541	0,8146
CP30-II-NU	1361,5	1829,6	0,1879	25,5829	0,5575
CP15-III-NU (a)	1504,6	1968,0	0,1565	23,5474	1,7963
CP15-III-NU (b)	1479,7	1930,4	0,1578	23,3492	1,8624
CP15-III-NU (média)	1492,1	1949,2	0,1572	23,4483	1,8294
CP30-III-NU	1503,2	1912,2	0,1423	21,3903	0,7482
CP30-I-AU	1318,2	1876,5	0,2257	29,7515	0,1406
CP30-II-AU	1376,0	1834,7	0,1817	25,0019	0,4068

Com base nos resultados da literatura que mostram a boa reprodutibilidade do método (Hedenblad 1997), foi testada apenas uma amostra de cada uma das diferentes composições consideradas. De maneira a dar mais suporte a este procedimento, os testes em uma das matrizes sem reforço, M15-II-NU, e em um dos compósitos, CP15-III-NU, foram repetidos. Os resultados são mostrados nas curvas de intrusão comparativas da Figura 23 e da Figura 24 e nos resultados da Tabela 7, onde pode ser observada a reprodutibilidade dos testes de intrusão, uma vez considerado que as repetições foram realizadas em amostras diferentes

das composições supracitadas. Nos cálculos comparativos, cujos valores são apresentados na Tabela 7, as amostras cujos testes foram repetidos são consideradas com base nos valores médios destas propriedades.

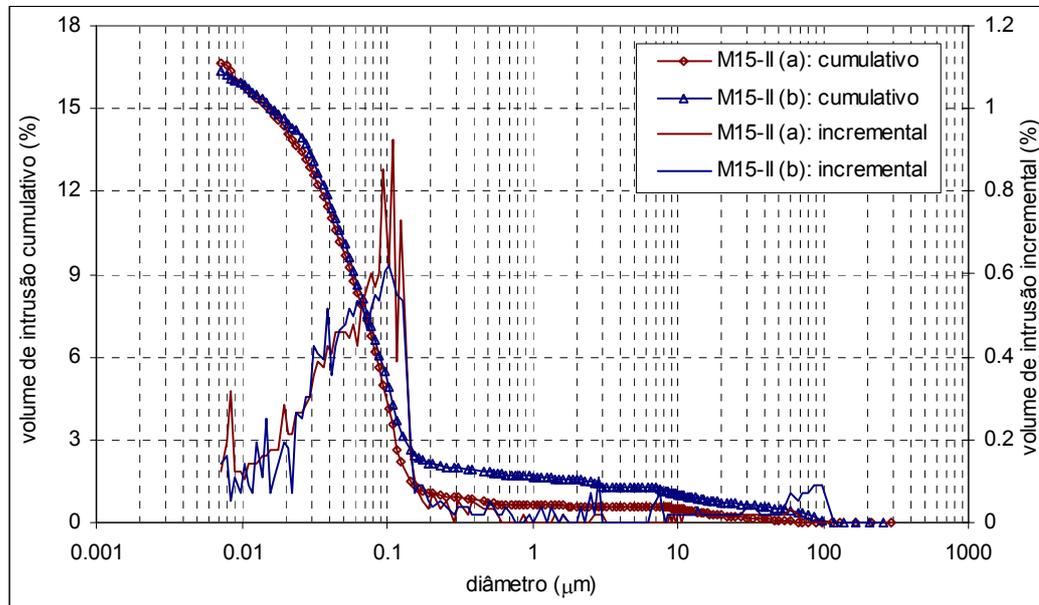


Figura 23: Repetição dos testes de intrusão da matriz com CCA-II

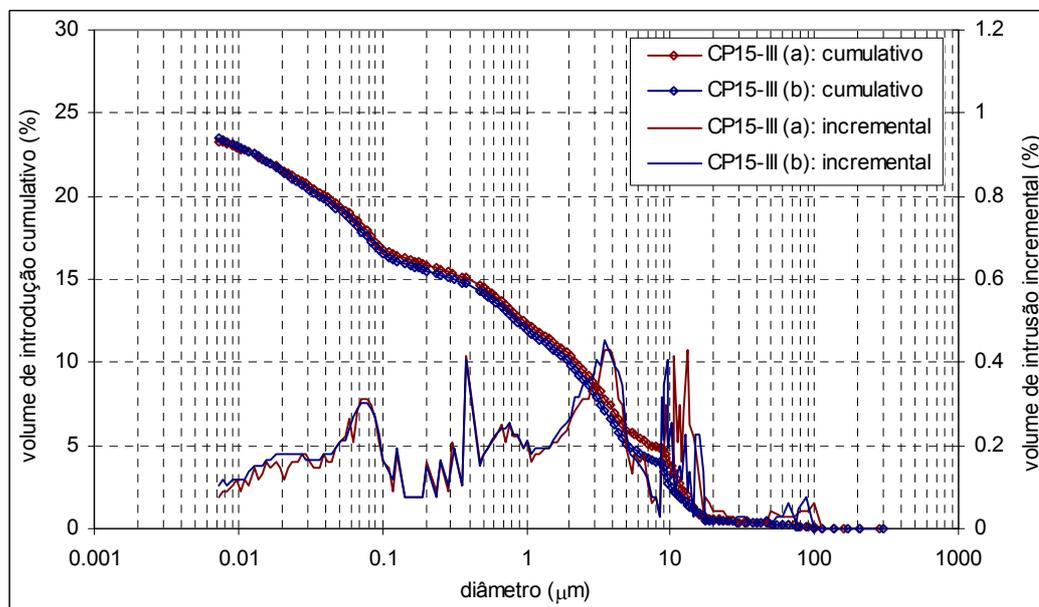


Figura 24: Repetição dos testes de intrusão do compósito com CCA-III

A Tabela 7 mostra os resultado dos cálculos empregando-se os dados dos testes MIP. O volume global, *bulk volume*, é definido como aquele que considera

a amostra com todos os seus poros. É o volume que seria obtido se se envolvesse a amostra por um filme fino. O volume estrutural, *skeletal volume*, é o volume global subtraído do volume total de mercúrio intrudido. Com base nestas definições de volume são estabelecidas as densidades global e estrutural. O volume cumulativo máximo é dado em função da massa da amostra e a porosidade é a relação entre este volume cumulativo máximo e o volume global da amostra. O diâmetro médio de poros é aquele referente ao volume cumulativo cujo valor é a metade do volume cumulativo máximo.

4.1.2.1.

Efeitos da adição de CCA às matrizes sem reforço

Pelos dados da Tabela 7, observa-se que a adição de CCA tipo II às matrizes de cimento aumenta sua porosidade e diminui a densidade do material. Com relação à pasta sem adição, M0, a densidade global diminui 9,8 e 17,4 % com a substituição parcial do cimento por 15 e 30% de CCA, respectivamente. Considerando as mesmas taxas de substituição parcial, a densidade estrutural diminui 7,1 e 15,1% e a porosidade aumenta em 17,7 e 17,0%. Portanto, pode ser observado que, embora a porosidade total tenha apresentado praticamente a mesma taxa de variação devido ao emprego de 15 e 30% de CCA, a variação das densidades global e estrutural da matriz com adição de 15% CCA é, grosso modo, metade da variação destas propriedades na matriz com 30% CCA.

A CCA-II empregada nas pastas é composta por partículas com alto teor de carbono e por isso possuem superfície rica em microporosidades, como indicado pelos valores de área de superfície específica, S_{BET} , na Tabela 4. Uma vez na pasta de cimento, apenas parte desses poros é exposta à rede porosa, sendo acessível ao mercúrio durante a intrusão. A outra parte da porosidade na superfície das partículas de CCA fica inacessível ao mercúrio, passando a fazer parte da porosidade fechada da amostra. Portanto, tem-se que a adição de 30% de CCA acarreta no dobro de porosidade fechada que a decorrente da adição de 15%, dando fundamento às variações de densidade observadas.

As curvas comparativas de intrusão das matrizes sem reforço são mostradas na Figura 25. Em geral as amostras seguem o padrão relatado na literatura para pastas de cimento, não havendo intrusão significativa até os poros com cerca de 0,1 μm , onde ocorre um pico de intrusão incremental que indica a existência de uma rede porosa interconectada (Winslow e Lovell 1981, Brown et al. 1991, Taylor 1992, Mehta e Monteiro 1993, Neville 1995, Swamy 1997). A

pasta de cimento sem adição de CCA apresenta o pico de intrusão mais proeminente, mostrando que só os poros com cerca de $0,12 \mu\text{m}$ representam 11% da porosidade total, sendo portanto uma dimensão bastante característica da rede porosa da amostra. Além de apresentar um nível acentuado de intrusão incremental, o pico compreende ainda uma faixa relativamente estreita de diâmetros de poros. Assim, os poros de $0,05$ a $0,15 \mu\text{m}$ são responsáveis por cerca de 60% da porosidade da amostra, enquanto que os poros menores que $0,05 \mu\text{m}$ representam 21% da porosidade.

Como no caso da matriz sem adição, na matriz com 15% CCA os poros com cerca de $0,15 \mu\text{m}$ representam a abertura da rede porosa interconectada. Entretanto, é observado na curva de intrusão incremental que o pico de intrusão é menos pronunciado, sendo que os poros correspondentes ao pico de intrusão incremental, $0,1 \mu\text{m}$, representam cerca de 5% da porosidade da amostra. A rede porosa é composta por uma faixa maior de tamanhos de poros, com maior contribuição de poros menores. Neste caso, os poros entre $0,05$ e $0,15 \mu\text{m}$ representam cerca de 54% da porosidade da amostra, enquanto que os poros menores que $0,05 \mu\text{m}$ respondem por 40%.

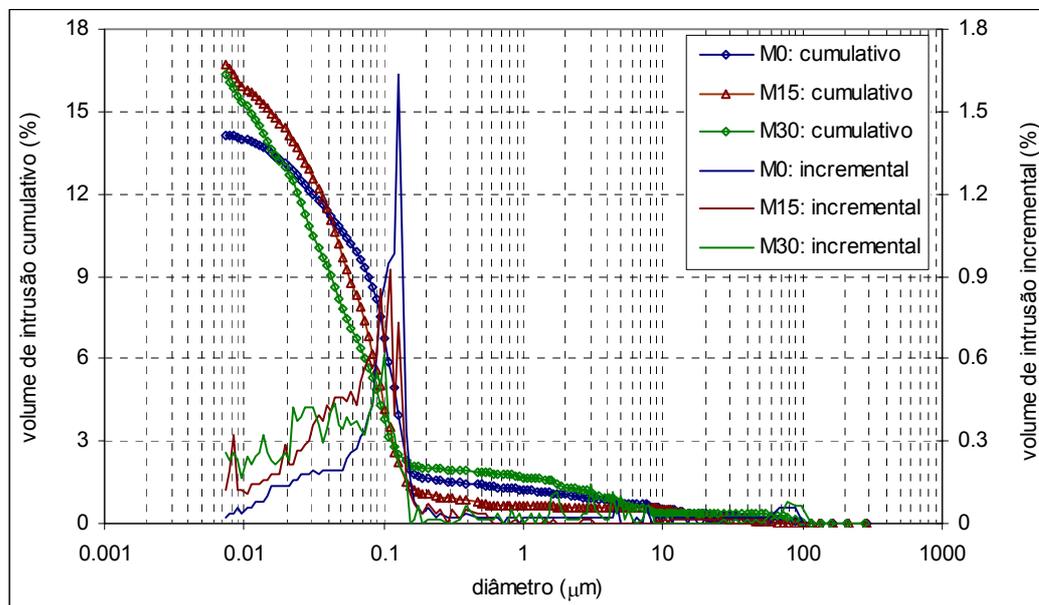


Figura 25: Curvas de intrusão das matrizes sem reforço

A pasta com 30% CCA apresenta níveis de intrusão incremental levemente superiores às demais pastas para poros maiores que $0,15 \mu\text{m}$. O pico de intrusão incremental passa a ocorrer em poros de $0,1 \mu\text{m}$, sugerindo um

modesto refinamento. Assim como no caso das pastas com 15% CCA, nas pastas com 30% CCA é observado uma maior participação de poros menores na composição da rede porosa interconectada, com os poros entre 0,05 e 0,1 μm respondendo por 24% da porosidade total e os poros menores que 0,05 μm representando 52%.

4.1.2.2.

Efeitos da adição de polpas celulósicas

A adição de 8% de polpas celulósicas de bambu à matriz de cimento sem adição acarreta na queda das densidades global e estrutural em 18,6 e 6,6%, respectivamente, e a porosidade aumenta em 75,4%, como mostrado na Tabela 7. A diferença entre as taxas de variação das densidades global e estrutural é mais acentuada que aquela decorrente da adição de CCA às matrizes. Esta diferença indica que a adição do reforço celulósico aumenta, principalmente, o volume de poros grandes, que são intrudidos pelo mercúrio, como mostrado na Figura 26.

As curvas de intrusão da Figura 26 mostram que a estrutura porosa da matriz e do compósito são praticamente idênticas para poros menores que 0,15 μm . Nesta faixa de poros, a maior diferença entre matriz e compósito se deve à intensidade do pico de intrusão incremental para poros de cerca de 0,12 μm , que é maior na matriz. A porosidade composta pelos poros maiores que 0,15 μm responde pela diferença entre matriz e compósito. Enquanto na pasta M0, estes poros correspondem a cerca de 8,5% da porosidade total, no compósito CP0 eles são responsáveis por cerca de 50%. A parcela mais substancial de intrusão em CP0 se dá em poros com diâmetros entre 0,15 e 5 μm . Com base nestes aspectos, pode-se concluir que a inclusão do reforço celulósico à matriz aumenta sua porosidade; este acréscimo se concentra na interface e no interior do reforço, sem modificar a estrutura porosa da matriz.

Um aspecto interessante que pode ser observado nas curvas de intrusão incremental do compósito CP0, e de todos os demais compósitos testados, é a presença de picos de intrusão que ocorrem imediatamente antes do pico de intrusão que caracteriza o diâmetro crítico. Estes picos são bem definidos e ocorrem nos poros com 0,4, 0,3, 0,25 e 0,2 μm e, na maioria dos casos, a intrusão ocorre a um nível inferior ao daquele observado para o diâmetro crítico. Uma vez que a faixa de poros de tamanhos imediatamente inferiores aos correspondentes a estes picos localizados caracteriza a rede porosa da matriz,

estes picos provavelmente caracterizam a porosidade da zona interfacial, mostrando seu refinamento gradual entre a região próxima à superfície do reforço até sua integração à rede porosa da matriz.

Uma vez que alguns aspectos gerais podem ser observados nas curvas de intrusão de todos os compósitos estudados, pode-se subdividir a estrutura porosa em termos das fases do compósito:

- poros maiores que $0,5 \mu\text{m}$ (geralmente entre $0,5$ e $5 \mu\text{m}$) como sendo aqueles no interior do reforço (que possuem forma cilíndrica circular oca) e na região interfacial mais próxima a ele;
- poros entre $0,15$ e $0,5 \mu\text{m}$ compondo a rede porosa da interface; e
- poros menores que $0,15 \mu\text{m}$ que caracterizam a porosidade da matriz.

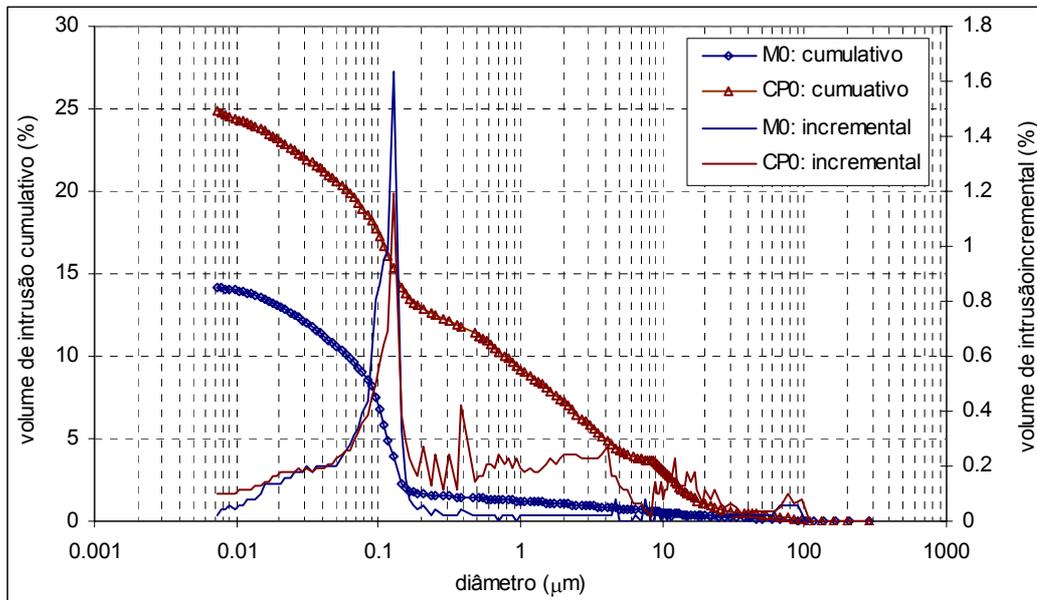


Figura 26: Curvas de intrusão da matriz e do compósito sem adição de CCA

Os efeitos da incorporação do reforço celulósico às matrizes com 15 e 30% CCA-II são bastante similares. Em relação à matriz com 15% CCA (M15-II), as densidades global e estrutural decrescem 15,4 e 5,7%, respectivamente, e a porosidade aumenta 51,6%. Para as matrizes com 30% CCA (M30-II) o decréscimo nas densidades foi de 16,4 e 6,2% e o aumento na porosidade foi de 54,5%. Observa-se, portanto, que a incorporação de reforço às matrizes com CCA acarretam num aumento de porosidade que é inferior, proporcionalmente, ao observado quando o reforço é adicionado à matriz M0.

As curvas de intrusão da Figura 27 e da Figura 28 mostram que, assim como no caso de matrizes e compósitos sem CCA, a adição de polpa de bambu às matrizes com 15 e 30% CCA aumenta o volume de poros maiores que $0,15 \mu\text{m}$. Entretanto, nos compósitos com incorporação de CCA os poros menores que $0,15 \mu\text{m}$ apresentam-se em menor volume que nas respectivas matrizes sem reforço. Isto se deve ao fato de a curva de intrusão incremental ser dada em termos percentuais em relação ao volume global das amostras. Uma vez que a amostra de compósito possui grande parte de sua porosidade total composta por poros decorrentes do reforço e da interface, a porosidade relacionada à matriz será, portanto, menor proporcionalmente. No caso da matriz e do compósito sem CCA, esta diferença não é observada devido ao fato de a porosidade em M0 ser concentrada nos poros entre $0,05$ e $0,15 \mu\text{m}$. Nas matrizes M15 e M30, ao contrário, a intrusão ocorre em uma faixa maior de tamanhos de poros, fazendo com que, em virtude do volume de matriz proporcionalmente reduzido das amostras de compósitos, estas apresentem um menor volume de mercúrio intrudido.

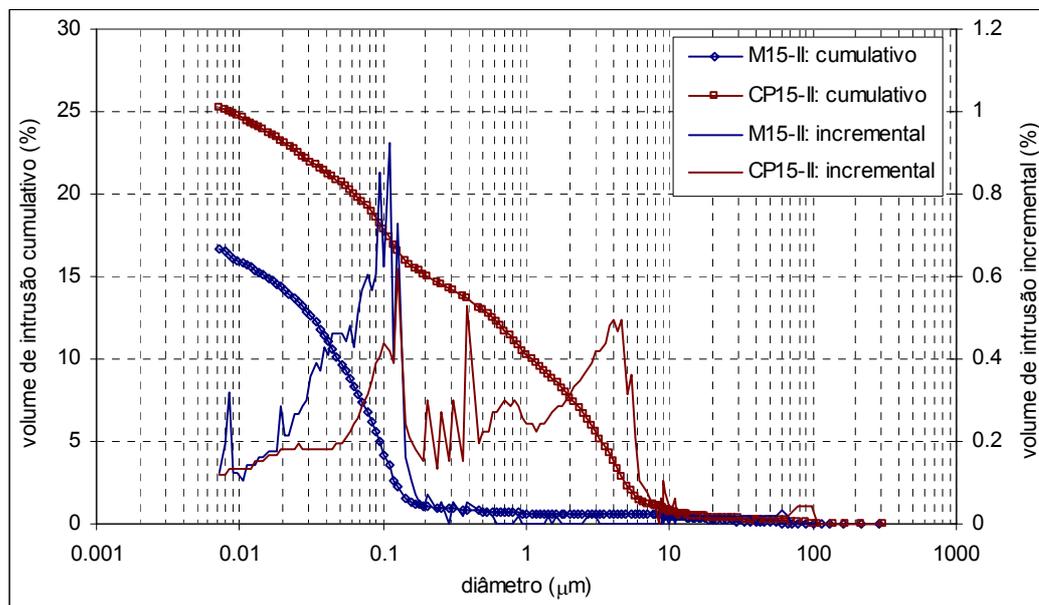


Figura 27: Curvas de intrusão da matriz e do compósito com 15% CCA-II

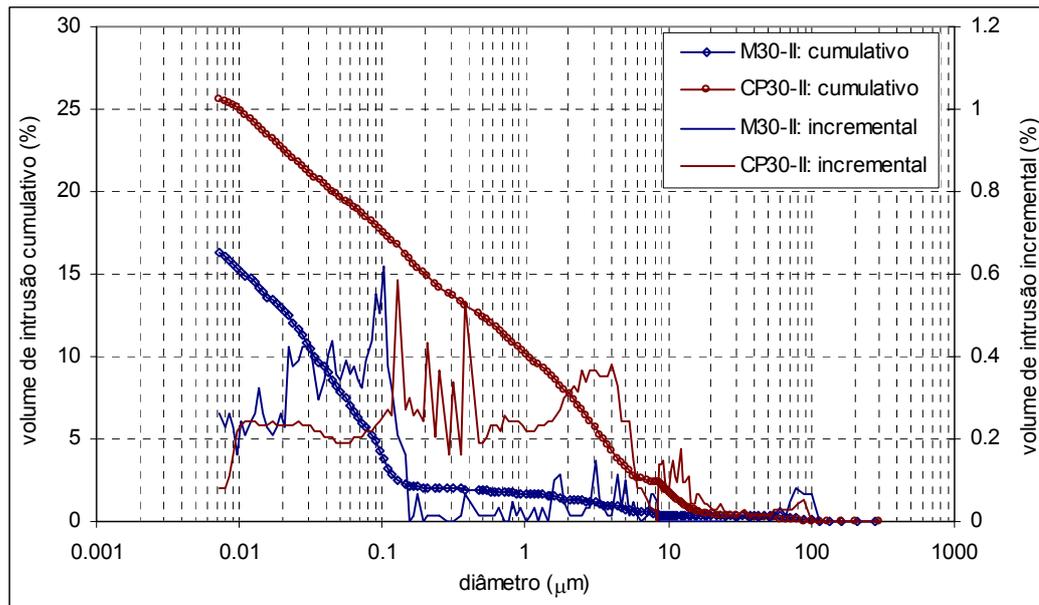


Figura 28: Curvas de intrusão da matriz e do compósito com 30% CCA-II

4.1.2.3.

Efeitos dos diferentes tipos de CCA na rede porosa dos compósitos

Embora apenas as matrizes com CCA tipo II tenham sido empregadas nos estudos de porosidade, nas análises com compósitos foram utilizadas considerados os efeitos das adições de CCA tipos I, II e III. Como disposto no Capítulo 3, as cinzas tipos I e II têm a mesma composição química e diferem em sua granulometria, com a CCA-I sendo composta por partículas maiores. A CCA tipo III tem composição química diferente, com teor de carbono mais baixo, e maior quantidade de sílica na forma cristalina; além disso é composta por partículas maiores que as das CCA I e II.

A incorporação de 15% de CCA I ao compósito diminui as densidades global e estrutural em 8,4 e 5,3%, respectivamente, e aumenta a porosidade em 9,7%, enquanto que o emprego de 30% CCA acarreta no decréscimo das densidades de 15,7 e 10,8% e no aumento da porosidade de 16,6%.

As curvas de intrusão da Figura 29 mostram os efeitos da CCA-I na rede porosa dos compósitos, onde é observado que nos compósitos com incorporação de CCA esta segue os mesmos padrões observados no compósito sem CCA. Tanto o compósito CP15-I quanto o CP30-I apresentam maior volume de poros maiores que $0,15 \mu\text{m}$ em relação ao compósito CP0, sendo esta diferença a responsável pela maior porosidade total apresentada pelos compósitos com CCA-I. Ainda, nesta faixa de tamanhos de poros são poucas as

diferenças entre os efeitos da adição de 15 e 30% CCA-I. Quanto ao diâmetro crítico, vê-se que não há variação decorrente da CCA-I, uma vez que o pico principal de intrusão se dá para poros de cerca de $0,12\ \mu\text{m}$. Entretanto, os níveis de intrusão no diâmetro crítico são menores nos compósitos com adição com CCA-I.

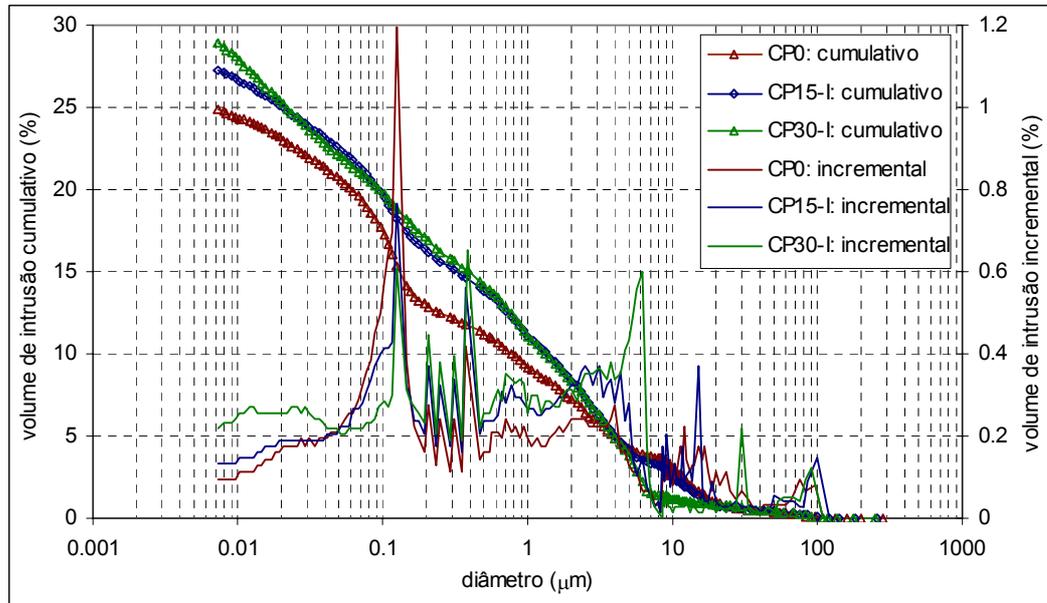


Figura 29: Curvas de intrusão dos compósitos com incorporação de CCA-I

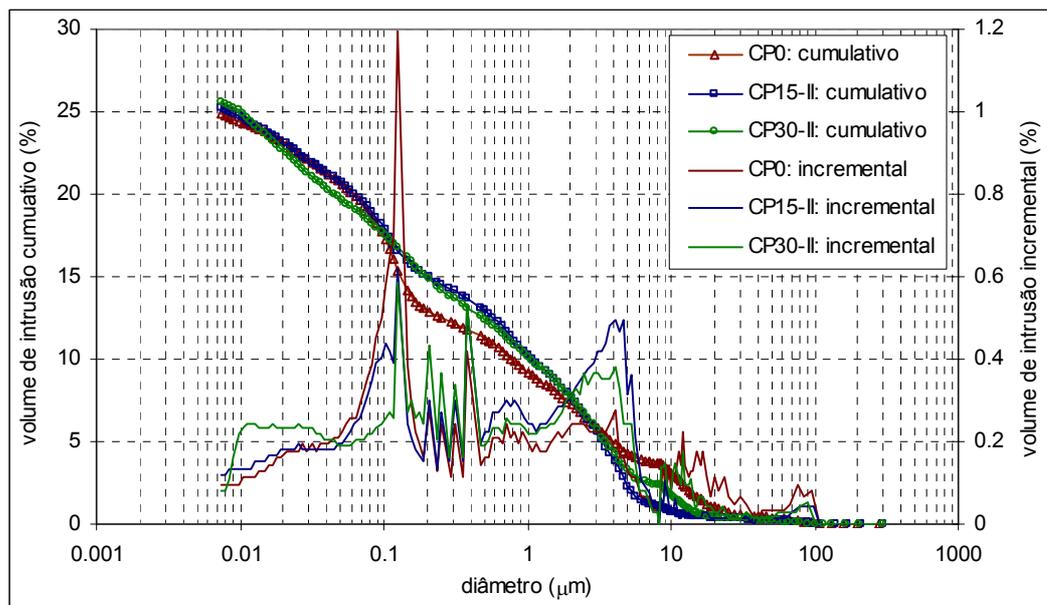


Figura 30: Curvas de intrusão dos compósitos com incorporação de CCA-II

A porosidade que caracteriza a matriz, poros menores que $0,15 \mu\text{m}$, é que mostra a principal diferença entre os efeitos das diferentes taxas de incorporação de CCA-I. Nesta faixa de porosidade o compósito CP15-I apresenta distribuição de poros similar à do compósito CP0, apesar do nível bem inferior de intrusão nos poros de diâmetro crítico. Já no compósito CP30-I, pode-se observar a presença de um volume significativamente mais baixo de poros com diâmetros entre $0,05$ e $0,15 \mu\text{m}$, e um maior volume da porosidade composta por poros menores que $0,05 \mu\text{m}$.

Com a substituição parcial de cimento por 15% de CCA-II, as densidades global e estrutural decrescem em 6,7 e 6,2%, respectivamente, com um acréscimo de 1,7% na porosidade, enquanto que a taxa de substituição de 30% acarreta no decréscimo das densidades de 15,6 e 14,8% e no aumento de 3% na porosidade, Tabela 7. Considerando a baixa variação na porosidade devido à adição de CCA-II, conclui-se que os compósitos são menos afetados pela incorporação de CCA-II que as matrizes. As variações nas densidades global e estrutural decorrentes da adição tanto de 15% quanto de 30% CCA-II apresentam valores próximos, indicando que os volumes global e estrutural nestas amostras têm valores próximos. Desta forma, conclui-se a grande parte da porosidade das partículas de CCA permanece não intrudida.

As modificações nas densidades e porosidade dos compósitos devido ao emprego da CCA-II são menores que as decorrentes do emprego da CCA-I. Os dois tipos de cinza apresentam mesma área de superfície específica, S_{BET} ($120 \text{ m}^2/\text{g}$), entretanto, como as partículas CCA-II são menores, conclui-se que a CCA-I possui partículas mais porosas, o que explica a maior influência da CCA-I na densidade e porosidade dos compósitos.

A incorporação de 15% CCA-III acarreta o decréscimo das densidades global e estrutural do compósito em 7,6 e 9,2%, respectivamente, além de promover um decréscimo de 5,6% na porosidade. No caso do emprego de 30% CCA, as densidades diminuem 6,8 e 10,9% e a porosidade diminui 13,9%. Portanto, diferente das outras CCA, a CCA com baixo teor de carbono diminui a porosidade do compósito, o que faz com que a queda na densidade estrutural seja maior que a observada na densidade global. Além do baixo teor de carbono, as partículas de CCA-III são maiores e têm superfície menos porosa, como pode ser constatado pelo valor de sua área de superfície específica ($S_{\text{BET}} = 15 \text{ m}^2/\text{g}$). Assim, a incorporação das CCA I e II ao compósito implica na incorporação de uma porosidade adicional, intrínseca das partículas de CCA. Como parte dessa porosidade adicional é intrudida pelo mercúrio e parte permanece inacessível a

ele o que se observa é o decréscimo na densidade global maior que o da densidade estrutural, o que reflete o aumento na porosidade do material.

As curvas de intrusão comparativas da Figura 31 mostram os efeitos da CCA-III na estrutura porosa do compósito. As curvas de intrusão dos compósitos com adições de 15 e 30% CCA-III são similares e podem ser analisadas em conjunto. Os poros com diâmetros entre 1 e 5 μm representam a única faixa das curvas de intrusão incremental onde a porosidade do compósito sem CCA é menor que aquela apresentada pelos compósitos com adição. Abaixo deste limite, os compósitos com e sem CCA mostram a mesma distribuição de poros, com as curvas de intrusão seguindo juntas desde na faixa entre os poros de 1 μm e o primeiro dos quatro picos característicos da interface, relativo aos poros de cerca de 0,4 μm . A partir deste ponto, até o fim do teste de intrusão, a diferença entre as curvas de intrusão de compósitos com e sem adição de CCA aumenta gradativamente até o ponto correspondente ao diâmetro característico. Nesta faixa de poros característica da interface, observa-se o efeito da CCA-III no refinamento da região interfacial, uma vez que os níveis de intrusão incremental nos compósitos com adição são tanto menores quanto menores os poros desta faixa. Ainda assim, os picos localizados podem ser observados nas curvas de intrusão incremental.

No ponto correspondente ao diâmetro crítico é onde se mostra a principal diferença entre o compósito sem CCA-III e os com adição. Ao invés do pico de intrusão que indica a entrada da rede porosa interconectada na matriz do compósito CP0, os compósitos CP15-III e CP30-III, ao contrário, mostram uma baixa nos valores de intrusão incremental para aquela faixa de poros. Assim, o diâmetro crítico não é detectável nestes compósitos, mostrando que a região interfacial é melhor integrada à matriz, uma vez que não existe uma mudança abrupta indicando a mudança de uma fase à outra do meio poroso; ou seja, neste compósitos não é muito clara a separação entre zona interfacial e matriz (pelo menos em termos dos resultados de porosimetria). Acerca da porosidade mais fina, os compósitos CP0 e CP15-III apresentam os mesmos níveis de intrusão para poros menores que 0,07 μm , enquanto que o compósito CP30-III apresenta um maior volume de poros menores que 0,05 μm .

Os níveis mais baixos de intrusão observados na porosidade da região interfacial e, principalmente, na região correspondente ao diâmetro crítico mostra que a adição de CCA-III refina a rede porosa da zona interfacial e da matriz no compósito.

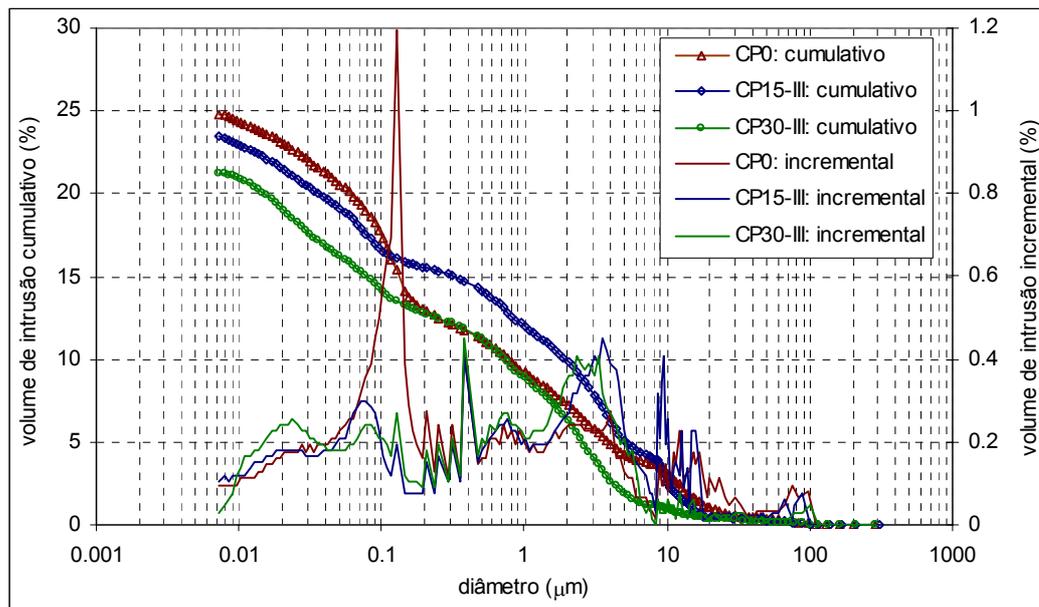


Figura 31: Curvas de intrusão dos compósitos com incorporação de CCA-III

4.1.2.4. Efeitos da cura com autoclave

Os efeitos da cura acelerada em autoclave na rede porosa dos compósitos foram avaliados empregando-se espécimes com adições de com 30% de CCA I e II. Comparando-se aos compósitos submetidos à cura convencional, a cura com autoclave no caso das amostras com CCA-I, diminui as densidades global e estrutural em 3,1 e 1,9%, respectivamente, aumentando a porosidade em 2,7%. No caso da CCA-II, é observado um aumento de 1,1% na densidade global e um decréscimo de 2,3% na porosidade, enquanto que a densidade estrutural não sofre alteração significativa.

Embora às pequenas variações de densidade e porosidade devido à cura dos compósitos em autoclave possam sugerir que o procedimento tenha pouca influência na estrutura porosa do material, as curvas de intrusão da Figura 32 e da Figura 33 mostram o contrário. O emprego da cura em autoclave modifica profundamente a estrutura porosa dos compósitos, principalmente devido a modificações na matriz. De forma geral, há um decréscimo do volume de poros grandes contrabalançado (uma vez que a porosidade total varia pouco) por um aumento no volume de poros menores.

Os compósitos CP30-I submetidos a cura convencional apresentam níveis de intrusão incremental maiores que os submetidos à autoclave, CP30-I-A, para

poros entre 0,4 e 7 μm ; sendo a diferença entre estes níveis de intrusão mantida, grosso modo, constante nesta faixa de poros. Após o primeiro dos quatro picos de intrusão característicos da interface, 0,4 μm , os compósitos CP30-I-A passam a mostrar níveis de intrusão significativamente mais baixos até que, na região do diâmetro crítico, a diferença entre os efeitos da cura convencional e com autoclave se mostre mais marcante. Assim como observado na análise dos efeitos da CCA-III, o compósito CP30-I-A não apresenta o pico de intrusão no ponto correspondente ao diâmetro característico, podendo ser observado o refinamento da rede porosa da zona interfacial, que se conecta àquela da matriz sem mostrar uma separação clara destas duas fases. A porosidade do compósito CP30-I-A é maior que aquela da matriz devido aos altos níveis de intrusão observados nos poros menores que 0,09 μm .

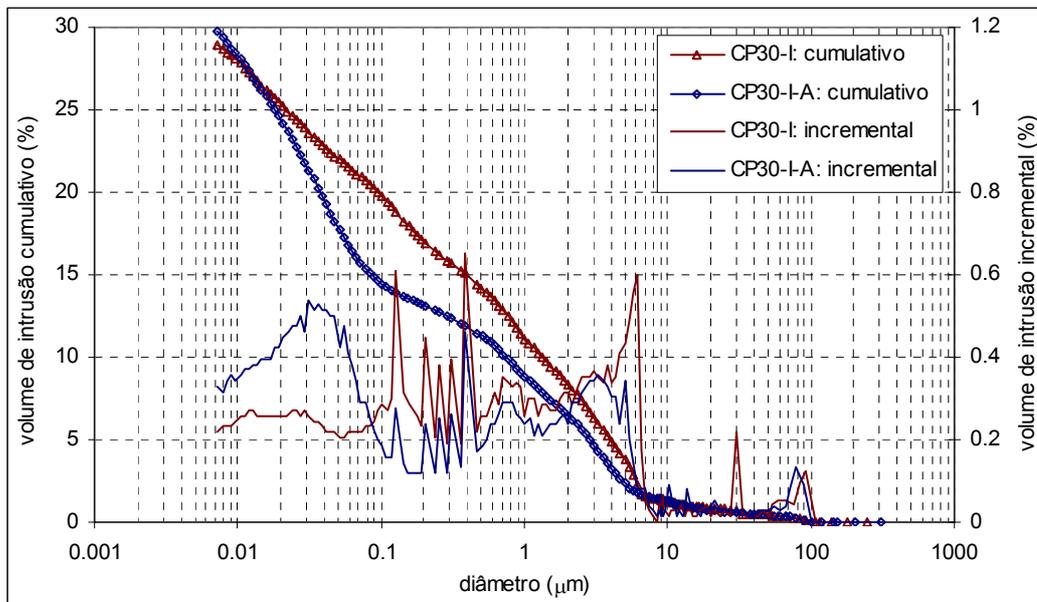


Figura 32: influência da cura com autoclave nos compósitos com incorporação de CCA-I

Para os compósitos com CCA-II, as mesmas características comentadas acima são observadas na análise comparativa dos efeitos da cura em autoclave. O decréscimo no volume de poros entre 0,06 e 0,4 μm devido à cura em autoclave é mais marcante no compósito CP30-II-A que no CP30-I-A. Provavelmente isto se deve ao fato da CCA-II ser composta por partículas menores que a CCA-I, o que favorece uma melhor interação da cinza com o cimento durante o processo de autoclave. A diferença entre os níveis de intrusão

do CP30-I-A e do CP30-II-A nesta faixa de poros é a responsável pela menor porosidade total apresentada por este último.

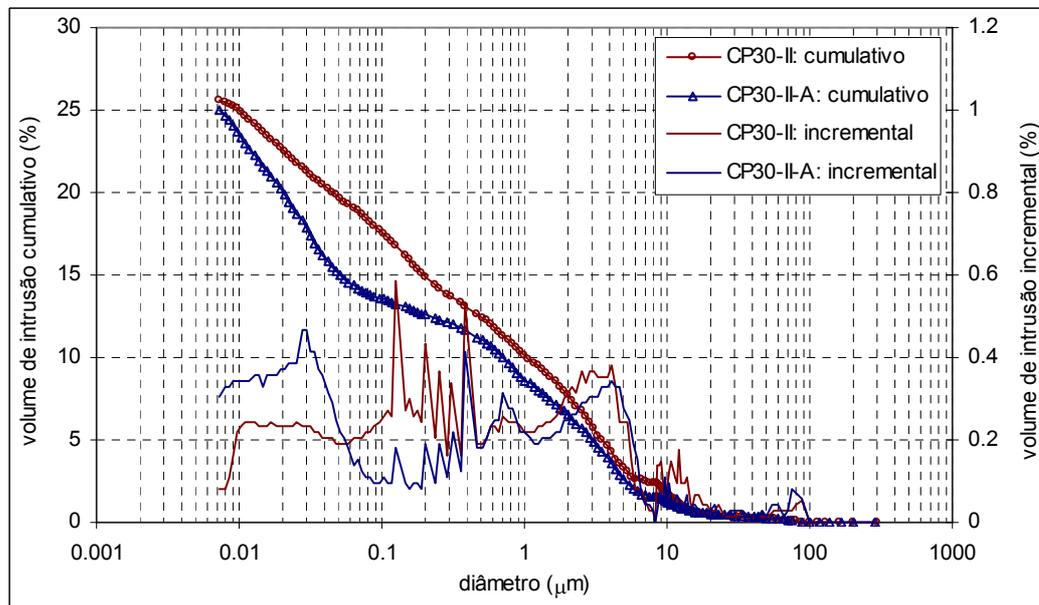


Figura 33: influência da cura com autoclave nos compósitos com incorporação de CCA-II

4.2.

Modelos para permeabilidade baseados nos resultados dos testes MIP

4.2.1.

Aspectos do modelamento da permeabilidade

O fluxo laminar e unidirecional de um líquido através de um meio pode ser expresso através da lei de D'Arcy representada pela Eq. 4.2, onde q é a vazão por área unitária da amostra (m/s), ΔP o gradiente de pressão (N/m²), η a viscosidade do fluido (N.s/m²) e L é o comprimento da amostra na direção do fluxo (m). K é a permeabilidade, que a partir das unidades apresentadas para as demais variáveis é expresso em m² (Katz e Thompson 1986 e Garboczi 1991).

$$q = \frac{K \cdot \Delta P}{\eta \cdot L} \quad 4.2$$

Definido desta forma, o coeficiente de permeabilidade representa o quadrado de alguma dimensão característica do meio poroso. Katz e Thompson

(1986) basearam-se nesta observação e desenvolveram, a partir dos conceitos da teoria de percolação, um modelo onde o coeficiente de permeabilidade é obtido em função de um diâmetro de poro característico da estrutura porosa do material. O modelo de Katz-Thompson, K-T, é dado pela Eq. 4.3 (Katz e Thompson 1986).

$$K = c \cdot d_c^2 \cdot \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad 4.3$$

Na Eq.4.3, c é uma constante que segundo Katz e Thompson (1986) é de cerca de $1/226$, d_c é o diâmetro característico da rede porosa do material, denominado diâmetro capilar crítico, e σ é a condutividade elétrica do material saturado com fluido de condutividade elétrica σ_0 , sendo a relação σ/σ_0 denominada condutividade relativa. O diâmetro capilar crítico corresponde à magnitude da permeabilidade enquanto que a condutividade relativa corresponde à conectividade do meio poroso. Os autores mostram que, para o caso de arenitos e rochas calcárias, existe um alto grau de correlação entre os coeficientes de permeabilidade obtidos experimentalmente e através da Eq.4.3 (Katz e Thompson 1986).

O emprego de d_c na Eq.4.3 pressupõe que a rede de poros do meio considerado possa ser representada por uma rede efetiva composta por poros de diâmetro d_c . Na prática, a determinação de d_c se dá através de ensaios de intrusão de mercúrio, sendo o diâmetro crítico aquele que corresponde à inflexão da curva de volume acumulado de intrusão. A análise de porosidade através de intrusão de mercúrio tem como hipótese fundamental o material analisado ser constituído por uma rede de poros cilíndricos com seções circulares. A representatividade do material real por um valor característico, d_c , cuja determinação envolve significativo grau de incerteza tem sido a principal crítica à aplicabilidade do modelo de Katz-Thompson (Garboczi 1990).

De forma a checar o quanto a hipótese de poros cilíndricos circulares afeta a aplicabilidade do modelo de Katz-Thompson, Garboczi (1991) comparou a influência de diferentes redes porosas efetivas na condutividade. Foram empregados dois tipos de redes porosas: uma sendo formada por poros cilíndricos circulares e outra composta por poros elípticos com seções variáveis (a variação da relação entre os eixos da elipse fez com que as seções pudessem assumir formas entre uma trinca e um círculo). Como resultado, foi observado que os tipos bastante distintos de rede porosa efetiva não representam variação

significativa na condutividade do meio, justificando assim o emprego de d_c obtido por intrusão de mercúrio no modelo de Katz-Thompson (Garboczi 1991).

A condutividade relativa pode ser obtida de forma direta através de ensaios de condutividade elétrica do fluido e da amostra saturada. Além disso, Katz e Thompson desenvolveram uma expressão capaz de fornecer σ/σ_0 a partir dos resultados dos ensaios de intrusão de mercúrio (El-Dieb e Hooton 1994). Assim sendo, o coeficiente de permeabilidade de um material pode ser obtido uma vez conhecidas as características de sua estrutura porosa. A determinação indireta da relação σ/σ_0 é feita segundo a Eq.4.4 (El-Dieb e Hooton 1994).

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{d_{m\acute{a}x}^e}{d_c} \phi S(d_{m\acute{a}x}^e) \quad 4.4$$

Onde $d_{m\acute{a}x}^e$ é uma dimensão característica que produz condutância máxima, $S(d_{m\acute{a}x}^e)$ é a fração volumétrica de poros maiores que $d_{m\acute{a}x}^e$ e ϕ é a porosidade total. Para materiais que apresentam uma ampla distribuição de tamanhos de poros, $d_{m\acute{a}x}^e = 0,34.d_c$ (El-Dieb e Hooton 1994).

Através da geração de modelos por simulação computacional, Garboczi e Bentz (1996) determinaram a relação entre a fração volumétrica de poros interconectados, a relação água cimento, a/c , e o grau de hidratação, α . Como resultado, o modelo desenvolvido mostrou que a fração volumétrica de poros interconectados aumenta com o aumento da relação a/c e que, para a/c menores que 0,6, é observado o progressivo fechamento da rede porosa com o aumento do grau de hidratação (Garboczi e Bentz 1996). Quanto menor a relação w/c , mais rapidamente ocorre o fechamento da rede porosa. Esta interdependência é mostrada na Figura 34(a), onde a fração de poros interconectados é disposta em função do grau de hidratação para as diferentes relações a/c empregadas. Dispondo os mesmos resultados das simulações em função da porosidade, é observado que a relação entre conectividade dos poros e a porosidade se dá segundo uma mesma curva, não importando os diferentes graus de hidratação e relações a/c considerados, Figura 34(b) (Garboczi e Bentz 1996). Da curva da Figura 34(b) pode-se definir uma porosidade característica de cerca de 18% a partir da qual ocorre o aumento na fração volumétrica de poros interconectados. Esta porosidade crítica independe da relação a/c e do grau de hidratação, que por sua vez influenciam na taxa de aumento da fração de poros interconectada com o aumento na porosidade capilar.

Com a aplicação dos dados das simulações às equações de condutividade elétrica, Garboczi definiu a condutividade relativa em função da porosidade, Eq.4.5, onde ϕ é a porosidade e $H(\phi-0,18)$ é uma função peso definida como $H(x)=1$, se $x \geq 0$ ou $H(x)=0$, se $x < 0$ (Garboczi e Bentz 1996).

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 0,001 + 0,007\phi^2 + H(\phi - 0,18) \cdot 1,8 \cdot (\phi - 0,18)^2 \quad 4.5$$

Com base nos resultados da literatura tem-se que, de maneira geral, o emprego das equações até aqui descritas ao estudo da permeabilidade de materiais à base de cimento não apresenta o mesmo grau de correlação com os valores obtidos experimentalmente, como mostrado por Katz e Thompson (1986) para o caso de algumas rochas sedimentares (El-Dieb e Hooton 1994, Christensen et al. 1996, Tumidajski e Lin 1998, Cui e Cahyadi 2001).

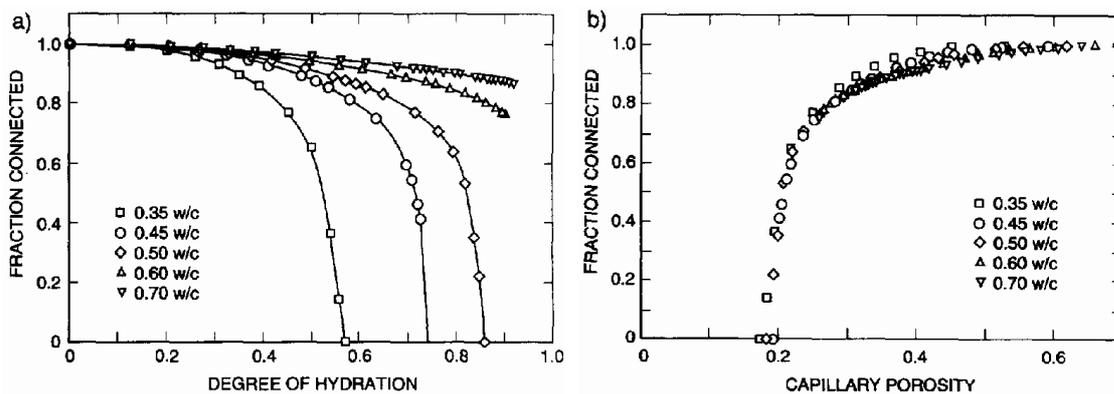


Figura 34: Dependência da conectividade dos poros com o grau de hidratação e a relação a/c. Extraído de Garboczi e Bentz (1996).

No estudo comparativo de Christensen et al. (1996) os valores do coeficiente de permeabilidade calculados através da Eq.4.3, onde a condutividade relativa, σ/σ_0 , foi obtida experimentalmente, são sempre maiores que os obtidos experimentalmente. Além disso, segundo os dados apresentados, a discrepância entre os valores experimentais e calculados da permeabilidade diminui com o aumento da relação a/c e aumenta com o tempo de hidratação da pasta.

El-Dieb e Hooton (1994) avaliaram a viabilidade da aplicação do modelo de Katz-Thompson a pastas de cimento e concreto. Neste caso, a conectividade relativa foi determinada através da Eq.4.4, e não experimentalmente como em

Christensen et al. (1996). Os valores experimentais foram obtidos para pastas com relação a/c de 0,25 e 0,36 a idades entre 7 e 182 dias. Assim como no estudo de Christensen et al. (1996), os resultados de El-Dieb e Hooton (1994) mostram pouca correlação entre as permeabilidades obtidas experimentalmente e calculadas, com os valores calculados sendo sempre superiores aos experimentais.

Tumidajski e Lin (1998) avaliaram dois aspectos da aplicabilidade do modelo de Katz-Thompson a materiais à base de cimento. Primeiramente foi verificado se a determinação da conectividade relativa através de resultados de testes de intrusão de mercúrio feita através da Eq.4.4 tem correlação com valores de σ/σ_0 obtidos experimentalmente. Em seguida foram comparados os valores do coeficiente de permeabilidade experimentais e os calculados pela Eq.4.3. Na comparação entre as conectividades relativas calculadas e medidas, foi verificado que estas últimas são sempre maiores que as primeiras. Os valores, entretanto se apresentam na mesma ordem de magnitude e, considerando-se as incertezas decorrentes das análises por intrusão de mercúrio, os autores concluem pela aplicabilidade da Eq.4.4 a materiais à base de cimento. Já a comparação entre os coeficientes de permeabilidades medidos e calculados mostrou que os valores medidos são em geral cerca de duas ordens de magnitude maiores que os calculados, tendo os autores concluído pela não aplicabilidade do modelo de Katz-Thompson para determinação da permeabilidade (Tumidajski e Lin 1998).

El-Dieb e Hooton (1994) e Cui e Cahyadi (2001) apontam como causa principal do não ajustamento da equação de Katz-Thompson a materiais à base de cimento o fato de a estrutura porosa destes materiais ser composta por poros capilares e poros do gel. Sob esta ótica fica, ao menos em parte, explicado o resultado apresentado por Christensen et al. (1996), uma vez que a discrepância entre os resultados calculados e experimentais do coeficiente de permeabilidade aumenta com o tempo de hidratação, o que provavelmente se dá em decorrência do aumento da porosidade de gel obstruindo a rede porosa capilar. Além disso, os resultados do modelamento de Garboczi e Bentz (1996) sumarizados na Figura 34(b) mostram que para porosidades abaixo de uma valor crítico a permeabilidade decresce de forma abrupta. Isto se deve à obstrução dos poros capilares pelos produtos de hidratação, fazendo com que a água tenha que atravessar os poros da fase gel (Cui e Cahyadi 2001).

Desta forma, a aplicabilidade do método de Katz-Thompson seria então restrita a materiais onde a porosidade capilar fosse dominante; uma vez que,

para o transporte de fluidos, apenas a fração de porosidade capilar interconectada é relevante, e não a porosidade total.

Cui e Cahyadi (2001) consideraram as duas fases da estrutura porosa dos materiais à base de cimento, gel e capilar, e propuseram um novo modelo (baseado no modelo de Katz-Thompson) para o cálculo da permeabilidade destes materiais. O material cimentício é então denominado bicomposto sendo constituído por uma fase de alta permeabilidade e outra de baixa permeabilidade. A formulação resultante baseia-se na definição de um meio efetivo (“GEM” – *general effective media*) cuja permeabilidade, K , é obtida a partir da determinação das permeabilidades da fase capilar, K_H , e da fase gel, K_L . O modelo de Cui-Cahyadi é expresso pela Eq.4.6, onde ϕ é a porosidade capilar (formada pelos poros de diâmetro $\geq d_c$) e $A=(1-\phi_c)/\phi_c$, sendo ϕ_c a porosidade capilar crítica. O t no expoente tem origem nas equações de percolação que dão fundamento tanto ao modelo de Katz-Thompson (1986) quanto ao de Cui-Cahyadi (2001) e tem valor de cerca de 1,9 para sistemas porosos tridimensionais (Katz e Thompson 1986, Garboczi 1990, Garboczi 1991). Neste trabalho é empregado $t=2$, assim como em Cui-Cahyadi (2001). Ainda, Cui e Cahyadi (2001) se baseiam nos resultados de Garboczi e Bentz (1996) mostrados na Figura 34(b) para assumir um valor constante de ϕ_c igual a 18%. A permeabilidade obtida através da Eq.4.6 é sempre um valor intermediário entre K_H e K_L .

$$\frac{(1-\phi)(K_L^{1/t} - K^{1/t})}{K_L^{1/t} + AK^{1/t}} + \frac{\phi(K_H^{1/t} - K^{1/t})}{K_H^{1/t} + AK^{1/t}} = 0 \quad 4.6$$

Se a pasta de cimento é muito porosa, a contribuição da fase de baixa permeabilidade (poros do gel) pode se desprezada. Assim, K_H é obtido considerando-se $K_L=0$ e resolvendo-se a Eq.4.6, resulta na Eq.4.7.

$$K = \frac{K_H(\phi - \phi_c)^t}{(1 - \phi_c)^t} \quad 4.7$$

Além disso, Cui e Cahyadi (2001) consideram que o modelo de Katz-Thompson possa ser representado como na Eq.4.8.

$$K = \frac{1}{226} d_c^2 \cdot 0,18(\phi - \phi_c)^2 \quad 4.8$$

Uma vez que o modelo de Katz-Thompson pode ser aplicado a pastas de cimento onde a porosidade de gel possa ser desprezada frente à porosidade capilar, K_H pode ser determinado substituindo-se a Eq.4.7 na Eq.4.8, sendo obtida a Eq.4.9 onde, como base nos resultados mostrados na Figura 34, $\phi_c = 0,18$ (Cui e Cahyadi 2001).

$$K_H = c \cdot d_c^2 \cdot 18 \cdot (1 - \phi_c)^2 \quad 4.9$$

Numa segunda situação limite, K_L é definido assumindo-se que a porosidade capilar é nula, $K_H=0$. Neste caso, considera-se que a pasta de cimento é constituída por C-S-H, CH e partículas não hidratadas, sendo que somente a fase C-S-H é permeável (Cui e Cahyadi 2001). É proposto então que a teoria do meio efetivo seja agora aplicada somente à fase C-S-H/CH/partículas não hidratadas, com o gel C-S-H sendo considerado a fase de alta permeabilidade, $K'_H=K_{CSH}$, e considerando nula a permeabilidade da fase de baixa permeabilidade, $K'_L=0$. Aplicando estas considerações à Eq.4.6, tem-se que a permeabilidade K_L (da pasta de cimento como um todo) é dada pela Eq.4.10 (Cui e Cahyadi 2001).

$$K_L = K'_H = K_{CSH} \left(1 - \frac{1 - \phi_{CSH}}{1 - \phi'_c} \right)^2 \quad 4.10$$

Na Eq.4.10 ϕ_{CSH} é a fração volumétrica de C-S-H na fase sólida, dada pela Eq.4.11, e ϕ'_c é a fração volumétrica crítica de CSH. Nessa formulação são adotados $\phi'_c=0,17$ e $K_{CSH}=7 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2$ (Cui e Cahyadi 2001, Bentz e Garboczi 1991).

$$\phi_{CSH} = \frac{V_{CSH}}{V_{nH} + V_{CH} + V_{CSH}} \quad 4.11$$

Por sua vez, os volumes dos produtos de hidratação ($V_{CSH}+V_{CH}$) e das partículas não hidratadas, V_{nH} , são calculados pelas Eq.4.12a e equações Eq.4.12b, respectivamente, em função da relação a/c e do grau de hidratação, α (Cui e Cahyadi 2001).

$$V_{\text{CSH}} + V_{\text{CH}} = \frac{0,68\alpha}{a/c + 0,32} \quad 4.12a$$

$$V_{\text{NH}} = \frac{0,32(1-\alpha)}{a/c + 0,32} \quad 4.12b$$

Quando não pré-estabelecido, o grau de hidratação, α , pode ser calculado a partir dos valores da porosidade da relação a/c empregando-se a Eq.4.13 (Cui e Cahyadi 2001).

$$\alpha = \frac{(1-\phi).a/c - 0,32.\phi}{0,36} \quad 4.13$$

A determinação de ϕ_{CSH} depende portanto de α e de relação a/c . Além disso, é necessário se conhecer a relação $V_{\text{CSH}}/V_{\text{CH}}$, obtida através de estequiometria, para a solução das Eqs.4.12.

Os modelos considerados resultam na permeabilidade, K , expressa em m^2 . Esta é conhecida como *permeabilidade intrínseca* do material, independentemente das propriedades do fluido empregado. Para o caso de um fluido particular, pode determinar o *coeficiente de permeabilidade*, k , expresso em m/s , através da Eq.4.14, onde g é a gravidade (m/s), e ρ e η a densidade (kg/m^3) e viscosidade (N.m/s) do fluido, respectivamente (El-Dieb e Hooton 1994). Para água a 23°C , $k[\text{m/s}] = 10,45 \times 10^6 K[\text{m}^2]$.

$$k[\text{m/s}] = K[\text{m}^2] \frac{\rho.g}{\eta} \quad 4.14$$

4.2.2.

Aplicação dos modelos às pastas e compósitos com CCA

Os métodos analíticos até aqui discutidos são aplicados às pastas e compósitos que foram submetidos aos testes de porosimetria por intrusão de mercúrio. Primeiramente, a permeabilidade foi determinada considerando-se o modelo de Katz-Thompson (K-T), Eq.4.3, onde a condutividade relativa, σ/σ_0 , foi estabelecida com base na Eq.4.4. Nos cálculos, a porosidade, ϕ , é referente ao valor da intrusão cumulativa máxima, porosidade total, e o diâmetro característico, d_c , é aquele que corresponde ao ponto de intrusão incremental máxima (ou à inflexão da curva de intrusão cumulativa). Uma segunda estimativa da permeabilidade foi feita também empregando-se o modelo de Katz-

Thompson. Entretanto, σ/σ_0 foi calculado segundo a Eq.4.5, sendo função apenas de ϕ . Uma vez que a Eq.4.5 foi estabelecida por Garboczi e Bentz (1996), o modelo é denominado aqui como Katz-Thompson-Garboczi (K-T-G).

A terceira estimativa da permeabilidade foi feita considerando-se o modelo do meio efetivo de Cui-Cahyadi (C-C). No cálculo da permeabilidade da fase gel, K_L , o grau de hidratação, α , é determinado pela através da equação 12, sendo adotada relação $a/c=0,3$ e a porosidade referente ao valor cumulativo referente ao diâmetro característico, ϕ_c . A fração volumétrica da fase CSH, ϕ_{CSH} , é determinada através das Eq.4.11 e Eqs.4.12. Para tanto é necessário se estabelecer a relação V_{CSH}/V_{CH} . Cui e Cahyadi (2001) empregam uma relação constante $V_{CSH}/V_{CH}=2,63$ às diferentes pastas consideradas (a/c de 0,3 e 0,4 e idades entre 7 e 210 dias). Este mesmo valor é empregado nas pastas e compósitos sem adição de CCA; nos demais, devido ao aditivo e ao fato de as amostras terem sido testadas após 6 meses de hidratação, é considerado que não exista $C_a(OH)_2$ na matriz, fazendo com que $V_{CH}=0$ na Eq.4.12a.

4.2.2.1.

Aplicação dos modelos ao cálculo da permeabilidade das pastas

Uma vez que os métodos analíticos considerados foram desenvolvidos para meios porosos homogêneos (sendo as matrizes com adição de CCA aqui consideradas com tal frente aos respectivos compósitos), os cálculos referentes às matrizes e compósitos são apresentados separadamente. Primeiramente são apresentados os resultados para as matrizes e, em seguida, é discutida a aplicação dos modelos aos compósitos.

Os resultados dos cálculos para a permeabilidade das matrizes são mostrados na Tabela 8 e comparados na Figura 35, onde observa-se a grande variabilidade nos resultados dos diferentes modelos. De maneira a se estabelecer qual dos métodos seria mais representativo do material estudado, são discutidos alguns resultados da literatura acerca da permeabilidade de materiais à base de cimento obtidos através dos modelos e experimentalmente. Na comparação entre os resultados da Tabela 8 com aqueles da literatura, é importante considerar que as amostras foram submetidas aos testes de intrusão após decorridos 6 meses da moldagem.

Tabela 8: Cálculo da permeabilidade com base nos diferentes modelos considerados

Modelo	M0	M15	M30	
K-T	d_c (μm)	0,110	0,103	0,083
	ϕ	0,142	0,167	0,166
	d_{max}^e (μm)	0,037	0,035	0,028
	$S(d_{\text{max}}^e)$	0,114	0,122	0,115
	(σ/σ_0)	0,0055	0,0069	0,0065
	K (m^2) $\times 10^{-20}$	29,22	32,13	19,83
	K (m/s) $\times 10^{-13}$	30,54	33,57	20,72
K-T-G	(σ/σ_0)	0,0011	0,0012	0,0012
	K (m^2) $\times 10^{-20}$	6,07	5,55	3,65
	K (m/s) $\times 10^{-13}$	6,35	5,80	3,82
C-C	ϕ_c	0,059	0,042	0,055
	α	0,732	0,762	0,738
	V_{CSH}	0,803	0,835	0,809
	V_{nH}	0,138	0,123	0,135
	ϕ_{CSH}	0,853	0,872	0,857
	K_{H} (m^2) $\times 10^{-17}$	7,86	6,86	4,52
	K_{L} (m^2) $\times 10^{-23}$	4,74	5,00	4,79
	K (m^2) $\times 10^{-20}$	0,0104	0,0085	0,0091
	K (m/s) $\times 10^{-13}$	0,011	0,009	0,0010

Tumidajski e Lin (1998) empregaram o modelo K-T na determinação da permeabilidade, onde as amostras submetidas aos testes de intrusão por mercúrio foram retiradas de argamassa e concretos com diferentes relações a/c e constituição. Para os diferentes materiais considerados, o coeficiente de permeabilidade obtido pela Eq.4.3 e Eq.4.4 varia entre 8,59 e $0,03 \cdot 10^{-11}$ m/s para espécimes aos 28 dias, enquanto que os valores obtidos experimentalmente variam entre 6,51 e $0,08 \cdot 10^{-9}$ m/s. Como conclusão, os autores estabelecem que, embora a Eq.4.4 forneça valores da condutividade relativa, σ/σ_0 , com boa correlação com os valores determinados experimentalmente, o modelo K-T não apresenta correspondência com o comportamento experimental.

El-Dieb e Hooton (1994), empregaram o modelo K-T no cálculo da permeabilidade de pastas de cimento e concretos. Nas pastas, foram empregadas relações a/c de 0,25 e 0,36, além da substituição a taxas diversas de cimento por cinza volante, escória e microssilica. Os testes de porosimetria foram realizados em diferentes estágios da hidratação, compreendendo períodos entre 7 e 182 dias. Nas pastas com relação a/c de 0,25 aos 182 dias, os valores calculados do coeficiente de permeabilidade variam 0,42 a $9,41 \cdot 10^{-13}$ m/s, considerando-se as diferentes constituições empregadas. Já nas pastas de

cimento com relação a/c de 3,6, os coeficientes de permeabilidade apresentaram valores entre $8,75$ e $45,91 \cdot 10^{-13}$ m/s. Os coeficientes de permeabilidade medidos experimentalmente apresentaram valores de no máximo $0,4 \cdot 10^{-13}$ m/s para as pastas com a/c 0,25 e $1 \cdot 10^{-13}$ m/s para as de a/c 0,36. No gráfico comparativo entre todos os valores medidos e calculados de k das pastas de cimento, pode-se observar que em praticamente todos os casos o coeficiente de permeabilidade calculado é maior que o medido, sendo que, em muitos deles, a diferença é da ordem de 100 vezes (El-Dieb e Hooton 1994).

Christensen et al. (1996) compararam os coeficientes de permeabilidade calculados pelo modelo K-T com valores experimentais relatados na literatura para pastas de cimento de composição, cura e idades similares aos empregados por El-Deb e Hooton (1994). Os resultados mostram que o coeficiente de permeabilidade calculado é sempre maior que o determinado experimentalmente. A diferença é menor para as pastas com relação a/c mais elevada ($a/c=1$) e, nos casos de a/c menores (0,71 e 0,47), a discrepância aumenta com a idade da amostra. No caso da pasta com a/c de 0,47, aos 28 dias, o coeficiente de permeabilidade medido é da ordem de 10^{-13} m/s, enquanto que calculado é de cerca de 10^{-12} m/s.

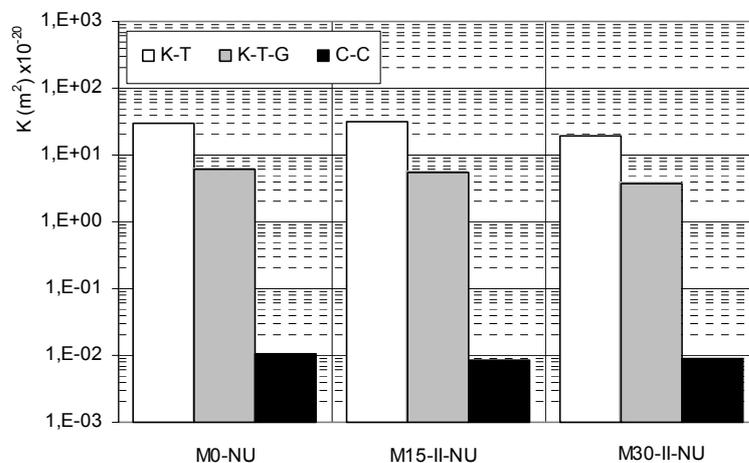


Figura 35: Comparação entre as permeabilidades das matrizes calculadas pelos métodos analíticos

Nos estudo de Banthia e Mindess (1989), a permeabilidade de pastas de cimento foi determinada experimentalmente empregando-se uma célula de permeabilidade triaxial, permitindo que o coeficiente de permeabilidade fosse determinado pela lei de D'Arcy, Eq.4.2. As pastas analisadas possuem relação a/c entre 0,3 e 0,55 e adições de microssilica entre 0 e 15%. Os valores do

coeficiente de permeabilidade obtidos aos 28 dias variam entre $3,2 \cdot 10^{-13}$ a $8,6 \cdot 10^{-14}$ m/s.

Comparado ao modelo de K-T, a aplicação do modelo do meio efetivo de Cui e Cahyadi (2001) fornece boa correlação entre as permeabilidades calculadas e medidas. Esta correlação foi realizada empregando-se dados experimentais obtidos pelos próprios autores além de outros disponíveis na literatura, sendo mostrado que a diferença entre permeabilidades medida e calculada se dá a uma ordem de grandeza de no máximo 10, com os valores calculados geralmente inferiores aos medidos. As pastas analisadas por Cui e Cahyadi apresentaram, aos 210 dias, permeabilidades calculadas de $4,52 \cdot 10^{-16}$ m/s e $1,07 \cdot 10^{-15}$ m/s para relações a/c de 0,3 e 0,4, respectivamente, enquanto que os valores experimentais para as mesmas pastas foram de $2,81 \cdot 10^{-16}$ m/s e $1,27 \cdot 10^{-15}$ m/s.

No cálculo da permeabilidade do meio efetivo, Eq.4.6, a porosidade empregada é aquela correspondente ao diâmetro característico, d_c , na curva de intrusão cumulativa, ou seja, $\phi = \phi_c$. Entretanto, analisando os valores de d_c e ϕ_c empregados por Cui e Cahyadi e as curvas de intrusão apresentadas pelos autores, pode-se notar que em alguns casos, a porosidade empregada no cálculo não é aquela coincidente com d_c nas respectivas curvas de intrusão. A falta das curvas de intrusão incremental no artigo impossibilitam determinar o critério utilizado pelos autores na determinação de ϕ_c .

Tendo-se em conta os diferentes períodos de hidratação entre as amostras testadas neste trabalho e as analisadas por Cui e Cahyadi (2001), as permeabilidades calculadas pelo modelo C-C mostradas na Tabela 8 apresentam valores cuja ordem de grandeza é próxima à das permeabilidades determinadas pelos autores supracitados. Além disso, pode-se observar que as matrizes testadas apresentam porosidades totais menores que 18%, o valor crítico definido por Garboczi e Bentz (1996) abaixo do qual a fração interconectada dos poros é nula, como mostrado na Figura 34. Desta forma, acredita-se que a permeabilidade das matrizes seja aquela decorrente dos cálculos pelo modelo C-C.

4.2.2.2.

Aplicação dos modelos ao cálculo da permeabilidade dos compósitos

Os modelos para a determinação da permeabilidade dos materiais a partir de dados de sua estrutura porosa dependem da definição de um diâmetro característico. Nas matrizes este diâmetro característico é de fácil definição, sendo indicado por um pico na curva de intrusão incremental que ainda coincide, aproximadamente, com o ponto de inflexão da curva de intrusão cumulativa. Nos compósitos, a inflexão na curva de intrusão cumulativa se dá para poros muito maiores que na matriz. Por outro lado, alguns compósitos continuam a apresentar o pico de intrusão característico da matriz, além de picos de intrusão localizados característicos da interface. Assim, não há correlação bem definida entre o ponto de inflexão da curva de intrusão cumulativa com os picos de intrusão incremental, dificultando a definição de um diâmetro único que represente a estrutura porosa dos compósitos como um todo.

A aplicação dos modelos de permeabilidade aos compósitos depende fundamentalmente da forma como as características da estrutura porosa são consideradas. A introdução do reforço celulósico aumenta o volume de poros maiores que $0,2 \mu\text{m}$ e parece não modificar a estrutura porosa da matriz. Com base na relevância da porosidade correspondente à matriz frente àquela do compósito como um todo, as amostras de compósitos empregadas nos testes de intrusão por mercúrio podem ser separadas em três grupos, cujas características dão origem às hipóteses empregadas na determinação da permeabilidade através dos modelos analíticos.

O grupo composto unicamente pelo compósito CP0 apresenta o pico de intrusão referente aos poros de diâmetro característico da matriz, cerca de $0,1 \mu\text{m}$, com intensidade muito superior à que é apresentada pelos demais poros do material. Isto indicaria que o diâmetro característico da matriz também o seria para o compósito, e que a porosidade adicional decorrente da incorporação do reforço poderia ser considerada como um “alargamento” da rede porosa interconectada.

Um segundo grupo seria composto pelos compósitos que apresentam o pico de intrusão característico da matriz com intensidade da mesma ordem daquela correspondente aos poros do reforço e da interface, sendo composto pelos compósitos com incorporação de CCA tipos I e II submetidos à cura convencional. Para estes compósitos a definição de um diâmetro característico é

menos direta que na situação anterior, podendo ser aquele que indica a porosidade do reforço, cerca de 5 μm , ou início da região interfacial, cerca de 0,4 μm , ou ainda o próprio diâmetro característico da matriz.

O terceiro grupo é composto pelos compósitos com incorporação da CCA-III e os submetidos à cura acelerada em autoclave. Nestes compósitos é observado o refinamento da rede porosa interfacial e da matriz, sendo o pico de intrusão característico desta última praticamente ausente nestes compósitos. Desta forma, o diâmetro característico para estes compósitos poderia ser definido como aquele referente à porosidade do reforço ou o correspondente ao início da zona interfacial.

De posse das diferentes possibilidades para a definição do diâmetro característico dos compósitos, o cálculo da permeabilidade através dos modelos será feito considerando três hipóteses:

- condição 1: o diâmetro característico do compósito é o mesmo daquele da matriz, $d_c \approx 0,1 \mu\text{m}$.
- condição 2: o diâmetro característico do compósito é definido como o primeiro pico da interface, $d_c \approx 0,4 \mu\text{m}$.
- condição 3: o diâmetro característico coincide com a inflexão da curva de intrusão cumulativa, $d_c \approx 5 \mu\text{m}$.

A comparação entre os resultados decorrentes das três hipóteses consideradas para a definição do diâmetro crítico são apresentados nas Tabela 9 a Tabela 12 e Figura 36 a Figura 38. Considerando-se os modelos K-T e K-T-G, é observado que para cada d_c adotado a permeabilidade dos diferentes compósitos varia dentro de uma mesma ordem de grandeza. De acordo com estes dois modelos, o refinamento apresentado pelos compósitos com CCA-III com cura normal e CCA-II submetidos à autoclave não resultam em grandes variações na permeabilidade. No caso dos compósitos curados em autoclave a permeabilidade é da mesma ordem ou superior à dos demais compósitos.

Quanto aos resultados do modelo C-C, vê-se que para um mesmo compósito a definição de diâmetros críticos maiores acarreta em valores menores de permeabilidade. Isto porque, quanto maior o d_c adotado, menor a porosidade cumulativa relacionada a ele, ϕ_c . Na Eq.4.6, que define a permeabilidade do meio efetivo, a parcela referente à fase de baixa permeabilidade, K_L , é tanto mais relevante quanto menor a porosidade adotada, uma vez que esta parcela é multiplicada por $(1-\phi)$. Portanto, segundo o modelo

C-C, para um uma mesma curva de intrusão, quanto maior o diâmetro crítico adotado, menor a permeabilidade.

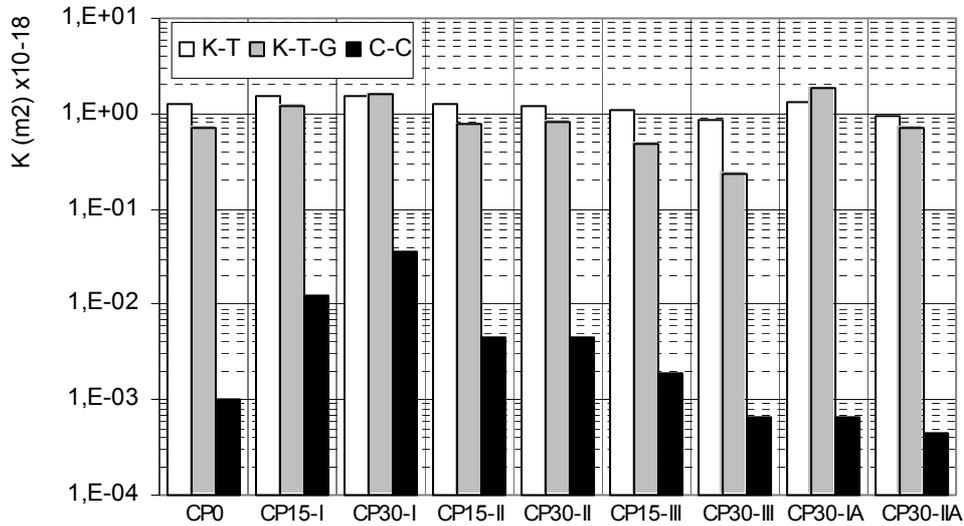


Figura 36: Resultados dos modelos analíticos para permeabilidade onde $d_c \approx 0,1 \mu\text{m}$

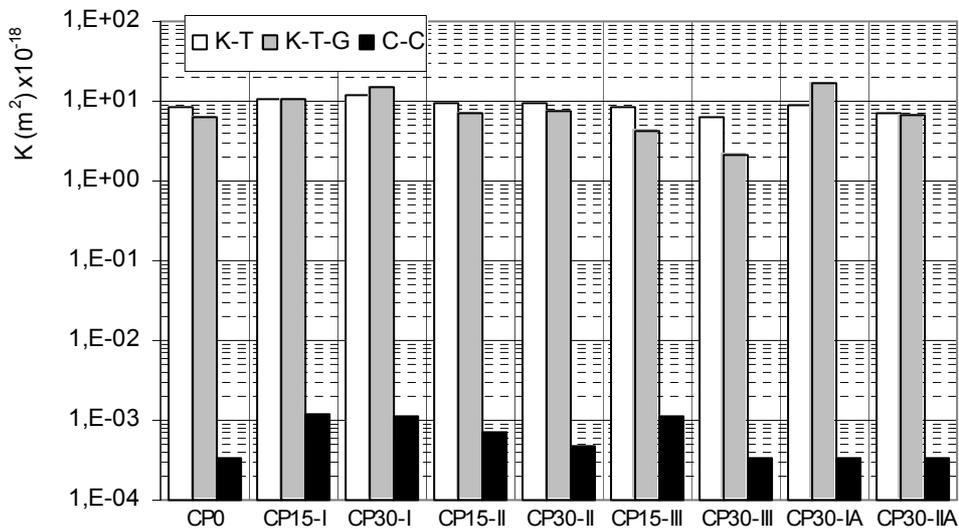


Figura 37: Resultados dos modelos analíticos para permeabilidade onde $d_c \approx 0,4 \mu\text{m}$

Pelo mesmo motivo observa-se que a variação na permeabilidade devido às diferentes constituições dos compósitos é mais marcante quanto menor o diâmetro crítico adotado. Ou seja, considerando-se que as modificações na porosidade devido ao efeito de “*filler*” ocorrem principalmente na faixa dos mesoporos (Brown et al. 1991) (que são parte da porosidade capilar), quanto

mais relevância é dada à permeabilidade capilar (K_H) na equação do meio efetivo, melhor definidas serão as diferenças decorrentes das adições de CCA. Em resumo, nas diferentes hipóteses quanto à definição de d_c , quanto maior o d_c adotado, maior a discrepância entre os resultados dos modelos K-T e K-T-G e do modelo C-C.

Quanto à definição acerca de qual o método fornece os melhores valores de permeabilidade e qual a melhor hipótese na definição de d_c , pode-se partir das permeabilidades obtidas para as matrizes. Da mesma forma como observado para os compósitos, os valores obtidos para a permeabilidade das matrizes segundo os três modelos considerados mostram grande variação. Sendo concluído que o modelo C-C fornece valores (da ordem de 10^{-22} m^2) melhor correlacionados com dados da literatura, embora os resultados do modelo C-C sejam até 1000 vezes inferiores aos obtidos pelos demais modelos. Ainda, MacVicar et al. (1999) estudou a permeabilidade ao nitrogênio de compósitos comerciais reforçados por polpas celulósicas, sendo obtido valores da ordem de 10^{-18} m^2 .

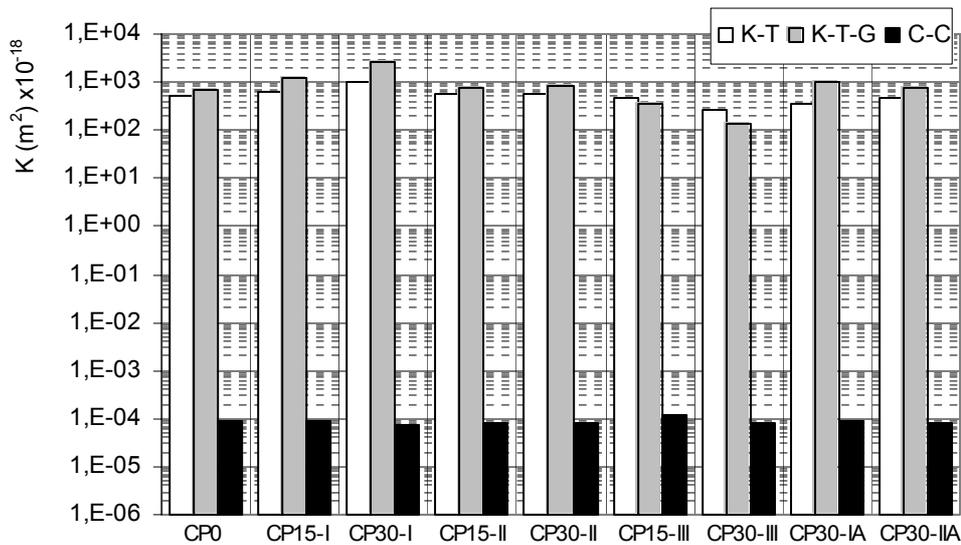


Figura 38: Resultados dos modelos analíticos para permeabilidade onde $d_c \approx 5 \mu\text{m}$

Tabela 9: Permeabilidades dos compósitos calculadas para $d_c \approx 0,1 \mu\text{m}$ (condição 1)

	modelo K-T				Modelo K-T-G				modelo C-C							
	d_c (μm)	ϕ	d_{max}^e (μm)	$S(d_{\text{max}}^e)$ (σ/σ_0)	K (m^2) $\times 10^{-18}$	(σ/σ_0)	K (m^2) $\times 10^{-18}$	ϕ_c	α	V_{CSH}	V_{nh}	ϕ_{CSH}	K_{H} (m^2) $\times 10^{-16}$	K_{L} (m^2) $\times 10^{-23}$	K (m^2) $\times 10^{-18}$	
CP0	0,13	0,25	0,043	0,21	0,0177	1,25	0,0099	0,70	0,15	0,57	0,62	0,22	0,74	1,04	3,27	0,00103
CP15-I	0,13	0,27	0,043	0,23	0,0211	1,49	0,0169	1,20	0,18	0,52	0,57	0,25	0,70	1,04	2,81	0,01250
CP30-I	0,13	0,29	0,043	0,22	0,0221	1,55	0,0232	1,63	0,19	0,51	0,56	0,25	0,69	1,04	2,72	0,03650
CP15-II	0,13	0,25	0,043	0,21	0,0182	1,28	0,0109	0,77	0,17	0,54	0,60	0,23	0,72	1,04	3,05	0,00446
CP30-II	0,13	0,26	0,043	0,20	0,0174	1,22	0,0118	0,83	0,17	0,54	0,60	0,23	0,72	1,04	3,05	0,00446
CP15-III	0,13	0,23	0,043	0,19	0,0155	1,09	0,0067	0,47	0,16	0,56	0,61	0,23	0,73	1,04	3,15	0,00192
CP30-III	0,13	0,21	0,043	0,17	0,0120	0,85	0,0034	0,24	0,14	0,60	0,65	0,21	0,76	1,04	3,51	0,00066
CP30-I-A	0,13	0,30	0,043	0,19	0,0189	1,33	0,0265	1,86	0,14	0,59	0,65	0,21	0,76	1,04	3,49	0,00066
CP30-II-A	0,13	0,25	0,043	0,16	0,0134	0,94	0,0103	0,72	0,13	0,61	0,66	0,20	0,77	1,04	3,60	0,00045

Tabela 10: Permeabilidades dos compósitos calculadas para $d_c \approx 0,4 \mu\text{m}$ (condição 2)

	modelo K-T				Modelo K-T-G				modelo C-C							
	d_c (μm)	ϕ	d_{max}^e (μm)	$S(d_{\text{max}}^e)$ (σ/σ_0)	K (m^2) $\times 10^{-18}$	(σ/σ_0)	K (m^2) $\times 10^{-18}$	ϕ_c	α	V_{CSH}	V_{nh}	ϕ_{CSH}	K_{H} (m^2) $\times 10^{-16}$	K_{L} (m^2) $\times 10^{-23}$	K (m^2) $\times 10^{-18}$	
CP0	0,38	0,25	0,129	0,15	0,0130	8,29	0,0099	6,30	0,12	0,63	0,69	0,19	0,78	9,43	3,83	0,00034
CP15-I	0,38	0,27	0,129	0,18	0,0169	10,80	0,0169	10,81	0,15	0,58	0,64	0,22	0,75	9,43	3,38	0,00116
CP30-I	0,38	0,29	0,129	0,19	0,0186	11,87	0,0232	14,83	0,15	0,57	0,63	0,22	0,74	9,43	3,28	0,00113
CP15-II	0,38	0,25	0,129	0,17	0,0144	9,19	0,0109	6,97	0,14	0,60	0,66	0,21	0,76	9,43	3,53	0,00070
CP30-II	0,38	0,26	0,129	0,17	0,0146	9,31	0,0118	7,54	0,13	0,61	0,67	0,20	0,77	9,43	3,61	0,00046
CP15-III	0,38	0,23	0,129	0,16	0,0128	8,19	0,0067	4,30	0,15	0,58	0,64	0,22	0,75	9,43	3,37	0,00115
CP30-III	0,38	0,21	0,129	0,14	0,0101	6,42	0,0034	2,17	0,12	0,63	0,69	0,19	0,78	9,43	3,82	0,00034
CP30-I-A	0,38	0,30	0,129	0,14	0,0141	9,01	0,0265	16,91	0,12	0,63	0,69	0,19	0,78	9,43	3,80	0,00034
CP30-II-A	0,38	0,25	0,129	0,13	0,0112	7,18	0,0103	6,55	0,12	0,63	0,69	0,19	0,79	9,43	3,85	0,00034

Tabela 11: Permeabilidades dos compósitos calculadas para $d_c \approx 5 \mu\text{m}$ (condição 3)

	modelo K-T				Modelo K-T-G				modelo C-C					
	d_c (μm)	ϕ	d_{max}^e (μm)	$S(d_{\text{max}}^e)$ (σ/σ_0)	K (m^2) $\times 10^{-18}$	(σ/σ_0)	K (m^2) $\times 10^{-18}$	ϕ_c	V_{CSH}	V_{NH}	ϕ_{CSH}	K_{H} (m^2) $\times 10^{-16}$	K_{L} (m^2) $\times 10^{-23}$	K (m^2) $\times 10^{-18}$
CP0	4,00	0,25	1,360	0,08	0,0071	0,0099	697,58	0,75	0,82	0,13	0,86	1044,96	4,89	0,00009
CP15-I	4,00	0,27	1,360	0,10	0,0093	0,0169	1197,95	0,75	0,82	0,13	0,86	1044,96	4,89	0,00009
CP30-I	5,00	0,29	1,700	0,09	0,0090	0,0232	2567,36	0,78	0,85	0,12	0,88	1632,74	5,13	0,00008
CP15-II	4,00	0,25	1,360	0,09	0,0079	0,0109	772,22	0,77	0,84	0,12	0,88	1044,96	5,06	0,00008
CP30-II	4,00	0,26	1,360	0,09	0,0080	0,0118	835,41	0,77	0,84	0,12	0,87	1044,96	5,05	0,00008
CP15-III	3,50	0,23	1,190	0,11	0,0091	0,0067	364,86	0,71	0,78	0,15	0,84	800,04	4,56	0,00012
CP30-III	3,00	0,21	1,020	0,09	0,0064	0,0034	134,95	0,76	0,84	0,12	0,87	587,79	5,02	0,00008
CP30-I-A	3,00	0,30	1,020	0,09	0,0089	0,0265	1054,15	0,75	0,83	0,13	0,87	587,79	4,94	0,00009
CP30-II-A	4,00	0,25	1,360	0,08	0,0066	0,0103	726,19	0,77	0,84	0,12	0,87	1044,96	5,04	0,00008

Tabela 12: Permeabilidades dos compósitos calculadas pelo modelo modificado

	K* _H : modelo K-T				K* _L : modelo C-C				Modelo C-C*							
	d_c (μm)	ϕ	d_{max}^e (μm)	$S(d_{\text{max}}^e)$ (σ/σ_0)	K^*_{H} (m^2) $\times 10^{-16}$	d_c (μm)	ϕ_c	α	V_{CSH}	V_{NH}	ϕ_{CSH}	K_{H} (m^2) $\times 10^{-16}$	K_{L} (m^2) $\times 10^{-23}$	K^*_{L} (m^2) $\times 10^{-16}$	ϕ^*	K^* (m^2) $\times 10^{-18}$
CP0	4,00	0,13	1,36	0,08	0,004	0,13	0,04	0,76	0,84	0,12	0,87	1,04	5,03	8,30	0,21	0,43
CP15-I	4,00	0,17	1,36	0,10	0,006	0,13	0,04	0,76	0,84	0,12	0,87	1,04	5,00	8,20	0,23	1,61
CP30-I	5,00	0,17	1,70	0,09	0,005	0,13	0,04	0,76	0,83	0,13	0,87	1,04	4,96	8,20	0,22	1,51
CP15-II	4,00	0,15	1,36	0,09	0,005	0,13	0,04	0,77	0,84	0,12	0,88	1,04	5,06	8,30	0,21	0,54
CP30-II	4,00	0,15	1,36	0,09	0,005	0,13	0,04	0,76	0,84	0,12	0,87	1,04	5,01	8,30	0,20	0,28
CP15-III	3,50	0,16	1,19	0,11	0,006	0,13	0,02	0,80	0,88	0,10	0,90	1,04	5,36	6,80	0,19	0,11
CP30-III	3,00	0,13	1,02	0,09	0,004	0,13	0,02	0,79	0,87	0,11	0,89	1,04	5,26	6,70	0,16	0,00
CP30-I-A	3,00	0,13	1,02	0,09	0,004	0,13	0,02	0,79	0,87	0,11	0,89	1,04	5,26	6,70	0,18	0,00
CP30-II-A	4,00	0,13	1,36	0,08	0,003	0,13	0,02	0,80	0,88	0,10	0,89	1,04	5,33	6,70	0,15	0,00

Partindo-se do princípio de que a adição de reforço celulósico às matrizes, além de aumentar a porosidade, acarreta o aumento na permeabilidade, e tendo como referência os resultados de MacVicar et al. (1999), pode-se concluir que o modelo C-C resulta em permeabilidades sem uma correlação razoável com o que seria esperado para os compósitos. Nos casos com $d_c \approx 0,4 \mu\text{m}$ e $d_c \approx 5 \mu\text{m}$, Figura 37 e Figura 38, as permeabilidades são muito inferiores àquela de MacVicar et al. (1999) sendo que, para $d_c \approx 5 \mu\text{m}$, a permeabilidade dos compósitos é até inferior à das matrizes correspondentes. No caso de $d_c \approx 0,1 \mu\text{m}$, Figura 36, o modelo C-C até apresenta resultados mais compatíveis, principalmente no que se refere às menores permeabilidades apresentadas pelos compósitos com CCA-III e os submetidos à autoclave, cujas curvas de intrusão apresentam refinamento da matriz e zona interfacial. Entretanto, a grande diferença observada na permeabilidade dos compósitos sem CCA e os com CCA tipos I e II com cura normal não se explica, uma vez que suas estruturas porosas apresentam características bastante similares.

Já os modelos K-T e K-T-G apresentam valores de permeabilidade muito acima do esperado para as hipóteses onde $d_c \approx 0,4 \mu\text{m}$ e $d_c \approx 5 \mu\text{m}$. Já os valores obtidos quando se considera que o diâmetro crítico do compósito é aquele correspondente à matriz, $d_c \approx 0,1 \mu\text{m}$, são da mesma ordem de grandeza que a permeabilidade determinada por MacVicar et al. (1999). Apesar disso, a pouca variabilidade na permeabilidade em decorrência das diferentes estruturas porosas dos compósitos impede que os resultados dos modelos K-T e K-T-G apresentados na Figura 38 sejam considerados plenamente satisfatórios.

4.2.2.3.

Modificação dos modelos analíticos para aplicação aos compósitos

Na tentativa de se obter uma correlação analítica mais realista entre a porosidade e a permeabilidade para os compósitos estudados, são propostas algumas alterações na forma de se empregar os modelos até aqui discutidos. A permeabilidade continua sendo determinada pela equação do meio efetivo utilizada pelo modelo C-C, com a porosidade relativa à matriz sendo a fase de baixa permeabilidade, K^*_L , e a porosidade relativa à interface e ao reforço sendo a fase mais permeável, K^*_H , como mostrado na Figura 39.

Para o cálculo de K^*_H é empregado o modelo K-T, Eq.4.3 e Eq.4.4, com o diâmetro característico sendo definido como cerca de $5 \mu\text{m}$ e a porosidade

sendo composta pelos poros maiores que cerca de $0,2 \mu\text{m}$ (último pico característico da zona interfacial).

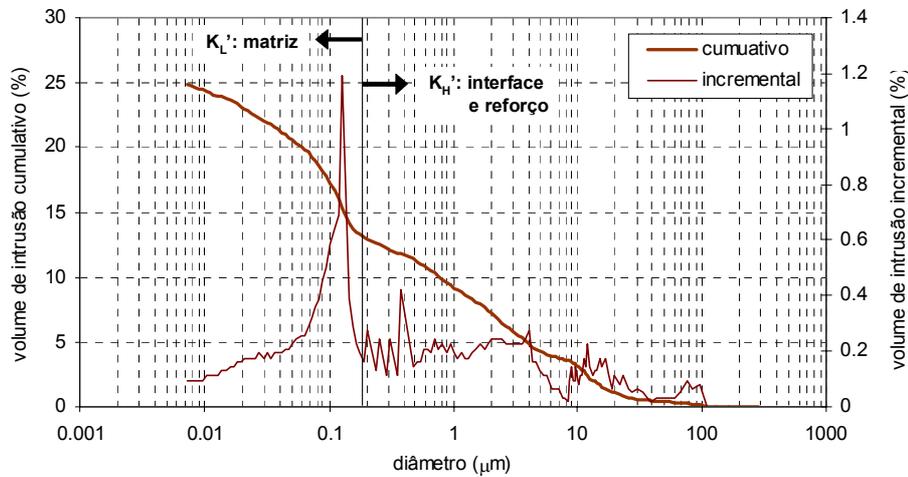


Figura 39: Divisão da estrutura porosa dos compósitos na aplicação das modificações propostas para os modelos analíticos.

A permeabilidade relacionada à matriz, K_L^* , é calculada pelo modelo C-C, considerando-se d_c com cerca de $0,12 \mu\text{m}$ e a porosidade correspondente, ϕ_c , sendo determinada em relação à porosidade composta pelos poros menores que $0,2 \mu\text{m}$. A partir da determinação de K_H^* e K_L^* , a permeabilidade do compósito, K^* , é calculada pela equação do meio efetivo, Eq.4.5.

Por definição, a porosidade, ϕ , empregada na equação do meio efetivo é aquela referente à fase mais permeável. Pela divisão da estrutura porosa proposta, ϕ seria definida pelos poros da interface e do reforço. Entretanto, deve-se considerar que a porosidade adotada é quem define a escala da permeabilidade calculada pela Eq.4.6, e que, pelas curvas de intrusão dos compósitos, observa-se que as maiores variações na estrutura porosa ocorrem na região correspondente ao diâmetro característico da matriz, cerca de $0,12 \mu\text{m}$. Desta forma, de maneira a se obter uma maior sensibilidade do modelo às diferentes estruturas porosas apresentadas pelos compósitos, a porosidade adotada, ϕ^* , é aquela composta por poros superiores a $0,05 \mu\text{m}$, compreendendo assim os meso e macroporos.

Os resultados da aplicação do modelo modificado, denominado por C-C*, são apresentados na Tabela 12 e Figura 40. Pode-se observar que em decorrência das modificações propostas, as permeabilidades passam a ser melhor relacionadas àquela determinada experimentalmente por MacVicar et al.

(1999), cerca de 10^{-18} m². Além disso, o modelo C-C* é sensível às diferentes estruturas porosas apresentadas pelos compósitos em decorrência da adição de CCA e cura com autoclave. Através dos resultados obtidos conclui-se que o refinamento da matriz e interface obtido pela adição de CCA-III e pela cura em autoclave acarreta em um decréscimo substancial na permeabilidade dos compósitos.

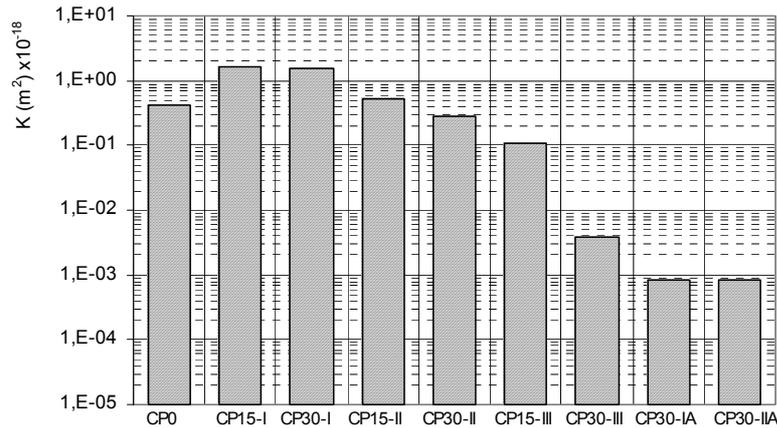


Figura 40: Permeabilidades calculadas pelo modelo modificado

4.3. Determinação experimental da permeabilidade

De maneira a analisar os efeitos das diferentes constituições dos compósitos em sua permeabilidade, bem como verificar a aplicabilidade dos modelos analíticos empregados, a permeabilidade de alguns compósitos foi determinada experimentalmente. Para tanto, foi empregada a célula de difusão desenvolvida no GTEP/PUC-Rio (Grupo de Tecnologia e Engenharia de Petróleo) por Muniz (2003) para a análise de permeabilidade e difusão em folhelhos. Os detalhes do equipamento e da metodologia empregados nas análises dos diferentes aspectos da difusão de folhelhos são discutidos pelo autor, sendo aqui discutidas apenas as características envolvidas nos testes de permeabilidade dos compósitos à água.

De forma geral, a permeabilidade é obtida experimentalmente através da aplicação da lei de fluxo de D'Arcy, Eq.4.2, com o meio poroso sendo submetido a um fluxo laminar constante unidirecional. A dificuldade no cumprimento destas condições de fluxo é a principal fonte da grande variabilidade observada na

determinação experimental da permeabilidade (Banthia e Mindess 1989). A célula de difusão é conectada a uma bomba de vazão constante e a atuadores hidráulicos, o que permite submeter a amostra tanto a um fluxo constante quanto a um determinado diferencial de pressão. Além disso, a amostra é disposta na célula de difusão de forma que o fluxo ocorra na direção da espessura, com as faces superior e inferior conectadas a transdutores que monitoram continuamente a pressão.

Nos testes de permeabilidade foram empregados os compósitos CP0, CP30-II, CP30-II-A e CP30-III tendo sido testada uma amostra de cada compósito. Os compósitos empregados permitem a análise dos efeitos da adição dos diferentes tipos de cinza e da cura com autoclave, abrangendo assim as maiores diferenças nas estruturas porosas observadas nos testes MIP. O fato de apenas uma amostra ter sido empregada para cada compósito se deve ao longo período envolvido nos testes, sendo necessários até dois dias de testes para as amostras menos permeáveis.

4.3.1. Preparação das amostras e montagem do sistema

A preparação das amostras e sua montagem na célula de difusão seguem as seguintes etapas:

- A amostra empregada na célula de difusão é um disco com diâmetro de 1,5" (38,1 mm). No caso dos compósitos os discos foram cortados dos espécimes utilizados nos ensaios de flexão, Figura 41A. Após o corte é determinada a espessura da amostra e esta é imersa em água para saturação.
- Na célula de difusão a amostra é disposta entre dois *caps* metálicos que são conectados aos transdutores de pressão. Antes de sua montagem na célula, tanto os *caps* quanto a amostra são envoltos em uma fita emborrachada como medida preventiva ao fluxo lateral na amostra.
- Fixação do *cap* inferior na base da célula de difusão, Figura 41B.
- Disposição da amostra, entre duas pedras porosas, sobre o *cap* inferior. De maneira considerar pequenas irregularidades na espessura da amostra, com possível inclinação do conjunto pedras porosas-amostra, é colocada uma manta de poliéster (Bidim) entre a pedra porosa superior e o *cap* superior, Figura 41C.

- O *cap* superior é colocado juntamente com a camada de material plástico termo-retrátil que, com a aplicação de calor, se molda à lateral da montagem isolando todo o sistema do fluxo lateral, Figura 41D.
- Como medida auxiliar de isolamento, após o aquecimento do material termo-retrátil são amarrados dois fios metálicos nas extremidades do sistema, Figura 41E.
- A célula de difusão é fechada e toda a região no entorno da montagem da amostra é cheia com óleo, responsável pela transmissão de pressão confinante, Figura 41F.

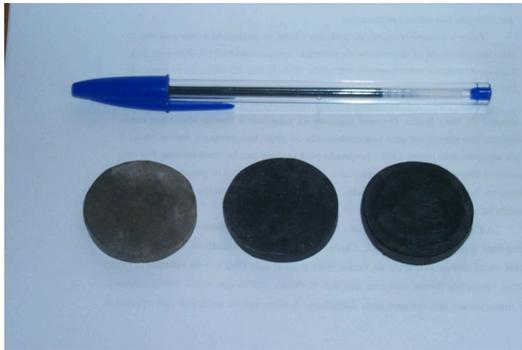
4.3.2. Métodos para determinação da permeabilidade

Dado que a amostra é conectada a uma bomba de vazão constante (bomba *Waters*) e que são monitoradas as pressões nas suas faces superior e inferior (pressões no topo e na base), pode-se determinar a permeabilidade a partir da aplicação direta da equação de D`Arcy. Assim, submetendo-se o material a um fluxo constante e determinando-se o gradiente de pressão entre o topo e a base da amostra no regime de fluxo laminar, calcula-se a permeabilidade pela Eq.4.2. Este procedimento, denominado aqui como “método direto”, tem como principal inconveniente o longo período necessário para se obter o regime de fluxo laminar.

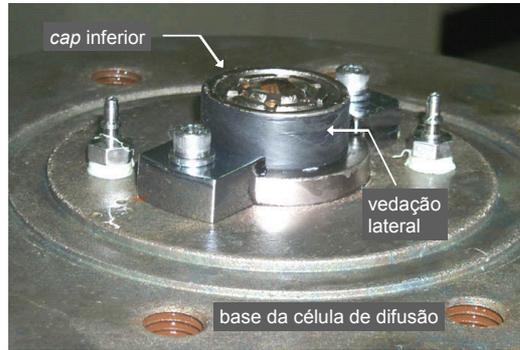
Com a imposição ao fluxo constante, como a água não atravessa de imediato o material, ocorre o aumento na pressão de água na face da amostra onde é imposto o fluxo. Ao mesmo tempo, surgem pressões no interior da rede de poros da amostra, também decorrentes do fluxo imposto. Tais fatores influem decisivamente na obtenção da condição de fluxo laminar necessário à aplicação do método direto.

A metodologia empregada por Muniz (2003) para determinação da permeabilidade de folhelhos constitui-se de um acoplamento entre modelamento numérico e resultados experimentais obtidos na célula de difusão. Este procedimento foi também aplicado aos compósitos e é denominado aqui como “método numérico-experimental”. Neste caso, ao invés submeter a amostra a um fluxo constante, imprime-se a uma de suas faces um gradiente de pressão pré-estabelecido, mantido constante através dos atuadores hidráulicos, monitorando-se a transmissão deste gradiente de pressão à outra face da amostra. As curvas

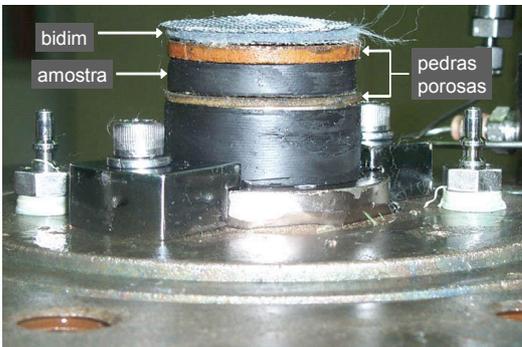
com as variações de pressão no topo e base da amostra com o tempo são empregadas para determinação da permeabilidade através do modelo numérico.



(A) amostras cortadas das placas de compósitos



(B) cap inferior fixado à base da célula de difusão



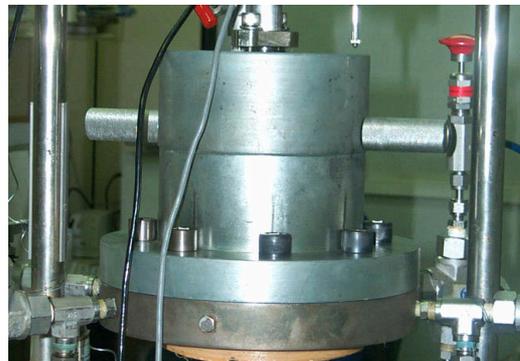
(C) amostra sobre o cap inferior e entre duas pedras porosas



(D) assentamento do cap superior e sistema envolvido por material termo-retrátil



(E) sistema vedado ao fluxo lateral



(F) célula de difusão pronta para o ensaio

Figura 41: preparação da amostra e sua montagem na célula de difusão

Na fase numérica do método é empregado o programa FPORO, também desenvolvido pelo GTEP/PUC-Rio, onde são consideradas as propriedades físicas e geométricas da amostra, bem como as características do carregamento ao qual a amostra foi submetida. As propriedades geométricas e as condições de carregamento da amostra são descritas em termos de uma malha de

elementos finitos geradas no programa MTOOL, desenvolvido pelo TecGraf/PUC-Rio. De posse destas informações, que incluem um valor inicial para a permeabilidade, o programa FPORO dá como resultado uma curva que expressa a transmissão de pressão a uma face da amostra devido ao gradiente impresso à face oposta. O valor da permeabilidade é modificado até que se obtenha uma curva numérica similar àquela obtida experimentalmente através da célula de difusão. Na construção da malha no MTOOL o meio poroso é discretizado em 19 elementos quadráticos de 8 nós. É ainda considerada a axisimetria do problema, sendo que só a metade do diâmetro é representado. Para cada amostra é construída uma malha, haja visto que apresentam espessuras diferentes.

O programa FPORO baseia-se no método dos elementos finitos e considera as equações básicas de fluxo de água e íons devido a gradientes hidráulicos e químicos. As equações de transporte são obtidas adicionando os componentes que representam o transporte de água e íons, chegando a uma formulação que acopla os efeitos químicos, hidráulicos e mecânicos (Frydman e Fontoura 1999 e 2001, Muniz 2003). No caso da permeabilidade, esta é estabelecida com base na equação de D'Arcy, Eq.4.2.

4.3.3.

Aplicação da metodologia na determinação da permeabilidade dos compósitos

Primeiramente são apresentados os resultados obtidos através do método direto pela aplicação da equação de D'Arcy, Eq.4.2. Para cada amostra, dependendo de sua permeabilidade, foram empregados entre 1 e 3 níveis de vazão constante para o cálculo da permeabilidade. Na aplicação da equação de D'Arcy, foram consideradas a viscosidade da água a 23°C como sendo $9,38 \cdot 10^{-4}$ N.s/m² e a área superficial, constante para todas as amostras, igual a $1,14 \cdot 10^{-3}$ m².

Na Tabela 13 são mostrados os resultados dos cálculos da permeabilidade, onde q é o fluxo, ΔP o gradiente de pressão e t a espessura da amostra. Pelos resultados pode-se notar que o refinamento da rede porosa decorrente da adição de CCA-III e da cura com autoclave acarreta em valores de permeabilidade da ordem de 10 vezes menor que aqueles dos compósitos sem adição e com CCA-II submetidos à cura normal.

Tabela 13: Permeabilidades calculadas segundo o método direto

	q [ml/min]	ΔP [kPa]	t [mm]	K [m ²]	K médio [m ²]
CP0	0,05	1943,49	6,37	$2,29 \times 10^{-18}$	$1,87 \times 10^{-18}$
	0,005	307,59	6,37	$1,45 \times 10^{-18}$	
	0,1	1640,91	6,93	$5,91 \times 10^{-18}$	
CP30-II	0,05	906,31	6,93	$5,35 \times 10^{-18}$	$5,14 \times 10^{-18}$
	0,005	116,39	6,93	$4,16 \times 10^{-18}$	
CP30-II-A	0,01	1663,29	6,61	$5,56 \times 10^{-19}$	$4,93 \times 10^{-19}$
	0,005	1078,35	6,61	$4,29 \times 10^{-19}$	
CP30-III	0,007	1902,54	6,33	$3,26 \times 10^{-19}$	$3,26 \times 10^{-19}$

Comparando-se resultados da Tabela 13 aos do modelo analítico modificado, Tabela 12 e Figura 40, observa-se que, embora o modelo consiga expressar o decréscimo na permeabilidade devido à adição da CCA-III e à cura com autoclave, este não prevê corretamente a taxa segundo a qual este decréscimo ocorre. O modelo majora a diferença de permeabilidade entre os compósitos CP30-III e CP30-IIA e os CP0 e CP30-II. Enquanto o modelo C-C* fornece valores da ordem de 10 vezes menor para a permeabilidade destes últimos, ele prevê valores mais de 100 vezes inferiores para a permeabilidade dos primeiros.

Para a determinação da permeabilidade através do método numérico-experimental, cada amostra foi submetida a três gradientes de pressão, ΔP , 1400, 1100 e 600 kPa, referentes às pressões de topo de 1800, 1500 e 1000 kPa, respectivamente. Antes de serem apresentadas as permeabilidades para cada ΔP , determinadas através do programa FPORO, é possível avaliar qualitativamente os efeitos das diferentes composições dos compósitos em sua permeabilidade. Tal análise decorre da comparação entre a taxa segundo a qual a pressão aplicada no topo das amostras, e mantida constante, é transmitida à sua base.

As comparações entre as curvas de transmissão de pressão do topo para a base das amostras de compósitos são mostradas na Figura 42 a Figura 44 para os três gradientes de pressão considerados. Pode-se observar que a adição de CCA-II ao compósito o torna mais permeável, uma vez que a pressão na base do compósito CP30-II atinge mais rapidamente que o compósito CP0 o patamar de pressão aplicada no topo da amostra. Uma vez empregada a cura com autoclave nos compósitos com CCA-II, ocorre um decréscimo significativo em sua permeabilidade, de forma que a transmissão de pressão na amostra se dá mais lentamente que o observado nos mesmos compósito submetidos à cura

normal. Estes resultados refletem os efeitos do refinamento da rede porosa da matriz e interface dos compósitos submetidos à autoclave, discutido em detalhes no item 4.1.2.4.

No compósito com adição de CCA-III, a permeabilidade se mostra bastante inferior à dos demais compósitos. Devido ao longo período decorrido até que a pressão na base da amostra atingisse o limite imposto no topo, é necessário que as curvas para este compósito sejam dispostas à parte num gráfico com escala de tempo ampliada.

O decréscimo na permeabilidade dos compósitos CP30-III e CP30-IIA em relação aos demais corrobora a tendência observada nos resultados do método direto. Entretanto, enquanto o método direto prevê que as permeabilidades destes compósitos apresentam a mesma ordem de grandeza, as curvas da Figura 42 a Figura 44 mostram que a permeabilidade do compósito CP30-III é muito inferior à do compósito CP30-IIA.

Durante o procedimento experimental tanto no método direto quanto no numérico-experimental, a amostra fica sujeita a uma pressão confinante que atua lateralmente à amostra. No caso das análises em folhelhos, o ajuste da pressão confinante visa considerar as condições às quais o material (uma rocha sedimentar) possa estar submetido na natureza. Neste sentido, para o caso dos compósitos, o emprego da pressão confinante não se aplicaria. Entretanto, considerando-se os níveis de pressão atingidos durante os gradientes aplicados para análise da permeabilidade, a pressão confinante é necessária para manter a integridade da montagem da amostra. Sem a pressão confinante atuando lateralmente, a montagem não se manteria intacta sob os gradientes de pressão aplicados, impossibilitando o fluxo unidirecional.

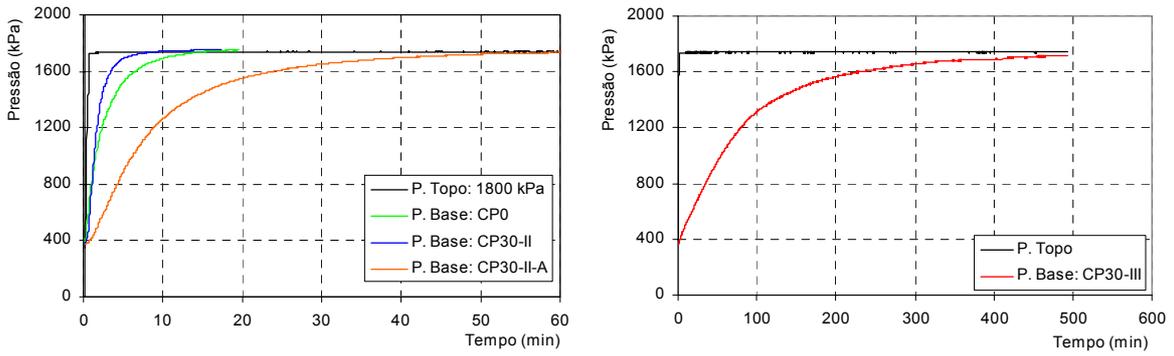


Figura 42: Resposta dos diferentes compósitos à pressão no topo constante de 1800kPa

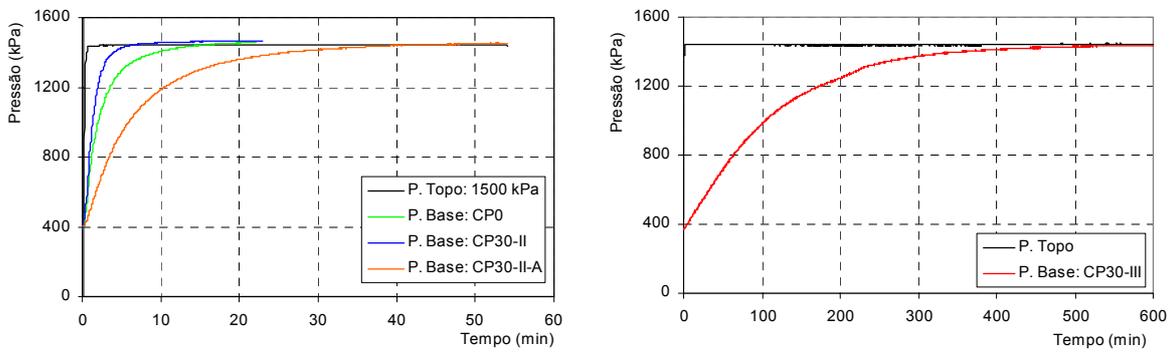


Figura 43: Resposta dos diferentes compósitos à pressão no topo constante de 1500kPa

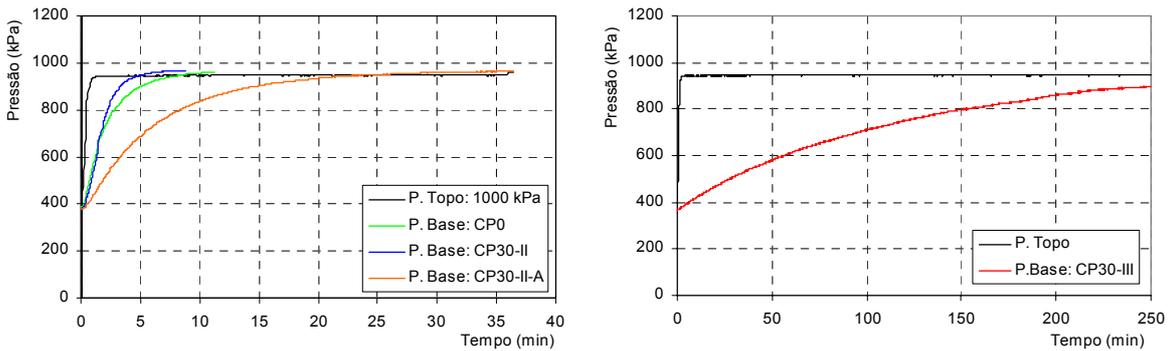


Figura 44: Resposta dos diferentes compósitos à pressão no topo constante de 1000kPa

De forma a verificar se a pressão confinante interfere na permeabilidade do compósito, em duas das amostras, CP0 e CP30-II, os gradientes de pressão foram aplicados sob pressões confinantes de 2000 e 3000 kPa. Na Figura 45 são mostradas as curvas de transmissão de pressão entre o topo e a base do

CP0 para os três gradientes de pressão empregados segundo as duas condições de pressão confinante. Além disso, na Tabela 14, onde são mostrados os resultados do método numérico-experimental, tem-se os valores da permeabilidade calculados para todas as condições empregadas. Com base na Figura 45 e na Tabela 14 pode-se dizer que para a variação empregada na pressão confinante, não acarreta em modificação significativa na permeabilidade dos compósitos.

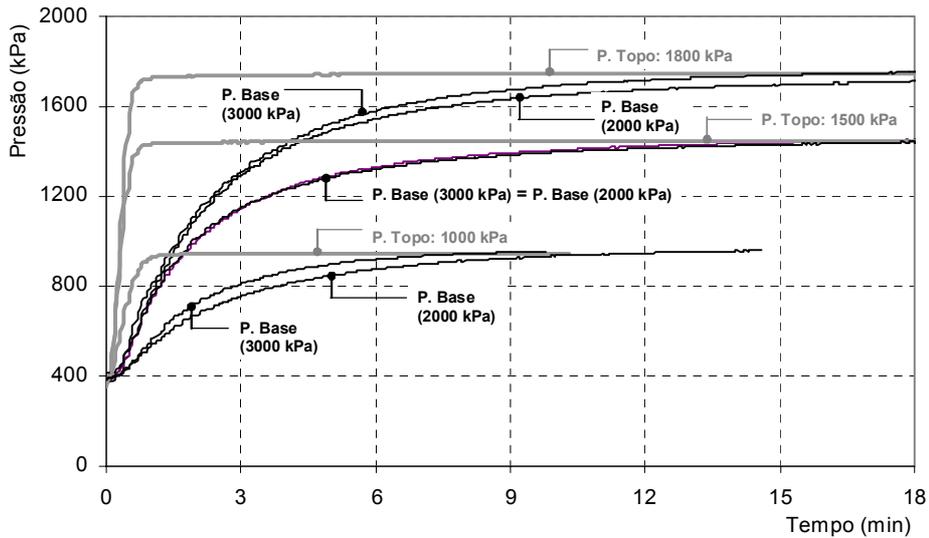


Figura 45: Transmissão de pressão no CP0 sob p. confinantes de 2000 e 3000 kPa

Os resultados experimentais e numéricos da variação da pressão na base das amostras devido ao gradiente imposto no topo são mostrados nas Figura 46 a Figura 49, onde pode-se observar que o método numérico reproduz bem o comportamento observado experimentalmente para os valores de permeabilidade definidos iterativamente. Os valores decorrentes da modelagem pelo programa FPORO são mostrados na Tabela 14.

Comparando-se com os valores obtidos pela aplicação da equação de D'Arcy, método direto, observa-se que o método numérico-experimental apresenta valores pelo menos dez vezes inferiores, sendo a diferença entre os dois métodos para o compósito CP30-III da ordem de 100 vezes. Considerando-se as dificuldades no estabelecimento de fluxo laminar uniforme e na incerteza quanto ao fato desta condição, hipótese fundamental da lei de D'Arcy, ter sido alcançada nos testes realizados, admite-se que o método numérico-experimental reflete melhor as características de permeabilidade dos compósitos estudados.

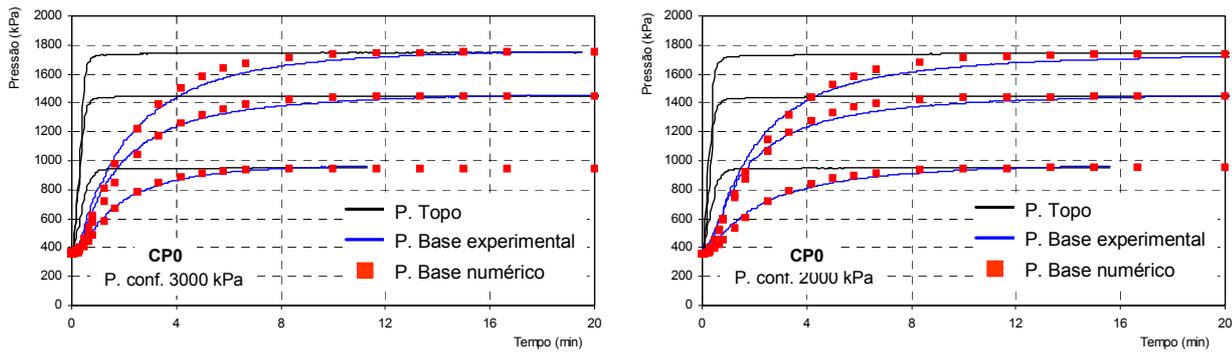


Figura 46: Distribuição de pressão na base da amostra CP0 devido ao ΔP no topo

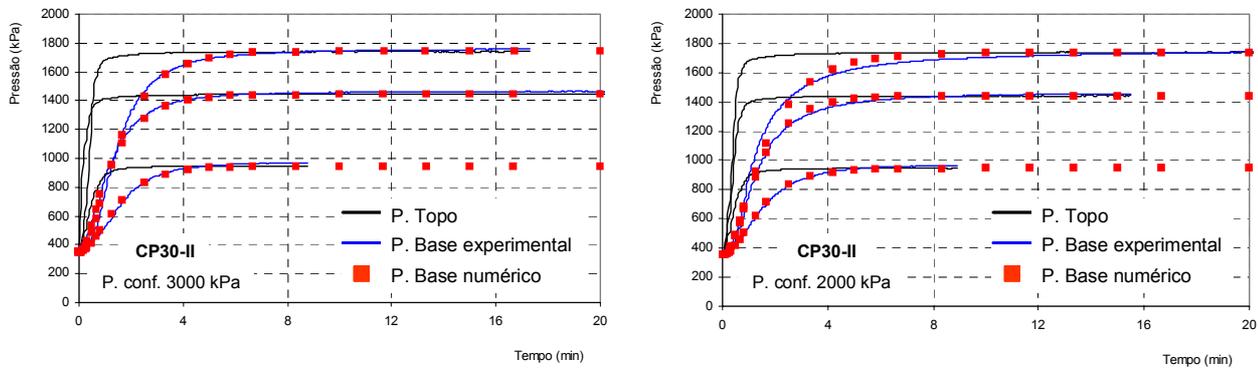


Figura 47: Distribuição de pressão na base da amostra CP30-II devido ao ΔP no topo

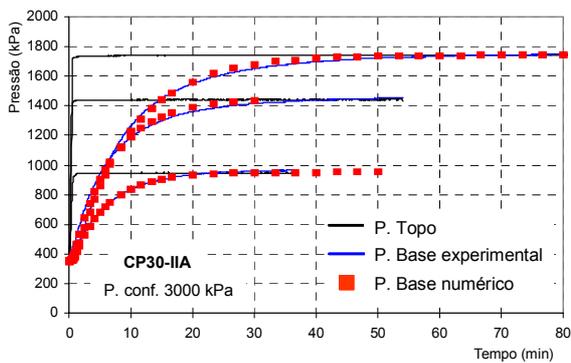


Figura 48: Distribuição de pressão na base da amostra CP30-IIA devido ao ΔP no topo

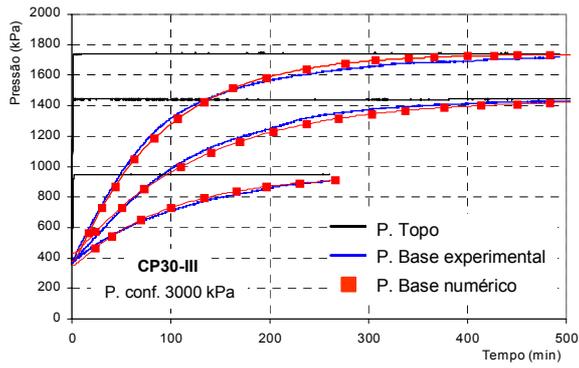


Figura 49: Distribuição de pressão na base da amostra CP30-III devido ao ΔP no topo

Tabela 14: Resultados do método numérico-experimental

compósito	P. conf. (kPa)	P. Topo (kPa)	K (m ²)	K médio (m ²)
CP0	3000	1800	1.85×10^{-19}	$1,96 \times 10^{-19}$
	3000	1500	1.85×10^{-19}	
	3000	1000	2.6×10^{-19}	
	2000	1800	1.6×10^{-19}	
	2000	1500	2.0×10^{-19}	
	2000	1000	1.85×10^{-19}	
CP30-II	3000	1800	3.5×10^{-19}	$3,75 \times 10^{-19}$
	3000	1500	4.0×10^{-19}	
	3000	1000	4.0×10^{-19}	
	2000	1800	3.0×10^{-19}	
	2000	1000	4.0×10^{-19}	
	2000	1500	4.0×10^{-19}	
CP30-IIA	3000	1800	4.5×10^{-20}	$6,17 \times 10^{-20}$
	3000	1500	6.5×10^{-20}	
	3000	1000	7.5×10^{-20}	
CP30-III	3000	1800	4.5×10^{-21}	$3,83 \times 10^{-21}$
	3000	1500	3.0×10^{-21}	
	3000	1000	4.0×10^{-21}	

Considerando-se portanto os valores do método numérico-experimental como mais representativos da permeabilidade dos compósitos, tem-se que em três das quatro amostras estudadas há boa correlação entre a permeabilidade determinada e aquela prevista pelo modelo analítico modificado, modelo C-C*, como mostrado na Figura 50.

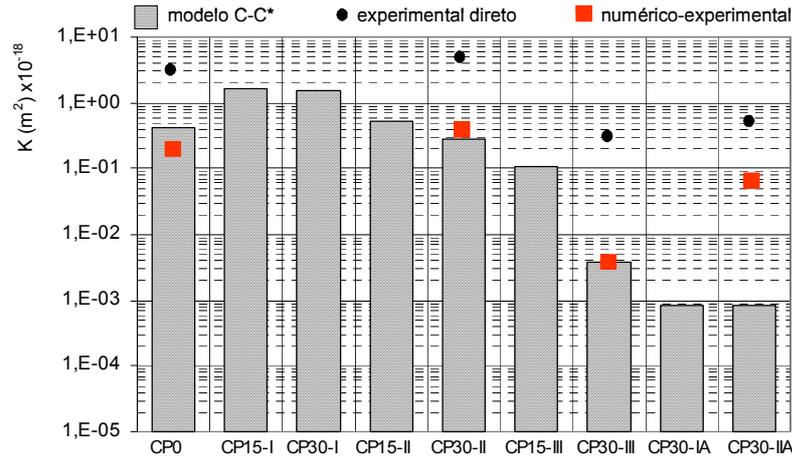


Figura 50: comparação entre o modelo C-C* e os métodos experimental direto e numérico-experimental

Do estudo da estrutura porosa dos compósitos através da intrusão por mercúrio pode-se prever que os compósitos com CCA-III e aqueles submetidos à cura com autoclave possivelmente apresentariam menores valores de permeabilidade em decorrência do refinamento da rede porosa da matriz e da interface nestes compósitos. Entretanto, ainda com base nos resultados de intrusão, não há indícios da grande diferença entre as permeabilidades do CP30-IIA e o CP30-III. A Figura 51 mostra as curvas de intrusão deste compósitos. Pode-se observar que a estrutura porosa composta por poros maiores que 0,05 μm , a que define as características de permeabilidade, é praticamente coincidente para os dois compósitos.

Assim, três hipóteses podem ser consideradas para a falta de correlação entre a estrutura porosa observada para estes compósitos e sua permeabilidade.

- Devido aos níveis de pressão aplicados durante os testes de intrusão (máximo de 205 MPa), pode ter havido a destruição de parte das paredes de poros que originalmente impediam sua interconexão com o resto da rede. Como esta destruição das paredes de poros pode ter ocorrido em níveis diferentes nos diferentes compósitos testados, esta pode ter afetado mais os compósitos com CCA-III, que originalmente apresentariam uma menor interconexão entre seus poros que os demais compósitos.
- Modificações significativas na microestrutura dos compósitos podem ocorrer na faixa referente aos poros do gel, não sendo portanto totalmente detectadas nos testes de intrusão por mercúrio.

Diferenças nesta faixa de poros mais fina podem influenciar na permeabilidade dos compósitos.

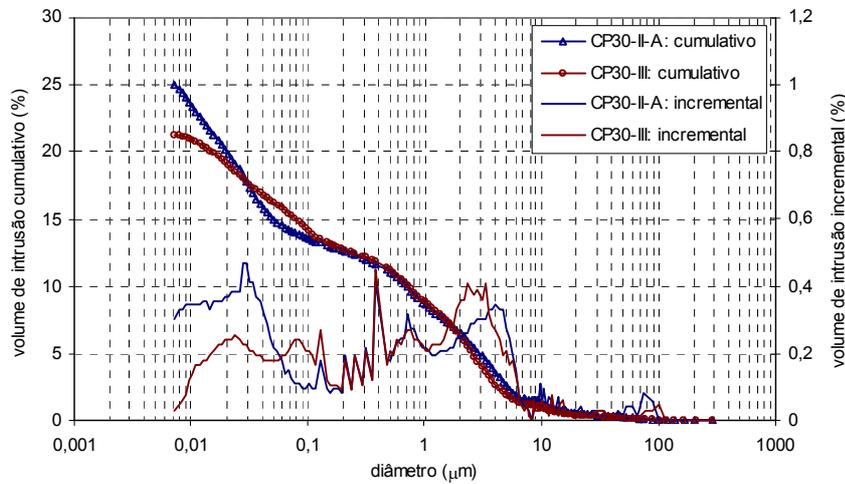


Figura 51: Comparação entre as curvas de intrusão do CP30-II-A e CP30-III

- Na relação entre porosidade e permeabilidade, deve ser considerada a influência de alguns fatores relativos à forma e constituição da rede porosa nos parâmetros determinados experimentalmente. A porosidade é determinada através de um processo quasi-estático, onde volume de mercúrio é intrudido é medido após um período de equilíbrio das tensões no interior dos poros. Por outro lado, a permeabilidade foi determinada através de um processo dinâmico segundo o qual a água é injetada na amostra a uma pressão constante. Neste caso, o fluxo de água através dos poros da amostra é provavelmente mais influenciado pelas características dos poros. No caso dos compósitos submetidos à cura em autoclave, a cristalização dos produtos de hidratação pode resultar em poros cujas paredes ofereçam menor resistência ao fluxo de água. Já nos compósitos com cura convencional uma maior rugosidade nas paredes dos poros pode oferecer maior restrição ao fluxo. Desta forma, os efeitos da condição de cura nas características dos poros pode ser a razão de compósitos com estrutura porosa semelhante (CP30-III e CP30-IIA) apresentarem comportamentos distintos à permeabilidade.

4.4. Conclusões

4.4.1. Análise da porosidade por MIP

Apesar das diferentes fontes de incerteza inerentes ao estudo da porosidade pelo método de intrusão por mercúrio, este se mostrou válido no estudo comparativo dos efeitos da adição de CCA à matrizes e compósitos. Com base nas análises realizadas, os efeitos desta adição são sumarizados a seguir.

No caso das matrizes sem reforço, a adição de cinza de casca de arroz com alto teor de carbono, CCA-II, faz com que a estrutura porosa da matriz seja composta por uma faixa maior de tamanhos de poros. Ou seja, sem a CCA, a pasta de cimento apresenta os maiores níveis de intrusão ocorrendo em poros com diâmetros entre 0,05 e 0,2 μm , com o pico de intrusão que define o diâmetro característico ocorrendo a 0,12 μm . Nas matrizes com CCA-II, o nível de intrusão incremental relativo ao diâmetro característico é menor. Por outro lado, estas matrizes apresentam um maior volume de poros com diâmetros inferiores a 0,05 μm . Este aumento na porosidade mais fina faz com que as matrizes com CCA apresentem maior porosidade total que a matriz sem adição.

A adição do reforço celulósico implica no aumento do volume de poros maiores que 0,2 μm , sem modificar significativamente a estrutura da matriz. Assim, os compósitos sem CCA e com adição de CCA com alto teor de carbono continuam a apresentar os picos de intrusão característicos das matrizes.

As diferentes distribuições granulométricas das CCA tipos I e II não foram suficientes para ocasionar diferenças significativas nas curvas de intrusão dos compósitos. Os menores valores de porosidade total apresentadas pelos compósitos CP15-II e CP30-II são decorrentes de pequenas diferenças ocorridas durante todo o regime de intrusão.

A adição de CCA com baixo teor de carbono, CCA-III, acarreta profundas modificações na estrutura porosa da matriz e na região interfacial dos compósitos, com significativo refinamento da rede porosa nestas duas fases do compósito. O pico de intrusão que indica o diâmetro característico das matrizes com CCA-I e CCA-II e sem adição não se apresenta nos compósitos CP15-III e CP30-III, que ainda mostram um maior volume de poros menores. Este refinamento da matriz e interface observado nos compósitos com CCA-III

também é observado nos compósitos com CCA-I e CCA-II submetidos à cura acelerada em autoclave.

A composição da estrutura porosa dos compósitos é comparada na Figura 52, onde a porosidade, ϕ , é subdividida em faixas de poros características das fases do reforço ($\phi > 0,5\mu\text{m}$), interface ($0,2 < \phi < 0,5\mu\text{m}$) e matriz ($\phi < 0,5\mu\text{m}$). De forma a representar as modificações na matriz, esta fase foi subdividida em duas: a porosidade referente ao pico onde é definido o diâmetro característico ($0,05 < \phi < 0,2\mu\text{m}$) e a porosidade mais fina ($\phi < 0,05\mu\text{m}$).

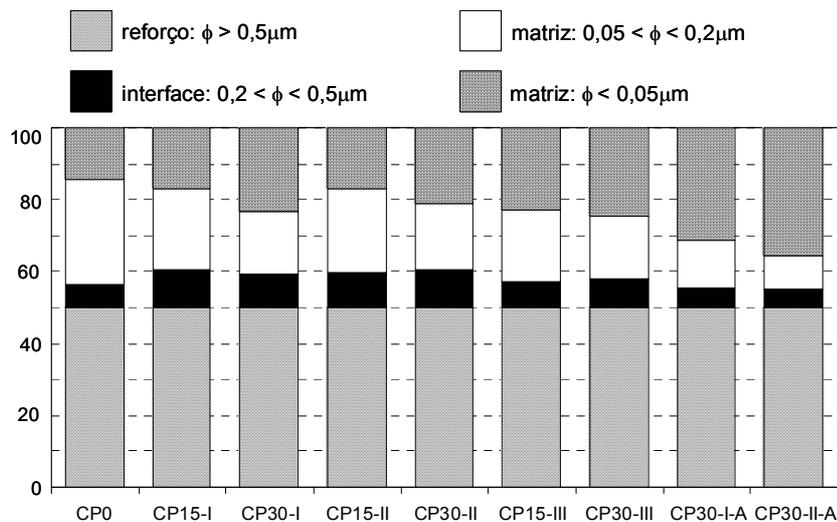


Figura 52: comparação entre as estruturas porosas dos compósitos analisados

É observado na Figura 52 que a região do reforço corresponde sempre a cerca de 50% da porosidade total de cada compósito, não sofrendo influência da adição de CCA ou da cura com autoclave. Quanto à região interfacial, com relação ao compósito sem CCA, de forma geral a adição de CCA aumenta o volume de poros nesta faixa, exceto quando aplicada cura acelerada com autoclave. Na porosidade característica da matriz é onde são observadas as modificações mais substanciais. Em relação ao compósito CP0, os compósitos com CCA apresentam maior volume de poros mais finos, sendo que a diferença entre as duas faixas de poros consideradas para a matriz é mais relevante quando empregada a cura com autoclave.

Além da microporosidade e irregularidades das partículas de CCA com alto teor de carbono, outro fator a ser considerado é uma possível menor reatividade deste aditivo. Assim, a maior porosidade seria resultado da maior quantidade de

CH no compósito, cujas partículas são em geral maiores que aquelas que compõem os produtos de hidratação de cimento (Taylor 1992).

4.4.2. Modelos para permeabilidade

Em resumo, a aplicação dos modelos analíticos que relacionam a permeabilidade às características da porosidade não apresenta bons resultados quando aplicados aos compósitos da forma como apresentado na literatura. A principal dificuldade na aplicação dos modelos aos compósitos se deve ao fato dos compósitos apresentarem estrutura porosa mais complexa que a observada nas matrizes sem reforço. Traduzir estas estruturas porosas em termos de um único parâmetro, d_c , bem como as incertezas envolvidas no seu posicionamento nas curvas de intrusão, fazem com que se obtenha grande discrepância na ordem de grandeza das permeabilidades obtidas. Além disso, os modelos são pouco sensíveis às variações na estrutura porosa dos materiais envolvidos.

Os modelos foram modificados de maneira a melhor se adequarem às características dos compósitos. Em decorrência disso foi possível obter valores de permeabilidade mais coerentes, tanto em termos da ordem de grandeza como em sua sensibilidade às diferentes estruturas porosas apresentadas pelos compósitos.

Mesmo com as modificações, o modelo analítico continua definindo a permeabilidade dos compósitos a partir de sua estrutura porosa empregando pontos específicos da curva de intrusão. Aspectos da distribuição de poros que são fundamentais às características de permeabilidade deixam portanto de ser considerados. Uma melhor correlação entre porosidade e permeabilidade seria possível a partir do desenvolvimento de uma maneira de melhor expressar as curvas de intrusão quantitativamente.

4.4.3. Determinação experimental da permeabilidade

Com relação aos valores determinados pelo método direto, comparando-se resultados da Tabela 13 aos do modelo analítico modificado, Tabela 12 e Figura 40, observa-se que tanto a permeabilidade experimental quanto aquela calculada pelo método direto expressam o decréscimo na permeabilidade devido à adição da CCA-III e à cura com autoclave. Entretanto, observa-se expressiva discrepância entre os valores de K calculados e medidos. Nos compósitos CP30-

III e CP30-IIA, os valores experimentais são cerca de dez vezes maiores que aqueles calculados pelo modelo C-C*; já nos compósitos CP0 e CP30-II, esta diferença é da ordem de 100 vezes.

O método numérico-experimental resulta em valores de permeabilidade melhor relacionados àqueles calculados pelo modelo C-C* para compósitos com cura normal. Considerando-se as dificuldades no estabelecimento de fluxo laminar (hipótese fundamental da lei de D'Arcy) nos testes realizados pelo método direto, admite-se que o método numérico-experimental reflete melhor as características de permeabilidade dos compósitos estudados.

Para o compósito submetido à autoclave, CP30-IIA, a falta de correlação entre os resultados calculados e medidos pode ser decorrente da destruição de paredes de poros durante a intrusão de mercúrio e/ou as diferentes características de morfologia da rede porosa em decorrência do processo de autoclave. Assim, mesmo apresentando características de porosidade semelhantes àquelas do CP30-III, o CP30-IIA mostra-se expressivamente mais permeável.