

4 Resultados e discussão

4.1. Análises físico-químicas

Os resultados das análises de teor de insolúveis em tolueno (IT), teor de insolúveis em n-metil-pirrolidona (INMP), teor de insolúveis em quinolina (IQ), valor de coqueificação (VC) e teor de anisotropia das amostras de piche encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas das amostras de piche

Piche	IT (%)	INMP (%)	IQ (%)	VC (%)	Anisotropia (%)
PPC 1	30,7	15,8	8,9	53,4	9,9
PPC 2	47,9	28,1	20,7	73,2	26,1
PPC 3	59,9	40,5	34,8	80,3	45,6
PPC 4	67,2	49,5	45,7	86,4	71,2
PPC 5	73,9	58,7	56,5	89,2	92,3

Os resultados das análises físico-químicas das amostras de piche, apresentados na Tabela 2, mostraram que os teores de insolúveis aumentaram com o tratamento térmico, assim como o teor de anisotropia (Figura 50). Sabe-se que a insolubilidade de um composto químico em um determinado solvente depende de sua afinidade com o mesmo que, por sua vez, depende da polaridade, do tamanho da molécula do composto e principalmente das interações intermoleculares.

Entretanto, o aumento da insolubilidade verificado na Tabela 2 pode também indicar um aumento na massa molecular do sistema, uma vez que não são adicionados novos reagentes durante o processo e a insolubilidade fica mais dependente dos tamanhos das moléculas do que das funções químicas. Esta insolubilidade pode ser também decorrente das interações intermoleculares que são consequência dos arranjos dos compostos aromáticos (anisotropia) que, por sua vez, também causam o aumento do valor de coqueificação. O valor de coqueificação dos piches aumentou em relação próxima à logarítmica quando

correlacionados com os teores de anisotropia das amostras, como pode ser visto na Figura 51.

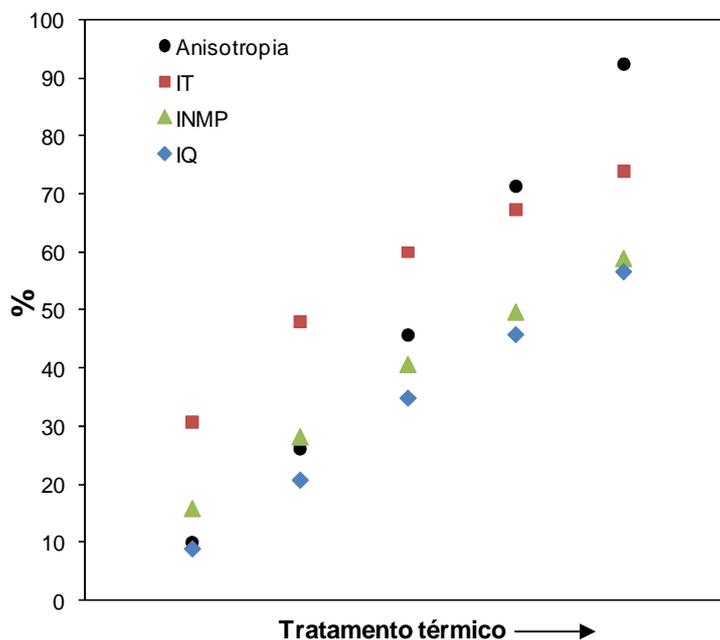


Figura 50 – Gráfico do aumento do teor de anisotropia e dos teores de insolúveis dos piches com o tratamento térmico

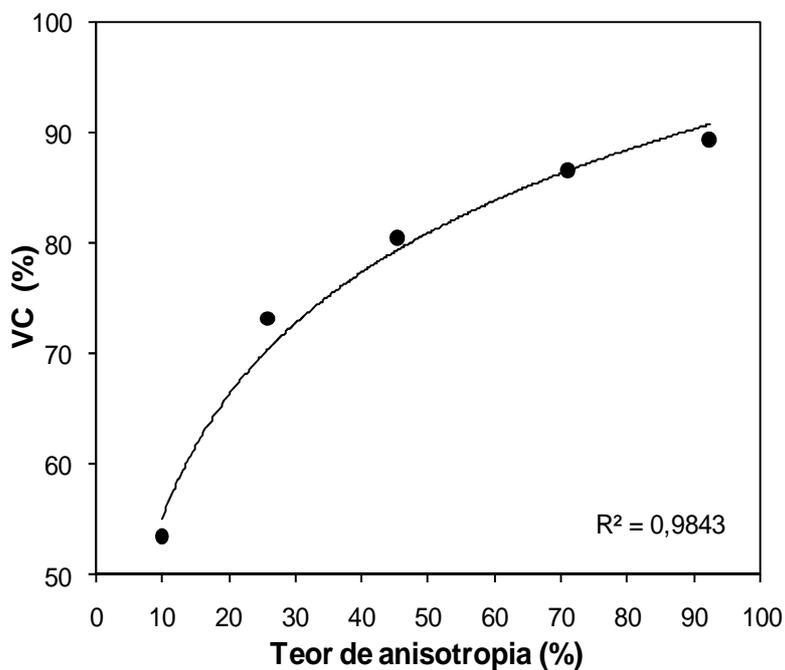


Figura 51 – Gráfico do aumento do valor de coqueificação dos piches com o teor de anisotropia

Os resultados das análises físico-químicas das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4, separadas por centrifugação em alta temperatura, encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4

Piche	IT (%)	INMP (%)	IQ (%)	VC (%)	Anisotropia (%)
PPC 4 ISO	50,1	17,5	10,4	83,0	0
PPC 4 ANISO	73,3	60,7	58,7	87,2	100

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3 foi observado que todas as propriedades físico-químicas da amostra PPC 4 ISO foram inferiores às do piche original (PPC 4) e todas as propriedades da amostra PPC 4 ANISO foram superiores às do piche original.

4.2. Microscopia ótica com luz polarizada (MOLP)

A técnica de microscopia ótica com luz polarizada (MOLP) utiliza os seguintes princípios: um feixe de luz polarizada que incide sobre uma amostra que contenha regiões isotrópicas e anisotrópicas irá produzir cores diferentes para as distintas regiões da amostra. As regiões isotrópicas irão exibir uma cor roxa, que será independente do ângulo de rotação da amostra e as regiões anisotrópicas irão exibir uma cor amarela que muda para azul, com a rotação da amostra [70].

As fotografias de microscopia ótica com luz polarizada dos piches PPC 1 e PPC 2 com ampliação de 100x encontram-se na Figura 52 e Figura 53, respectivamente. O piche PPC 1 apresentou uma grande região isotrópica (roxa) com esferas de mesofase muito pequenas (azuis e amarelas) com diâmetros menores que 5 μ m. O piche PPC 2 apresentou uma grande região isotrópica com esferas de mesofase muito pequenas, com diâmetros menores que 5 μ m e várias esferas maiores, com diâmetros variando entre 20 e 70 μ m.

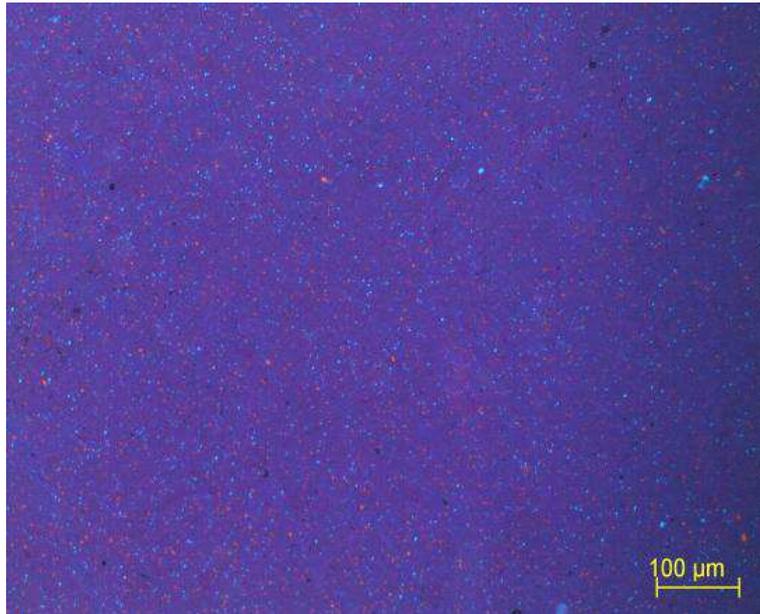


Figura 52 – Fotografia de microscopia ótica com luz polarizada do piche PPC 1

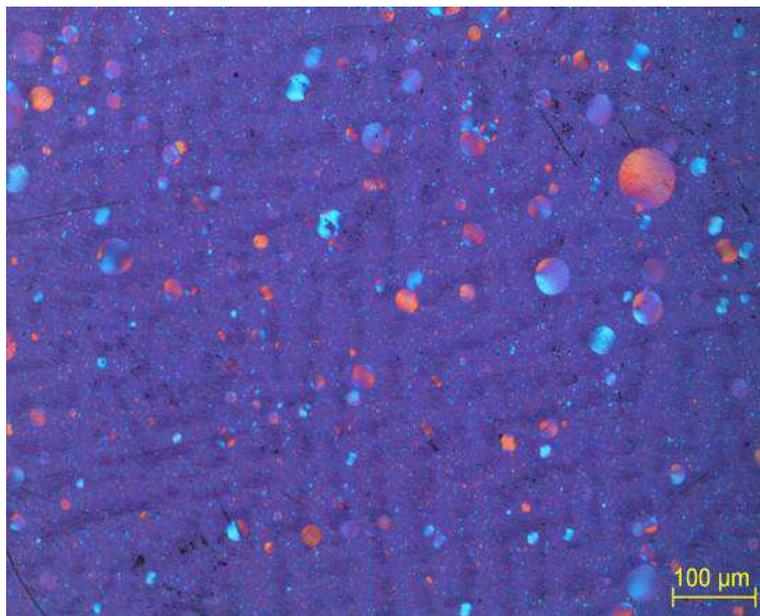


Figura 53 – Fotografia de microscopia ótica com luz polarizada do piche PPC 2

As fotografias de microscopia ótica com luz polarizada dos piche PPC 3 e PPC 4 com ampliação de 100x estão apresentadas na Figura 54 e Figura 55, respectivamente. O piche PPC 3 apresentou uma grande região isotrópica com algumas esferas bem pequenas, com diâmetros menores que $5\mu\text{m}$ e com várias esferas maiores, com diâmetros variando entre 20 e $130\mu\text{m}$. Existem algumas regiões anisotrópicas de até $400\mu\text{m}$, formadas por esferas coalescidas. As esferas de mesofase que estão coalescendo estão indicadas por setas na Figura 54. O piche PPC 4 apresentou grandes regiões anisotrópicas com várias ilhas

isotrópicas de tamanhos variados, de até $400\mu\text{m}$. Nas maiores ilhas isotrópicas pode-se observar pequenas esferas de mesofase com até $20\mu\text{m}$ de diâmetro. As maiores ilhas isotrópicas estão indicadas por setas na Figura 55.

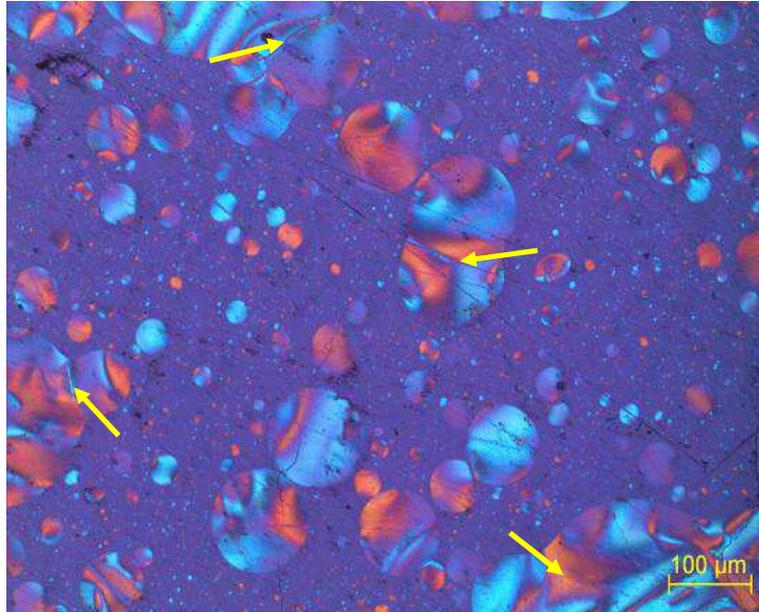


Figura 54 – Fotografia de microscopia ótica com luz polarizada do piche PPC 3

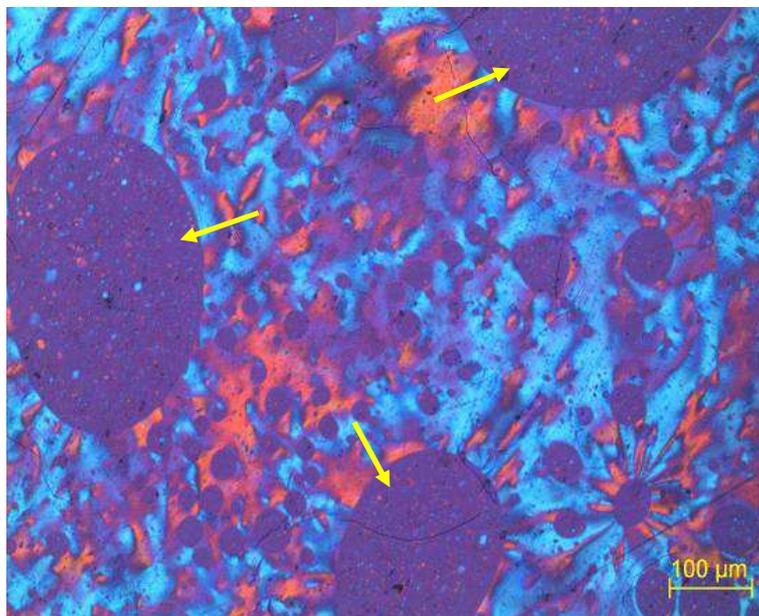


Figura 55 – Fotografia de microscopia ótica com luz polarizada do piche PPC 4

A fotografia de microscopia ótica com luz polarizada do piche PPC 5 com ampliação de 100x está apresentada na Figura 56. O piche PPC 5 apresentou grandes regiões anisotrópicas com algumas pequenas ilhas isotrópicas, com diâmetros variando entre 5 e $65\mu\text{m}$.

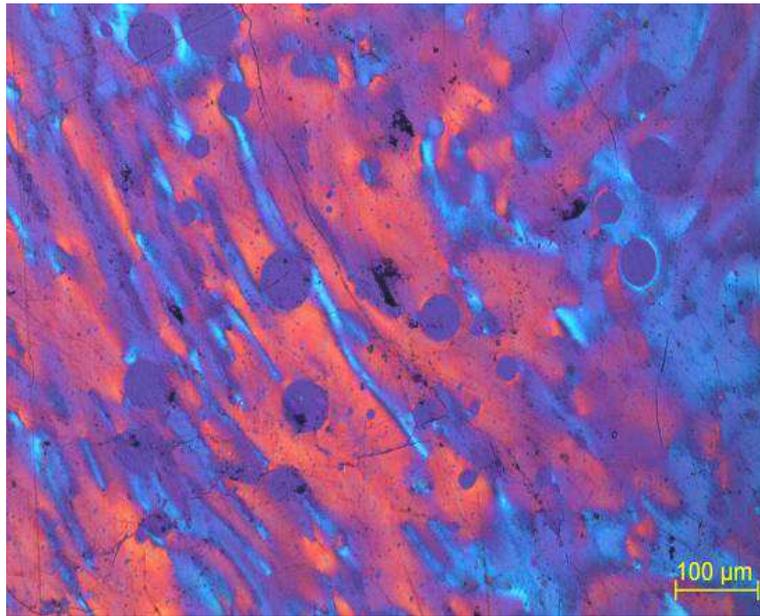


Figura 56 – Fotografia de microscopia ótica com luz polarizada do piche PPC 5

As fotografias de microscopia ótica com luz polarizada dos piches PPC 4 ISO e PPC 4 ANISO com ampliação de 100x estão apresentadas na Figura 57. O piche PPC 4 ISO apresentou uma região totalmente isotrópica, sem esferas de mesofase e o piche PPC 4 ANISO apresentou uma região totalmente anisotrópica. Estas micrografias mostraram que a separação das fases isotrópica e anisotrópica feita por centrifugação em alta temperatura foi eficiente.

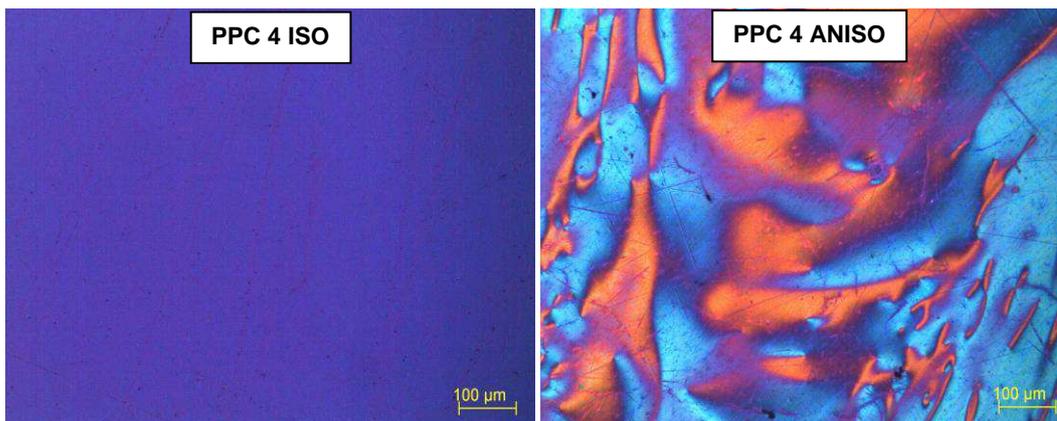


Figura 57 – Fotografias de microscopia ótica com luz polarizada dos piches PPC 4 ISO e PPC 4 ANISO

As fotografias de microscopia ótica com luz polarizada dos piches mostraram que a mesofase se desenvolveu inicialmente por pequenas esferas anisotrópicas e com o aumento do tempo de tratamento térmico as esferas

criaram e coalesceram, até formar grandes regiões anisotrópicas. A mesofase se formou como consequência do processo de aumento de tamanho molecular, que produz espécies poliaromáticas quase planares e alinhadas numa mesma orientação preferencial [15].

4.3. Análise elementar (CHNS)

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio e a razão atômica C/H das amostras de piche, obtidos por análise elementar, encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio e razão atômica C/H das amostras de piche

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O* (%)	C/H
PPC 1	92,61	5,254	0,8059	1,067	0,2592	1,479
PPC 2	92,84	4,826	0,8108	0,9657	0,5591	1,614
PPC 3	92,98	4,609	0,7920	0,9148	0,7021	1,694
PPC 4	92,85	4,514	0,7144	0,8771	1,046	1,726
PPC 5	93,18	4,354	0,6821	0,8544	0,9275	1,796

*Calculado por diferença

Os resultados obtidos por análise elementar mostraram que os teores de carbono das amostras de piche foram muito próximos. Os teores de hidrogênio das amostras diminuíram com o tempo de tratamento térmico. Os teores de oxigênio apresentaram uma tendência ao aumento ao longo do tratamento térmico. Também se observou uma redução nos teores dos heteroátomos nitrogênio e enxofre ao longo do tratamento térmico, o que é desejável, uma vez que estes heteroátomos são prejudiciais ao processamento destes piches.

A razão atômica C/H é um indicativo do grau de aromaticidade das amostras de piche. Os resultados obtidos por análise elementar mostraram que a razão atômica C/H das amostras aumentou com o teor de anisotropia (Figura 58). Isso indica que a quantidade de compostos aromáticos das amostras aumentou com o teor de anisotropia dos piches e com o tempo de tratamento térmico.

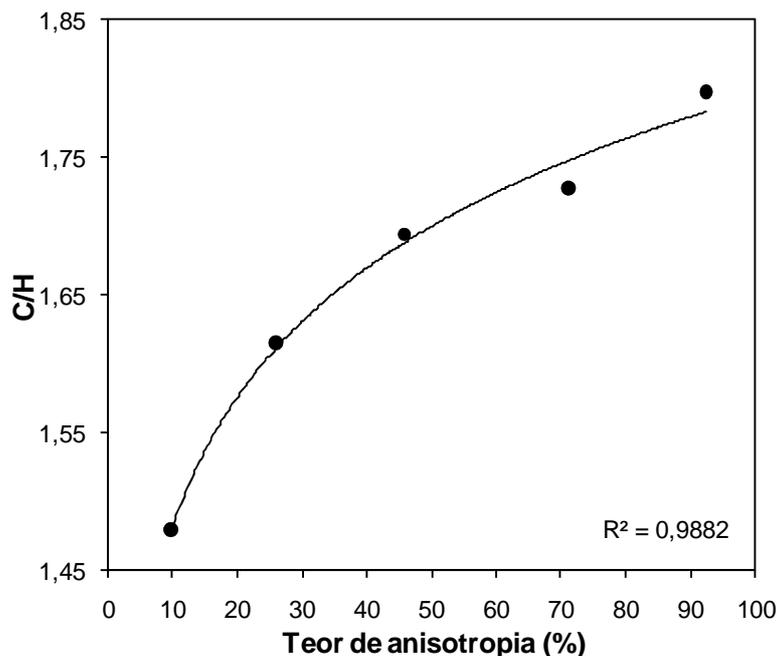


Figura 58 – Gráfico do aumento da razão C/H dos piches com o teor de anisotropia

A Tabela 5 apresenta os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio e a razão atômica C/H das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4, obtidos por análise elementar.

Tabela 5 – Teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio e razão atômica C/H das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O* (%)	C/H
PPC 4 ISO	92,98	4,623	0,7170	0,9290	0,7465	1,688
PPC 4 ANISO	92,95	4,338	0,6968	0,8556	1,159	1,798

*Calculado por diferença

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostraram que os teores de carbono das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4 foram muito próximos. Os teores de hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio da amostra original (PPC 4) apresentaram valores intermediários às fases isotrópica e anisotrópica. A fase anisotrópica apresentou teores de hidrogênio, nitrogênio e enxofre menores que o piche original e a fase isotrópica, e apresentou teor de oxigênio maior que o piche original e a fase isotrópica.

A fase isotrópica apresentou menor razão atômica C/H que a amostra original e a fase anisotrópica. Isso indica que a fase isotrópica possui menos compostos aromáticos dentre as três amostras e a fase anisotrópica possui mais compostos aromáticos dentre as mesmas.

4.4. Espectrometria de massas com ionização/dessorção a laser e detector de tempo de voo (MALDI-TOF-MS)

Os espectros das amostras de piche obtidos por espectrometria de massas com ionização/dessorção a laser assistidas por matriz, com detector de tempo de voo (MALDI-TOF-MS) estão apresentados na Figura 59.

Um espectro de massas de uma amostra relaciona as frequências das razões massa/carga (m/z) das diferentes espécies presentes na amostra. Estas espécies carregadas positivamente são formadas na fonte de íons, pela ionização das moléculas da amostra. Como a ionização por MALDI de compostos aromáticos é feita por fotoionização, ou seja, pela perda de um elétron, e as espécies adquirem carga +1, as razões massa/carga correspondem à massa molecular dos compostos da amostra [71]. Portanto, os espectros apresentados são formados por picos que representam as massas moleculares dos compostos presentes nos piches analisados.

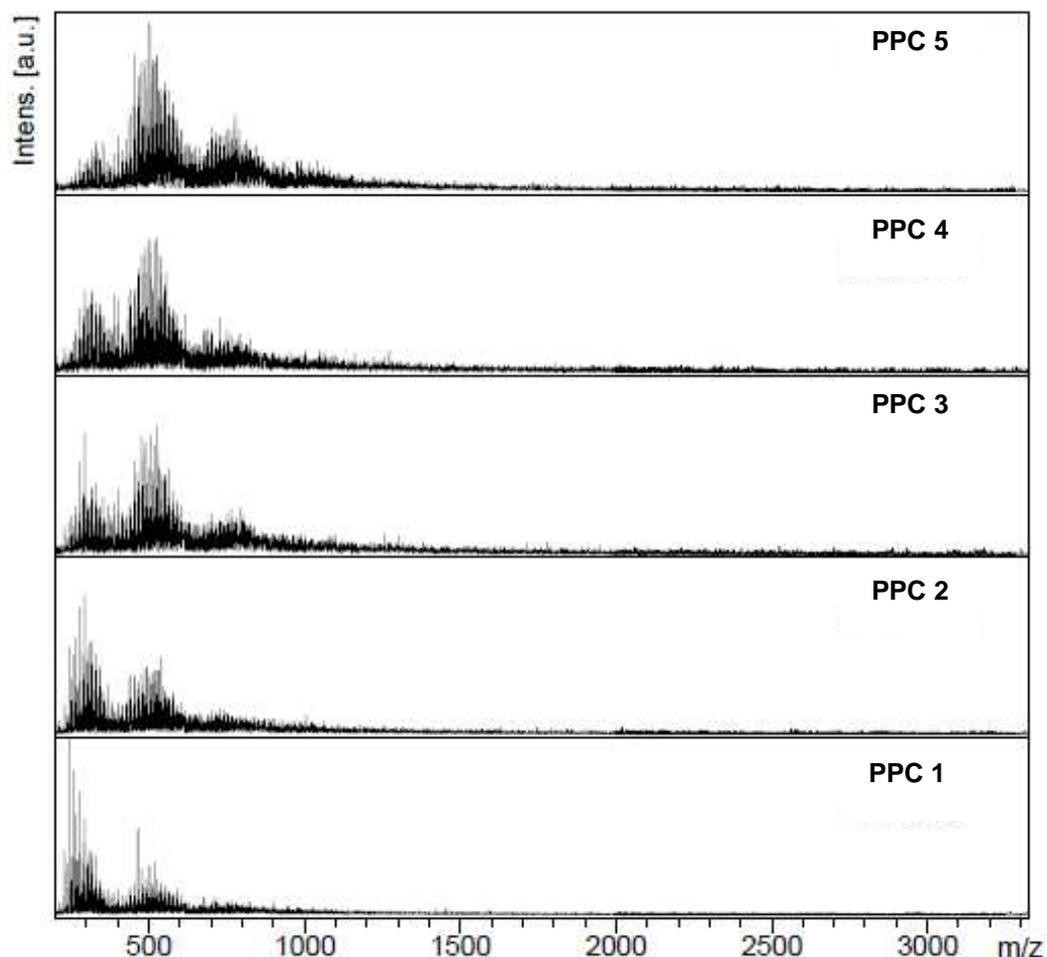


Figura 59 – Espectros de MALDI-TOF-MS das amostras de piche

Os espectros apresentados na Figura 59 mostraram que os piches de petróleo possuem uma distribuição de massas multimodal, onde os compostos se organizam em grupos principais de distribuição normal, ao contrário de compostos poliméricos usuais, por exemplo, produzidos a partir do mecanismo de radicais livres, que possuem geralmente uma distribuição de massas monomodal com uma certa dispersividade.

O primeiro grupo se situa no intervalo entre m/z 200 e m/z 400, assim como os compostos presentes no óleo decantado que origina estes piches [72]. Para o piche PPC 1, com 9,9% de anisotropia, no início do tratamento térmico foi observado também a presença de um segundo grupo de compostos, no intervalo entre m/z 400 e m/z 650 (Figura 59).

Para os piches PPC 2, PPC 3, PPC 4 e PPC 5 observa-se se o surgimento de mais um terceiro grupo oligomérico no intervalo de m/z 650 e m/z 900 (Figura 59). Um quarto grupo também pode ser visto acima de m/z 900, principalmente para o piche PPC 5, com 92,3% de anisotropia, já no final do tratamento térmico.

O principal fato a se notar, a partir dos espectros de MALDI dos piches (Figura 59) é a diminuição do teor do primeiro grupo entre m/z 200 e m/z 400, ou seja, os compostos de menores massas ao longo do tratamento térmico. Pode-se inclusive visualizar como é esse consumo ampliando-se a região de interesse, como pode ser visto na Figura 60.

Dentro do mesmo grupo, os compostos menores também vão sendo “retirados” ao longo do tratamento térmico. Ao mesmo tempo em que o primeiro grupo de compostos menores é consumido, a quantidade relativa do segundo grupo oligomérico, entre m/z 400 e m/z 650 aumenta à medida que o tratamento térmico progride. Para o terceiro grupo, esse aumento é menos acentuado ao longo do tratamento térmico (Figura 59).

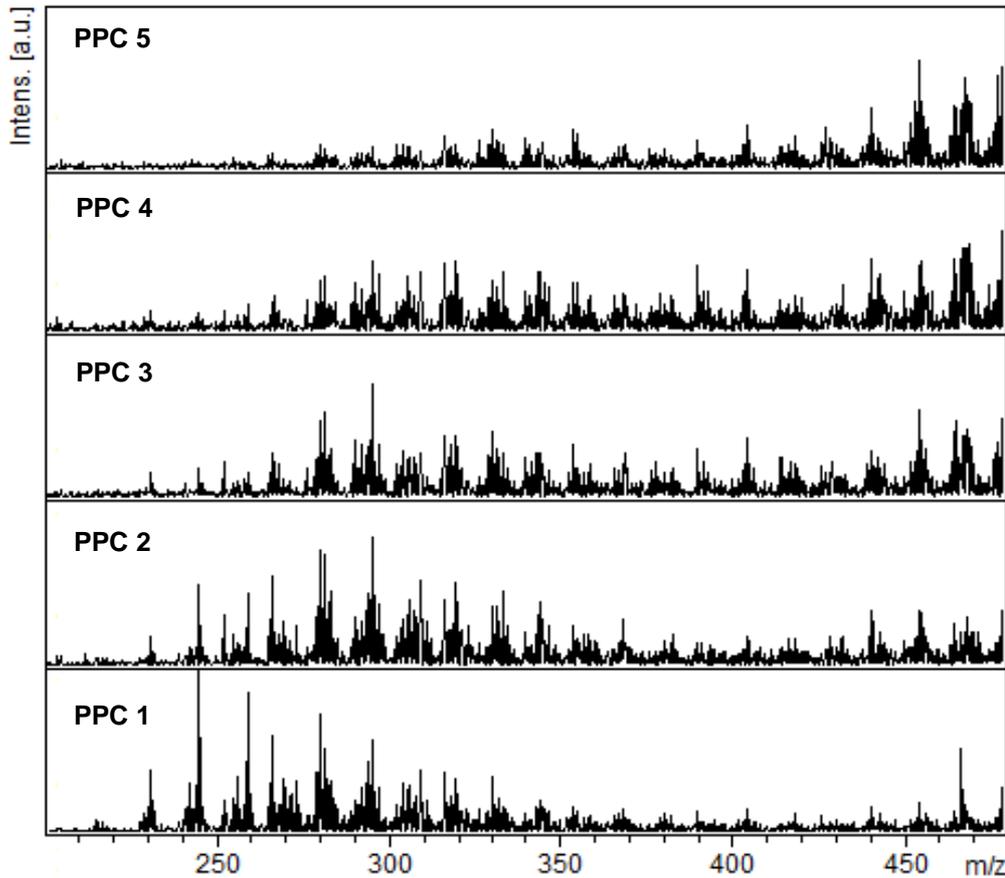


Figura 60 – Ampliação da região de 200-500 Da dos espectros de MALDI-TOF-MS das amostras de piche

As regiões definidas para os grupos oligoméricos foram integradas para observar as quantidades relativas de cada grupo ao longo do tratamento térmico (Figura 61). No gráfico, estão relacionados os piches com teores de anisotropia crescente (Tabela 2).

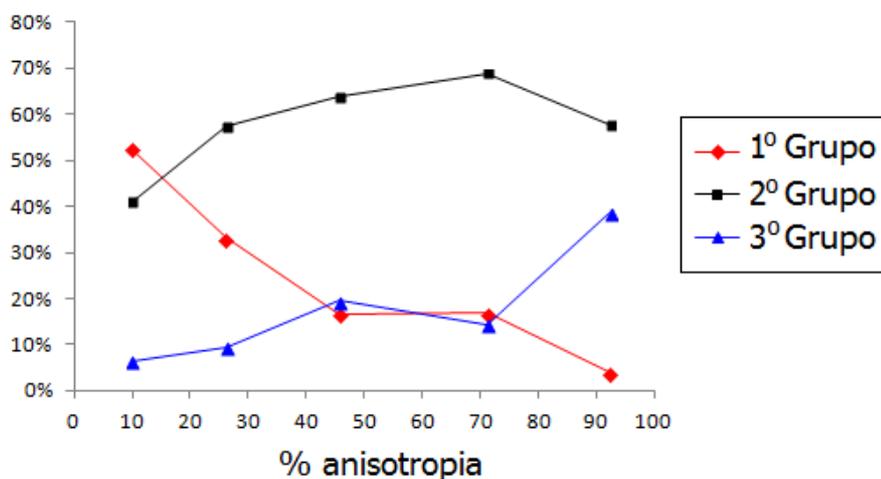


Figura 61 – Gráfico da evolução dos três primeiros grupos oligoméricos em função do teor de anisotropia dos piches

Através do gráfico (Figura 61) se observa a diminuição da quantidade do primeiro grupo, de moléculas menores, com o tratamento térmico e o aumento das quantidades dos grupos oligoméricos seguintes. A partir dos espectros de MALDI-TOF-MS também é possível calcular os momentos de massa para cada piche. Vários valores médios, conhecidos como momentos, onde todo o perfil da distribuição de massas é reduzido a um só número, servem como simplificações numéricas da distribuição. Os dois momentos mais comuns são a massa molecular numérica média, M_n , e a massa molecular ponderal média, M_w :

$$M_n = \frac{\sum(N_i \cdot M_i)}{\sum N_i} \quad (11)$$

$$M_w = \frac{\sum(N_i \cdot M_i^2)}{\sum(N_i \cdot M_i)} \quad (12)$$

$$\mathcal{D} = \frac{M_w}{M_n} \quad (13)$$

onde M_i é a massa de uma determinada molécula i , N_i é o número de moléculas com a massa M_i e \mathcal{D} define a dispersividade da distribuição.

Utilizando o espectro de massas, os momentos M_n e M_w são calculados substituindo-se o termo N_i das equações 11 e 12, que denota o número de moléculas com uma determinada massa M_i , pela intensidade dos picos no espectro para cada m/z . Os valores obtidos para os piches se encontram na Tabela 6. Nesta tabela também estão relacionadas as dispersividades das distribuições.

Tabela 6 – Valores de massas moleculares médias e dispersividades para os piches

Piche	M_n	M_w	\mathcal{D}
PPC 1	409,59	467,26	1,14
PPC 2	461,39	510,27	1,11
PPC 3	527,19	574,27	1,09
PPC 4	511,83	548,35	1,07
PPC 5	562,91	585,53	1,04

Embora não seja prudente representar uma distribuição multimodal por valores médios de massa (uma vez que toda a informação de um perfil complexo seria reduzida a um só número), pode-se observar que a massa molecular numérica média possui uma tendência a aumentar com o tratamento térmico, assim como a massa molecular ponderada média. Isso é uma consequência direta da retirada das moléculas menores. Observa-se também que a dispersividade apresenta uma tendência à diminuição ao longo do processo, iniciando em 1,14 para o piche PPC 1, com 9,9% de anisotropia, e terminando em 1,04 para o piche PPC 5, com 92,3% de anisotropia (Tabela 6). Essa aproximação das massas médias pode ser vista também na Figura 62.

Os piche PPC 3 e PPC 4 são muito semelhantes em termos de quantidades de grupos (Figura 61). O piche PPC 3, entretanto, possui uma quantidade um pouco maior do grupo 3, o que desloca sua massa molecular média para valores um pouco maiores que o PPC 4.

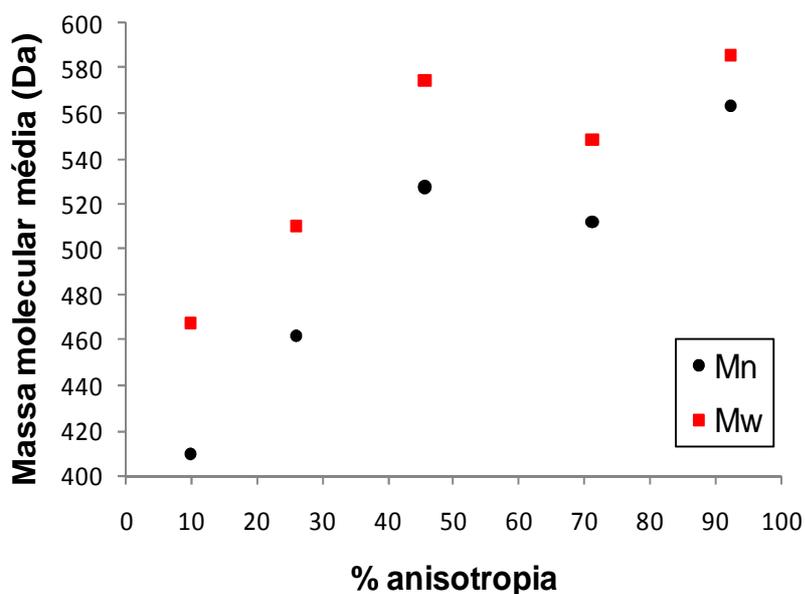


Figura 62 – Gráfico da evolução das massas moleculares médias com o tratamento térmico

Os espectros das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4 obtidos por MALDI-TOF-MS estão apresentados na Figura 63. Os espectros mostraram que não houve diferença significativa entre as fases isotrópica e anisotrópica. Ocorrem pequenas diferenças entre picos isolados, porém, a distribuição de massas das duas fases é semelhante.

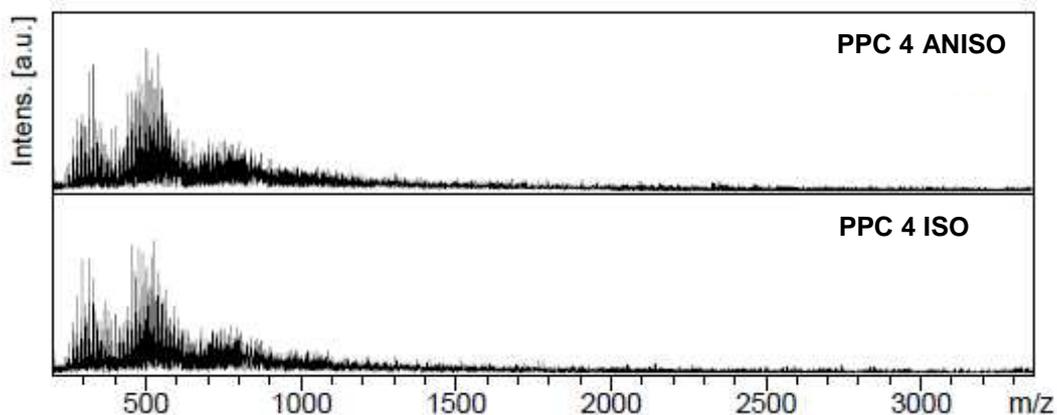


Figura 63 – Espectros de MALDI-TOF-MS das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4

4.5. Caracterização reológica dos piches

As amostras de piche foram estudadas a partir de curvas de viscosidade em função da temperatura, curvas de escoamento, testes oscilatórios de *strain sweep* e *frequency sweep*, testes de *creep-recovery* e testes de *step change*, que serão apresentadas a seguir.

4.5.1. Curvas de viscosidade em função da temperatura

As curvas de viscosidade em função da temperatura decrescente foram realizadas para a determinação do ponto de amolecimento das amostras de piche. Todos os testes foram realizados com taxa de cisalhamento constante de $0,5 \text{ s}^{-1}$. A metodologia utilizada para a determinação do ponto de amolecimento foi a mesma adotada por Py, que considerou a temperatura correspondente à viscosidade de $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ como o ponto de amolecimento [61].

A curva de viscosidade em função da temperatura obtida para o piche PPC 1 está apresentada na Figura 64. De acordo com a curva, a temperatura correspondente à viscosidade de $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ foi 116°C . Isso mostra que o ponto de amolecimento obtido para o piche PPC 1 foi 116°C .

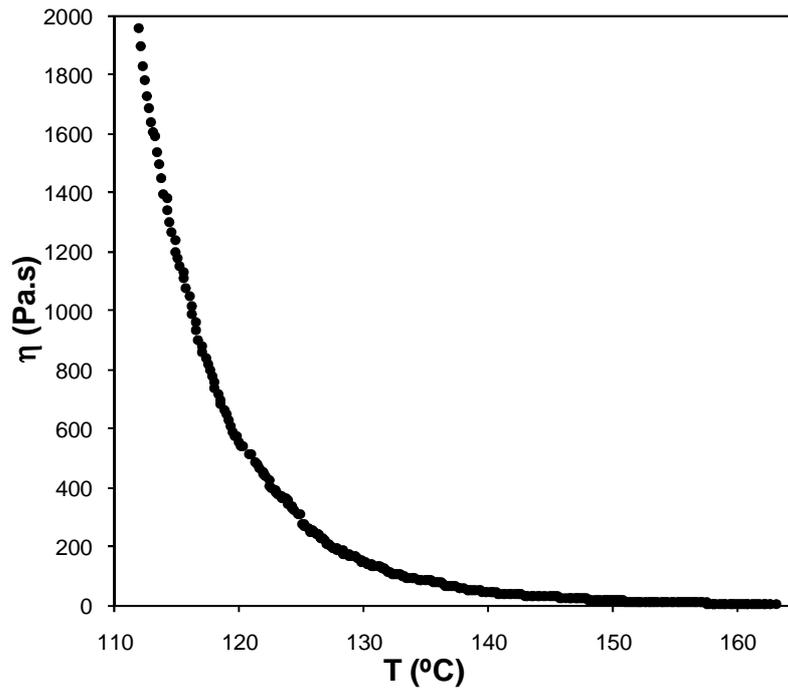


Figura 64 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 1

A Figura 65 apresenta a curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 2. O ponto de amolecimento obtido para o piche PPC 2 foi 212°C.

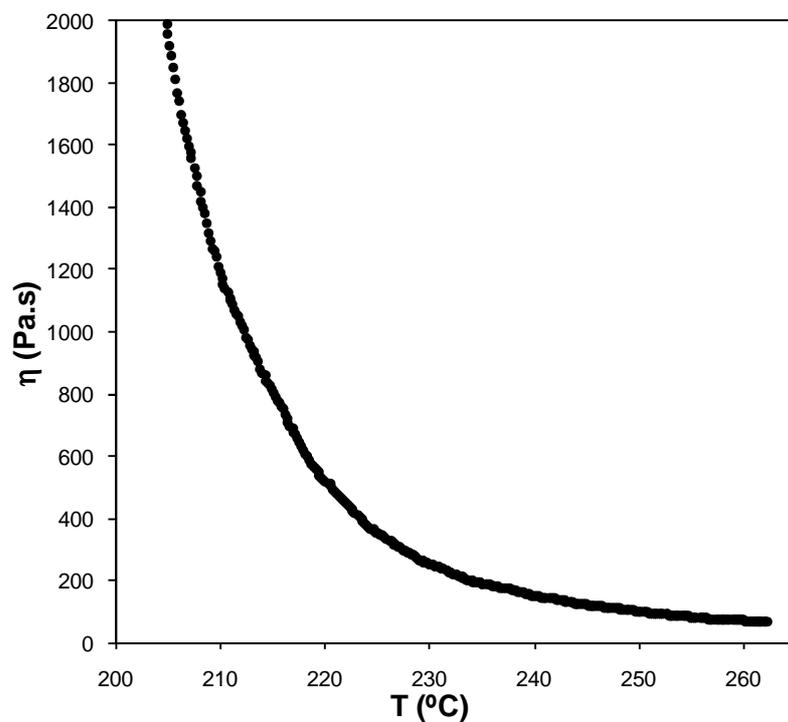


Figura 65 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 2

A Figura 66 apresenta a curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 3. O ponto de amolecimento obtido para o piche PPC 3 foi 266°C.

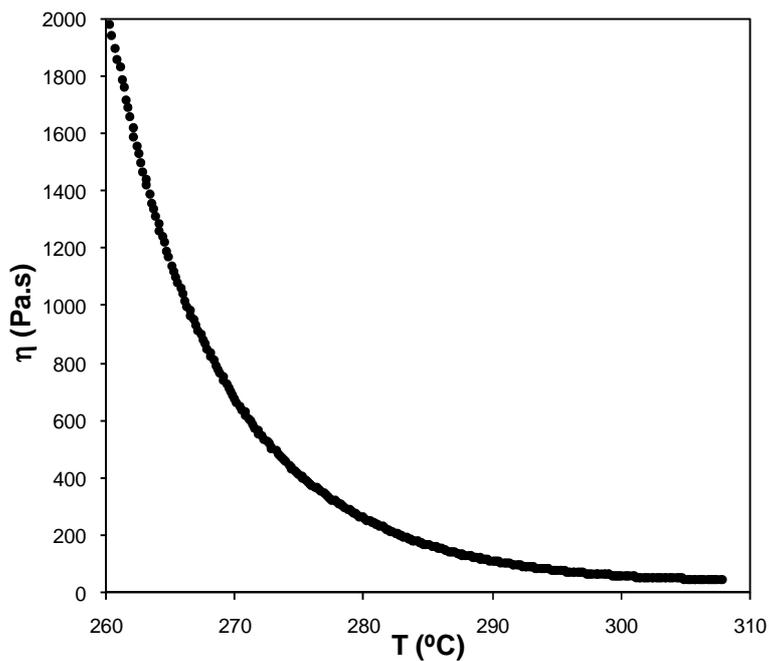


Figura 66 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 3

A curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 4 está apresentada na Figura 67. O ponto de amolecimento obtido para esse piche foi 290°C.

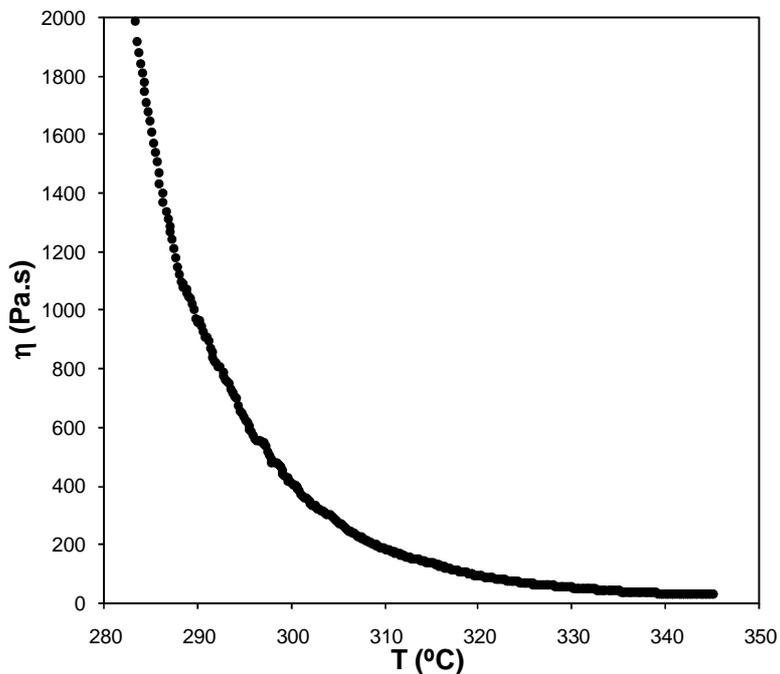


Figura 67 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 4

A curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 5 está apresentada na Figura 68. O ponto de amolecimento obtido para esse piche foi 310°C.

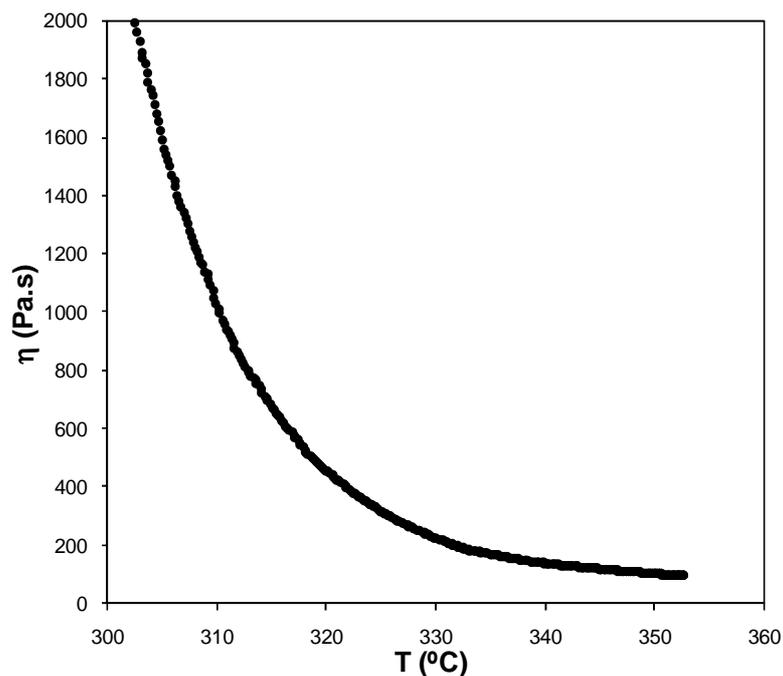


Figura 68 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 5

Pode-se observar que os valores de viscosidade dos piches apresentam forte dependência com a variação da temperatura. Também foi observado que os valores de ponto de amolecimento dos piches aumentaram em relação próxima à logarítmica quando correlacionados com os teores de anisotropia das amostras, como pode ser visto na Figura 69. Isso mostra que o ponto de amolecimento dos piches aumentou com o tratamento térmico devido à retirada das moléculas menores e aumento da massa molecular média com o progresso do tratamento térmico.

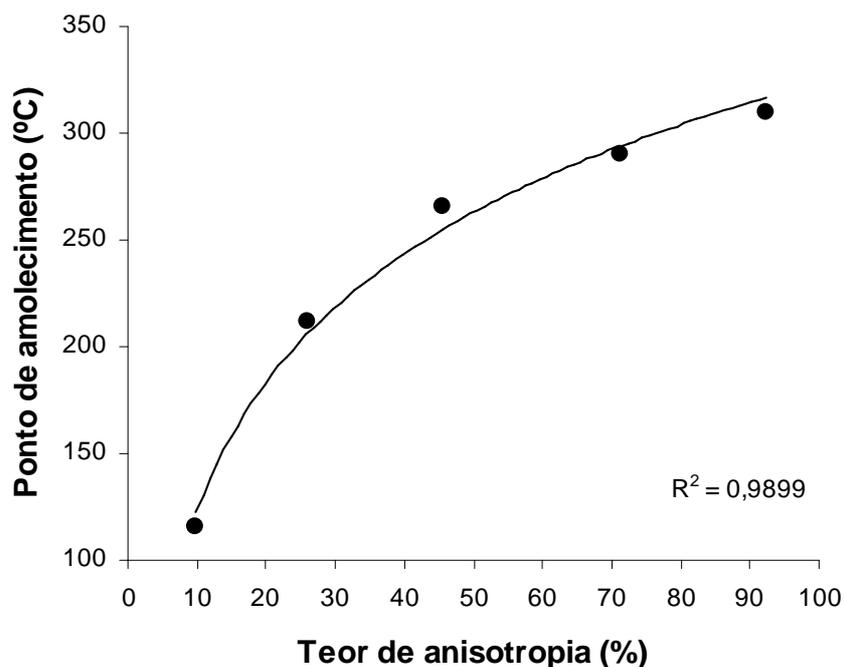


Figura 69 – Gráfico da evolução dos pontos de amolecimento com o tratamento térmico

As curvas de viscosidade em função da temperatura obtidas para as fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4 estão apresentadas na Figura 70 e Figura 71, respectivamente. O ponto de amolecimento obtido para a fase isotrópica foi 265°C e para a fase anisotrópica foi 331°C.

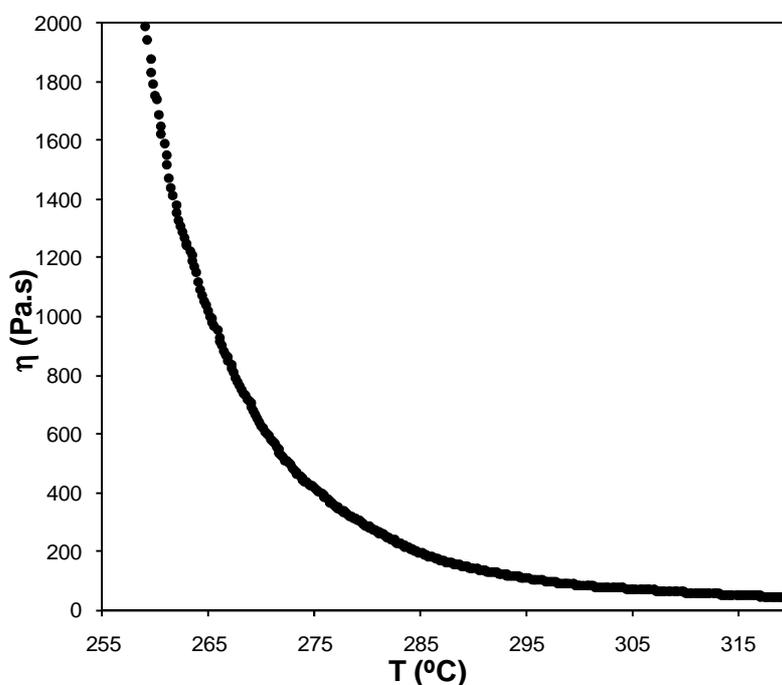


Figura 70 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 4 ISO

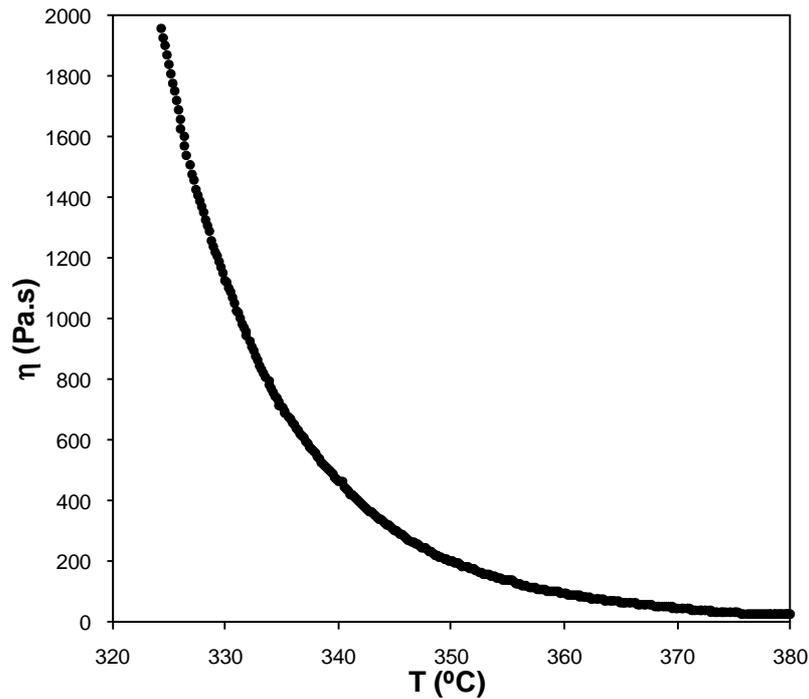


Figura 71 – Curva de viscosidade em função da temperatura do piche PPC 4 ANISO

4.5.2. Curvas de escoamento

As amostras de piche foram submetidas a testes tixotrópicos para a determinação do tempo de leitura dos pontos das curvas de escoamento para que o regime permanente fosse atingido. Os testes tixotrópicos mostram o comportamento da viscosidade e da tensão com o tempo com a taxa de cisalhamento constante. Esses testes foram realizados a 40°C acima do ponto de amolecimento de cada amostra e com taxa de cisalhamento constante em $0,1s^{-1}$, que foi a menor taxa utilizada nas curvas de escoamento.

O teste tixotrópico do piche PPC 1 está apresentado na Figura 72. Foi observado que o regime permanente dessa amostra foi atingido em aproximadamente 20 segundos.

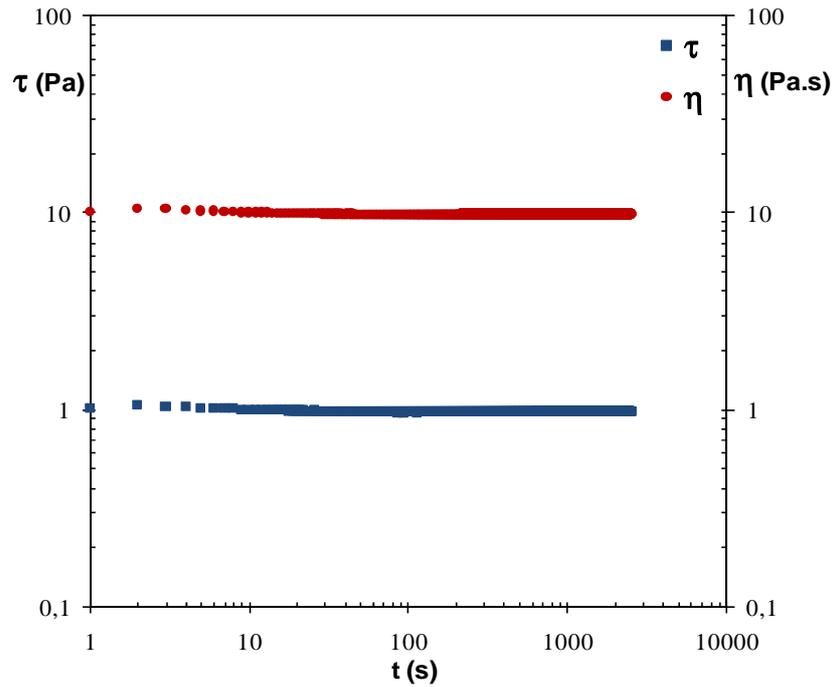


Figura 72 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 1

O teste tixotrópico do piche PPC 2 está apresentado na Figura 73. Foi observado que o regime permanente dessa amostra foi atingido em aproximadamente 40 segundos.

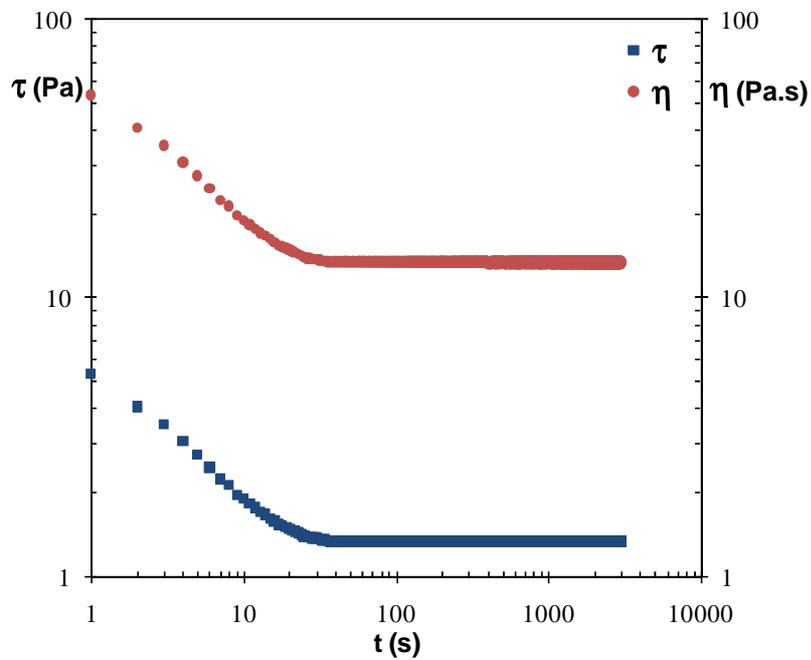


Figura 73 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 2

A Figura 74 apresenta o teste tixotrópico do piche PPC 3. O regime permanente dessa amostra foi atingido em aproximadamente 100 segundos.

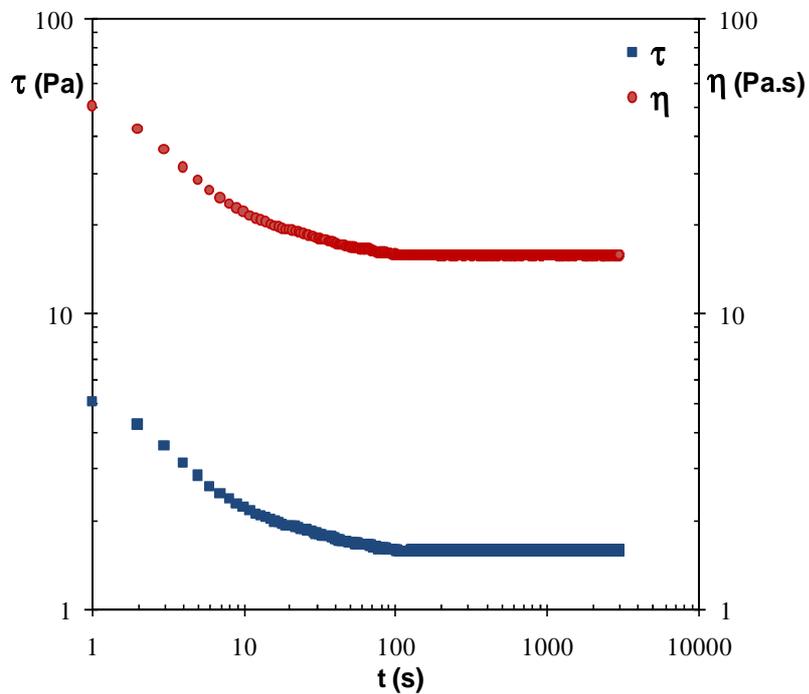


Figura 74 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 3

A Figura 75 apresenta o teste tixotrópico do piche PPC 4. O regime permanente foi atingido em aproximadamente 160 segundos.

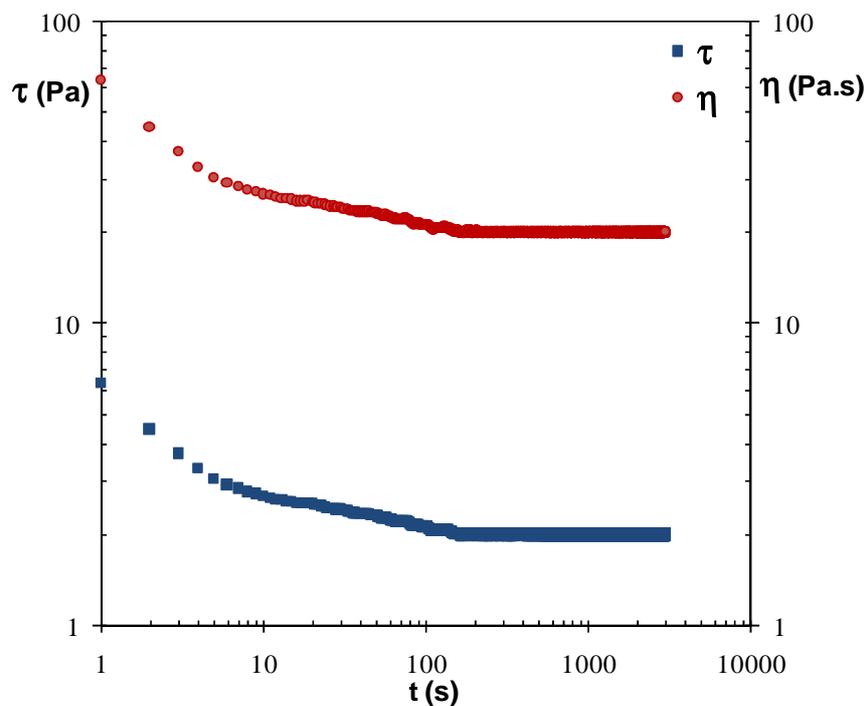


Figura 75 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 4

A Figura 76 apresenta o teste tixotrópico do piche PPC 5. O regime permanente foi atingido em aproximadamente 200 segundos.

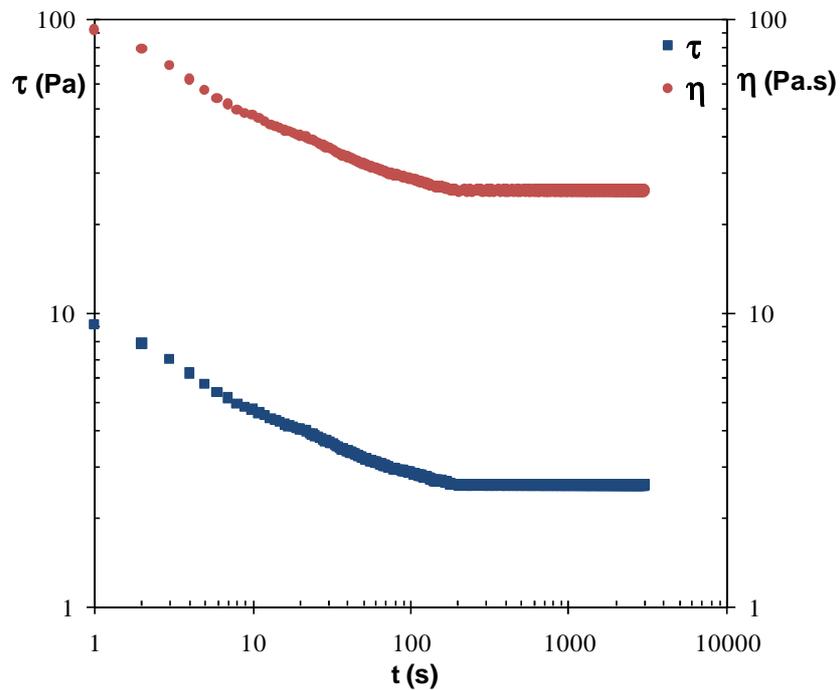


Figura 76 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 5

Os testes tixotrópicos das fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4 estão apresentados na Figura 77 e Figura 78, respectivamente. O regime permanente da amostra PPC 4 ISO foi atingido em aproximadamente 15 segundos e da amostra PPC 4 ANISO foi atingido em aproximadamente 220 segundos.

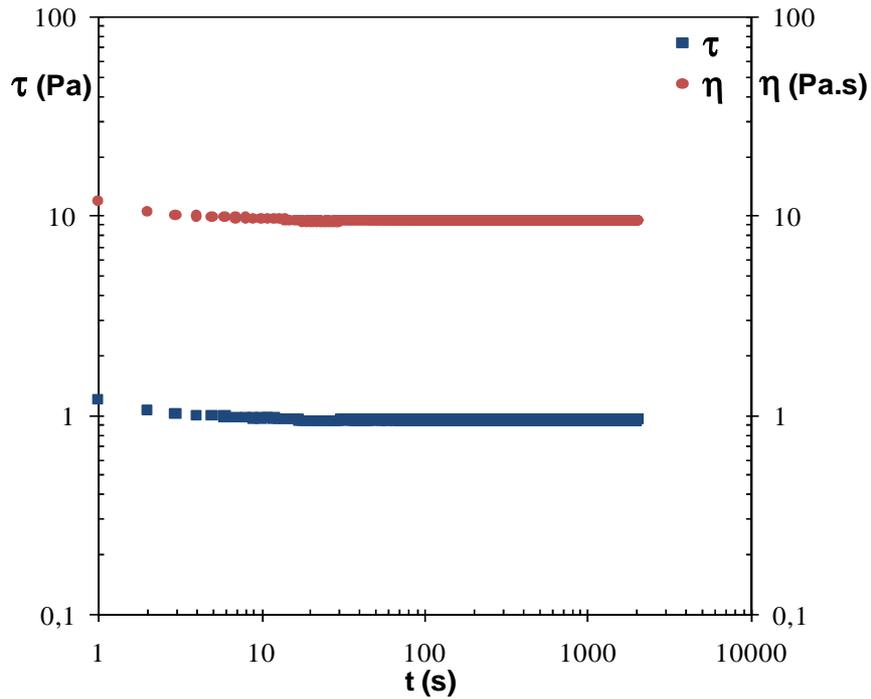


Figura 77 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 4 ISO

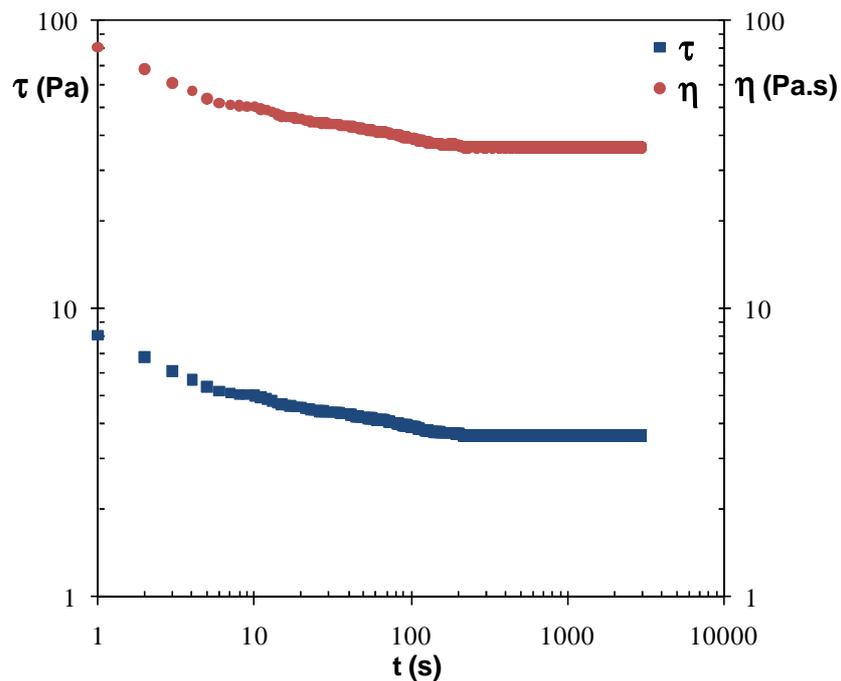


Figura 78 – Determinação do regime permanente para o piche PPC 4 ANISO

Foi observado que o tempo obtido para que o regime permanente das amostras de piche fosse atingido nos testes tixotrópicos aumentou de acordo com o teor de anisotropia das amostras.

As curvas de escoamento mostram o comportamento viscosidade e da tensão com a variação da taxa de cisalhamento. Esses testes foram realizados a 40°C acima do ponto de amolecimento dos piches. A curva de escoamento obtida para o piche PPC 1 está apresentada na Figura 79. O tempo de leitura utilizado para cada ponto da curva de escoamento desse piche foi de 40 segundos, para garantir que o regime permanente fosse atingido. O piche PPC 1 apresentou uma leve diminuição da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (de 0,1 a 1,5 s⁻¹), indicando comportamento levemente pseudoplástico e apresentou viscosidade constante a maiores taxas de cisalhamento (de 1,5 a 100 s⁻¹), indicando comportamento newtoniano.

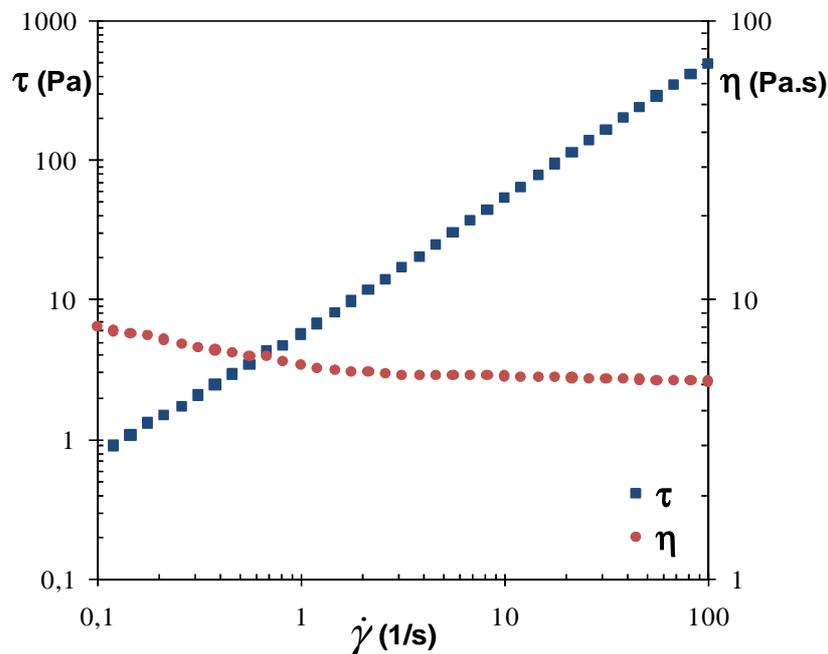


Figura 79 – Curva de escoamento do piche PPC 1

A curva de escoamento obtida para o piche PPC 2 está apresentada na Figura 80. O tempo de leitura utilizado para cada ponto da curva de escoamento desse piche foi de 60 segundos, para garantir que o regime permanente fosse atingido. O piche PPC 2 apresentou diminuição da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (de 0,1 a 2,6 s⁻¹), indicando comportamento pseudoplástico e apresentou viscosidade constante a maiores taxas de cisalhamento (de 2,6 a 100 s⁻¹), indicando comportamento newtoniano.

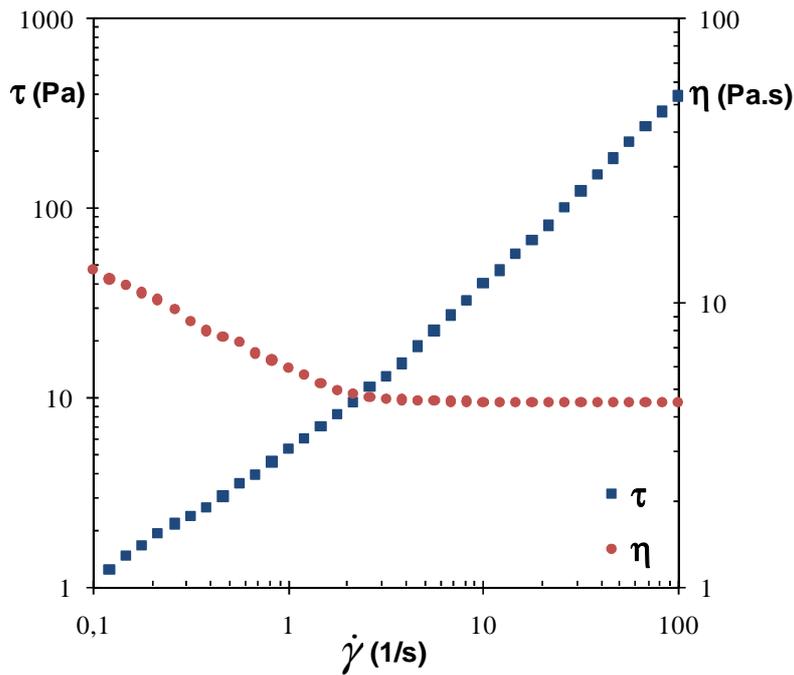


Figura 80 – Curva de escoamento do piche PPC 2

A Figura 81 apresenta a curva de escoamento obtida para o piche PPC 3. O tempo de leitura utilizado para cada ponto da curva de escoamento desse piche foi de 120 segundos, para garantir que o regime permanente fosse atingido. O piche PPC 3 apresentou diminuição da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (de 0,1 a 3,2 s^{-1}), indicando comportamento pseudoplástico e apresentou viscosidade constante a maiores taxas de cisalhamento (de 3,2 a 100 s^{-1}), indicando comportamento newtoniano.

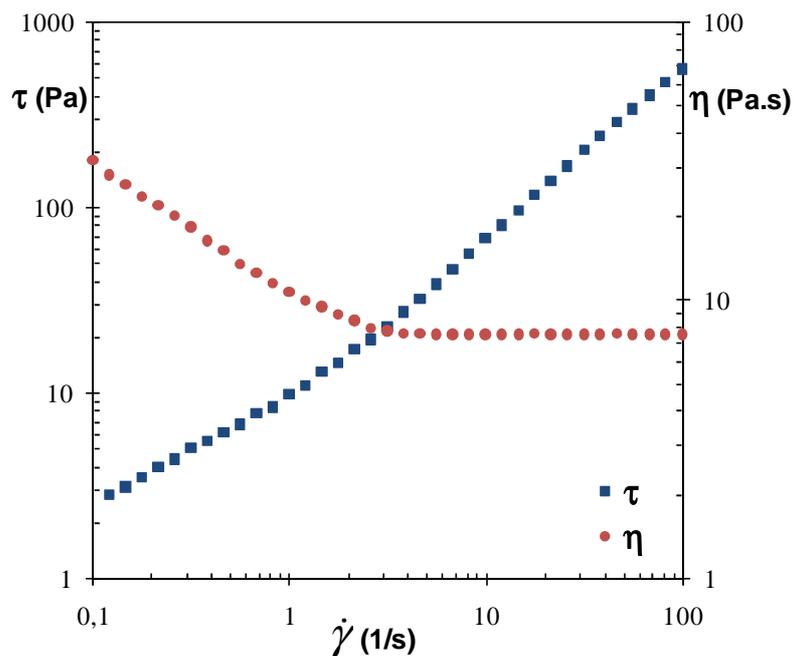


Figura 81 – Curva de escoamento do piche PPC 3

A Figura 82 apresenta a curva de escoamento obtida para o piche PPC 4. O tempo de leitura utilizado para cada ponto da curva de escoamento desse piche foi de 180 segundos. O piche PPC 4 apresentou diminuição da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (de 0,1 a 6,8 s⁻¹), indicando comportamento pseudoplástico e apresentou viscosidade constante a maiores taxas de cisalhamento (de 6,8 a 100 s⁻¹), indicando comportamento newtoniano.

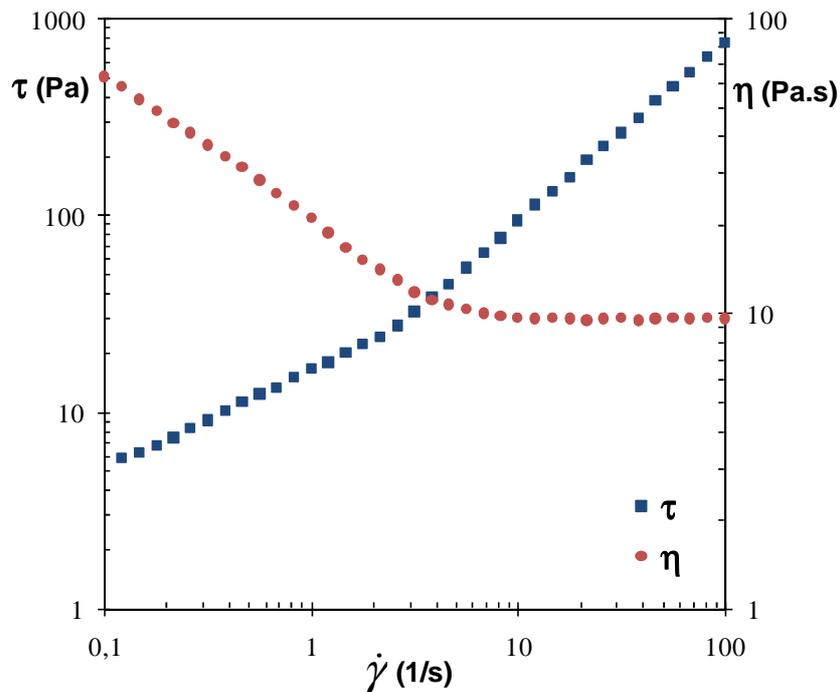


Figura 82 – Curva de escoamento do piche PPC 4

A Figura 83 apresenta a curva de escoamento obtida para o piche PPC 5. O tempo de leitura utilizado para cada ponto da curva de escoamento desse piche foi de 220 segundos. O piche PPC 5 apresentou diminuição da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (de 0,1 a 12,1 s⁻¹), indicando comportamento pseudoplástico e apresentou viscosidade constante a maiores taxas de cisalhamento (12,1 a 100 s⁻¹), indicando comportamento newtoniano.

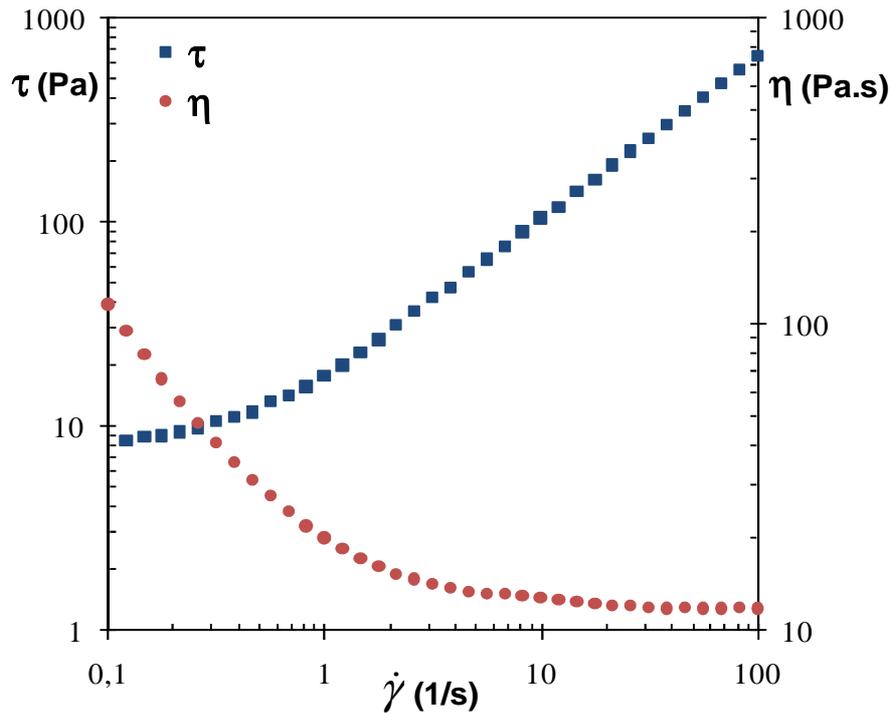


Figura 83 – Curva de escoamento do piche PPC 5

Foi observado que todos os piches analisados apresentaram comportamento pseudoplástico a baixas taxas de cisalhamento (região I) e comportamento newtoniano a maiores taxas de cisalhamento (região II). Estes resultados também foram observados por outros autores [13, 52, 55, 58]. Alguns autores explicaram esse comportamento pelo alinhamento da mesofase na direção do fluxo.

Também foi observado que a transição entre as duas regiões ocorreu em maiores taxas de cisalhamento para os piches com maiores teores de anisotropia. Além disso, a intensidade do comportamento pseudoplástico dos piches aumentou de acordo com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia dos mesmos. Isso pode ser observado melhor na Figura 84, que mostra as curvas de escoamento dos piches PPC 1 ao PPC 5 no mesmo gráfico.

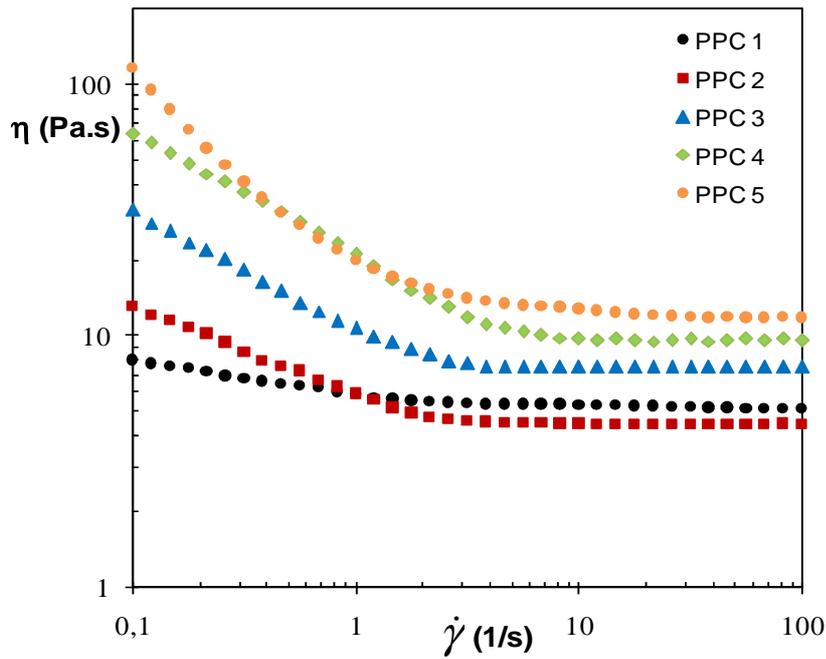


Figura 84 – Curvas de escoamento dos piches PPC 1 ao PPC 5

As curvas de escoamento obtidas para as fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4 estão apresentadas na Figura 85 e Figura 86, respectivamente. As duas fases apresentaram diminuição da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (comportamento pseudoplástico) e viscosidade constante a maiores taxas de cisalhamento (comportamento newtoniano).

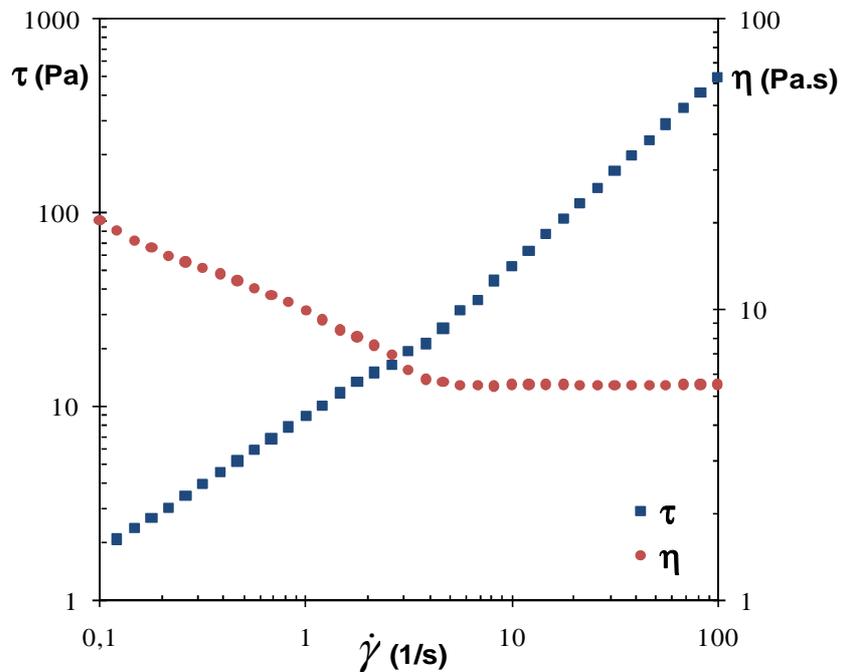


Figura 85 – Curva de escoamento do piche PPC 4 ISO

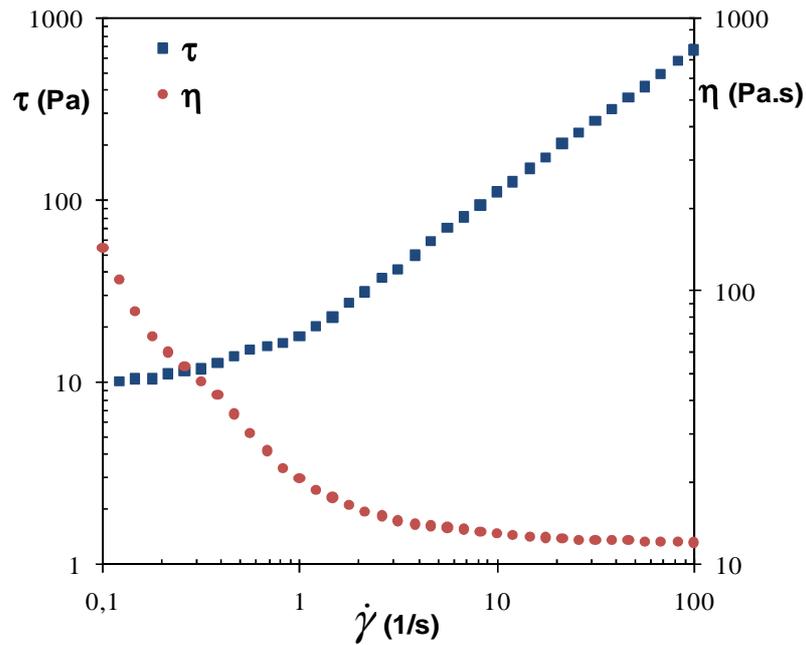


Figura 86 – Curva de escoamento do piche PPC 4 ANISO

A fase isotrópica apresentou comportamento pseudoplástico mais intenso do que o piche PPC 1 (amostra com 9,9% de anisotropia) que apresentou uma pequena diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, comportamento próximo ao newtoniano (Figura 87). Isso pode ter ocorrido devido à presença de moléculas com alta massa molecular também na fase isotrópica. Segundo Blanco, essas moléculas podem interagir entre si impedindo o fluxo [47].

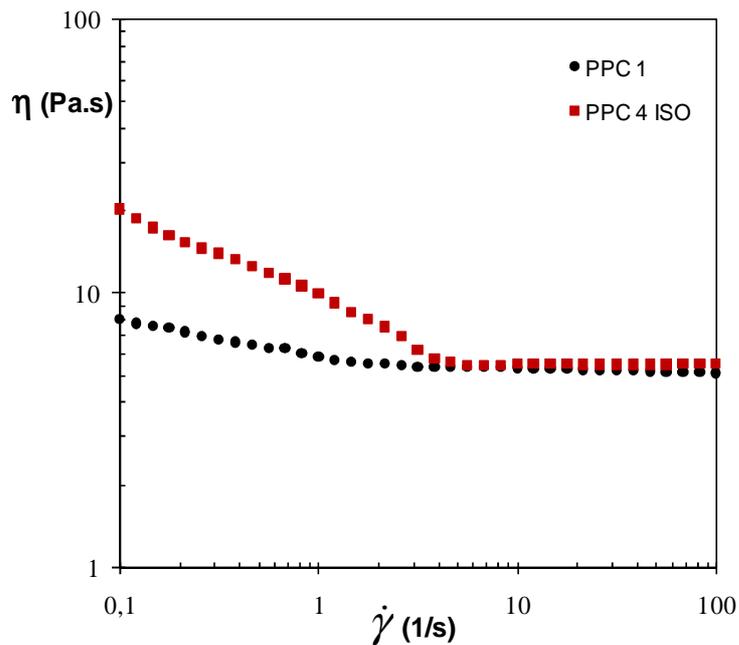


Figura 87 – Curvas de escoamento dos piches PPC 1 e PPC 4 ISO

As curvas de escoamento obtidas para a fase anisotrópica e para o piche PPC 5 (amostra com 92,3% de anisotropia) foram muito próximas (Figura 88). Esse comportamento era esperado, já que as duas amostras apresentam teores de anisotropia muito próximos.

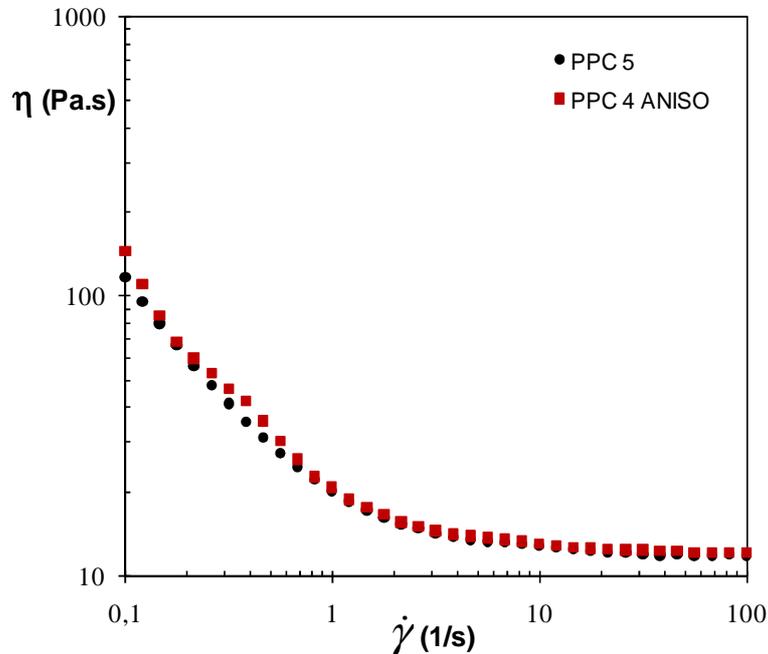


Figura 88 – Curvas de escoamento dos piches PPC 5 e PPC 4 ANISO

O modelo de Herschel-Bulkley caracterizou bem o comportamento reológico dos piches e foi utilizado para ajustar as curvas de tensão dos piches e obter os parâmetros reológicos. Os valores de tensão limite de escoamento (τ_0) foram estimados através de gráficos de $(\tau - \tau_0)$ em função da taxa de cisalhamento, de modo a determinar a melhor equação do gráfico ajustada aos dados. Os valores de k e n foram obtidos a partir da equação do gráfico $y=kx^n$, onde k representa o índice de consistência e n representa o índice de comportamento do fluido.

Os gráficos de $(\tau - \tau_0)$ em função da taxa de cisalhamento gerados para os piches PPC 1 ao PPC 5 estão apresentados a seguir, da Figura 89 a Figura 93.

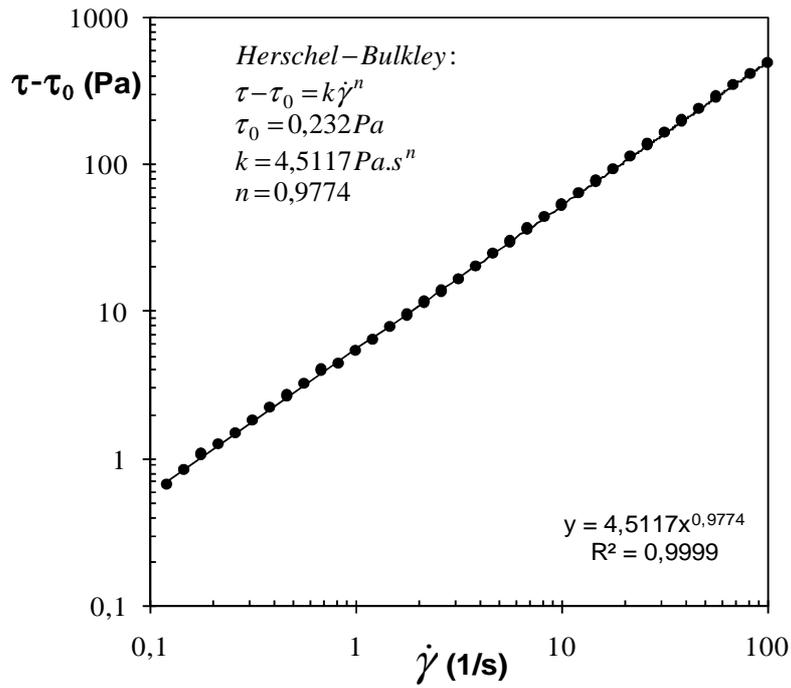


Figura 89 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 1

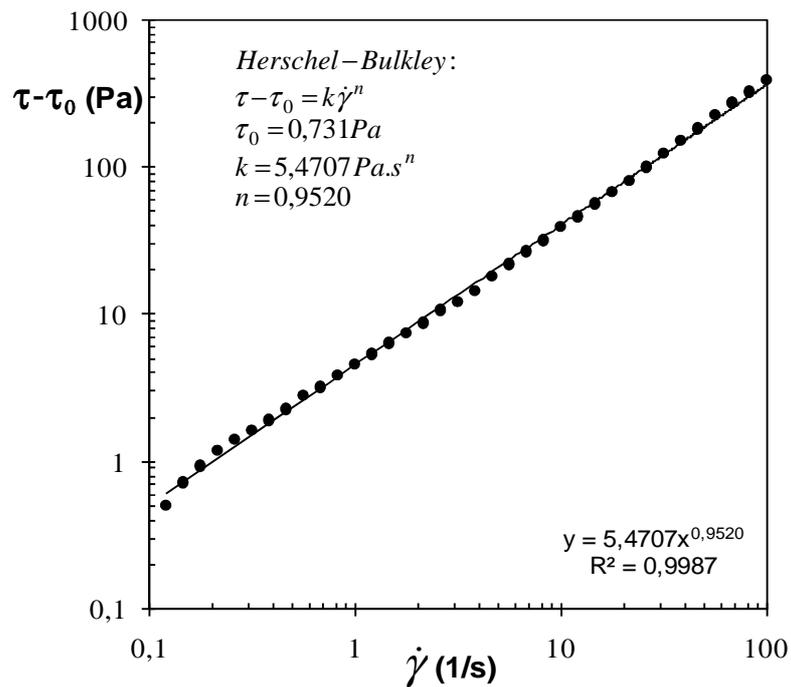


Figura 90 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 2

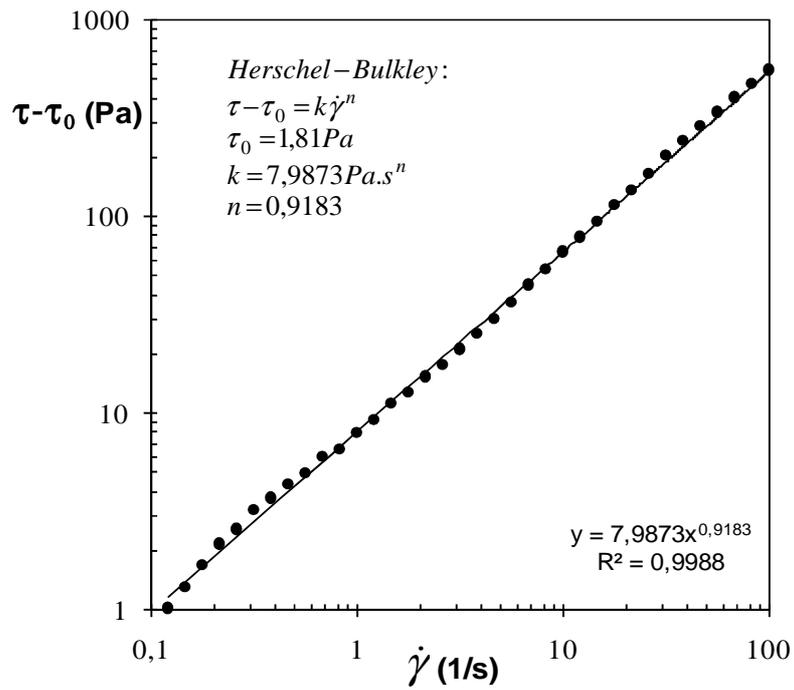


Figura 91 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 3

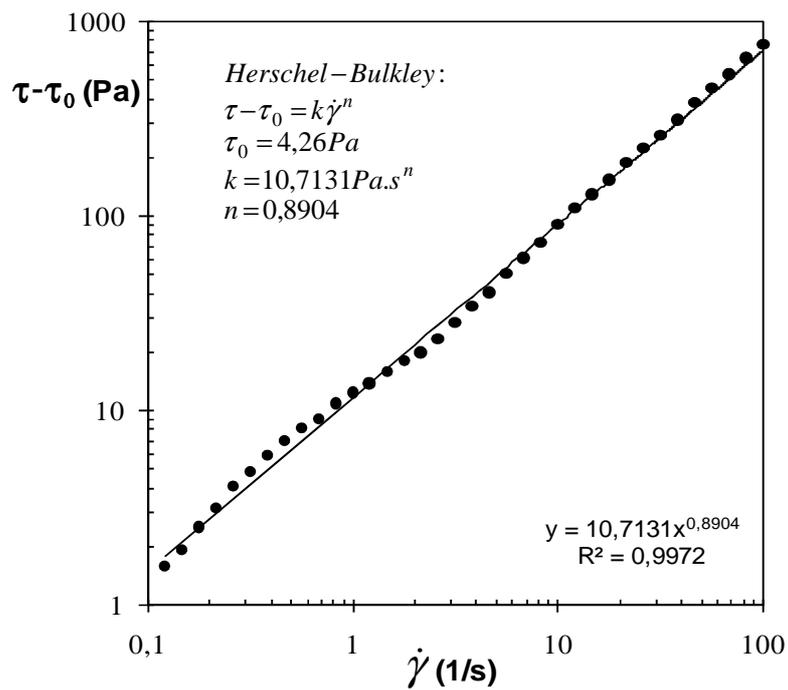


Figura 92 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 4

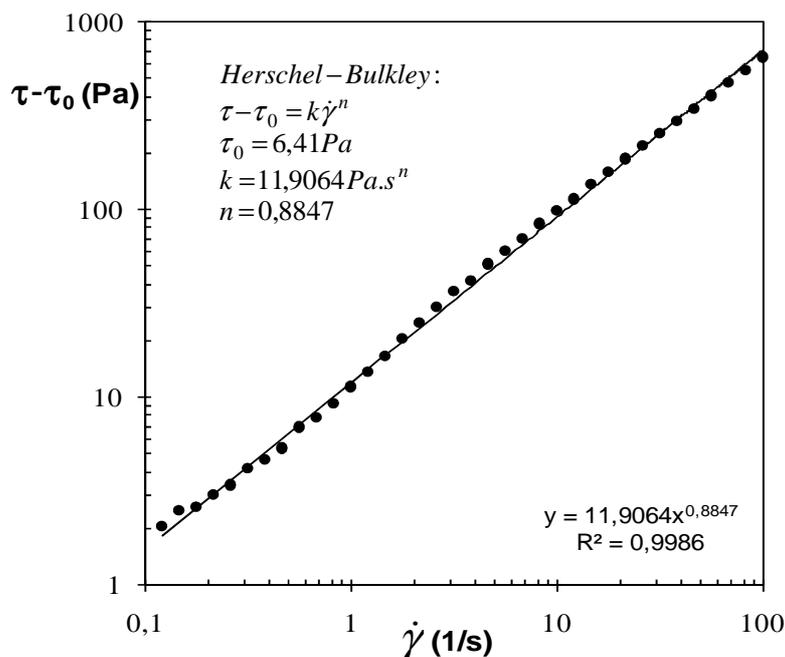


Figura 93 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 5

Os parâmetros reológicos determinados para os piches PPC 1 ao PPC 5 estão apresentados na Tabela 7. Pode-se observar que todos os piches analisados apresentaram tensões limite de escoamento, sendo então considerados materiais viscoplásticos. Os valores de tensão limite de escoamento (τ_0) e os valores de índice de consistência (k) dos piches aumentaram de acordo com o teor de anisotropia das amostras e com o tempo de tratamento térmico (Figura 94). Os valores de índice de comportamento (n) dos piches foram menores que 1, indicando comportamento pseudoplástico dos piches, e diminuíram de acordo com o teor de anisotropia das amostras e com o tratamento térmico, mostrando que a intensidade do comportamento pseudoplástico aumentou com o tempo de tratamento térmico (Figura 95).

Tabela 7 – Parâmetros reológicos das amostras de piche

Piche	τ_0 (Pa)	k (Pa.s ⁿ)	n (-)
PPC 1	0,232	4,5117	0,9774
PPC 2	0,731	5,4707	0,9520
PPC 3	1,81	7,9873	0,9183
PPC 4	4,26	10,713	0,8904
PPC 5	6,41	11,906	0,8847

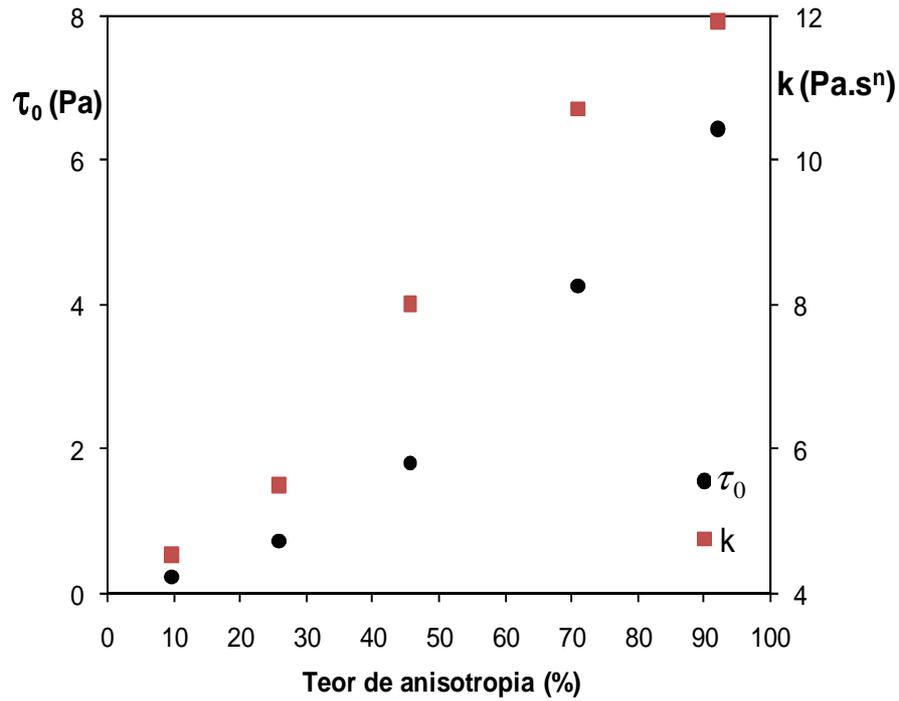


Figura 94 – Gráfico da variação dos valores de tensão limite de escoamento e do índice de consistência com o tratamento térmico

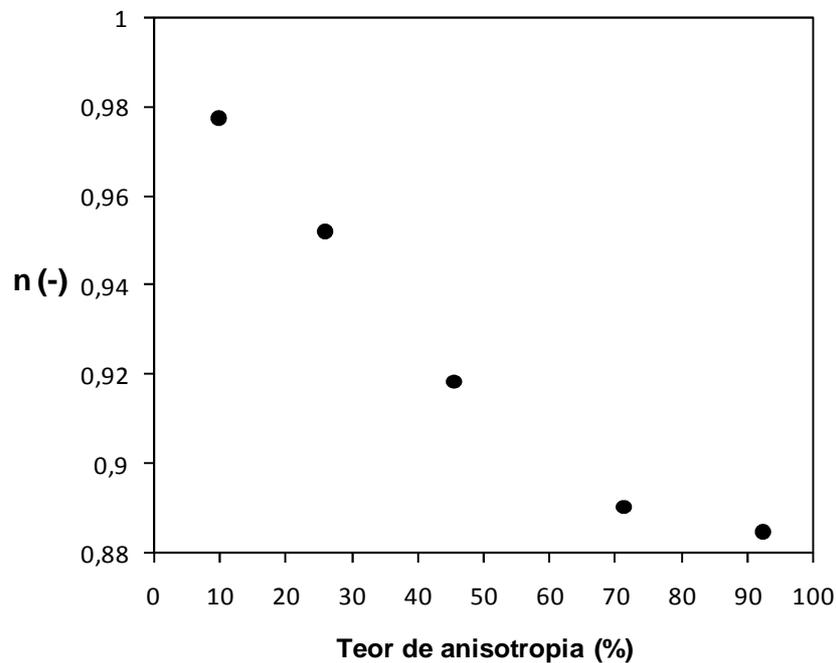


Figura 95 – Gráfico da variação do índice de comportamento com o tratamento térmico

Os gráficos de $(\tau - \tau_0)$ em função da taxa de cisalhamento gerados para as fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4 estão apresentados na Figura 96 e Figura 97, respectivamente. Pode-se observar que as duas fases

apresentaram tensão limite de escoamento, sendo então considerados materiais viscoplásticos. A fase isotrópica apresentou tensão limite de escoamento (τ_0) e índice de consistência (k) inferiores aos obtidos para o piche original. Os valores de índice de comportamento (n) das duas fases foram menores que 1, indicando comportamento pseudoplástico. O valor de n da fase isotrópica foi maior que o obtido para o piche original, indicando que o comportamento pseudoplástico da fase isotrópica foi menos intenso do que no piche original.

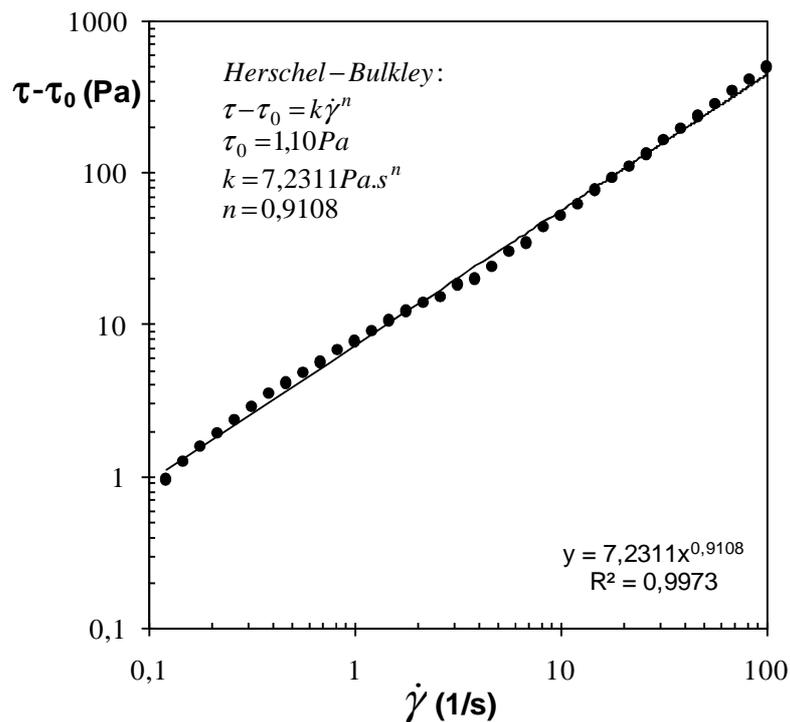


Figura 96 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 4 ISO

A fase anisotrópica apresentou tensão limite de escoamento (τ_0) e índice de consistência (k) maiores que os obtidos para o piche original. O valor de índice de comportamento (n) da fase anisotrópica foi menor que o obtido para o piche original, indicando que o comportamento pseudoplástico da fase anisotrópica foi mais intenso do que no piche original (Figura 97).

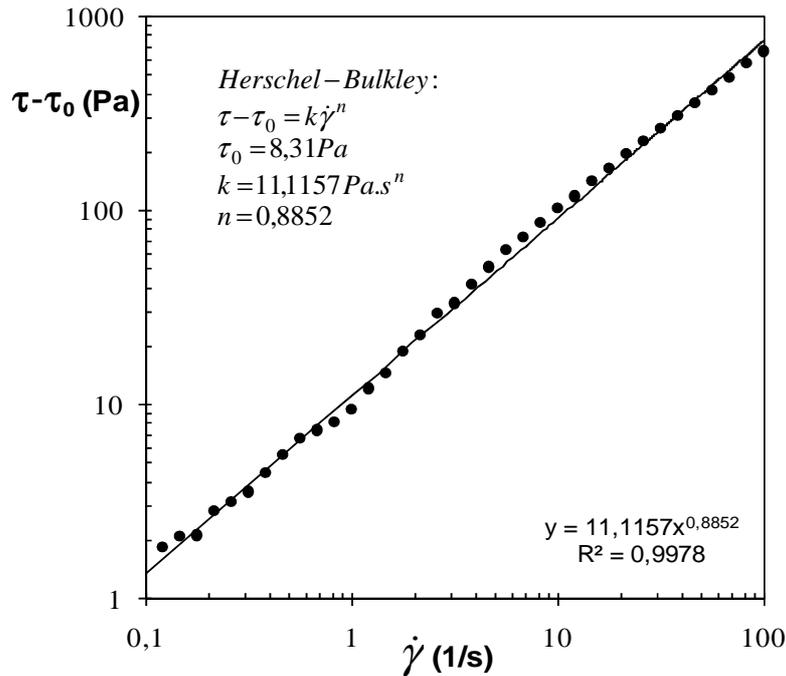


Figura 97 – Determinação dos parâmetros reológicos do piche PPC 4 ANISO

4.5.3. Strain Sweep

Os testes oscilatórios de *strain sweep* foram realizados para determinar a faixa viscoelástica linear das amostras de piche e para observar o comportamento dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') com a variação da deformação nas amostras. Todos os testes foram realizados a 40°C acima do ponto de amolecimento dos piches e foi utilizada uma frequência constante de 1Hz em todos os testes.

A Figura 98 apresenta o gráfico do teste de *strain sweep* obtido para o piche PPC 1. Pode-se observar que a faixa viscoelástica linear obtida para essa amostra foi de 0,01 a 20% e que houve predominância do módulo viscoso (G'') em toda a faixa viscoelástica linear.

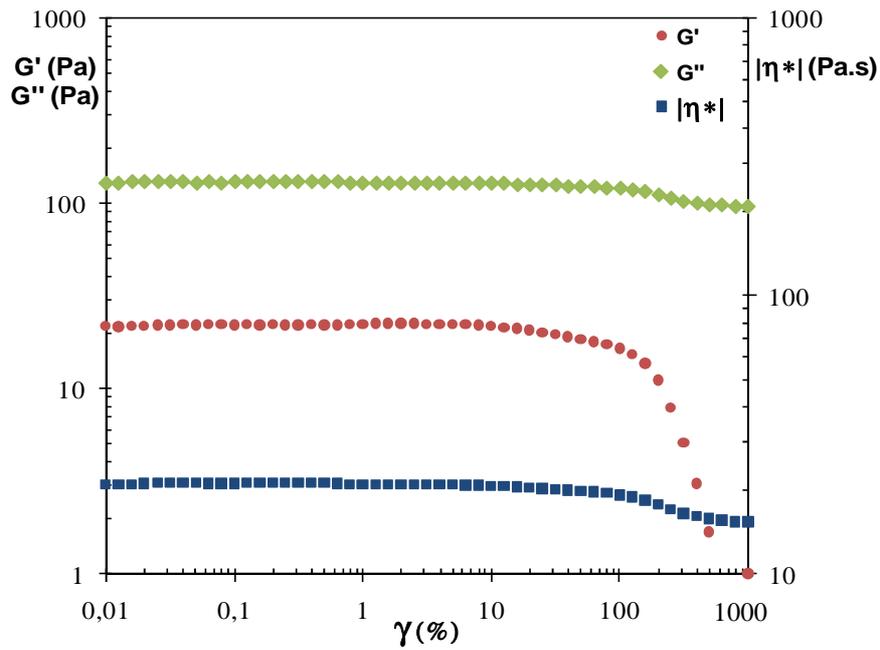


Figura 98 – Teste de *strain sweep* do piche PPC 1

A Figura 99 apresenta o gráfico do teste de *strain sweep* obtido para o piche PPC 2. Pode-se observar que a faixa viscoelástica linear obtida para essa amostra foi de 0,01 a 5,0% e que houve predominância do módulo viscoso (G'') em toda a faixa viscoelástica linear.

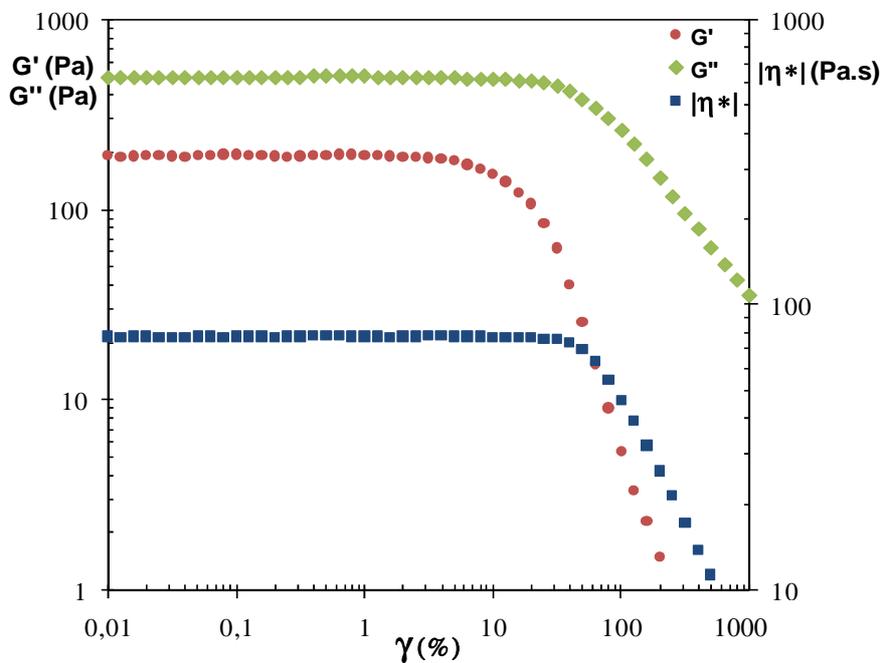


Figura 99 – Teste de *strain sweep* do piche PPC 2

A Figura 100 apresenta o gráfico do teste de *strain sweep* obtido para o piche PPC 3. Pode-se observar que a faixa viscoelástica linear obtida para essa

amostra foi de 0,01 a 1,6% e que houve predominância do módulo viscoso (G'') em toda a faixa viscoelástica linear.

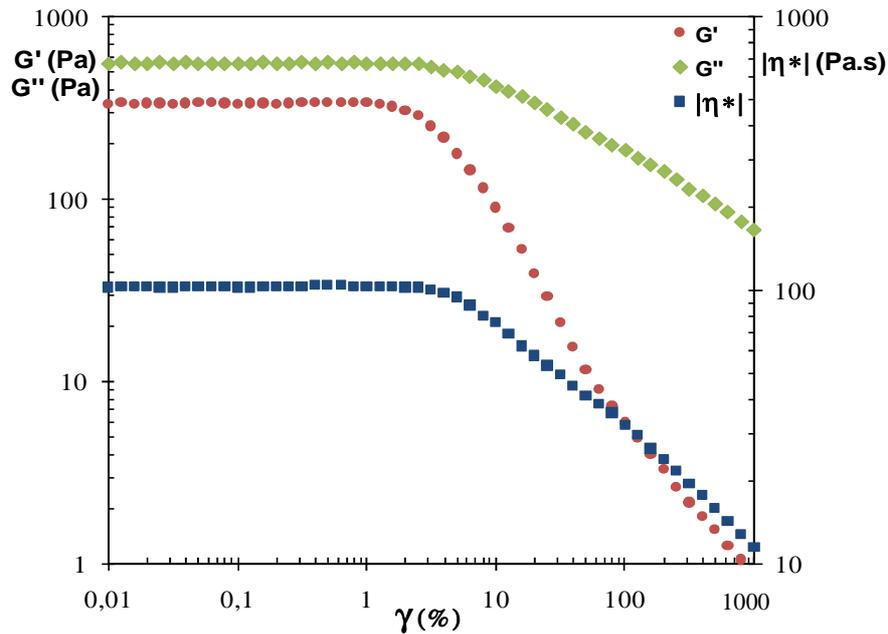


Figura 100 – Teste de *strain sweep* do piche PPC 3

O gráfico do teste de *strain sweep* obtido para o piche PPC 4 está apresentado na Figura 101. Foi observado que a faixa viscoelástica linear obtida para essa amostra foi de 0,01 a 1,0% e que houve predominância do módulo viscoso (G'') em toda a faixa viscoelástica linear.

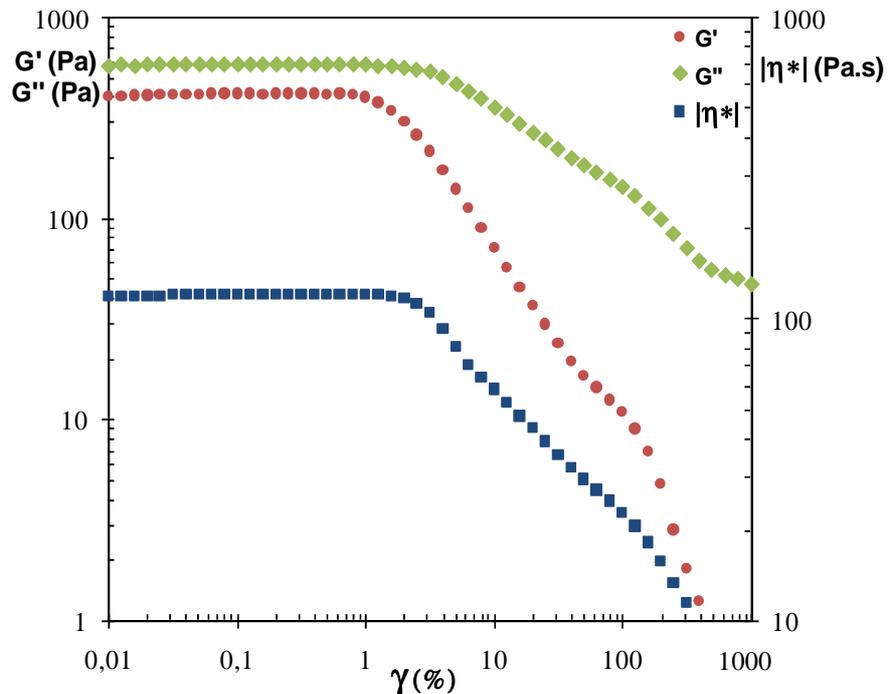


Figura 101 – Teste de *strain sweep* do piche PPC 4

O gráfico do teste de *strain sweep* obtido para o piche PPC 5 está apresentado na Figura 102. Foi observado que a faixa viscoelástica linear obtida para essa amostra foi de 0,01 a 0,5% e que houve predominância do módulo viscoso (G'') em toda a faixa viscoelástica linear.

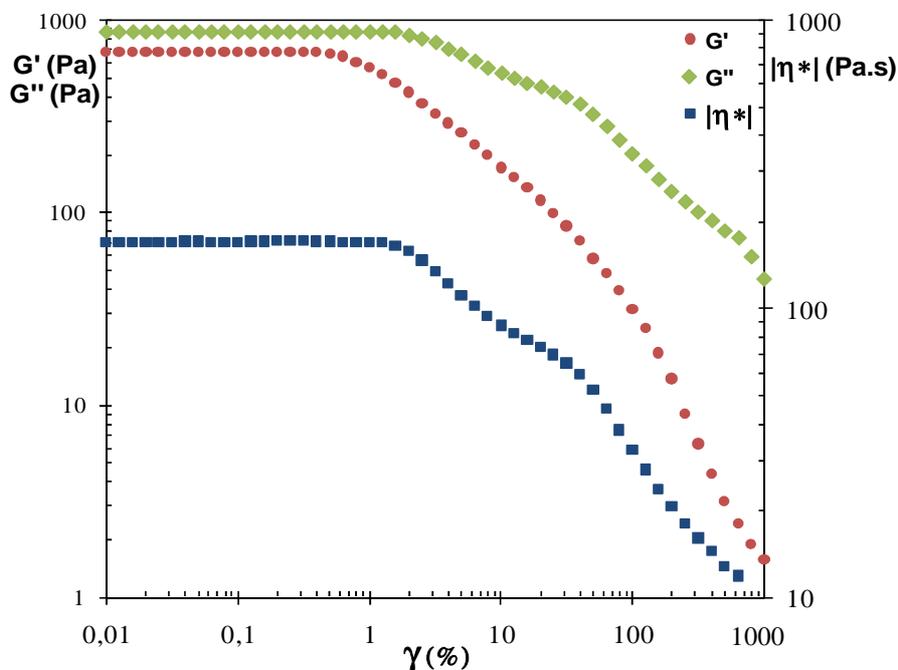


Figura 102 – Teste de *strain sweep* do piche PPC 5

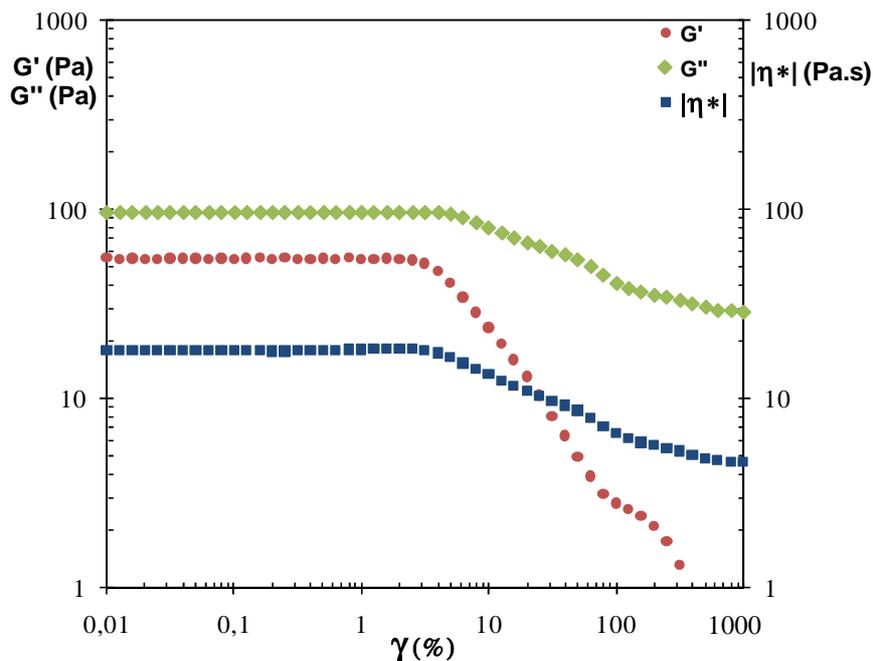
Os testes de *strain sweep* dos piches mostraram que o módulo elástico (G') e o módulo viscoso (G'') das amostras aumentaram e se aproximaram com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia das amostras (Tabela 8). Isso indica que a elasticidade dos piches aumentou com o tempo de tratamento térmico. Também foi observado que a faixa de viscoelasticidade linear dos piches diminuiu com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia das amostras.

Pode-se observar que a viscosidade complexa dos piches na região viscoelástica linear aumentou com o tempo de tratamento térmico e com o aumento do teor de anisotropia (Tabela 8). A Tabela 8 apresenta os valores de G' , G'' e viscosidade complexa ($|\eta^*|$) obtidos nos testes de *strain sweep* dos piches correspondentes à deformação de 0,1%. Esse valor de deformação foi escolhido porque está dentro da faixa viscoelástica linear de todas as amostras.

Tabela 8 – Valores de G' , G'' e $|\eta^*|$ obtidos nos testes de *strain sweep* dos piches

Piche	G' (Pa)	G'' (Pa)	$ \eta^* $ (Pa.s)
PPC 1	22,0	131	21,1
PPC 2	195	493	77,4
PPC 3	332	551	102
PPC 4	419	587	121
PPC 5	684	874	170

Os gráficos de *strain sweep* obtidos para as fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4 estão apresentados na Figura 103 e Figura 104, respectivamente. Foi observado que a faixa viscoelástica linear obtida para a fase isotrópica foi de 0,01 a 2,5% e que houve predominância do módulo viscoso (G'') em toda a faixa viscoelástica linear.

Figura 103 – Teste de *strain sweep* do piche PPC 4 ISO

Para a fase anisotrópica foi observado que a faixa viscoelástica linear foi de 0,01 a 0,8% e que houve predominância do módulo elástico (G') em toda a faixa viscoelástica linear (Figura 104).

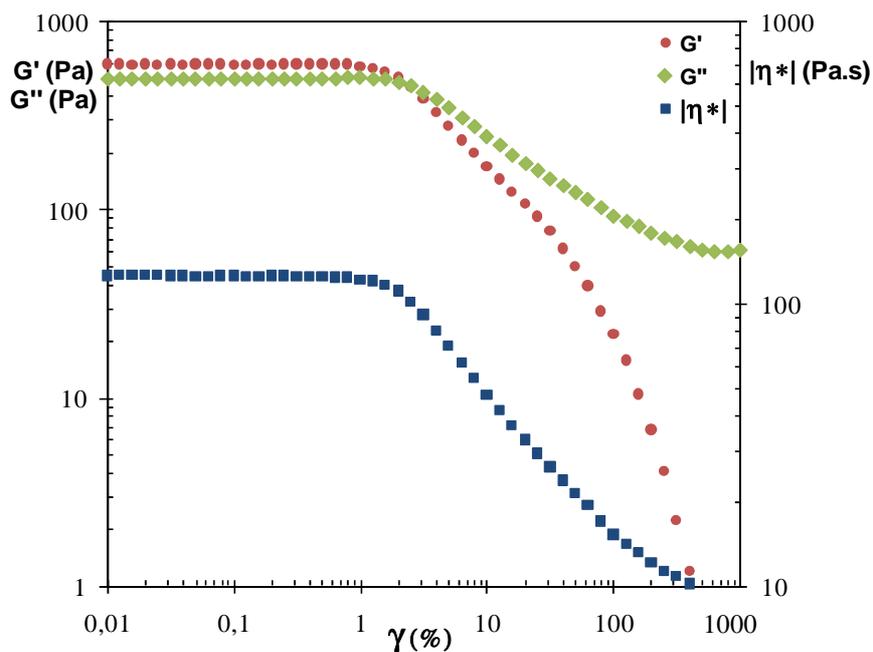


Figura 104 – Teste de *strain sweep* do piche PPC 4 ANISO

4.5.4. *Frequency Sweep*

Os testes oscilatórios de *frequency sweep* foram realizados para observar o comportamento dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') e da viscosidade complexa com a variação da frequência nas amostras de piche. Todos os testes foram realizados a 40°C acima do ponto de amolecimento dos piches e foi utilizada uma deformação constante de 0,1% em todos os testes. Esse valor de deformação foi escolhido porque ficou dentro da região viscoelástica linear observada nos testes de *strain sweep* de todos os piches analisados.

A Figura 105 apresenta o gráfico do teste de *frequency sweep* obtido para o piche PPC 1. Pode-se observar que houve predominância do módulo viscoso (G'') em toda a faixa de frequência analisada. A viscosidade complexa apresentou uma leve diminuição com o aumento da frequência, indicando comportamento levemente pseudoplástico.

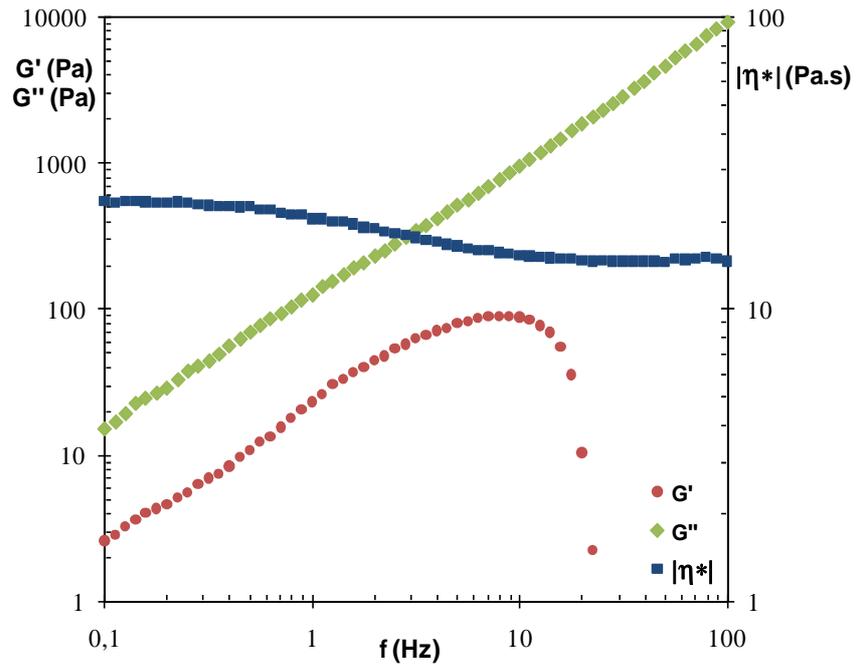


Figura 105 – Teste de *frequency sweep* do piche PPC 1

A Figura 106 apresenta o gráfico do teste de *frequency sweep* obtido para o piche PPC 2. Pode-se observar que houve predominância do módulo viscoso (G'') em toda a faixa de frequência analisada. A viscosidade complexa diminuiu com o aumento da frequência, indicando comportamento pseudoplástico.

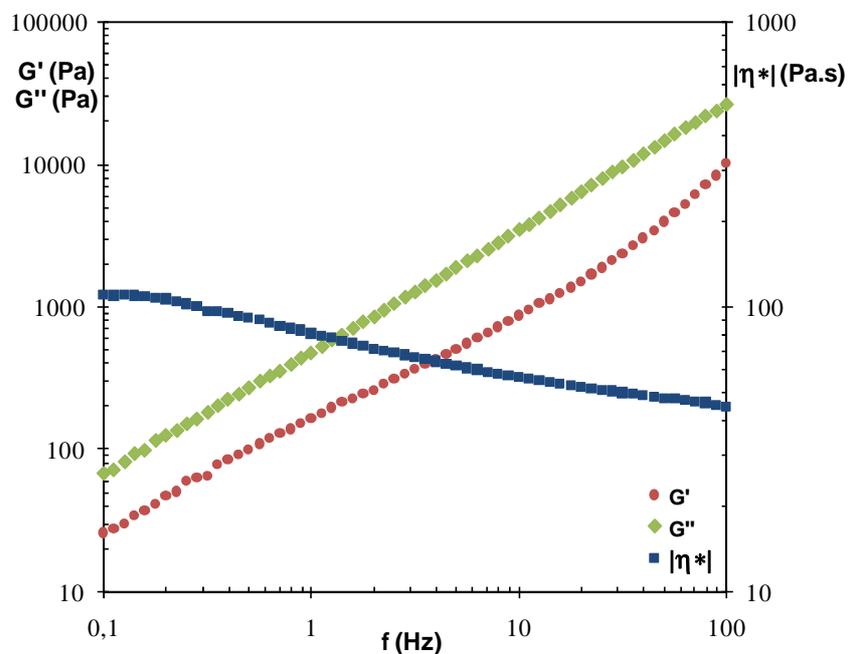


Figura 106 – Teste de *frequency sweep* do piche PPC 2

A Figura 107 apresenta o gráfico do teste de *frequency sweep* obtido para o piche PPC 3. Pode-se observar que houve predominância do módulo viscoso

(G'') em toda a faixa de frequência analisada. A viscosidade complexa diminuiu com o aumento da frequência, indicando comportamento pseudoplástico.

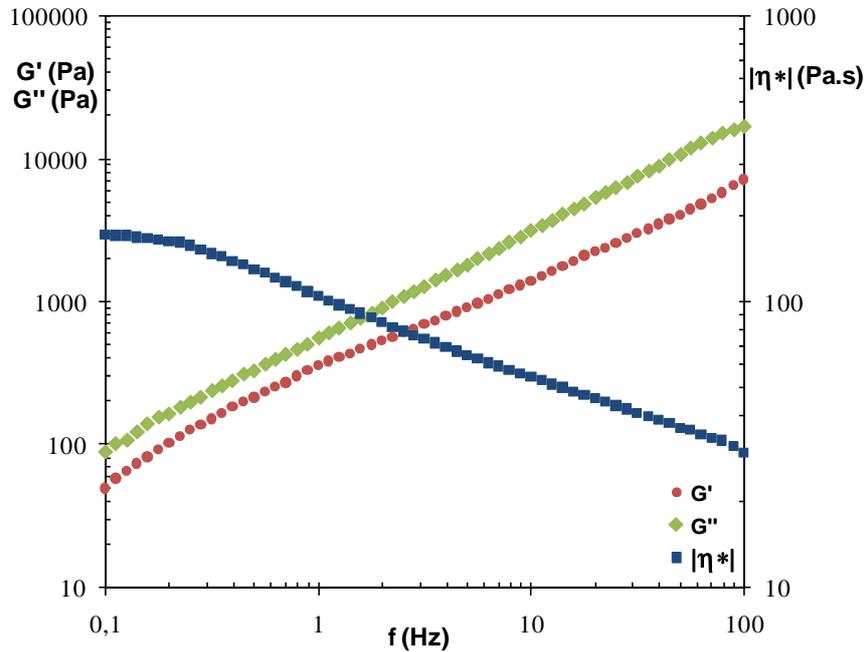


Figura 107 – Teste de *frequency sweep* do piche PPC 3

O gráfico do teste de *frequency sweep* obtido para o piche PPC 4 está apresentado na Figura 108. Foi observado que houve predominância do módulo viscoso (G'') em toda a faixa de frequência analisada. A viscosidade complexa diminuiu com o aumento da frequência, indicando comportamento pseudoplástico.

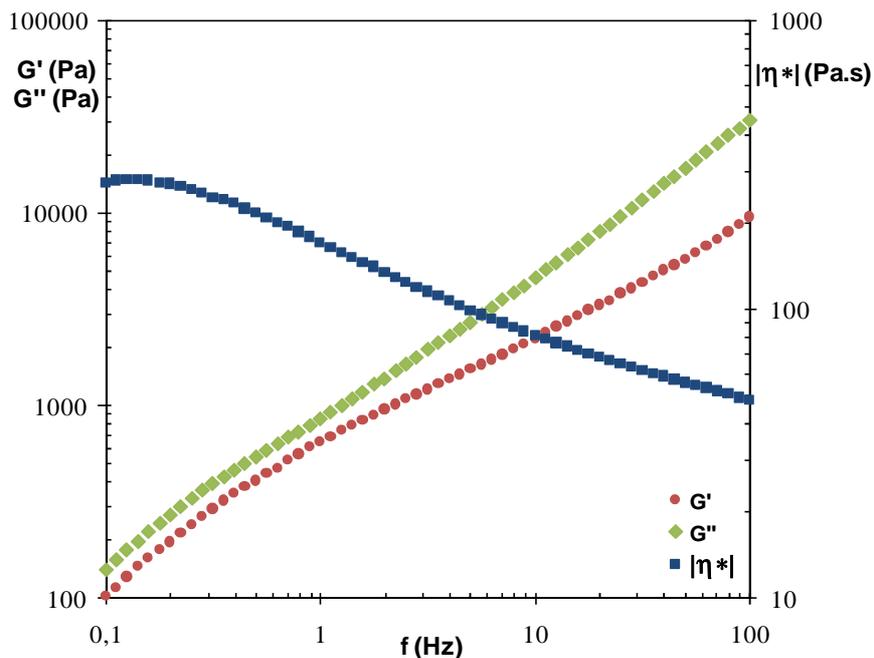


Figura 108 – Teste de *frequency sweep* do piche PPC 4

O gráfico do teste de *frequency sweep* obtido para o piche PPC 5 está apresentado na Figura 109. Foi observado que houve predominância do módulo viscoso (G'') em toda a faixa de frequência analisada. A viscosidade complexa diminuiu com o aumento da frequência, indicando comportamento pseudoplástico.

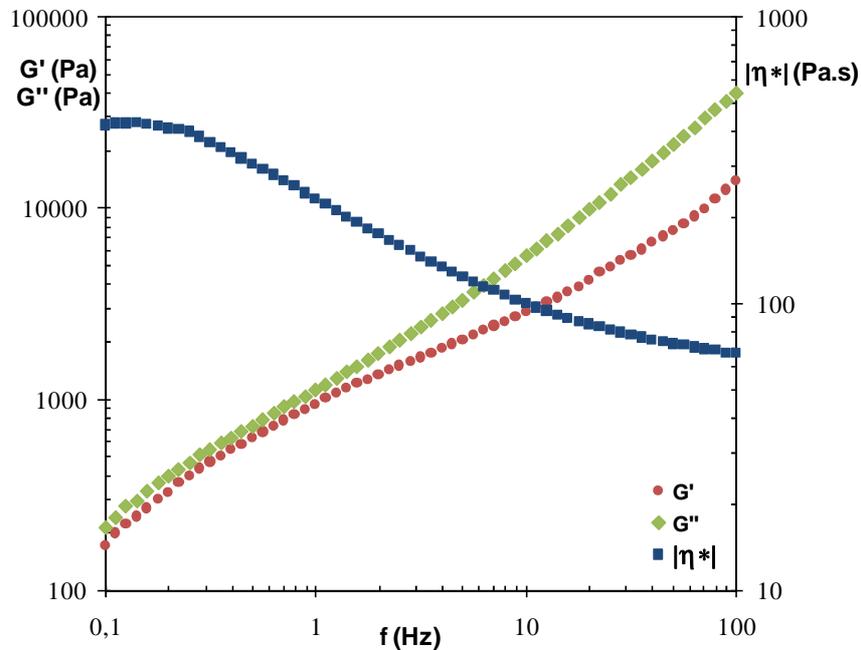


Figura 109 – Teste de *frequency sweep* do piche PPC 5

A partir dos testes de *frequency sweep* dos piches pôde-se observar que o módulo elástico (G') e o módulo viscoso (G'') das amostras aumentaram e se aproximaram com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia das amostras. Isso indica que a elasticidade dos piches aumentou com o tempo de tratamento térmico.

Também foi observado que a viscosidade complexa dos piches e a intensidade do comportamento pseudoplástico aumentou de acordo com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia dos mesmos. Isso pode ser observado melhor na Figura 110, que mostra as curvas da viscosidade complexa em função da frequência dos piches PPC 1 ao PPC 5 no mesmo gráfico.

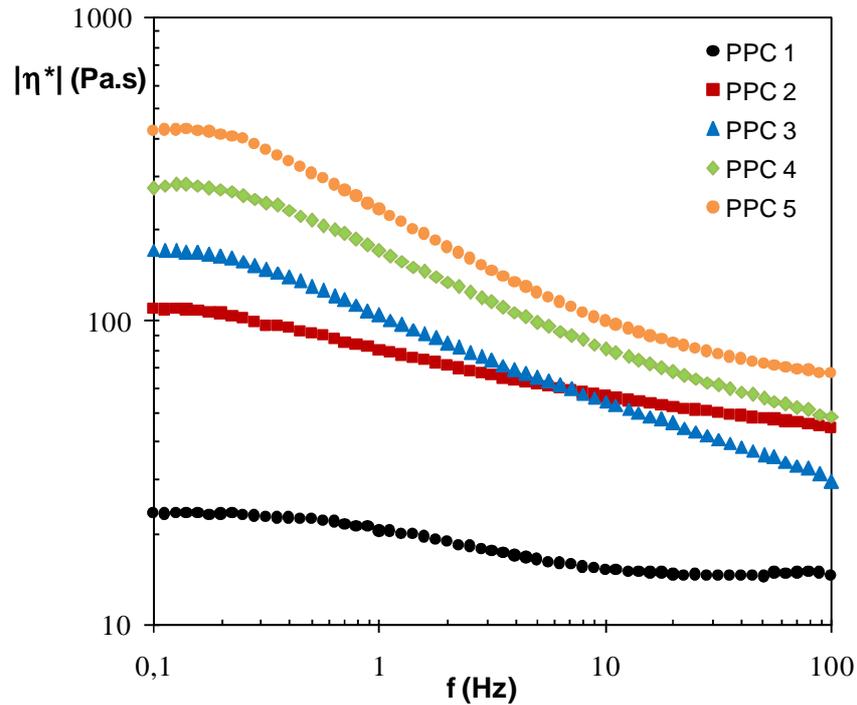


Figura 110 – Curvas da viscosidade complexa em função da frequência dos piche

Os gráficos dos testes de *frequency sweep* obtidos para as fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4 estão apresentados na Figura 111 e Figura 112, respectivamente. Foi observado que para a fase isotrópica houve predominância do módulo viscoso (G'') em toda a faixa de frequência analisada e a viscosidade complexa diminuiu com o aumento da frequência, indicando comportamento pseudoplástico.

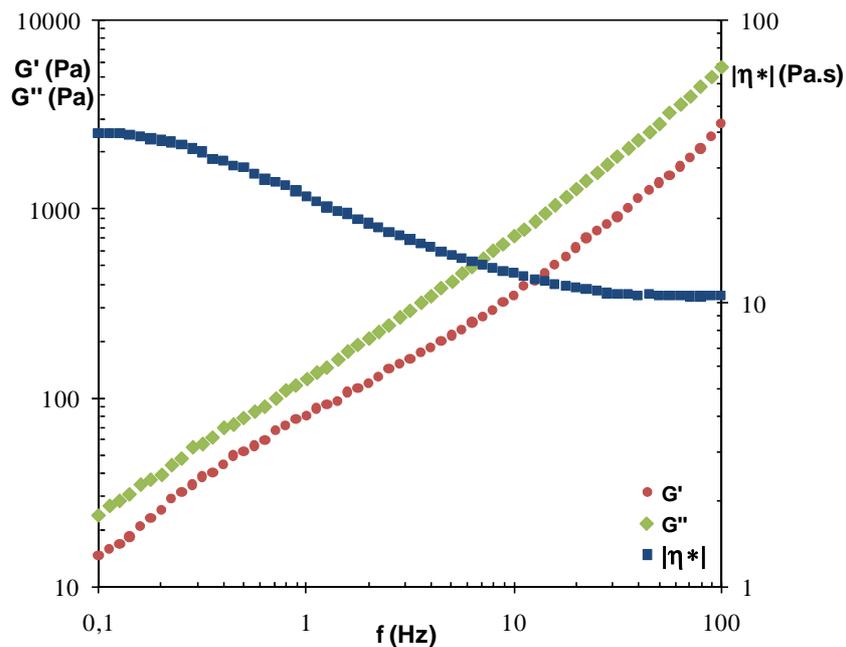


Figura 111 – Teste de *frequency sweep* do piche PPC 4 ISO

Para a fase anisotrópica foi observado que houve predominância do módulo elástico (G') em toda a faixa de frequência analisada e a viscosidade complexa diminuiu com o aumento da frequência, indicando comportamento pseudoplástico (Figura 112).

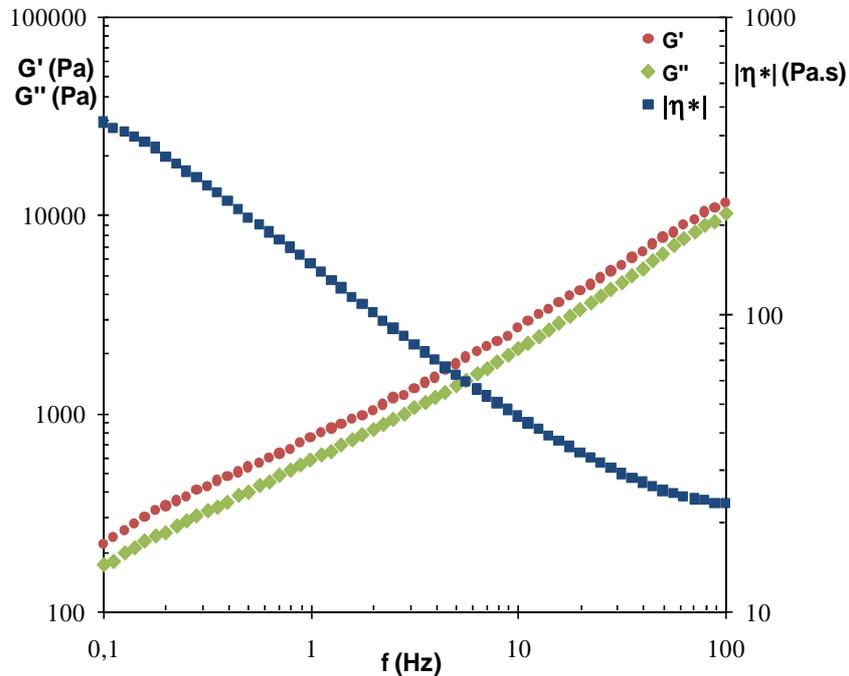


Figura 112 – Teste de *frequency sweep* do piche PPC 4 ANISO

4.5.5. Creep-recovery

Os testes de *creep-recovery* foram realizados para estudar a resposta elástica das amostras de piche. Na primeira etapa do teste foi aplicada uma tensão constante de 1 Pa durante 5 minutos e na segunda etapa do teste a tensão foi removida e a recuperação elástica das amostras foi medida durante 10 minutos. Todos os testes foram realizados a 40°C acima do ponto de amolecimento dos piches.

A Figura 113 apresenta o gráfico do teste de *creep-recovery* obtido para o piche PPC 1. Foi observado que não houve recuperação elástica para esse piche.

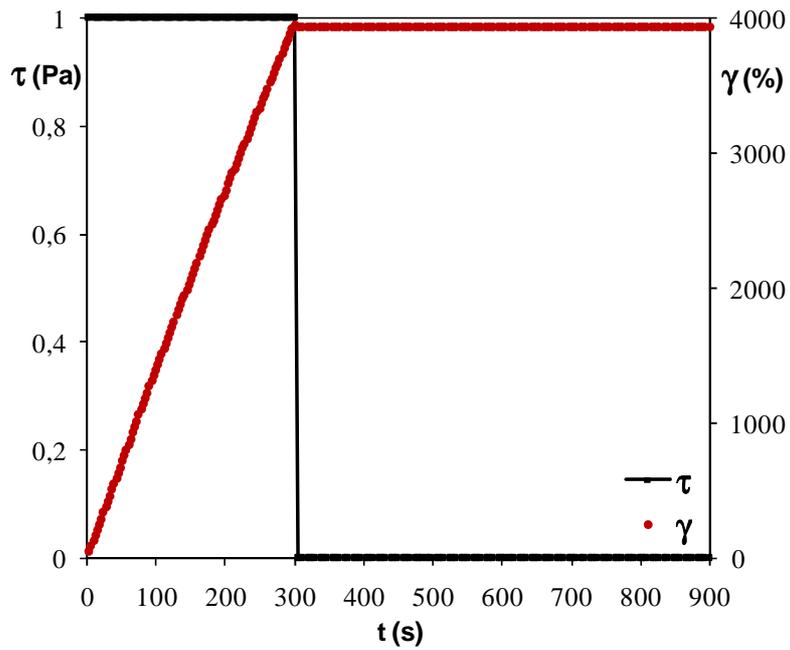


Figura 113 – Teste de *creep-recovery* do piche PPC 1

A Figura 114 apresenta o gráfico do teste de *creep-recovery* obtido para o piche PPC 2. A recuperação elástica medida para esse piche foi de 9,50%.

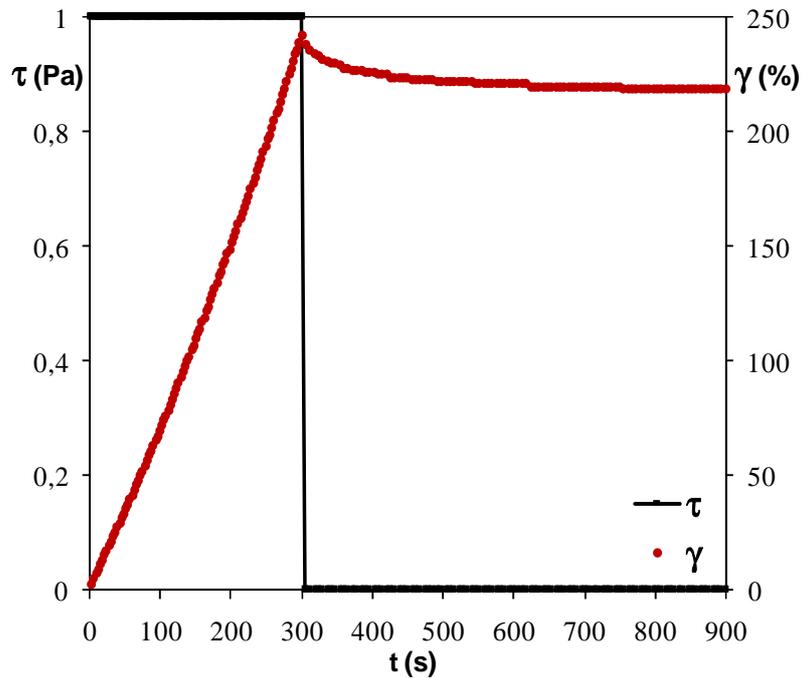


Figura 114 – Teste de *creep-recovery* do piche PPC 2

A Figura 115 apresenta o gráfico do teste de *creep-recovery* obtido para o piche PPC 3. A recuperação elástica medida para esse piche foi de 22,2%.

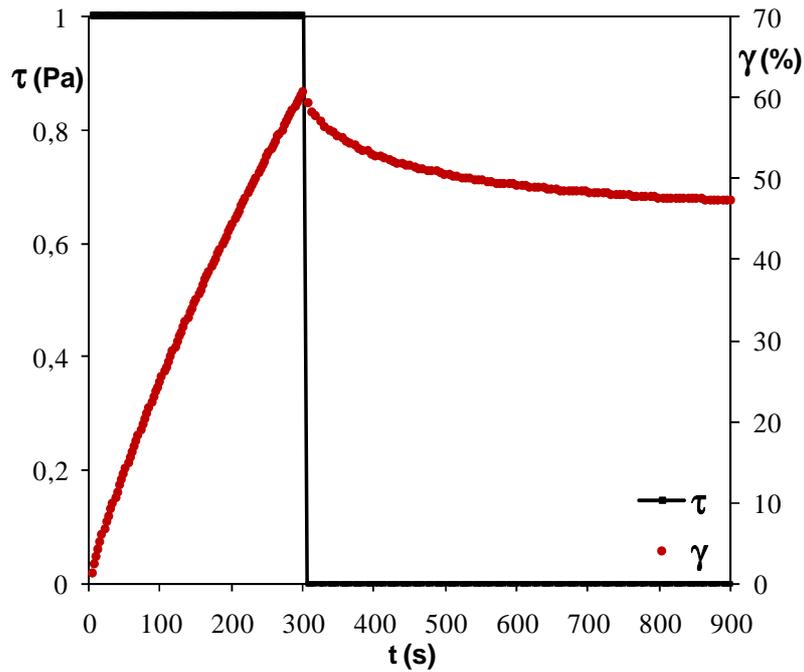


Figura 115 – Teste de *creep-recovery* do piche PPC 3

O gráfico do teste de *creep-recovery* obtido para o piche PPC 4 está apresentado na Figura 116. A recuperação elástica medida para esse piche foi de 31,1%.

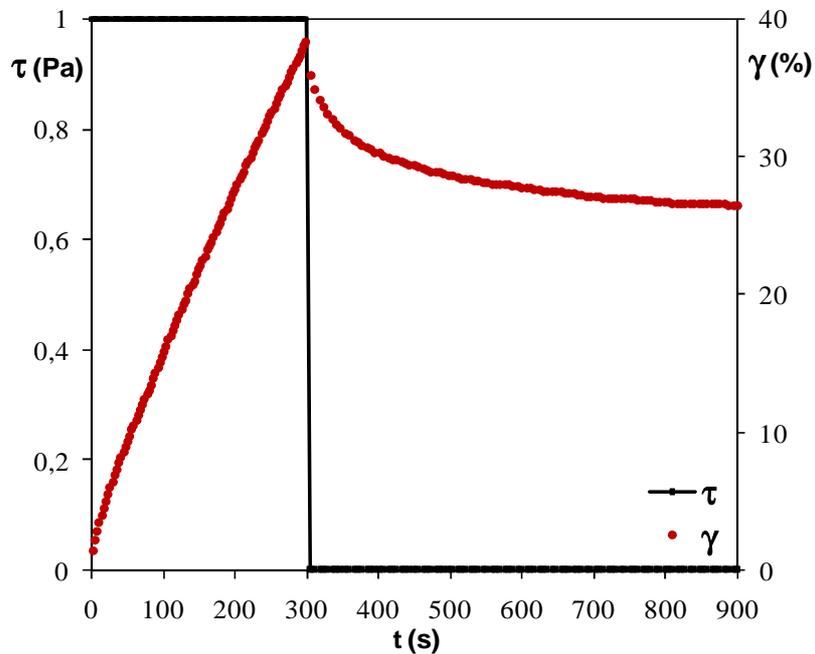


Figura 116 – Teste de *creep-recovery* do piche PPC 4

O gráfico do teste de *creep-recovery* obtido para o piche PPC 5 está apresentado na Figura 117. A recuperação elástica medida para esse piche foi de 42,9%.

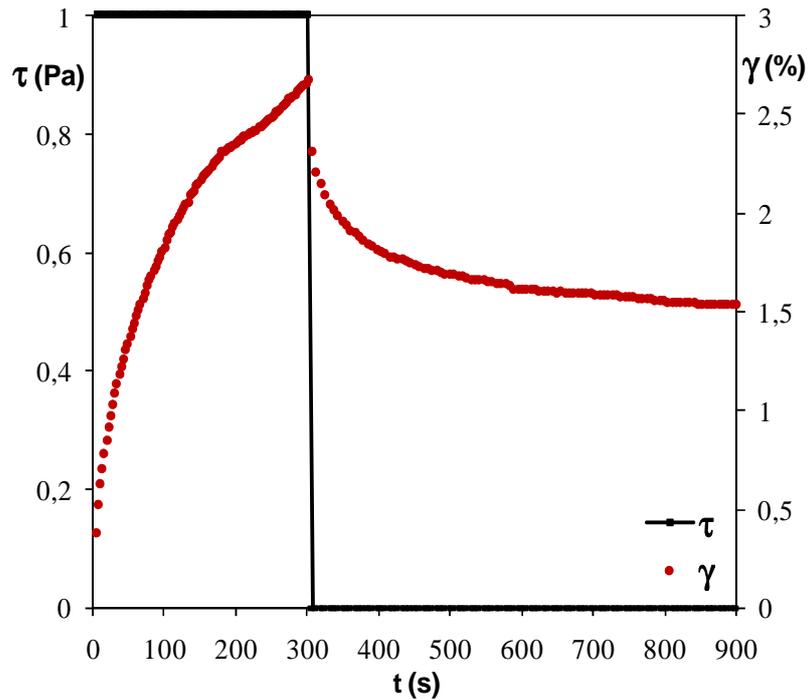


Figura 117 – Teste de *creep-recovery* do piche PPC 5

Os resultados dos testes de *creep-recovery* dos piches mostraram que a recuperação elástica das amostras aumentou de acordo com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia dos piches (Figura 118). Isso mostra que a elasticidade dos piches aumentou com o tempo de tratamento térmico.

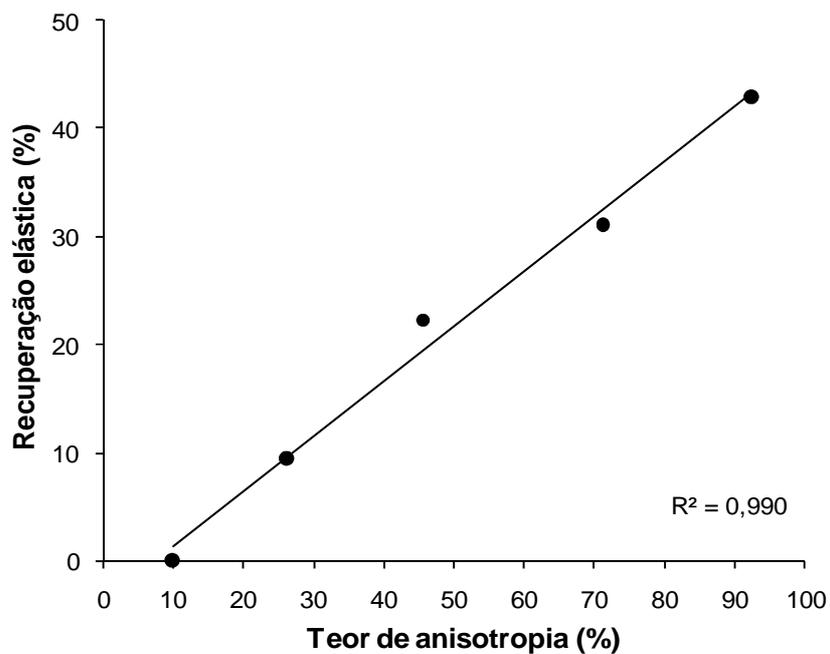


Figura 118 – Gráfico da recuperação elástica com o aumento do teor de anisotropia

Os gráficos dos testes de *creep-recovery* obtidos para as fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4 estão apresentados na Figura 119 e Figura 120, respectivamente. Foi observado que não houve recuperação elástica para a fase isotrópica.

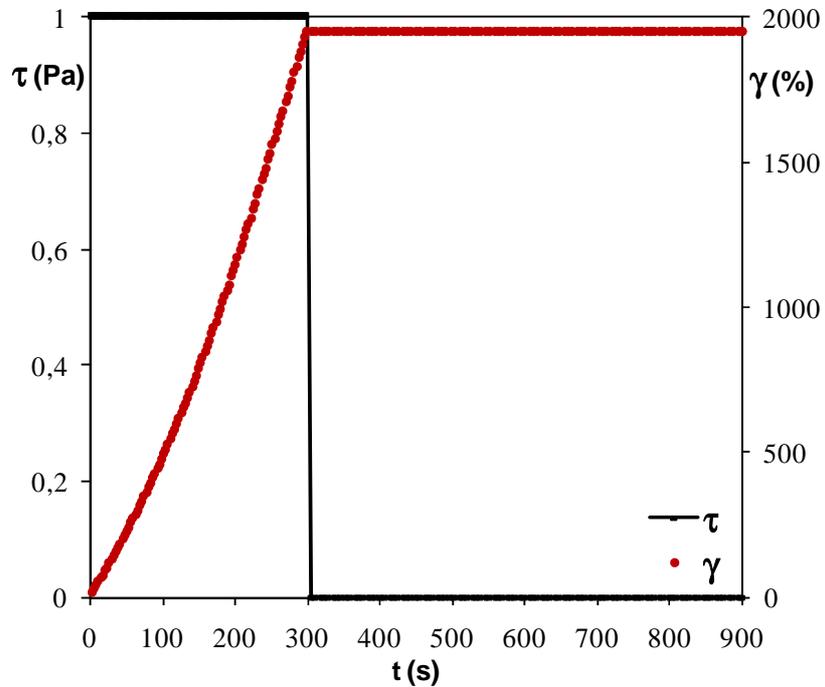


Figura 119 – Teste de *creep-recovery* do piche PPC 4 ISO

A recuperação elástica medida para a fase anisotrópica do piche PPC 4 foi de 52,0% (Figura 120).

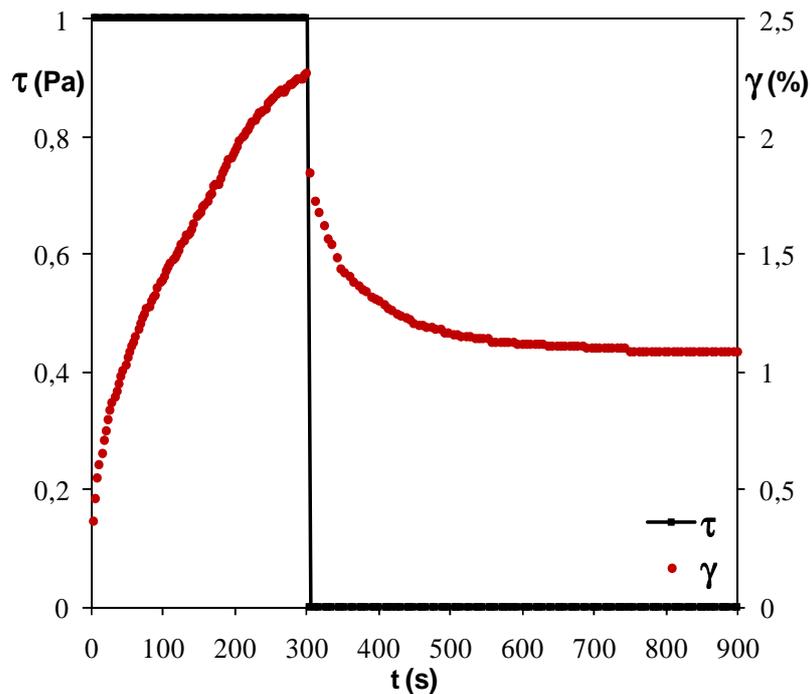


Figura 120 – Teste de *creep-recovery* do piche PPC 4 ANISO

4.5.6. **Step Change**

Os testes de *step change* foram realizados para estudar o comportamento tixotrópico das amostras de piche. Esse teste consiste em inicialmente aplicar uma taxa de cisalhamento constante e elevada, e em seguida a taxa de cisalhamento é reduzida bruscamente e a resposta de tensão de cisalhamento deve ser analisada. Quando o material é tixotrópico, a tensão de cisalhamento diminui com o tempo até alcançar o equilíbrio, indicando a quebra da microestrutura, seguido pelo aumento gradual da tensão de cisalhamento até um novo patamar quando a taxa de cisalhamento é reduzida, indicando a reconstrução da microestrutura [44]. A representação esquemática desse teste está apresentada na Figura 121:

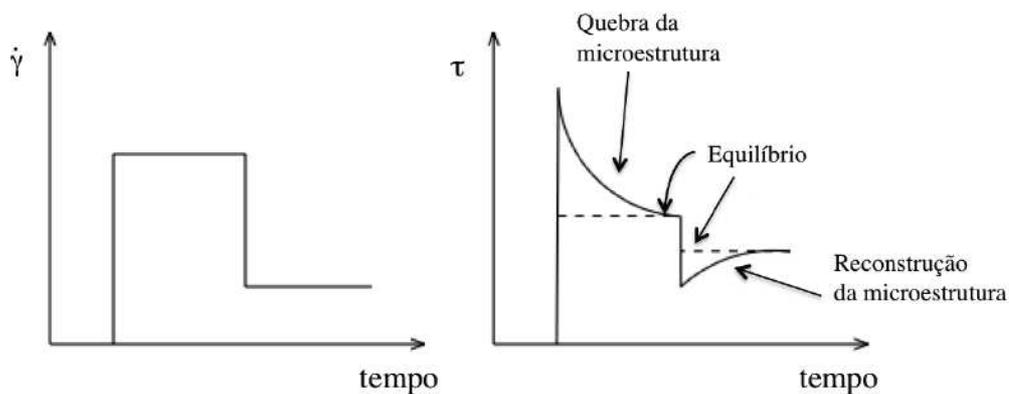


Figura 121 – Representação esquemática do teste de *step change*

As condições utilizadas nos testes de *step change* realizados para as amostras de piche estão apresentadas na Figura 122. Na primeira etapa dos testes foi aplicada uma taxa de cisalhamento constante de 100 s^{-1} durante 5 minutos e na segunda etapa foi aplicada uma taxa de cisalhamento constante de 1 s^{-1} durante 10 minutos. Todos os testes foram realizados a 40°C acima do ponto de amolecimento dos piches.

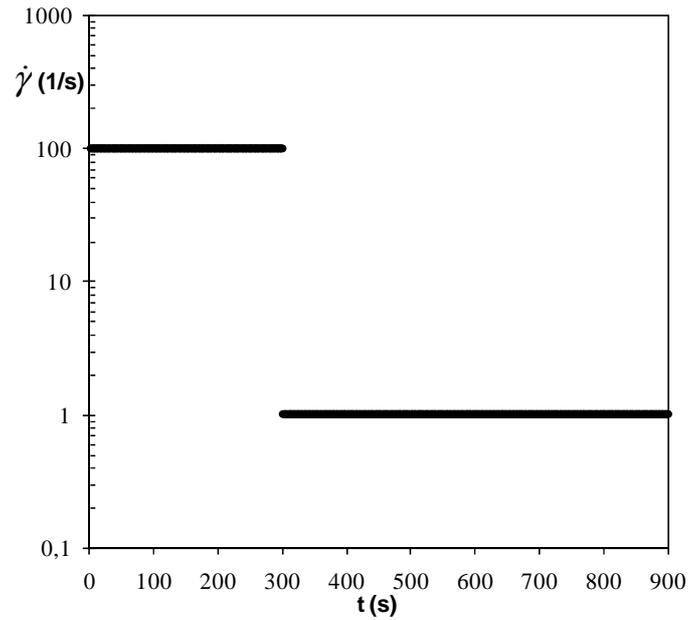


Figura 122 – Condições utilizadas para os testes de *step change* dos piche

A Figura 123 apresenta o gráfico do teste de *step change* obtido para o piche PPC 1. Pode-se observar que não houve diminuição da tensão na primeira etapa do teste, indicando que não houve quebra da microestrutura, e não foi observado aumento da tensão na segunda etapa do teste, indicando que não houve reconstrução da microestrutura. Isso mostra que o piche PPC 1 não apresentou comportamento tixotrópico.

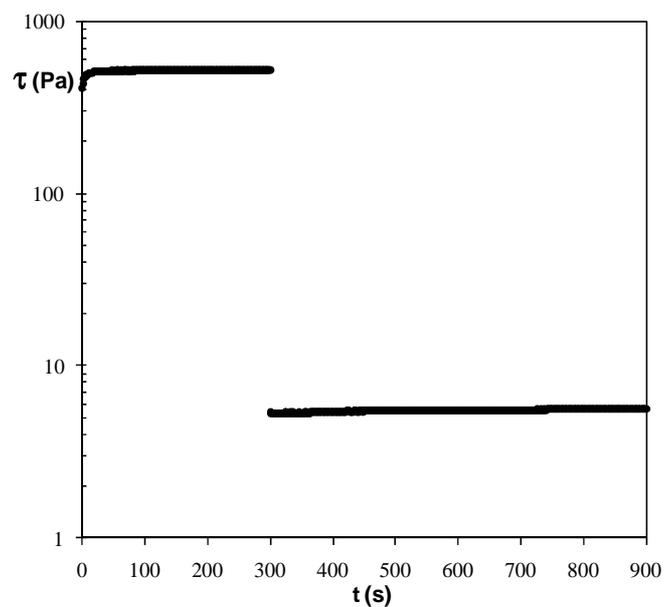


Figura 123 – Teste de *step change* do piche PPC 1

A Figura 124 apresenta o gráfico do teste de *step change* obtido para o piche PPC 2.

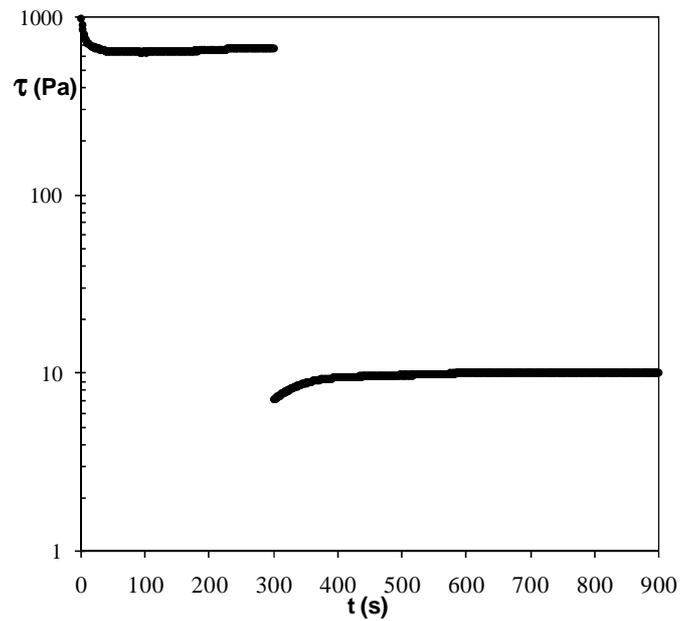


Figura 124 – Teste de *step change* do piche PPC 2

A Figura 125 apresenta o gráfico do teste de *step change* obtido para o piche PPC 3.

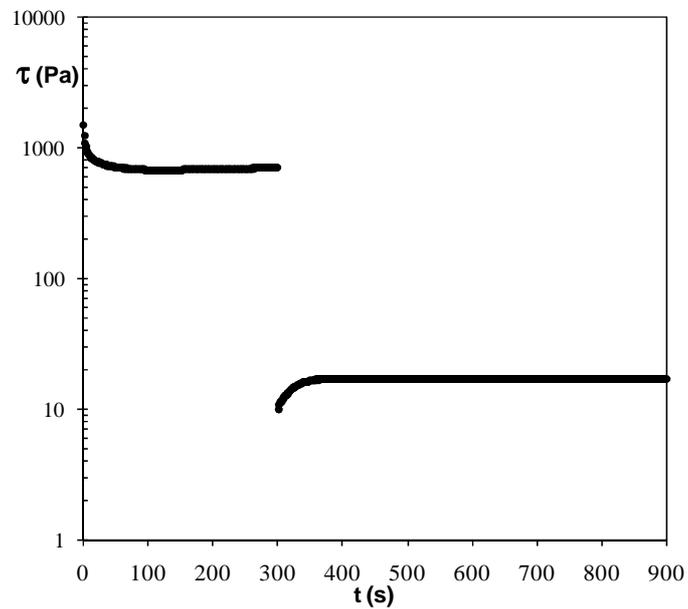


Figura 125 – Teste de *step change* do piche PPC 3

O gráfico do teste de *step change* obtido para o piche PPC 4 está apresentado na Figura 126.

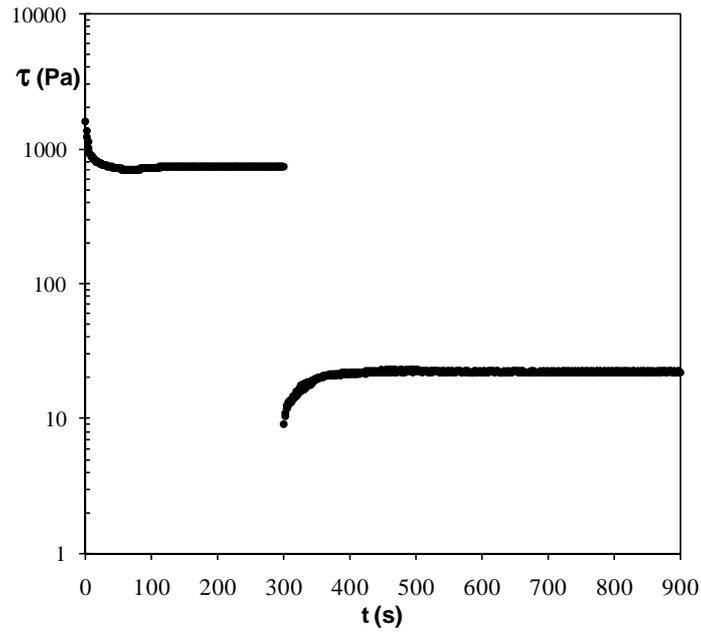


Figura 126 – Teste de *step change* do piche PPC 4

O gráfico do teste de *step change* obtido para o piche PPC 5 está apresentado na Figura 127.

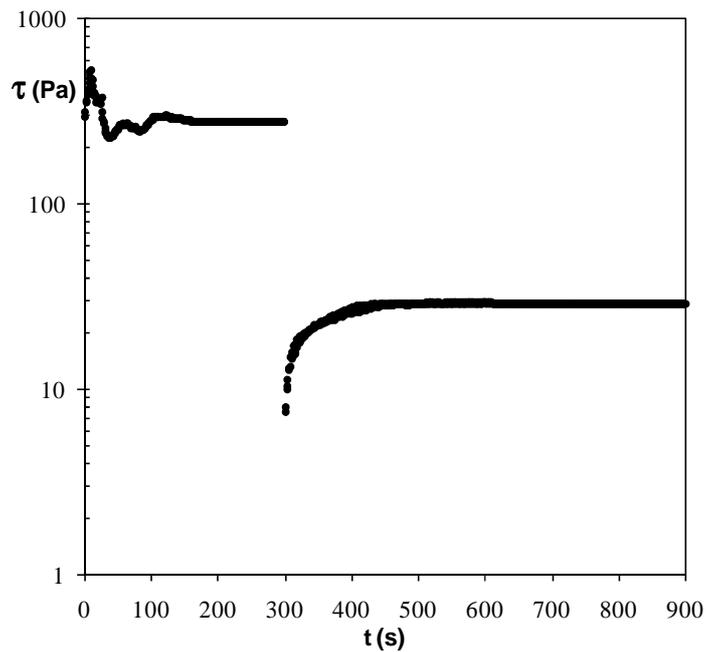


Figura 127 – Teste de *step change* do piche PPC 5

Os resultados dos testes de *step change* dos piches mostraram que os piches PPC 2, PPC 3, PPC 4 e PPC 5 apresentaram diminuição da tensão na primeira etapa do teste, que indica uma quebra na microestrutura e foi observado um aumento da tensão na segunda etapa, que indica a reconstrução

na microestrutura. Isso mostra que esses piches apresentaram comportamento tixotrópico.

A tixotropia é geralmente o resultado de forças atrativas relativamente fracas entre as partículas. Essas forças causam a formação de flocos, que normalmente se desenvolvem para formar redes. As ligações interpartículas são, entretanto, fracas o suficiente para serem quebradas por tensões mecânicas que ocorrem durante o escoamento. Durante o escoamento a rede se quebra em flocos separados, que diminuem de tamanho quando a taxa de cisalhamento é aumentada. A redução da taxa de cisalhamento pode causar o crescimento dos flocos e a reconstrução da rede [44].

De acordo com Collet e Rand, a explicação mais provável para o comportamento tixotrópico observado em um piche mesofásico estudado por eles é uma transformação sol-gel reversível. De acordo com eles, as partículas de mesofase coagulam lentamente formando um gel fraco, que é quebrado quando o cisalhamento é aplicado. Os mesmos autores enfatizaram que o comportamento tixotrópico também pode ter ocorrido devido à deformação das esferas de mesofase durante o cisalhamento, com a possibilidade da ruptura das esferas, seguido de uma recoalescência quando a taxa de cisalhamento é removida [56].

Os testes de *step change* dos piches também mostraram que a reconstrução da microestrutura observada na segunda etapa dos testes aumentou de acordo com o tempo de tratamento térmico e com o teor de anisotropia dos piches.

Os gráficos dos testes de *step change* obtidos para as fases isotrópica e anisotrópica do piche PPC 4 estão apresentados na Figura 128 e Figura 129. Foi observado que a fase isotrópica não apresentou diminuição da tensão na primeira etapa do teste, indicando que não houve quebra da microestrutura, e não foi observado aumento da tensão na segunda etapa do teste, indicando que não houve reconstrução da microestrutura. Isso mostra que a fase isotrópica não apresentou comportamento tixotrópico.

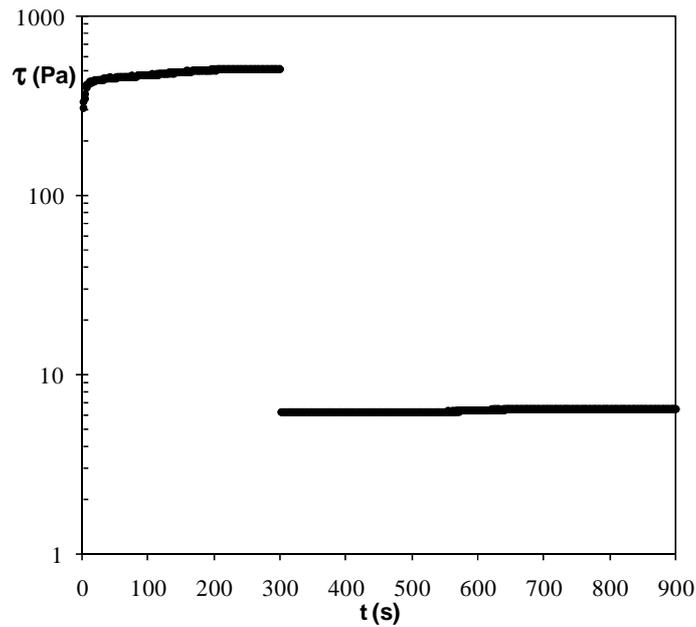


Figura 128 – Teste de *step change* do piche PPC 4 ISO

A fase anisotrópica apresentou diminuição da tensão na primeira etapa do teste, indicando que houve quebra da microestrutura, e foi observado aumento da tensão na segunda etapa do teste, indicando que houve reconstrução da microestrutura. Isso mostra que a fase anisotrópica apresentou comportamento tixotrópico (Figura 129).

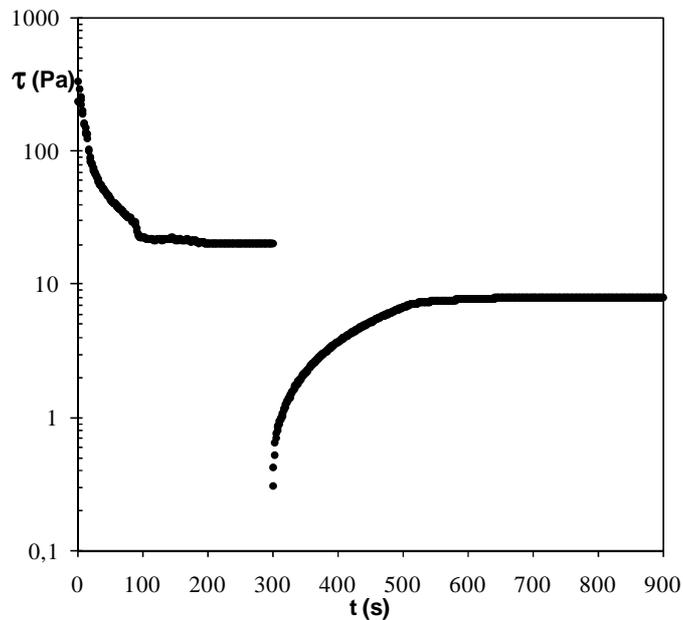


Figura 129 – Teste de *step change* do piche PPC 4 ANISO