



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,  
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



**(11) BR 112018008961-3 B1**

**(22) Data do Depósito:** 18/11/2016

**(45) Data de Concessão:** 14/02/2023

**(54) Título:** MATERIAL DE CARBONO PARTICULADO QUE PODE SER PRODUZIDO A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS E PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO

**(51) Int.Cl.:** C09C 1/48; B01F 17/00; C09C 1/56.

**(30) Prioridade Unionista:** 05/02/2016 DE DE 10 2016 201 801.9; 21/11/2015 DE DE 10 2015 014 956.3; 29/11/2015 DE DE 10 2015 015 550.4; 29/11/2015 DE DE 10 2015 015 549.0.

**(73) Titular(es):** SUNCOAL INDUSTRIES GMBH.

**(72) Inventor(es):** TOBIAS WITTMANN; KLAUS BERGEMANN.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2016078176 de 18/11/2016

**(87) Publicação PCT:** WO 2017/085278 de 26/05/2017

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 03/05/2018

**(57) Resumo:** MATERIAL DE CARBONO PARTICULADO QUE PODE SER PRODUZIDO A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS E PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO. A presente invenção se refere a um material de carbono particulado, que pode ser produzido a partir de matérias-primas renováveis, em particular, a partir de biomassa contendo lignina, com um teor de  $^{14}\text{C}$ , que corresponde ao das matérias-primas renováveis, preferivelmente superior a 0,20 Bq/g de carbono, em particular, preferivelmente superior a 0,23 Bq/g de carbono, preferivelmente, contudo, é respectivamente inferior a 0,45 Bq/g de carbono; com um teor de carbono com base na matéria seca sem cinzas entre 60% de Ma.- e 80% de Ma.-; com uma superfície STSA das partículas primárias de pelo menos 5 m<sup>2</sup>/g e no máximo 200 m<sup>2</sup>/g e com um valor de absorção de óleo (OAN) entre 50 ml/100 g e 150 ml/100 g. A presente invenção se refere, do mesmo modo, a um processo para a sua produção e seu uso.

**"MATERIAL DE CARBONO PARTICULADO QUE PODE SER PRODUZIDO A PARTIR DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS E PROCESSO PARA SUA PRODUÇÃO"**

[1] A presente invenção se refere a um material de carbono particulado, de acordo com a reivindicação 1 e a um processo para a sua produção, de acordo com a reivindicação 9 e o uso do material, de acordo com a reivindicação 19 em misturas poliméricas.

**Descrição**

[2] Existem diversas aplicações para o material de carbono particulado. Uma aplicação é a utilização como material de enchimento para polímeros, tais como elastômeros, termo- ou duroplásticos. Na produção de artigos de borracha a partir de elastômeros são usados materiais de enchimento, para influenciar as propriedades técnicas da borracha dos artigos de borracha reticulados, por exemplo, medidas como resistência à tração, dureza, rigidez ou resistência à ruptura. Além disso, assim, são ajustadas as propriedades do produto, tais como, por exemplo, nos pneus de veículos a resistência ao rolamento, atrito e aderência em piso molhado. A influência das propriedades técnicas da borracha por um material de enchimento também é designada como reforço.

[3] Atualmente, os materiais de enchimento mais amplamente utilizados são a fuligem e o ácido silícico. A fuligem é produzida, na maioria, através de pirólise de gás natural, partes de óleo em bruto e/ou óleos à base de carbono, sendo que, dependendo da qualidade da fuligem na produção, são produzidas quantidades consideráveis de dióxido de carbono. O ácido silícico de precipitação é produzido através de vidro solúvel, sendo que na produção de vidro solúvel são obtidas, do mesmo modo, grandes

quantidades de dióxido de carbono.

[4] No curso da escassez de recursos de carbono fóssil (compare os óleos derivados do petróleo em bruto e de carbono como matéria-prima de fuligem), da economia de produtos químicos (veja o ácido sulfúrico na precipitação de ácido silícico), mas principalmente no curso do impedimento de emissões de dióxido de carbono a partir de fontes fósseis (veja a decomposição do carbono na produção de vidro solúvel; veja a combustão de óleo ou gás na câmara de pré-combustão de reatores de fuligem, bem como combustão parcial da matéria-prima de fuligem na formação de fuligem), há uma crescente necessidade de produzir produtos industriais à base de matérias-primas renováveis. Nas matérias-primas renováveis, todo o carbono provém de dióxido de carbono atmosférico. Na utilização energética de matérias-primas renováveis, o equilíbrio de dióxido de carbono é, assim, amplamente neutro. Na reciclagem de matérias-primas renováveis nenhum carbono fóssil é liberado na produção e mesmo o carbono atmosférico no material contendo carbono é ligado - pelo menos durante o período da utilização dos respectivos produtos -.

[5] A seguir, é descrito, por exemplo, um material de carbono particulado à base de matérias-primas renováveis, que pode ser usado como material de enchimento, que apresenta propriedades surpreendentemente boas ao ser usado como material de enchimento em elastômeros, em comparação com os materiais de enchimento classicamente produzidos fuligem e ácido silícico.

[6] A seguir, é descrito o significado dos termos utilizados no presente caso:

[7] Um material de enchimento é um sólido particulado, ao qual é acrescentado um elastômero, termoplástico ou duroplástico. Dependendo da propriedade do

material de enchimento, por exemplo, ao ser adicionado aos elastômeros, as propriedades técnicas da borracha de uma mistura de borracha reticulada (por exemplo, através de vulcanização), são influenciadas de forma muito distingue-sente através da adição do material de enchimento, via de regra, junto com outros aditivos antes da reticulação.

[8] Um material de enchimento típico é o ácido silícico. Por ácido silícico entende-se essencialmente o ácido silícico de precipitação, que é usado principalmente em artigos de borracha. Além disso, há também o ácido silícico pirogênico.

[9] Um outro material de enchimento típico é a fuligem. Aqui, entende-se sempre a fuligem industrial, portanto, uma fuligem produzida de modo tecnicamente específico com propriedades definidas. A fuligem é produzida principalmente através de combustão incompleta ou pirólise. Por fuligem não são entendidos aqui quaisquer subprodutos de uma combustão, tal como no caso de fuligem do diesel ou fuligem de chaminé.

[10] O efeito de reforço de fuligem e/ou de ácido silícico correlaciona-se fortemente com o tamanho da partícula primária do material de enchimento. O tamanho da partícula primária está em relação direta com a superfície específica.

[11] Perante esse fundamento, as fuligens de baixa superfície são designadas como fuligens inativas, fuligens com superfície média como fuligens semi-ativas e fuligens de alta superfície como fuligens ativas, sendo que por atvidade é entendido, aqui, o grau do efeito de reforço das respectivas fuligens na borracha. Para esse fim, compare também a norma ASTM D 1765. De maneira típica, as fuligens inativas têm superfícies BET < 30 m<sup>2</sup>/g, fuligens semi-ativas, 30 - 70 m<sup>2</sup>/g e fuligens ativas, 90 até > 150 m<sup>2</sup>/g.

A importância da superfície como variável de controle torna-se também nítido no fato, de que o primeiro algarismo das fuligens ASTM espelham o tamanho de partícula, respectivamente, a superfície. No ácido silícico, a distinção é menos pronunciada. Ácidos silícicos com efeito de reforço nítido têm de maneira típica superfícies BET > 100 m<sup>2</sup>/g. Por material de enchimento entende-se, a seguir, um produto, que atinge pelo menos o desempenho de uma fuligem inativa. Um desempenho, que é pelo menos comparável com o de uma fuligem inativa, é designado, a seguir, também como efeito de reforço. Uma fuligem inativa típica é N990.

[12] A superfície da partícula compõe-se da superfície externa e da interna. A variável mensurada associada é a superfície específica do material particulado. A superfície específica pode ser medida como superfície externa por meio de *statistical thickness surface area*, de forma abreviada, STSA ou como superfície total da superfície externa e interna por meio de superfície de nitrogênio de acordo com o Brunauer, Emmett e Teller, de forma abreviada, BET. A distinção entre a superfície interna e externa resulta essencialmente a partir da porosidade do material. A superfície interna compreende, além da superfície que envolve as partículas, adicionalmente também a superfície, que está presente nos poros. Assim, um material de partículas grossas, que tem uma superfície externa comparativamente pequena (portanto, superfície STSA), pode apresentar, apesar disso, uma alta superfície total (portanto, superfície BET) (que consiste em superfície externa e interna), caso esse seja muito poroso.

[13] Para a descrição da finura de um material em relação a valores da superfície específica deve se aplicar,

portanto, a rigor, apenas a superfície STSA. Ao contrário, a distinção-sença da "superfície BET menos a superfície STSA" é uma medida para a porosidade de materiais de partículas finas, visto que essa representa a superfície dos poros. Quanto menor é a distinção-sença, tanto menos poroso é o material. No caso dos materiais não porosos, a BET também descreve bem a finura.

[14] A determinação da superfície BET e da superfície STSA ocorre de acordo com a norma ASTM D 6556-14. Na presente invenção, desviando dessa, a preparação da amostra/desgaseificação para a medição de STSA e BET ocorre a 150 °C.

[15] Do mesmo modo, os métodos e seu significado são descritos em "Kautschuktechnologie" (Fritz Röthemeier, Franz Sommer, 3<sup>a</sup> edição, Carl Hanser Verlag Munique 2013) na página 289, no exemplo de uma fuligem clássica. O método mais importante para a determinação da superfície específica é a medição da adsorção de nitrogênio de acordo com Brunauer, Emmett e Teller (método BET). Neste caso, inicialmente uma amostra da fuligem é aquecida no vácuo, para remover as matérias adsorvidas na superfície. Depois do resfriamento, a amostra é solicitada com nitrogênio à temperatura de ebulição (77 K) e se determina o volume adsorvido, bem como a pressão do vapor de equilíbrio associada. Com baixas pressões forma-se inicialmente uma camada monomolecular, à qual são justapostas outras camadas com aumento de pressão. A superfície específica pode ser determinada avaliando a isotermia de adsorção de acordo com o método BET com uma pressão parcial do nitrogênio de 0,1 a 0,3. Para determinações rotineiras bastam medições de ponto único.

[16] A determinação da superfície por meio de adsorção de N<sub>2</sub> para fuligens microporosas fornece uma

superfície maior, visto que as moléculas de nitrogênio também podem penetrar nos poros. Esse efeito pode ser evitado usando substâncias tensoativas, que são maiores do que os poros (método CTAB) ou através da determinação da adsorção de N<sub>2</sub> com pressões parciais mais elevadas (0,2 a 0,5) e com uma avaliação secundária (método STSA).

[17] Método STSA (Statistical Thickness Surface Area): A avaliação recorre aos mesmos dados de medição como no método BET, a medicação ocorre, contudo, com pressões parciais mais elevadas (0,2 a 0,5). O método STSA baseia-se no chamado método de avaliação t-Plot de acordo com Boer, mais tarde modificado por Magee. Aqui, parte-se do fato, de que a adsorção ocorre localmente distingue-sente em várias alturas de empilhamento e depois apresentam uma espessura estatística. A superfície STSA é especificada, do mesmo modo, em m<sup>2</sup>/g e é uma medida para a superfície "externa" de uma partícula de fuligem, essa é principalmente, contudo, uma medida para a superfície de borracha eficaz.

[18] Na comparação do desempenho da fuligem ou do ácido silícico em artigos de borracha reticulada, é conveniente, perante a dependência conhecida entre a superfície específica e o desempenho, comparar os materiais de enchimento com a superfície específica similar. Por superfície similar é entendido aqui e a seguir, que os valores BET de materiais não porosos ou os valores STSA não estão separados mais do que aproximadamente 10 - 20 m<sup>2</sup>/g.

[19] A fuligem e o ácido silícico são formados a partir de partículas primárias. Essas unidades geométricas não isoladas existentes, mas que podem ser reconhecidas em representações gráficas, são fundidas para formar agregados, sendo que a fusão ocorre através de fortes ligações químicas. Além disso, os agregados podem ser juntados para formar aglomerados, sendo que a ligação de

vários agregados para formar aglomerados ocorre através de forças fracas. Os aglomerados podem ser destruídos através de dispersão. O grau de formação do agregado está em desuso através da adsorção DBP ou é descrita atualmente através da absorção de óleo. Mais detalhes são encontrados na norma ASTM D 2414. Fala-se também do índice de absorção de óleo com a abreviação OAN para inglês *oil absorption number*. Um alto valor da absorção DBP ou de óleo caracteriza um material com agregados altamente ramificados. Principalmente no caso da fuligem, a chamada estrutura tem uma influência direta sobre seu efeito de reforço.

[20] O desempenho da fuligem ou do ácido silícico em aplicações de borracha é determinado, via de regra, através da medição de parâmetros técnicos da borracha. Os parâmetros técnicos da borracha descrevem certas propriedades de uma mistura de borracha no estado reticulado, por exemplo, vulcanizado. A esse respeito, neste relatório devem ser entendidos por artigos de borracha os artigos de borracha prontos depois de sua reticulação, respectivamente, vulcanização. Esses artigos de borracha prontos no presente relatório também são designados como peças de borracha, artigos moldados, artigos de materiais elastoméricos ou produto de borracha. A partir da ampla variedade de peças de borracha nos mais variados campos de aplicação, resultam inúmeros tamanhos distingue-sentes para a descrição de peças de borracha. Dependendo do campo de aplicação, os valores de um tamanho mencionados como positivos em outro ponto também podem ser avaliados como negativos. Como parâmetros técnicos da borracha são aplicados principalmente a resistência à tração (ASTM D 412, DIN 53504), resistência à ruptura (DIN 53455), bem como os valores de tensão a 50 %, 100 %, 200 % e 300 % de alongamento (DIN 53504), a seguir, designados

como os chamados módulo 50 %, módulo 100 %, módulo 200 %, respectivamente, módulo 300 %. Além disso, por exemplo, a dureza (ASTM D 2240) pode ter um papel importante. Para esses tamanhos, consideram-se como positivos valores elevados, mas não elevados demais.

[21] Um outro valor característico técnico da borracha é utilizado o fator de perda tan delta como quociente do módulo de perda  $E''$  e módulo de memória  $E'$  do material elastomérico. O valor do tan delta é distingui-senciado na faixa de temperatura elevada, em particular, o tan delta a 60 °C e o tan delta na faixa de temperatura mais baixa, em particular, o tan delta a 0 °C. Enquanto o tan delta a 60 °C conclui para um atrito de rolamento de um pneu, o tan delta a 0 °C é utilizado para avaliar a aderência molhada de um pneu. Para o tan delta a 60 °C, preferem-se neste contexto, valores baixos, para o tan delta a 0 °C, valores elevados. Os valores tan delta são determinados no decorrer de uma análise dinamicamente mecânica (*temperature sweep*). A análise dinamicamente mecânica (DMA) é efetuada no caso aqui descrito com peças moldadas em forma de prisma com as medidas 2x10x35 mm para a variação de temperatura, em um Eplexor 150N Dynamic Mechanical Thermal Spectrometer.

[22] O ácido silícico não tratado é um material de enchimento com grupos funcionais polares, que pode perturbar a reticulação em sistemas reticulados com enxofre. A perturbação da reticulação com enxofre pode se basear, por exemplo, na adsorção de agentes auxiliares de vulcanização nos grupos funcionais polares da superfície do material de enchimento. Além disso, por exemplo, as distingue-sentes energias superficiais de polímero e material de enchimento podem evitar uma boa dispersão do material de enchimento no polímero e com o reaquecimento da

mistura (por exemplo, na vulcanização), levar a uma reaglomeração indesejável das partículas de material de enchimento já dispersas (a chamada flocação do material de enchimento). Esse é o ponto de partida para a adição de reagentes ao ácido silícico. No caso mais simples, os grupos polares do ácido silícico são reagidos com compostos básicos adequados, com o que esses grupos são desativados ou mascarados. O ácido silícico como um todo é ativado, dessa maneira, em sua função como material de enchimento de reforço, isto é, a química superficial do ácido silícico é ajustada através dessa ativação ou ao mascaramento à química superficial do polímero. Para esse fim, compare: Fritz Röthemeier, Franz Sommer, 3<sup>a</sup> edição, Carl Hanser Verlag Munique 2013 na página 301 - 302.

[23] Para melhorar as propriedades técnicas da borracha, o ácido silícico é usado, via de regra, com reagentes de acoplamento. Reagentes de acoplamento são compostos bifuncionais que, por um lado, se ligam ao ácido silícico e, por outro lado, à borracha e, assim, podem produzir uma ligação entre o ácido silícico e a borracha. Isso é particularmente importante, visto que o ácido silícico e a borracha são quimicamente incompatíveis um em relação ao outro. Um reagente de acoplamento típico é o tetrassulfeto de bis(trietoxipropilsilila) ao usar o ácido silícico na borracha.

[24] Na aplicação de material sintético são usados promotores de adesão que, do mesmo modo, providenciam uma ligação entre o polímero e um outro componente, que pode ser um outro polímero ou um material de enchimento. No presente relatório entende-se por reagente de acoplamento também um promotor de adesão.

[25] No campo da caracterização de pós, especifica-se muitas vezes também o tamanho do grão ou a distribuição

do tamanho do grão. Essa é determinada principalmente através da difração a laser ou análise granulométrica. Via de regra, é especificada qual proporção percentual tem ou o número (distribuição Q0) ou o volume (distribuição Q3) de partículas de um determinado alongamento geométrico na quantidade total das partículas. A especificação ocorre de maneira usual em  $\mu\text{m}$ . O tamanho do grão abrange, neste caso, o tamanho da partícula presente separada nas condições concretas. Esse depende do meio de dispersão e da qualidade da dispersão. O tamanho do grão não distingue entre partículas como resultado da aglutinação macroscópica, por exemplo, devido a materiais estranhos, partículas como resultado da aglomeração microscópica com recurso de dispersão insuficiente ou partículas em forma de agregados isolados ou partículas primárias. Esse especifica o alongamento de um corpo limitado para fora, também se esse consiste eventualmente em várias partes ligadas. Por meio da densidade do material (densidade bruta), a distribuição da massa pode ser calculada a partir da distribuição do volume.

[26] A morfologia de materiais de enchimento pode ser em forma de fibra, em forma de lâmina ou esférica. Como critério de distinção-senciação pode ser aplicada a relação de comprimento para diâmetro. Os alongamentos em várias direções espaciais são determinados, para esse fim, por exemplo, por meio de medições por microscopia eletrônica (TEM, REM). Muitas vezes, fala-se também da relação de aspecto, do quociente do maior e menor alongamento. Pode ser especificada tanto na forma  $x:y$  como também na forma do quociente calculado. Uma esfera teria, com isso, como quociente calculado uma relação de aspecto de 1, uma estrutura elipsóide de aproximadamente 1,5 até 2 e uma estrutura similar à fibra superior a 10.

[27] Fuligem convencional, que é produzida a partir de matérias-primas de origem fóssil, portanto, à base de alcatrão de carvão, gás natural ou petróleo, é designada a seguir, como fuligem clássica. Ao contrário, fala-se de fuligem biogênica, se a fuligem foi produzida a partir de matérias-primas renováveis.

[28] Matérias-primas de origem fóssil são principalmente todas as matérias derivadas do petróleo, tais como destilados, resíduos de destilação ou componentes de petróleo processados por processos de craqueio. Do mesmo modo, as matérias-primas fósseis incluem todos os produtos, que são obtidos na destilação, coqueificação ou liquefação de linhita, carvão mineral ou antracita. Também o gás natural é uma matéria-prima fóssil. A todas as fontes de carbono é comum, que seu teor de  $^{14}\text{C}$  se situa abaixo daquele das matérias-primas renováveis, visto que essas não participam mais da troca isotrópica estável.

[29] Matérias-primas renováveis, ao contrário, são todos os produtos, que são derivados da utilização direta de plantas ou animais. Quando se pensa no processo de produção de fuligem, esses poderiam ser principalmente óleos vegetais ou gorduras animais. No sentido ampliado e, com isso, no sentido desse relatório descritivo, inclui-se qualquer biomassa.

[30] Biomassa são todas as matérias orgânicas, que são acessíveis a partir da utilização de plantas ou animais ou são obtidas como desperdícios dessa utilização; inclusive produtos secundários produzidos ou separados dessa e desperdícios. Sem impor aqui uma restrição, como formas típicas de biomassa podem ser mencionados a madeira, palha, açúcar, amido, óleo vegetal, folhas, cascas, bagaço, infrutescências vazias, resíduos de fermentação, restos de plantas verdes ou resíduos municipais orgânicos. É comum,

designar material orgânico, que tem um tempo de regeneração mais curto do que a turfa, como biomassa. Em especial, incluem-se também desperdícios da utilização industrial de plantas. Por exemplo, grandes quantidades de madeira são processadas na indústria de celulose, nas quais são obtidos desperdícios contendo lignina, tais como lixívia preta. A todas as biomassas é comum, que seu teor de  $^{14}\text{C}$  se situa acima daquele de matérias-primas fósseis, visto que essas participam da constante troca de isótopos.

[31] Um tipo de biomassa é lignina, que é obtida em alguns processos de processamento de madeira. A lignina é um polímero de origem natural, que pode derivar principalmente dos elementos de composição básicos do álcool de cumarila, de coniferila e de sinapila. Dependendo do processo de processamento de madeira, essa é obtida em grandes quantidades como lignina KRAFT, via de regra, dissolvida em lixívia preta, lignina de hidrólise ou sulfonato de lignina. Dependendo do valor de pH no respectivo processo de processamento, nos grupos hidroxila típicos para lignina os átomos de hidrogênio podem ser substituídos de forma proporcional por cátions metálicos. O sulfonato de lignina, a rigor, já é um derivado químico da lignina, visto que esse dispõe de grupos sulfonato adicionais, introduzidos durante o processamento.

[32] HTC é uma abreviação para a carbonização hidrotérmica. Neste caso, trata-se do tratamento de uma substância em fase aquosa sob exclusão de pressão e com temperatura aumentada. Através da pressão aumentada, é possível realizar reações em água líquida, nas quais a temperatura se situa bem acima de 100 °C, portanto, acima do ponto de ebulição da água a pressão normal.

[33] Materiais de enchimento com efeito de reforço são usados, de acordo com o estado da técnica,

principalmente para melhorar as propriedades técnicas da borracha de artigos de borracha. Os dois materiais de enchimento mais amplamente utilizados para aplicações de borracha são a fuligem e o ácido silícico. A fuligem é obtida quase que exclusivamente a partir de matérias-primas fósseis. Visto que no caso do produto de acordo com a invenção trata-se, por exemplo, de um material de carbono particulado que pode ser usado como material de enchimento, que é obtido a partir de matérias-primas renováveis, as fuligens clássicas, obtidas a partir de matérias-primas fósseis, não pertencem ao estado da técnica. No caso do ácido silícico trata-se de um material de enchimento, que é obtido a partir de compostos de silício inorgânico. Por isso, os ácidos silícicos não são incluídos, do mesmo modo, ao estado da técnica.

[34] O objetivo de atividades científicas, é o desenvolvimento de materiais de enchimento alternativos a partir de matérias-primas renováveis. A principal parte desses esforços de desenvolvimento acompanha como objetivo decisivo, o de imitar tão bem quanto possível as propriedades da fuligem através do beneficiamento de matérias-primas renováveis. Isso se refere, em particular, à proporção de carbono que é ajustada, via de regra, para mais de 90 %, mas também a proporção de carbono grafítico. Por isso, os materiais assim produzidos são mencionados também como fuligem biobásica ou *bio-based Carbon Black*. Na maioria das vezes, o objetivo paralelo é fornecer um material de enchimento a partir de matérias-primas renováveis, que pode substituir pelo menos parcialmente as fuligens clássicas. Além disso, há esforços de desenvolvimento, visando o uso de matérias-primas renováveis opcionalmente depois de uma purificação, fracionamento ou Trituração, diretamente como material de

enchimento.

[35] A partir do documento WO 2010/043562 A1 sabe-se, por exemplo, que a fuligem também pode ser produzida a partir de matérias-primas renováveis. A fuligem publicada deve apresentar como material de enchimento com uma distribuição de tamanho do agregado especialmente apertada, principalmente um módulo melhor nas aplicações de borracha. As fuligens caracterizadas no documento WO 2010/043562 A1 situam-se, com respeito às suas propriedades básicas, na faixa das fuligens clássicas N220 e N375. A fuligem aqui descrita é produzida no processo de fornalha clássico, sendo que em uma câmara de pré-combustão é usado gás natural e ocorre a liberação de carbono fóssil. A fuligem assim obtida apresenta um teor de S de no máximo 2,5 %, um teor de componentes voláteis de acordo com a norma DIN 53552 de no máximo 2,5 % e, com isso, aproximadamente um teor de C superior a 95 % de carbono.

[36] No documento WO 2014/096544 A1 é reivindicado um produto de carbono, que é formado a partir de partículas porosas de carbono com uma superfície superior a 500 m<sup>2</sup>/g e com um volume médio de poro inferior a 1 ml/g, que por sua vez consistem em partículas primárias, tais como, por exemplo, agregados, que têm um tamanho de partícula inferior a 250 nm. O produto de carbono é obtido a partir da carbonização hidrotérmica de bio-material, que tem mais de 40 % de carbono com base na massa seca. Como substâncias de partida são mencionadas a lignina, tanino e betulina, lignina de hidrólise, produtos da produção de papel, placas, biocombustível ou produtos de fermentação de cerveja. O teor de carbono dos produtos descritos nos exemplos situa-se, com isso, entre 77,31 e 86,44 % de carbono. A forte carbonização do material especificada nos exemplos significa que outros elementos, tais como

principalmente oxigênio e hidrogênio, devem ser esgotados. Isso leva obrigatoriamente à desvantagem, de que a química superficial do material empobrece, isto é, há menos grupos funcionais na superfície. O menor número de grupos funcionais atuam de forma desvantajosa sobre possíveis mecanismos de ligação ao polímero.

[37] Sabe-se também, que matérias-primas renováveis, tais como lignina ou derivados de lignina tanto sem como também com reagentes de acoplamento podem ser usadas diretamente em misturas de borracha, a fim de influenciar as propriedades técnicas da borracha no estado reticulado.

[38] Assim, o documento DE 10 2008 050 966 A1 descreve uma mistura de borracha, que contém um derivado de lignina, mais especialmente um derivado de ácido ligninossulfônico, até álcalis ou sais de metais alcalinos do ácido ligninossulfônico. A mistura de borracha produzida com a utilização desse derivado de ácido ligninossulfônico pode conter, além disso, também fuligem ou anidrido silícico. O pedido de patente reivindica também um pneu a partir da mistura de borracha mencionada acima. É desvantajoso, tal como mostram os exemplos publicados no documento DE 10 2008 050 966 A1, que os derivados de lignina são usados sempre próximo de 40 phr de fuligem ou 80 phr de anidrido silícico/5 phr de fuligem. O termo anidrido silícico neste relatório é usado para o ácido silícico. Portanto, obtém-se apenas um melhoramento dos parâmetros técnicos da borracha em combinação com os materiais de enchimento clássicos.

[39] Ao usar as matérias-primas renováveis em misturas de borracha com o auxílio de reagentes de acoplamento, recorre-se, em particular, aos conhecimentos ao usar ácido silícico.

[40] Do ácido silícico sabe-se fundamentalmente, que

em sistemas reticulados com enxofre, os materiais de enchimento com grupos funcionais polares, tais como, por exemplo, ácido silícico não tratado, perturbam a reticulação. Ao mesmo tempo, sabe-se que essa perturbação pode ser atenuada através da adição de reagentes adequados, tais como aminas ou glicóis. Os grupos funcionais são bloqueados ou mascarados. Para esse fim, compare: Fritz Röthemeier, Franz Sommer, 3<sup>a</sup> edição, Carl Hanser Verlag Munique 2013 na página 301 - 302.

[41] No reforço com ácido silícico, sabe-se que o efeito do ácido silícico pode ser melhorado de modo significativo pelos reagentes de acoplamento. Neste caso, são usados alcoxissilanos funcionais que, por um lado, ao serem misturados com o grupo alcoxissilano formando uma ligação Si-O-Si, podem se ligar ao ácido silícico e mais tarde, com uma outra função na vulcanização opcionalmente com a colaboração de enxofre acrescentado, se ligam ao polímero de borracha. Como materiais de enchimento de reforço claros, são adequados o ácido silícico e silicatos. Através do tratamento do ácido silícico com silanos, as propriedades mecânicas e as propriedades de processamento são essencialmente melhoradas (veja Fritz Röthemeier, Franz Sommer: Kautschuktechnologie, 3<sup>a</sup> edição, Carl Hanser Verlag Munique 2013, página 112-113, capítulo 2.5.4.3 Füllstoffe).

[42] De modo similar, são conhecidos os usos de silano como reagente de acoplamento nas matérias-primas renováveis, que devem ser usadas como materiais de enchimento.

[43] Assim, o documento EP 2.223.928 A1 descreve uma lignina funcionalizada, sendo que os grupos contidos na lignina reagem com agentes de funcionalização e esses reagentes podem ser anidridos, ésteres e silanos. Além disso, é publicada uma mistura de borracha, que contém como

material de enchimento a lignina funcionalizada, eventualmente em mistura com fuligem clássica ou ácido silícico e opcionalmente um reagente de acoplamento para a lignina funcionalizada ou para o ácido silícico.

[44] Do mesmo modo, sabe-se que materiais finamente divididos (que seriam usados como materiais de enchimento) podem ser produzidos através de carbonização hidrotérmica (HTC).

[45] Por exemplo, seja feita referência ao documento WO 2014/122163 A1, que descreve um método para a produção de material de biomassa enriquecida com carbono, o material de biomassa obtido e seu uso. O material de uso material de lignocelulose é tratado a temperatura elevada, preferivelmente de no máximo 120 - 320 °C e em condições parcialmente oxidantes, isto é, na presença subestequiométrica de oxigênio, preferivelmente na faixa de 0,15 - 0,45 mol/kg de material de lignocelulose seco e depois de abrir o reator, os produtos opcionalmente sólidos são separados da mistura de reação. O material de uso tem um teor de umidade entre 10 % e 70 % e um tamanho entre 0,2 e 100 mm. A pressão aplicada situa-se entre 1 e 100 bar absolutos. Como tempo de reação são especificados 2-500 minutos. Preferivelmente, são usados 0,1 - 1 kg de água ou vapor/kg de lignocelulose. A concentração de carbono é aumentada em 8 - 25 %. O material obtido tem no máximo 45-60 % de carbono, além de 5-8 % de hidrogênio e 35-50 % de oxigênio. Como uso é especificada meramente a combustão, especialmente em estado moído, para o aquecimento a carvão em pó.

[46] Além disso, é conhecido um processo para obter lignina carbonizada com distribuição de tamanho do grão definida a partir de um líquido contendo lignina, em que o líquido contendo lignina é submetido a uma carbonização

hidrotérmica, com o que a lignina é transformada em uma lignina carbonizada e a lignina carbonizada é separada do líquido contendo lignina carbonizada, o líquido contendo lignina é submetido a uma carbonização hidrotérmica a temperaturas na faixa de cerca de 150 °C até cerca de 280 °C e a distribuição de tamanho do grão da lignina carbonizada, através da adaptação da concentração iônica de H<sup>+</sup> no líquido contendo lignina, é ajustada antes e/ou durante a carbonização hidrotérmica. Dessa maneira, sabe-se que através do ajuste da concentração iônica de H<sup>+</sup> de um líquido contendo lignina, é possível influenciar a distribuição do tamanho do grão do produto obtido, isto é, ao tamanho dos aglomerados.

[47] O objetivo da invenção é fornecer um material de carbono particulado a partir de matérias-primas renováveis, que pode ser usado, por exemplo, como material de enchimento, o qual, por exemplo, usado em misturas de borracha mostra, depois de sua reticulação, um desempenho comparável com parâmetros técnicos de borracha como uma fuligem clássica similar com respeito à superfície BET/STSA. Além disso, é objetivo da invenção fornecer um processo eficiente em relação ao uso de energia e substâncias auxiliares, por meio das quais o material de acordo com a invenção pode ser produzido.

[48] O objetivo é resolvido por um material de carbono particulado com as características da reivindicação 1 e por um processo para a sua produção com as características da reivindicação 9.

[49] De modo correspondente, é fornecido um material de carbono particulado, que pode ser produzido a partir de matérias-primas renováveis, em particular, a partir de biomassa contendo lignina, com as seguintes características:

- um teor de  $^{14}\text{C}$ , que corresponde às matérias-primas renováveis, preferivelmente superior a 0,20 Bq/g de carbono, em particular, preferivelmente superior a 0,23 Bq/g de carbono, preferivelmente, contudo, respectivamente inferior a 0,45 Bq/g de carbono;
- um teor de carbono, com base na substância seca sem cinzas, entre 60 % de Ma. e 80 % de Ma.;
- uma superfície STSA de pelo menos 5  $\text{m}^2/\text{g}$  e no máximo 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ; e
- um índice de absorção de óleo (OAN) entre 50 ml/100 g e 150 ml/100 g.

[50] Tal como citado acima, como matéria-prima renovável, é usada preferivelmente biomassa contendo lignina e aqui, em particular, biomassa contendo lignina com uma proporção de lignina Klason superior a 80 % (para determinar a proporção de lignina é aplicado o processo klason, no qual os polissacarídeos são degradados através de uma hidrólise ácida de duas etapas e o resíduo de lignina remanescente é, em seguida, pesado como lignina klason). A lignina é obtida como produto secundário de processos de fracionamento de biomassa lenhosa. Durante os processos de fracionamento, a lignina ou é levada à solução de maneira típica e depois separada de componentes não solúveis da biomassa lenhosa (por exemplo, processo KRAFT) ou a biomassa lenhosa é despolimerizada de tal modo, que a lignina permanece principalmente como sólido (por exemplo, processo de hidrólise). A lignina está presente, portanto, dependendo do tipo do processo de fracionamento, ou dissolvida em um líquido contendo lignina, por exemplo, lixívia preta ou como, via de regra, sólido mecanicamente desidratado. Se a lignina está presente dissolvida em um líquido contendo lignina, então a lignina pode ser

precipitada desse, via de regra, por exemplo, utilizando ácidos ou gases de ação ácida e ser obtida como sólido mecanicamente desidratado (compare, por exemplo, o processo LignoBoost).

[51] O teor de  $^{14}\text{C}$ , que corresponde às matérias-primas renováveis, distingue o material de carbono particulado presente, que pode ser usado, por exemplo, como material de enchimento em elastômeros, termo- ou duroplásticos, da fuligem clássica, que é obtida à base de matérias-primas fósseis. No presente caso, o material de carbono particulado apresenta um teor de  $^{14}\text{C}$  superior a 0,20 Bq/g de carbono, em particular, preferivelmente superior a 0,23 Bq/g de carbono, preferivelmente, contudo, respectivamente inferior a 0,45 Bq/g de carbono.

[52] O teor de  $^{14}\text{C}$  em biomassa crescida no ano de 1950, portanto, no início dos extensos testes de armas nucleares da humanidade, era de 0,226 Bq/g de carbono. Essa cresceu no tempo dos testes de armas nucleares até 0,42 Bq/g de carbono e atualmente volta outra vez aproximadamente para o nível original. Em 2009 foram medidos 0,238 Bq/g de carbono. Para delimitar o material de carbono de acordo com a invenção contra materiais com teor de  $^{14}\text{C}$  artificialmente enriquecido, o teor de  $^{14}\text{C}$  situa-se, consequentemente, no material de carbono em no máximo 0,45 Bq/g.

[53] O teor de carbono com base na substância seca sem cinzas superior a 60 % de Ma. e inferior a 80 % de Ma., preferivelmente superior a 65% de Ma. e inferior a 75 % de Ma., mais preferivelmente superior a 68 % de Ma. e inferior a 74 % de Ma., além disso, preferivelmente superior a 70 % de Ma. e inferior a 73 % de Ma. (teor de carbono através da análise elementar de acordo com a norma DIN 51732; teor de cinzas de acordo com a norma DIN 51719 a 815 °C) distingue

o material de carbono particulado presente, que pode ser usado como material de enchimento das matérias-primas renováveis diretamente usadas como material de enchimento, tal como farinha de madeira e assim por diante, que dispõem tipicamente de um teor de carbono mais baixo. Além disso, o teor de carbono com base na substância seca sem cinzas superior a 60 % de Ma. e inferior a 80 % de Ma. distingue o material de carbono particulado presente de produtos produzidos a partir de matérias-primas renováveis, por exemplo, através de fracionamento, extração, destilação ou cristalização, tais como açúcar, amido, celulose e assim por diante, que apresentam tipicamente um teor de carbono mais baixo com base na substância seca sem cinzas de 40 % de Ma. - 50 % de Ma.. Além disso, o material de carbono particulado presente distingue em sua forma de realização preferida da lignina, que foi separada por meio de um processo KRAFT da biomassa, que apresenta tipicamente uma proporção de carbono com base na substância seca sem cinzas de 65 % de Ma..

[54] O teor de carbono com base na substância seca sem cinzas superior a 60 % de Ma. e inferior a 80 % de Ma., distingue o material de carbono particulado presente, além disso, da fuligem clássica, que foi produzida de acordo com os processos de produção de fuligem comuns ou das variantes do *bio-based carbon blacks*, que são produzidos tanto através dos processos de produção de fuligem comuns, mas também, por exemplo, através de pirólise, oxidação parcial, carbonização ou processos similares, que apresentam tipicamente um teor de carbono mais elevado com base na substância seca sem cinzas de cerca de 95 % e mais. Também no caso de fuligens altamente oxidadas com um teor de componentes voláteis a 950 °C de acordo com a norma DIN 53552 de 20 % e adicionalmente 2,5 % de enxofre, o teor de

carbono com base na substância seca sem cinzas situa-se pouco acima de 88 %.

[55] A vantagem da baixa proporção de carbono do produto presente em comparação com a fuligem, é que a funcionalidade superficial proveniente das matérias-primas renováveis permanece parcialmente e pode ser tornar útil na aplicação, por exemplo, através de reagentes de acoplamento.

[56] A superfície STSA de pelo menos 5 m<sup>2</sup>/g e no máximo 200 m<sup>2</sup>/g, preferivelmente entre 8 m<sup>2</sup>/g e 100 m<sup>2</sup>/g distingue o material de carbono particulado presente, além disso, da lignina não porosa ou do material particulado não poroso, que foi produzido através de carbonização hidrotérmica, que apresenta geralmente superfícies BET inferiores a 2 m<sup>2</sup>/g, em que as superfícies STSA - via de regra, não medidas - situam-se naturalmente pouco abaixo.

[57] Além disso, o material de carbono particulado presente distingue-se, com isso, de materiais particulados a partir de matérias-primas renováveis, que apresentam uma alta superfície BET específica devido à sua forte porosidade, tais como, por exemplo, carvões de pirólise, carvões que foram obtidos através de uma oxidação parcial, carvões, que foram obtidos através de carbonização hidrotérmica e carvões ativados, pelo fato de que o material de carbono particulado presente é amplamente não poroso e é dividido de forma muito fina, o que é abrangido pela superfície STSA.

[58] Em uma variante do material de carbono particulado presente, a superfície STSA apresenta valores entre 10 m<sup>2</sup>/g e 80 m<sup>2</sup>/g, preferivelmente entre 12 m<sup>2</sup>/g e 70 m<sup>2</sup>/g, mais preferivelmente entre 15 m<sup>2</sup>/g e 70 m<sup>2</sup>/g, em particular, preferivelmente entre 20 m<sup>2</sup>/g e 70 m<sup>2</sup>/g

[59] De modo vantajoso, a superfície BET do material

de carbono particulado presente desvia apenas em no máximo 20 %, preferivelmente em no máximo 15 %, mais preferivelmente em no máximo 10 % da superfície STSA. De modo vantajoso, o volume de poro do material de carbono particulado situa-se em < 0,1 cm<sup>3</sup>/g, mais preferivelmente em < 0,01 cm<sup>3</sup>/g, de modo particularmente preferido, em < 0,005 cm<sup>3</sup>/g. Com isso, o material de carbono particulado presente distingue-se de materiais porosos finamente divididos, tais como, por exemplo, de carvão ativado biogênico em pó moído, que além de uma superfície BET, via de regra, superior a 500 m<sup>2</sup>/g, pode apresentar também uma superfície STSA de no máximo 10 m<sup>2</sup>/g.

[60] A vantagem da alta superfície STSA em comparação com a lignina e carvões HTC é a alta finura do produto, que permite um alto grau de interações entre o produto presente e, por exemplo, polímeros. A vantagem da porosidade quase não presente do produto presente é que, por exemplo, em comparação com a utilização de materiais de carbono porosos os aditivos e produtos químicos de reticulação não podem perder sua eficácia através da penetração nos poros.

[61] De modo vantajoso, o tamanho médio das partículas primárias do material de carbono particulado é limitado, contudo, para um valor superior a 8 nm, preferivelmente superior a 10 nm, mais preferivelmente superior a 15 nm.

[62] De modo vantajoso, as partículas primárias do material de carbono particulado apresentam uma distribuição de tamanho homogênea. A menor fração da partícula apresenta, por conseguinte, um tamanho superior a 8 nm, preferivelmente superior a 10 nm, mais preferivelmente superior a 15 nm até um tamanho de 250 nm. A maior fração da partícula apresenta tamanhos acima de 250 nm.

[63] De modo vantajoso, as partículas primárias cresceram para formar agregados, com o que o tamanho das partículas primárias se distingue do tamanho dos agregados. Preferivelmente, o tamanho das partículas primárias situa-se, então, abaixo de 250 nm. Nesse caso preferido, as partículas primárias são menores do que os agregados, preferivelmente em torno, em média, de pelo menos o fator 2, mais preferivelmente em torno, em média, de pelo menos o fator 4. Para esclarecer, seja acrescentado, que também nessa forma de realização preferida, as partículas primárias podem estar presentes individualmente e depois, teoricamente, podem ser comparadas com os agregados. Nessa forma de realização preferida, contudo, esse é apenas um caso raro, preferivelmente inferior a 25 %, mais preferivelmente inferior a 20 %, de modo particularmente preferido, inferior a 15 %. Isso se refere, em particular, às partículas primárias com um tamanho superior a 250 nm.

[64] Visto que o tamanho das partículas primárias e dos agregados não é acessível ou é acessível apenas de modo insuficiente através da medição do tamanho do grão através de, por exemplo, difração a laser ou análise granulométrica, para determinar esses tamanhos devem ser utilizadas, por exemplo, imagens com um microscópio eletrônico de varredura.

[65] O índice de absorção de óleo (OAN) entre 50 ml/100 g e 150 ml/100 g, distingue o material de carbono particulado presente de, por exemplo, materiais de carbono pulverizados através de moagem ou explosão de vapor, que devido à falta de agregados ou destruídos pelo processo de moagem, apresentam valores OAN mais baixos.

[66] Em uma outra variante do material de carbono particulado presente, o valor OAN situa-se entre 65 ml/100 g e 150 ml/100 g, mais preferivelmente entre 70 ml/100 g e

130 ml/100 g, além disso, preferivelmente entre 75 ml/100 g e 130 ml/100 g, em particular, preferivelmente entre 80 ml/100 g e 120 ml/100 g. A absorção de OAN é determinada de acordo com a norma ASTM D 2414-00.

[67] A vantagem do alto índice de absorção de óleo em relação aos produtos de carbono com índice de adsorção de óleo mais baixo, é a presença de agregados, que atuam de modo vantajoso sobre as interações entre o material de carbono particulado presente e, por exemplo, polímeros.

[68] Em uma variante, o material de carbono particulado presente apresenta um teor de água inferior a 5 % de Ma., preferivelmente inferior a 3 % de Ma., mais preferivelmente inferior a 2 % de Ma. O baixo teor de água presente ou o estado seco do material de carbono permite sua incorporação, por exemplo, como material de enchimento em polímeros, porque é evitada uma produção de bolhas de vapor a temperatura elevada. Além disso, um aumento de umidade do material de carbono perturba a aplicação de reagentes de acoplamento.

[69] Em uma outra forma de realização, uma suspensão a 15 % do material de carbono particulado em água destilada apresenta uma condutibilidade elétrica inferior a 5 mS/cm, preferivelmente inferior a 3 mS/cm e de modo particularmente preferido, inferior a 2 mS/cm. A condutibilidade elétrica (determinada como condutância da sonda de medição do equipamento PCE-PHD1 a 20 °C até 25 °C) serve, no presente caso, como medida para o teor de íons ou para a concentração de íons, em particular, de íons selecionados a partir do grupo contendo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ . A vantagem da baixa condutibilidade é a baixa proporção de íons hidrossolúveis, que podem se separar do produto presente também durante a utilização, por exemplo, em polímeros.

[70] Uma forma de realização do material de carbono particulado também apresenta em uma suspensão a 15 % em água destilada, um valor de pH de > 6, preferivelmente > 7, mais preferivelmente > 8. Preferivelmente, o valor de pH de uma suspensão a 15 % do material de carbono particulado em água destilada situa-se em um valor inferior a 10, mais preferivelmente inferior a 9. A vantagem do valor de pH neutro ou levemente básico do produto presente é, por exemplo, sua boa compatibilidade em relação aos outros componentes da mistura polimérica.

[71] Também é vantajoso, se o material de carbono particulado presente apresentar uma relação de sinal D/G no espectro Raman entre 0,20 e 0,90, preferivelmente entre 0,40 e 0,75, mais preferivelmente entre 0,45 e 0,70 como medida para a proporção de carbono grafítico.

[72] Como medida para a proporção de carbono grafítico no material, pode ser aplicada a relação de área D/G da banda D para a banda G no espectro Raman. A banda D (*disorder band*) situa-se acima de 1300 cm<sup>-1</sup> até aproximadamente 1360 cm<sup>-1</sup> e a banda G (*graphite band*) situa-se em aproximadamente 1580-1590 cm<sup>-1</sup>. Para calcular a relação de área D/G, as integrais do espectro de Raman são calculadas acima da banda D e acima da banda G e depois colocadas na relação.

[73] A vantagem da relação D/G especificada é que o material em algumas aplicações - condicionado por sua proporção de carbono grafítico - pode ser usado como uma fuligem clássica e, além disso - condicionado por sua proporção de carbono amorfo e os elementos ligados ao mesmo - há outras funcionalidades à disposição.

[74] Em uma outra forma de realização, o material de carbono particulado presente apresenta uma baixa solubilidade em solução básica.

[75] De modo vantajoso, o material de carbono particulado presente apresenta, por conseguinte, uma alta resistência em relação às bases. Por uma alta resistência em relação às bases é entendido no presente caso, que menos de 40 %, preferivelmente menos de 30 %, de modo particularmente preferido, menos de 15 %, em particular, menos de 10 % do material de carbono particulado presente são dissolvidos. Preferivelmente, para determinar a resistência à base, procede-se tal como segue:

- peso inicial de material de carbono particulado seco, sólido, que foi lavado antes por duas vezes com respectivamente a massa quíntupla de água destilada;
- suspensão em água destilada, de modo que o teor de substância seca situa-se em 5 %;
- aumento do valor de pH da água destilada através da adição de soda cáustica, para um valor de cerca de 9,
- aumento da temperatura da suspensão ajustada para o valor de pH do material de carbono presente e da água destilada para cerca de 80 °C,
- agitação durante um tempo de 2 horas nas condições acima,
- depois de um resfriamento da suspensão à temperatura ambiente, repetir por tanto tempo o procedimento iniciando com uma etapa do ajuste do valor de pH, até o valor de pH depois do resfriamento da suspensão à temperatura ambiente, corresponda outra vez a cerca de 9,
- centrifugação da suspensão durante 15 minutos com 9000 rotações por minuto,
- separação da fase líquida e secagem do resíduo sólido remanescente

e

- pesagem do resíduo seco.

[76] A resistência básica em porcentagem é determinada em que a massa seca do resíduo pesado é dividida pela massa seca do material de carbono particulado pesado e multiplicada por 100. A solubilidade do material de carbono particulado em porcentagem é determinada subtraindo a resistência básica de 100.

[77] A este respeito, o material de carbono particulado da lignina de acordo com a invenção distingue-se pelo fato, de que sua resistência em relação às bases é significativamente aumentada. Isso tem a vantagem, de que o material de carbono particulado presente, por exemplo, no caso do uso como material de enchimento em produtos de borracha ou produtos de material sintético em contato com a água não pode ser facilmente lavado do produto de borracha ou do produto de material sintético.

[78] De modo vantajoso, o material de carbono particulado de acordo com a invenção apresenta uma química superficial comparável com o ácido silícico. Por uma química superficial comparável com o ácido silícico entende-se, que o material de carbono presente apresenta uma alta densidade de grupos OH. Em particular, o teor de oxigênio do material de carbono particulado sem cinzas presente situa-se entre 20 % de Ma. e 30 % de Ma., preferivelmente entre 20 % de Ma. e 25 % de Ma..

[79] A este respeito, o material de carbono particulado de fuligem presente, que é obtido, por exemplo, através de uma intensa carbonização (pirólise, oxidação, carbonização hidrotérmica e assim por diante) a partir de matérias-primas renováveis distingue-se pelo fato, de que os grupos funcionais das matérias-primas renováveis usadas para a produção do material de carbono particulado presente

não foram amplamente separados pelo tratamento térmico, mas sim, além disso, estão à disposição para a ligação a polímeros ou aos reagentes de acoplamento.

[80] Preferivelmente, o teor de cinzas do material de carbono particulado com base na substância seca, situa-se em pelo menos 1 % de Ma., mas em menos 8 % de Ma., mais preferivelmente em pelo menos 2 % de Ma. e menos de 6 % de Ma.,, além disso, preferivelmente em pelo menos 3 % de Ma., e menos de 6 % de Ma., em particular, em pelo menos 4 % de Ma. e menos de 6 % de Ma. (teor de cinzas de acordo com a norma DIN 51719 a 815 °C).

[81] Em uma ampla variante do material de carbono particulado presente, o D90 da distribuição Q3 do tamanho do grão (como medida para o tamanho das partículas presentes separadas em condições concretas) é inferior a 30 µm, preferivelmente inferior a 20 µm, mais preferivelmente inferior a 15 µm, mais preferivelmente inferior a 10 µm, em particular, inferior a 5 µm. Em uma outra variante do material de carbono particulado presente, o D99 da distribuição Q3 do tamanho do grão é inferior a 30 µm, preferivelmente inferior a 20 µm, mais preferivelmente inferior a 15 µm, mais preferivelmente inferior a 10 µm, em particular, inferior a 5 µm. Em uma outra variante do material de carbono particulado presente, o D99 da distribuição Q3 do tamanho do grão é superior a 1 µm, preferivelmente superior a 2 µm.

[82] A vantagem dos valores máximos especificados acima da distribuição Q3 do tamanho do grão é que o material de carbono particulado presente ao ser usado, por exemplo, em polímeros, condicionado pelo tamanho máximo das partículas presentes separadas, não provoca qualquer imperfeição, que leva, por exemplo, a uma ruptura ou quebra prematura do polímero ou a defeitos superficiais na

extrusão.

[83] Neste caso, de modo vantajoso, o diâmetro médio da esfera determinado com auxílio da superfície STSA assumindo uma densidade do material (densidade bruta) de 1500 kg/m<sup>3</sup> é pelo menos 2 vezes, preferivelmente pelo menos 3 vezes, mais preferivelmente pelo menos 4 vezes, em particular, pelo menos 6 vezes menor do que o diâmetro médio (D50) medido através da distribuição Q3 do tamanho do grão da partícula presente separada. Neste caso, o diâmetro médio da esfera é calculado com auxílio das seguintes fórmulas:

1. superfície STSA = superfície da esfera / (volume da esfera \* densidade do material)
2. superfície da esfera = PI \* diâmetro médio da esfera <sup>2</sup>
3. volume da esfera = 1/6 \* PI \* diâmetro médio da esfera <sup>3</sup>

[84] Através da inserção de 2. e 3. em 1. resulta a seguinte relação:

diâmetro médio da esfera = 6 / (superfície STSA \* densidade do material).

[85] A medição da distribuição do tamanho do grão do material de carbono particulado ocorre em uma suspensão a 10 % com água destilada por meio de difração a laser. Antes e/ou durante a medição da distribuição do tamanho do grão, a amostra a ser medida é dispersa por tanto tempo com ultrassom, até ser obtida uma distribuição do tamanho do grão estável através de várias medições.

[86] A superfície STSA do material de carbono particulado presente depende preferivelmente de modo amplamente independente de sua distribuição Q3 do tamanho do grão e caracteriza a finura das partículas primárias.

[87] Em uma forma de realização preferida, o

material de carbono particulado presente tem

- um teor de  $^{14}\text{C}$ , que corresponde ao das matérias-primas renováveis, preferivelmente superior 0,20 Bq/g de carbono, em particular, preferivelmente superior a 0,23 Bq/g de carbono, preferivelmente, contudo, respectivamente inferior a 0,45 Bq/g de carbono;
- um teor de carbono com base na substância seca sem cinzas entre 60 % de Ma. e 80 % de Ma.;
- uma superfície STSA de pelo menos 5  $\text{m}^2/\text{g}$  e no máximo de 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ;
- um índice de absorção de óleo (OAN) entre 50 ml/100 g e 150 ml/100 g; e
- um D90 da distribuição Q3 do tamanho do grão inferior a 20  $\mu\text{m}$ , preferivelmente inferior a 15  $\mu\text{m}$ .

[88] De modo vantajoso, o material de carbono particulado presente apresenta uma forma, que corresponde amplamente à forma da fuligem clássica. Uma forma do material de carbono particulado presente comparável com a fuligem clássica é dada, por exemplo, pelo fato de que o material de carbono particulado consiste

- em menos partículas primárias porosas,
- das quais várias se fundem para formar agregados e
- esses, por sua vez, são aglomerados, pelo menos, em parte.

[89] A esse respeito, o material de carbono particulado presente, que pode ser usado, entre outros, como material de enchimento, distingue-se de materiais de enchimento de acordo com o estado da técnica, que são obtidos, por exemplo, por uma moagem de matérias-primas renováveis pelo fato, de que o material de enchimento

apresenta uma estrutura evidente, que é comparável com a estrutura de fuligens clássicas. A forma pode ser determinada, por exemplo, através das imagens de microscópio eletrônico de exploração.

[90] O material de carbono particulado, que pode ser usado como material de enchimento tem preferivelmente uma morfologia não fibrosa, com isso, entende-se, que a relação de aspecto é inferior a 10, preferivelmente inferior a 5.

[91] Em uma outra forma de realização preferida, o material de carbono particulado presente tem

- um teor de  $^{14}\text{C}$ , que corresponde ao das matérias-primas renováveis, preferivelmente superior 0,20 Bq/g de carbono, em particular, preferivelmente superior a 0,23 Bq/g de carbono, preferivelmente, contudo, respectivamente inferior a 0,45 Bq/g de carbono;
- um teor de carbono com base na substância seca sem cinzas superior a 60 % de Ma. e inferior 80 % de Ma.;
- uma STSA de pelo menos 5  $\text{m}^2/\text{g}$  e no máximo 200  $\text{m}^2/\text{g}$ ;
- um OAN de 50 ml/100 g - 150 ml/100 g;
- uma química superficial comparável com ácido silícico; e
- uma forma, que corresponde amplamente à forma da fuligem clássica.

[92] Através da vantajosa combinação das propriedades de uma fuligem clássica em relação a essa forma com aquelas do ácido silícico em relação à sua química superficial, essa forma de realização preferida do material de carbono particulado presente possui um potencial similar para interações entre o material de enchimento e o polímero, tal como uma fuligem clássica e

permite que esse potencial de interação seja adicionalmente substituído por um mecanismo similar, tal como no ácido silícico, por exemplo, através de reagentes de acoplamento.

[93] O material de carbono particulado pode ser usado, por exemplo, como material de enchimento ou material de enchimento reforçador. O material de carbono particulado de acordo com a invenção pode ser usado, por exemplo, em borracha e misturas de borracha ou material sintético.

[94] Um outro objetivo da invenção são misturas poliméricas, que são caracterizadas pelo fato de que essas contêm pelo menos um polímero e pelo menos um material de carbono particulado de acordo com a invenção. Os polímeros podem ser termoplásticos, duroplásticos ou elastômeros.

[95] Uma lista de polímeros é especificada, por exemplo, no documento WO 2010/043562 A1 da página 10, linha 20 até a página 12, linha 36, na qual o material de carbono particulado de acordo com a invenção pode ser introduzido. Polímeros preferidos são selecionados a partir de uma lista com os seguintes materiais sintéticos ou borrachas: poliéster, polietileno, polipropileno, poliéstercarbonatos, poliamidas, poliimidas, poliésteramidas, poliéterimidas, poliuretanos, álcoois polivinílicos, acetatos de polivinila, cloretos de polivinila, polimetacrilatos, poliestirenos, anidrido de ácido estireno-maleico, policaprolactonas, tereftalatos de polibutileno, poliepóxidos, produtos de celulose, tais como acetato de celulose ou nitrato de celulose, fibra vulcanizada, ácido polilático, polihidroxialcanoatos, quitina, caseína, gelatina; resinas de formaldeído, tais como resina de melamina-formaldeído, resina de ureia-formaldeído, resinas de melamina-fenol, resinas de fenol-formaldeído, polímeros de silicone, borracha natural, copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno, poliisopreno, copolímeros de

isobutileno-isopreno, copolímeros de etileno-propileno-dieno, copolímeros de acrilonitrila-butadieno, cloropreno, borracha de flúor ou borracha de acrila, bem como misturas desses.

[96] Um outro objetivo da invenção são misturas de borracha, que são caracterizadas pelo fato de que essas contêm pelo menos uma borracha e pelo menos um material de carbono particulado de acordo com a invenção.

[97] O material de carbono particulado pode ser usado em quantidades de 10 % de Ma. até 150 % de Ma., preferivelmente 20 % de Ma. até 120 % de Ma., além disso, 40 % de Ma. até 100 % de Ma., de modo particularmente preferido, 50 % de Ma. até 80 % de Ma., com base na massa da borracha usada.

[98] A mistura de borracha contém preferivelmente pelo menos o material de carbono particulado de acordo com a invenção e, além disso, materiais de enchimento minerais, silicatosos, calcáreos ou contendo cal de origem natural.

[99] Preferivelmente, a mistura de borracha contém o material de carbono particulado de acordo com a invenção e um reagente de acoplamento, preferivelmente um organossilano. Os organossilanos podem ser, por exemplo, oligo- ou poli-sulfeto de bis(trialcoxissililalquila), por exemplo, dissulfeto de bis(trietoxissililpropila) ou tetrassulfeto de bis(trietoxissililpropila), mercaptossilanos, aminossilanos, silanos com grupos hidrocarboneto insaturados, por exemplo, vinilsilanos. Por fim, os silanos também podem atuar com grandes grupos de hidrocarbonetos saturados, por exemplo, dodeciltrietoxissilano, tais como reagentes de acoplamento, sendo que, contudo, nenhuma das ligações covalentes, mas sim, forças de van-der-Waals, providenciam um certo acoplamento ao polímero.

[100] O organossilano é preferivelmente usado em quantidades de 2 % de Ma. até 16 % de Ma., mais preferivelmente 4 % de Ma. até 14 % de Ma., de modo particularmente preferido, 6 % de Ma. até 12 % de Ma., com base na massa do material de carbono particulado usado.

[101] Ao utilizar um organossilano junto com uma formação do material de carbono particulado de acordo com a invenção com uma superfície STSA, que é comparável com a de uma fuligem não ativa, obtém-se preferivelmente parâmetros técnicos da borracha selecionados no estado reticulado da mistura de borracha, que são comparáveis com aqueles, que são obtidos quando é utilizada uma fuligem semiativa ou um ácido silícico junto com um organossilano.

[102] Ao utilizar um organossilano junto com o material de carbono particulado de acordo com a invenção, os parâmetros técnicos da borracha selecionados preferivelmente no estado reticulado da mistura de borracha não são apenas obtidos, mas sim, também superados, os quais são obtidos, ao utilizar uma fuligem com uma superfície STSA comparável com o material de carbono particulado.

[103] Em uma outra variante preferida, a mistura de borracha contém o material de carbono particulado de acordo com a invenção e um reagente que mascara os grupos funcionais, preferivelmente um organossilano, uma amina ou um glicol. Neste contexto, podem ser usados como amina, por exemplo, trietanolamina, hexametilenotetramina, di-o-tolilguanidina ou difenilguanidina. Como glicol podem ser usados o etilenoglicol, tetraetilenoglicol ou polietilenoglicol. O organossilano pode ser um trialcoxisisililalquilsilano, por exemplo, trietoximetilsilano, trietoxietilsilano ou trietoxipropilsilano. Os reagentes mencionados não são capazes de ser incorporados na reticulação através de

pontes de enxofre. Mas eles reagem com a superfície do material de carbono de acordo com a invenção consumindo os grupos funcionais, de modo que esses prejudicam menos a reticulação do enxofre. Dessa maneira, os trietoxialquilsilanos não atuam como um reagente de acoplamento. Além de evitar uma reticulação perturbada do enxofre, tais silanos atuam, no entanto, como compatibilizadores, que ajustam a energia superficial das partículas de material de enchimento àquela da matriz polimérica e, assim, levam a uma dispersibilidade significativamente melhor.

[104] Preferivelmente, a fuligem pode ser substituída em uma mistura de borracha em até 100 % pelo material de carbono particulado presente e, apesar disso, no estado reticulado pode ser obtido um desempenho comparável tal como com a fuligem com respeito aos parâmetros técnicos da borracha selecionados.

[105] Preferivelmente, além disso, o ácido silícico pode ser substituído em uma mistura de borracha em até 100 % pelo material de carbono particulado presente e, apesar disso, no estado reticulado, pode ser obtido um desempenho comparável tal como com o ácido silícico com respeito aos parâmetros técnicos da borracha selecionados, sendo que preferivelmente é usado um organossilano.

[106] Parâmetros técnicos da borracha preferidos são o modulo de 50 % e módulo de 200 % determinado no ensaio de tração. São preferidos valores elevados para o módulo de 50 % e o módulo de 200 %.

[107] Outro parâmetro técnico da borracha preferido é o fator de perda tan delta (quociente do módulo de perda E'' e módulo de memória E' do material elastomérico) a temperaturas entre 40 °C, preferivelmente 50 °C, mais preferivelmente 60 °C e 100 °C em uma análise dinamicamente

mecânica (*temperature sweep*). Esse parâmetro é um valor característico comum para o atrito de rolamento na indústria de pneus. São preferidos baixos valores para o tan delta na faixa de temperatura especificada, mais preferivelmente a diminuição do tan delta perfaz pelo menos 10 % em relação à referência do carbon black, de modo muito particularmente preferido, a diminuição tan delta perfaz pelo menos 15 % em relação à referência do carbon black. O parâmetro técnico da borracha adicional preferido é o fator de perda tan delta a 0 °C, determinado em uma análise dinamicamente mecânica (*temperature sweep*). Esse parâmetro é um valor característico comum para a aderência em piso molhado na indústria de pneus, sendo que para tan delta são preferidos valores elevados de 0 °C, mais preferivelmente o aumento tan delta perfaz pelo menos 10 % em relação à referência de carbon black.

[108] A mistura de borracha contém, em uma forma de realização preferida, além do material de carbono particulado, também fuligem, preferivelmente fuligem semiativa ou fuligem ativa.

[109] Essa mistura de borracha contém preferivelmente pelo menos o material de carbono particulado, pelo menos uma fuligem, preferivelmente uma fuligem semiativa ou uma fuligem ativa e materiais de enchimento minerais, silicatosos, calcáreos ou contendo cal, de origem natural.

[110] Essa mistura de borracha contém preferivelmente pelo menos o material de carbono particulado, pelo menos uma fuligem, preferivelmente uma fuligem semiativa ou uma fuligem ativa e materiais de enchimento minerais, silicatosos, calcáreos ou contendo cal, de origem natural e pelo menos um organossilano.

[111] A vantagem do uso simultâneo do material de carbono particulado junto com uma fuligem é que certos

parâmetros técnicos da borracha podem melhorar a mistura de borracha vulcanizada.

[112] A mistura de borracha contém, em uma outra forma de realização, preferivelmente além do material de carbono particulado de acordo com a invenção, também ácidos silícicos, preferivelmente ácidos silícicos precipitados e pirogênicos e além disso, pode conter materiais de enchimento minerais, silicatosos, calcáreos ou contendo cal, de origem natural e um organossilano.

[113] Para a produção das misturas de borracha de acordo com a invenção, além da borracha natural (NR), também são adequadas as borrachas sintéticas. Borrachas sintéticas preferidas são descritas, por exemplo, por W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980 ou no documento WO 2010/043562 da página 15, linha 4 até a página 15, linha 24. Outras borrachas sintéticas preferidas são especificadas, além disso, na seguinte lista: copolímeros de estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), poliisopreno, copolímeros de isobutileno-isopreno, copolímeros de etileno-propileno-dieno, copolímeros de acrilonitrila-butadieno (NBR), cloropreno, borracha de flúor ou borracha de acrila, bem como misturas desses.

[114] As misturas de borracha de acordo com a invenção podem conter outras substâncias auxiliares de borracha, tais como aceleradores de reação, agentes protetores de envelhecimento, estabilizadores de calor, agentes de proteção solar, agentes de proteção ao ozônio, agentes auxiliares de processamento, plastificantes, adesivos, propulsores, corantes, pigmentos, ceras, diluentes, ácidos orgânicos, retardadores, óxidos metálicos, bem como ativadores, tais como difenilguanidina, trietanolamina, polietilenoglicol, polietilenoglicol

terminado em alcóxi ou hexanotriol, que são conhecidos na indústria da borracha.

[115] Como reticuladores podem servir enxofre, doadores de enxofre orgânico ou formadores de radicais. As misturas de borracha de acordo com a invenção podem conter, além disso, aceleradores de vulcanização.

[116] A mistura das borrachas com o material de carbono particulado, opcionalmente fuligens, opcionalmente ácidos silícicos, opcionalmente substâncias auxiliares de borracha e opcionalmente organossilanos, pode ser efetuada em agregados de mistura comuns, tais como laminadores, misturadores internos e extrusores de mistura. Geralmente, tais misturas de borracha são preparadas no misturador interno, sendo que inicialmente, em uma ou várias etapas de mistura termomecânicas sucessivas, as borrachas, o material de carbono particulado, opcionalmente fuligens, opcionalmente ácidos silícicos, opcionalmente substâncias auxiliares de borracha e opcionalmente organossilanos são misturados a 100 °C até 170 °C. Neste caso, a ordem de adição e o momento de adição dos componentes individuais atuam de forma decisiva sobre as propriedades de mistura obtidas. A mistura de borracha assim obtida é misturada, depois, geralmente, em um misturador interno ou em um laminador a 40-120 °C com os produtos químicos de reticulação e processada para formar a chamada mistura bruta para as próximas etapas do processo, tais como, por exemplo, conformação e vulcanização.

[117] A vulcanização das misturas de borracha de acordo com a invenção pode ocorrer a temperaturas de 80 °C até 200 °C, preferivelmente 130 °C até 180 °C, opcionalmente sob pressão de 10 a 200 bar.

[118] As misturas de borracha de acordo com a invenção são adequadas para produzir artigos de borracha,

portanto, artigos a partir dos elastômeros reticulados acabados, respectivamente, vulcanizados, os chamados corpos moldados, por exemplo, para produzir pneus, faixas de rolamento de pneus, paredes laterais de pneus, invólucros de cabos, mangueiras, correias de transmissão, cintas transportadoras, revestimento de cilindros, pneus, solas de sapatos, amortecedores, anéis de vedação, perfis e elementos amortecedores.

[119] Um outro objetivo da invenção são misturas de materiais sintéticos, que são caracterizadas pelo fato de que contêm pelo menos um material sintético e pelo menos um carbono particulado de acordo com a invenção. Material sintético significa, neste contexto, um termoplástico ou duroplástico.

[120] O material de carbono particulado pode ser usado em quantidades de 10 % de Ma. até 150 % de Ma., preferivelmente 20 % de Ma. até 120 % de Ma., além disso, preferivelmente 30 % de Ma. até 100 % de Ma., com base na massa do material sintético usado.

[121] Preferivelmente, a mistura de material sintético contém o material de carbono particulado de acordo com a invenção e um promotor de adesão ou um reagente de acoplamento.

[122] Preferivelmente, a promoção de adesão se baseia no uso de anidrido de ácido maleico ou de outros ácidos orgânicos, preferivelmente ácidos carboxílicos insaturados. Como promotores de adesão podem ser usados, por exemplo, também silanos, preferivelmente com radicais hidrocarboneto particularmente grandes, por exemplo, trietoxidodecilsilano.

[123] O promotor de adesão é usado preferivelmente em quantidades de 2 % de Ma. até 16 % de Ma., mais preferivelmente de 4 % de Ma. até 14 % de Ma., de modo

particularmente preferido, 6 % de Ma. até 12 % de Ma., com base na massa do material sintético usado.

[124] Os materiais sintéticos podem ser, por exemplo, polietileno (PE), polipropileno (PP), acetato de polivinila (PVA) ou elastômeros termoplásticos (TPE). As misturas de material sintético de acordo com a invenção, são usadas preferivelmente para a produção de cabos, tubos, fibras, películas, em particular, películas agrárias, materiais sintéticos técnicos e artigos de moldagem por injeção.

[125] O material de carbono particulado presente é produzido em um processo de acordo com a invenção, que permite, em particular, o ajuste da superfície STSA e do valor OAN na faixa especificada acima.

[126] De acordo com a invenção, é fornecido um processo de etapas múltiplas, em particular, de quatro etapas para o tratamento hidrotérmico, em particular, carbonização de matérias-primas renováveis, em particular, de matérias-primas renováveis com uma proporção superior a 80 % de lignina klason, em que

- em uma primeira etapa é fornecido um líquido contendo a matéria-prima renovável,
- que em uma segunda etapa é submetido a um tratamento hidrotérmico a uma temperatura entre 150 °C e 250 °C,
- em uma terceira etapa, o sólido presente depois do tratamento hidrotérmico é amplamente separado do líquido e
- a umidade residual do sólido é amplamente removida, em uma quarta etapa, através de secagem, com o que é obtido um material de carbono particulado,

sendo que a superfície STSA e o valor OAN do material de carbono particulado obtido na quarta etapa, são controlados

pela coordenação mútua

- da concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável,
- do valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável,
- da concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável,
- da temperatura do tratamento hidrotérmico e
- do tempo de permanência no tratamento hidrotérmico

e assim, é ajustada uma superfície STSA de pelo menos 5 m<sup>2</sup>/g e no máximo 200 m<sup>2</sup>/g e um valor OAN de pelo menos 50 ml/100 g e no máximo 150 ml/100 g.

[127] Preferivelmente, ao invés da concentração dos íons inorgânicos do líquido contendo a matéria-prima renovável, é aplicada a condutância do líquido contendo a matéria-prima renovável.

[128] Através da coordenação mútua do valor de pH, da condutibilidade e da proporção de massa seca orgânica, bem como da temperatura e do tempo de permanência no tratamento hidrotérmico, durante o tratamento hidrotérmico são passadas condições, que levam à obtenção do material de carbono particulado presente. Em particular, o valor de pH e a condutibilidade mudam durante o tratamento hidrotérmico e somente no decorrer do processo, esses formam as condições, que produzem o material de carbono particulado presente.

[129] Preferivelmente, a superfície STSA e o valor OAN do material de carbono particulado obtido na quarta etapa, são controlados pela coordenação mútua

- da concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a

- matéria-prima renovável,
- do valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável,
- da concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável,
- da temperatura do tratamento hidrotérmico e
- do tempo de permanência no tratamento hidrotérmico

e a superfície STSA desejada é ajustada pelo fato, de que em um aumento desejado da superfície STSA

- a concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável é reduzida e/ou
- o valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável é aumentado e/ou
- a concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável é reduzida.

[130] Além disso, preferivelmente a superfície STSA desejada é ajustada pelo fato, de que em um aumento desejado da superfície STSA, a temperatura do tratamento hidrotérmico é aumentada e/ou o tempo de permanência no tratamento hidrotérmico é prolongado.

[131] Preferivelmente, em um aumento desejado da superfície STSA, a temperatura do tratamento hidrotérmico é aumentada e/ou o tempo de permanência no tratamento hidrotérmico é prolongado, se o rendimento do material de carbono particulado seco for muito baixo, preferivelmente inferior a 10 %, além disso, preferivelmente inferior a 20 %, além disso, preferivelmente inferior a 30 %, de modo particularmente preferido, inferior a 40 %, respectivamente com base na massa seca da matéria-prima renovável.

[132] Preferivelmente, a superfície STSA e o valor OAN do material de carbono particulado obtido na quarta

etapa são controlados pela coordenação mútua

- da concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável,
- do valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável,
- da concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável,
- da temperatura do tratamento hidrotérmico e
- do tempo de permanência no tratamento hidrotérmico

e a superfície STSA desejada é ajustada pelo fato, de que em uma diminuição desejada da superfície STSA

- a concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável é aumentada e/ou
- o valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável é diminuído e/ou
- a concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável é aumentada.

[133] Além disso, preferivelmente a superfície STSA desejada é ajustada pelo fato, de que em uma diminuição desejada da superfície STSA, a temperatura do tratamento hidrotérmico é reduzida e/ou o tempo de permanência no tratamento hidrotérmico é diminuído.

[134] Por temperatura e tempo de permanência não se entende apenas a temperatura máxima, que é mantida durante um certo tempo de permanência, mas sim, o perfil de tempo da temperatura, que é percorrido na segunda etapa. Se, a seguir, não é especificado qualquer perfil de tempo da temperatura, então entende-se por temperatura, contudo, a temperatura máxima, que é mantida durante um certo tempo de permanência. A temperatura e o tempo de permanência são

designados juntos, a seguir, também como condições do processo.

[135] O presente processo oferece, em relação ao estado da técnica, a vantagem, de que a formação das partículas finamente divididas desejadas não está concluída já na primeira etapa, mas sim, somente durante o tratamento hidrotérmico na segunda etapa são aplicadas condições, que levam à formação do material de carbono particulado com correspondente superfície STSA e valor OAN. Apenas através de uma tal condução do processo, torna-se possível causar simultaneamente uma formação de partícula e uma reação, que no resultado leva a um material de carbono particulado, que se distingue, por exemplo, também com respeito à sua proporção de carbono ou à sua resistência em relação às bases, da matéria-prima renovável usada.

[136] O presente processo tem, com isso, em particular, a vantagem, de que através do ajuste preferido e coordenação mútua

- da concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável,
- do valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável,
- da concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável,
- da temperatura do tratamento hidrotérmico,
- do tempo de permanência no tratamento hidrotérmico,

a polimerização da matéria-prima renovável na segunda etapa é amplamente suprimida ou tão limitada, que se obtém um carbono particulado com correspondente superfície STSA e valor OAN e através da distribuição do tamanho do grão isto é, a distribuição do tamanho dos aglomerados ou das

partículas presentes separadas em certas condições é possível influenciar o tamanho das partículas primárias, que é abrangido pela superfície STSA. Além disso, a formação da porosidade no material é suprimida, o que é evidente pela pequena diferença entre a superfície STSA e a superfície BET do material de carbono particulado.

[137] Preferivelmente, para o ajuste e coordenação mútua

- da concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável,
- do valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável,
- da concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável,
- da temperatura do tratamento hidrotérmico,
- do tempo de permanência no tratamento hidrotérmico,

são aplicados um ou vários dos seguintes tamanhos de medida:

- densidade específica do líquido contendo a matéria-prima renovável depois da segunda etapa;
- condutibilidade do líquido contendo a matéria-prima renovável depois da segunda etapa;
- valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável depois da segunda etapa;
- diferença do valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável antes e depois da segunda etapa;
- diferença da condutância do líquido contendo a matéria-prima renovável antes e depois da segunda etapa.

[138] De modo vantajoso, a superfície STSA e o valor

OAN do material de carbono particulado obtido na quarta etapa são controlados através do ajuste

- da concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável, com base em um valor entre 5 % de Ma. e 40 % de Ma., mais preferivelmente entre 10 % de Ma. e 20 % de Ma.,
- do valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável a 20 °C até 25 °C, preferivelmente para um valor de  $\geq 7$ , mais preferivelmente  $\geq 8$ , em particular, preferivelmente  $\geq 8,5$ , mais preferivelmente  $\leq 11$ ,
- da concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável, preferivelmente para um valor entre 10 mS/cm e 200 mS/cm, preferivelmente entre 10 e 150 mS/cm, além disso, preferivelmente entre 10 e 50 mS/cm, além disso, preferivelmente entre 10 e 40 mS/cm, em particular, preferivelmente entre 10 mS/cm e 25 mS/cm (determinado como condutância da sonda de medição da PCE-PHD1 a 20 °C até 25 °C),
- da temperatura do tratamento hidrotérmico, preferivelmente para um valor máximo entre 200 °C e 250 °C, preferivelmente para um valor máximo entre 210 e 245 °C e/ou
- do tempo de permanência no tratamento hidrotérmico, preferivelmente por um período entre 1 minuto e 6 horas, preferivelmente entre 30 minutos e 4 horas, em particular, preferivelmente entre 1 hora e 3 horas

e assim é ajustada uma superfície STSA entre 5 m<sup>2</sup>/g e 200 m<sup>2</sup>/g e um valor OAN entre 50 ml/100 g e 150 ml/100 g.

[139] De modo vantajoso, a matéria-prima renovável,

na primeira etapa, está completamente dissolvida no líquido contendo a matéria-prima renovável. Alternativamente, a matéria-prima renovável na primeira etapa não está completamente dissolvida no líquido contendo a matéria-prima renovável, sendo que, contudo,

- a concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável,
- o valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável,
- a concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável,

são ajustados de tal modo, que a matéria-prima renovável, devido ao aumento de temperatura durante o tratamento hidrotérmico na segunda etapa, se dissolve inicialmente por completo antes do sólido, que pode ser separado na terceira etapa, se forme na segunda etapa.

[140] A vantagem da completa solução da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável é que uma passagem de sólido para sólido é suprimida e o sólido, que pode ser separado na terceira etapa é formado completamente a partir da solução, portanto, realiza-se uma passagem da solução para o sólido.

[141] De modo vantajoso, o processo é operado continuamente, sendo que as condições de processo do tratamento hidrotérmico na segunda etapa são mantidas constantes e um ajuste contínuo do valor de pH e da condutância do líquido contendo a matéria-prima renovável ocorre na primeira etapa, a fim de compensar oscilações na qualidade da matéria-prima renovável.

[142] Esse procedimento tem a vantagem, de que o ajuste essencialmente mais dispendioso das condições do processo pode ser evitado na segunda etapa.

[143] Em uma variante particular do processo, a temperatura e o tempo de permanência na segunda etapa são ajustados de tal modo, que para obter uma superfície STSA entre 5 m<sup>2</sup>/g e 200 m<sup>2</sup>/g e um valor OAN entre 50 ml/100 g e 150 ml/100 g,

- é necessária uma concentração levemente maior de íons inorgânicos, do que a inicialmente resultante depois do ajuste do teor de substância seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a mesma e do ajuste do valor de pH e
- em seguida, pode ser efetuado um outro aumento da concentração de íons inorgânicos através da adição de sais, até ser obtida a concentração de íons inorgânicos adaptada às condições do processo da segunda etapa, medida através da condutância.

[144] Esse procedimento tem a vantagem, de que a condutância para o ajuste fino da qualidade do líquido contendo a matéria-prima renovável possa ser utilizada, visto que essa pode ser medida de modo essencialmente mais simples e seguro do que o valor de pH.

[145] De modo vantajoso, o ajuste da concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável, do valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável e/ou da concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável, ocorre na primeira etapa.

[146] Alternativamente, de modo vantajoso, o ajuste da concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável, do valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável, e/ou da concentração de íons inorgânicos no líquido

contendo a matéria-prima renovável, ocorre na primeira etapa e na segunda etapa.

[147] Alternativamente, de modo vantajoso, o ajuste da concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável, do valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável e/ou da concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável, ocorre na segunda etapa.

[148] Nas formas de realização, nas quais o ajuste da concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável, do valor de pH do líquido contendo a matéria-prima renovável e/ou da concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável ocorre também na segunda etapa, de modo vantajoso, a matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável está completamente dissolvida na primeira etapa e a formação das partículas finamente divididas desejadas é causada durante o tratamento hidrotérmico na segunda etapa não apenas devido às condições do processo selecionadas, mas sim, adicionalmente devido a um aumento da concentração da massa seca orgânica da matéria-prima renovável no líquido contendo a matéria-prima renovável, uma redução do valor do pH do líquido contendo a matéria-prima renovável ou um aumento da concentração de íons inorgânicos no líquido contendo a matéria-prima renovável.

[149] A vantagem de uma tal condução de processo é que as condições que levam à formação das partículas finamente divididas desejadas podem ser especificamente aplicadas na segunda etapa e, com isso, aumentar a estabilidade do processo e opcionalmente reduzir o tempo de permanência na segunda etapa.

[150] Além disso, é vantajoso, depois da conclusão da formação das partículas finamente divididas desejadas na segunda etapa, aplicar uma diminuição na concentração da massa seca orgânica no líquido contendo o material de carbono particulado, um aumento do valor de pH do líquido contendo o material de carbono particulado ou uma diminuição da concentração de íons inorgânicos no líquido contendo o material de carbono particulado. Isso ocorre com vantagem já na segunda etapa ou o mais tardar, na terceira etapa.

[151] Através dessa condução de processo, é garantido que depois da conclusão da formação do material finamente dividido desejado, não se forma qualquer outro sólido, por exemplo, durante a fase de resfriamento ao final da segunda etapa ou através de um aumento da concentração da massa seca orgânica no líquido contendo o material de carbono particulado, por exemplo, através de evaporação na terceira etapa.

[152] Durante o tratamento hidrotérmico, a pressão corresponde pelo menos à pressão de vapor saturado do líquido contendo a matéria-prima renovável.

[153] Em uma forma de realização preferida,

- a concentração de massa seca orgânica de um líquido contendo lignina na primeira etapa situa-se entre 10 % de Ma. e 20 % de Ma.,
- o valor de pH do líquido contendo lignina na primeira etapa é superior a 8,5 e inferior a 10,5,
- a concentração dos íons inorgânicos do líquido contendo lignina na primeira etapa é tal, que a condutibilidade situa-se entre 10 mS/cm e 25 mS/cm,
- a temperatura máxima do tratamento hidrotérmico

na segunda etapa situa-se entre 210 °C e 240 °C e - o tempo de permanência do líquido contendo lignina no tratamento hidrotérmico na segunda etapa situa-se entre 120 e 240 minutos, com o que - a superfície STSA medida depois de uma desidratação na terceira etapa e uma secagem na quarta etapa do material de carbono particulado assim produzido apresenta um valor entre 5 m<sup>2</sup>/g e 50 m<sup>2</sup>/g e um valor OAN entre 50 ml/100 g e 100 ml/100 g.

[154] O processo de acordo com a invenção pode conter, além disso, uma lavagem em seguida à desidratação na terceira etapa ou uma pulverização em seguida à secagem na quarta etapa.

[155] A secagem na quarta etapa é realizada, preferivelmente, a temperaturas abaixo do ponto de amolecimento do material de carbono particulado, preferivelmente a temperaturas abaixo de 150 °C, mais preferivelmente a temperaturas abaixo de 130 °C.

[156] De modo vantajoso, o D90 da distribuição Q3 do tamanho do grão do material de carbono particulado depois da secagem na quarta etapa é ajustado através de uma pulverização para um valor inferior a 30 µm, preferivelmente inferior a 20 µm, mais preferivelmente inferior a 15 µm, de modo particularmente preferido, inferior a 10 µm.

[157] Neste caso, o processo funciona, em particular, sem a adição de um composto copolimerizável ou de um iniciador de polimerização, bem como sem uma fermentação da biomassa.

[158] O processo trabalha em fase líquida, sendo que se trabalha sempre abaixo do ponto crítico da água.

[159] A presente invenção é esclarecida em detalhes,

a seguir, com base em exemplos de realização. São mostrados:

Figura 1 um diagrama para a curva de tensão-alongamento no ensaio de tração, como exemplo para os parâmetros técnicos da borracha de artigos de borracha reticulados de SBR com o material de carbono particulado de acordo com a invenção e da respectiva referência.

Figura 2 um diagrama para as curvas do fator de perda tan delta (escala logarítmica) dependendo da temperatura em artigos reticulados acabados de SBR com o material de carbono particulado de acordo com a invenção, respectivamente, na referência com N 660

Figura 3 um diagrama para a curva de tensão-alongamento no ensaio de tração como comparação dos parâmetros técnicos da borracha de artigos de borracha reticulados de SBR, que são providos com lignina não tratada, com o material de carbono particulado de acordo com a invenção, mas sem reagente de acoplamento e com o material de carbono particulado de acordo com a invenção e reagente de acoplamento.

Figura 4 um diagrama para a curva de tensão-alongamento no ensaio de tração como comparação dos parâmetros técnicos da borracha de artigos de borracha reticulados de SBR, que são providos com o material de carbono particulado de acordo com a invenção, mas sem aditivo adicional, com o material de carbono particulado de acordo com a invenção e um reagente para mascarar os grupos funcionais, bem como com o material de carbono particulado de acordo com a invenção e com um

reagente de acoplamento.

Figura 5 um diagrama para a curva de tensão-alongamento no ensaio de tração como comparação dos parâmetros técnicos da borracha de artigos de misturas de materiais elastoméricos à base de borracha natural e borracha de butadieno NR/BR e com o material de carbono particulado, respectivamente, com diferentes procedimentos de mistura, bem como da referência.

Figura 6 um diagrama para a curva de tensão-alongamento no ensaio de tração como comparação dos parâmetros técnicos da borracha de artigos de borracha reticulados de NBR, que são providos com o material de carbono particulado de acordo com a invenção sem reagente de acoplamento e da referência.

[160] Nos exemplos de realização, descreve-se o processo de acordo com a invenção para a obtenção do material de carbono particulado de acordo com a invenção, suas propriedades e seu desempenho na borracha reticulada.

Exemplos 1-11 para a produção do material de carbono particulado de lignina

[161] Na primeira etapa, é fornecido um líquido contendo a matéria-prima renovável.

[162] Inicialmente, a água (1) e a lignina (2) são misturadas e é preparado um líquido contendo lignina com um teor ajustado de massa seca orgânica (3).

[163] A lignina, em seguida, é completamente dissolvida no líquido contendo lignina. Para esse fim, o valor de pH é ajustado através da adição de uma base ou de um ácido (6) para o valor desejado (7). A produção da solução é suportada através de intensa mistura a uma temperatura (4) adequada durante um tempo (5) suficiente.

Através da base ou ácido acrescentado e através de sais, que são adicionalmente acrescentados (8) e/ou que também provêm da parte de cinzas da lignina, é ajustada uma certa concentração de íons inorgânicos, que pode ser medida como condutibilidade (9). A composição e propriedades do líquido contendo lignina assim produzido, são citadas na tabela 1.

exemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
-	ml	tipo	tipo	g	%	°C	h	aditivo	g	mS/cm
1	10200	água destilada	lignina 1	1800	14,1	80	2	NaOH	107,25	10,1
2	10200	água destilada	lignina 1	1800	14,1	80	2	NaOH	128,40	10,3
3	10200	água destilada	lignina 2	1800	14,2	80	2	NaOH	111,60	10,2
4	10200	água destilada	lignina 2	1800	14,2	80	2	NaOH	111,60	10,2
6	3854	água potável Ludwigsfelde	lignina 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6
7	3854	água potável Ludwigsfelde	lignina 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6
8	3854	água potável Ludwigsfelde	lignina 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6
9	3854	água potável Ludwigsfelde	lignina 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6
10	3854	água potável Ludwigsfelde	lignina 3	1092	14,8	80	2	NaOH	54,00	9,6
11	48,23	água destilada	lignina 1	20,9	14,1	80	2	NaOH	0,44	9,8

Tabela 1

A composição da lignina usada é citada na tabela 2.

	<b>lignina 1</b>	<b>lignina 2</b>	<b>lignina 3</b>
C	62,8	64,0	67,2
H	4,8	5,2	5,5
O (aritmeticamente)	24,8	24,0	24,0
N	0,3	0,0	0,0
S	1,3	1,5	1,8
Na	2,5	1,9	0,3
cinza (sem Na)	3,6	4,1	1,2

Tabela 2

[164] Na segunda etapa, o líquido contendo a matéria-prima renovável é submetido a um tratamento hidrotérmico e, assim, é obtido um sólido.

[165] A solução produzida na primeira etapa é aquecida a partir de uma temperatura inicial (10) ao longo de um tempo de aquecimento (11) a uma temperatura de reação (12), que é mantida durante um período de reação (13). Em seguida, ocorre um resfriamento ao longo de um tempo de resfriamento (14) a uma temperatura final (15). No resultado, é obtido um sólido. Dependendo das condições do processo mencionadas acima, o valor de pH (16) e a condutibilidade (17) do líquido contendo o sólido mudam.

[166] No ajuste apropriado do teor de massa seca orgânica, do valor de pH e da concentração de íons inorgânicos na primeira etapa e a seleção apropriada das condições do processo na segunda etapa, ajustam-se condições na segunda etapa, nas quais o material de carbono particulado se separa da solução em uma forma bruta. As condições do processo da segunda etapa são citadas na tabela 3.

exemplo	10	11	12	13	14	15	16	17
-	°C	min	°C	min	min	°C	-	mS/cm
1	80	90	240	150	3600	80	9,0	19,7
2	80	90	240	150	3600	80	9,1	21,4
3	80	90	240	150	3600	80	8,6	20,2
4	80	90	240	150	3600	80	8,4	21,1
6	30	40	225	324	40	30	8,4	13,2
7	30	40	225	408	40	30	8,3	13,5
8	30	41	230	270	41	30	8,3	13,5
9	30	41	230	300	41	30	8,2	13,7
10	30	42	235	162	42	30	8,7	12,9
11	30	41	230	180	41	30	8,6	20,9

Tabela 3

[167] Na terceira etapa, o material de carbono particulado bruto é desidratado e opcionalmente lavado. O material de carbono particulado bruto é amplamente separado do líquido que o contém através de uma desidratação (18). Em seguida, o material de carbono particulado bruto é lavado com um múltiplo da quantidade de água e outra vez desidratado (19). As condições do processo da terceira etapa são resumidas na tabela 4.

exemplo	18	19		
	tipo	tipo	líquido de lavagem	quantidade de líquido de lavagem kg/kg de material de carbono particulado seco
1	centrifuga: 6000 rpm/15 min	ressuspensão/centrifuga; 6000 rpm/15 min	água destilada	3
2	centrifuga: 6000 rpm/15 min	ressuspensão/centrifuga; 6000 rpm/15 min	água destilada	3
3	centrifuga: 6000 rpm/15 min	ressuspensão/centrifuga; 6000 rpm/15 min	água destilada	3
4	centrifuga: 6000 rpm/15 min	ressuspensão/centrifuga; 6000 rpm/15 min	água destilada	3
6	centrifuga: 9000 rpm/15 min	ressuspensão/centrifuga; 9000 rpm/15 min	água potável Ludwigsfelde	2
7	centrifuga: 9000 rpm/15 min	ressuspensão/centrifuga; 9000 rpm/15 min	água potável Ludwigsfelde	2
8	centrifuga: 9000 rpm/15 min	ressuspensão/centrifuga; 9000 rpm/15 min	água potável Ludwigsfelde	2
9	centrifuga: 9000 rpm/15 min	ressuspensão/centrifuga; 9000 rpm/15 min	água potável Ludwigsfelde	2
10	centrifuga: 9000 rpm/15 min	ressuspensão/centrifuga; 9000 rpm/15 min	água potável Ludwigsfelde	2
11	centrifuga: 9000 rpm/15 min	ressuspensão/centrifuga; 9000 rpm/15 min	água destilada	2

Tabela 4

[168] Na quarta etapa, o material de carbono particulado bruto desidratado e opcionalmente lavado é secado e opcionalmente moído.

[169] O material de carbono particulado bruto

desidratado e o líquido remanescente é secado a temperatura elevada (20, veja a tabela 5), com o que é obtido o material de carbono particulado. Em seguida, o material de carbono particulado pode ser desaglomerado (21, veja a tabela 5).

exemplo	20	21
-	°C	
1	105	moinho de jato com roda de segurança
2	105	moinho de jato com roda de segurança
3	105	moinho de jato com roda de segurança
4	105	moinho de jato com roda de segurança
6	105	-
7	105	-
8	105	-
9	105	-
10	105	-
11	105	-

Tabela 5

[170] A qualidade do material de carbono particulado obtido dos exemplos 1-11: No resultado, é obtida uma forma do material de carbono particulado de acordo com a invenção (veja a tabela 6):

exemplo	carbono	oxigênio	teor de cinzas	SISA	valor QPN	pH) <sup>1</sup>	BB) <sup>2</sup>	D/G) <sup>3</sup>	D50) <sup>4</sup>	D90) <sup>4</sup>	D99) <sup>4</sup>	diâmetro médio da esfera) <sup>5</sup>	D50/ diâmetro médio da esfera)	BET	teor de água
	% de Ma. seco, sem cinzas	% de Ma. seco, sem cinzas	% de Ma. seco	m <sup>2</sup> /g	ml/100 g	-	%	µm	µm	µm	µm	-	m <sup>2</sup> /g	%	
1	72,3	21,7	4,9	17,7	94,4	8,7	9,8	0,52	1,6	3,1	4,4	0,23	7,0	19,9	0,8
2	71,9	22,3	4,6	12,6	80,5	8,5	9,5	0,65	1,5	2,8	4,0	0,32	4,7	14,2	1,9
3	70,9	22,8	5,3	13,6	84,18,8	n.d.	n.d.	1,4	2,4	3,2	0,29	4,7	14,4	1,3	
6	69,5	n.d.	n.d.	26,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,15	n.d.	28,3	1,5
7	69,8	n.d.	n.d.	19,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,21	n.d.	20,2	2,4
8	70,1	n.d.	n.d.	14,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,29	n.d.	14,7	1,3
9	70,2	n.d.	n.d.	9,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,40	n.d.	10,4	1,6
10	70,4	n.d.	n.d.	2,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,56	n.d.	2,7	2

11	70,3	n.d.	n.d.	36,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,11	n.d.	38,6	1,3
1 = em suspensão a 15 %; 2 = resistência às bases em % do material dissolvido														
3 = a partir do epectro de Raman; 4 = a partir da determinação do tamanho do grão por meio de difração a laser														
5 = calculado a partir de STSA e densidade das partículas; n. d. = não determinado														

Tabela 6

Exemplo 12 A – D e exemplo de referência para a produção de artigos de borracha a partir de SBR com o material de carbono particulado dos exemplos 1 e 2, respectivamente, com fuligem N 660

[171] Os materiais de carbono obtidos de acordo com os exemplos de realização 1 e 2 são introduzidos em uma mistura de borracha como material de enchimento e vulcanizados com auxílio de outros aditivos. A composição da mistura de borracha é mostrada na tabela 7.

	referência	A	B	C	D	
tipo de elastômero	sSBR	sSBR	sSBR	sSBR	sSBR	-
quantidade de elastômero	100	100	100	100	100	phr
tipo de material de enchimento	N660	material de carbono particulado de acordo com o exemplo 2	material de carbono particulado de acordo com o exemplo 2	material de carbono particulado de acordo com o exemplo 1	material de carbono particulado de acordo com o exemplo 2	-
quantidade de material de enchimento	40	40	40	40	60	phr
tipo de reagente de acoplamento	-	-	Si69	Si69	Si69	-
quantidade de reagente de acoplamento	-	-	3,2	3,2	4,8	phr
ZnO	3	3	3	3	3	phr
ácido esteárico	2	2	2	2	2	phr
DPG	2	2	2	2	2	phr
CBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	phr
enxofre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	phr

phr: parts per hundred rubber, quantidade com base na quantidade de elastômero  
 DPG, CBS: acelerador de vulcanização  
 Si69: reagente de acoplamento

Tabela 7

[172] Como SBR foi usada solução de SBR (sSBR) Buna VSL 4526-0 HM da Lanxess. Esse é um copolímero a partir de 26 % em massa, de estireno, além de butadieno. Sua viscosidade Mooney perfaz 65 ME (ASTM D 1646). Óxido de zinco, ácido esteárico e enxofre eram provenientes de Fischer Scientific. A N-ciclohexil benzotiazolsulfenamida (CBS) era proveniente da Lanxess. 1,3-difenilguanidina (DPG) foi usada pela Sigma-Aldrich Co. LLC, USA. O óleo de processo TDAE (VIVATEC 500) era da Klaus Dahleke KG. O antioxidante 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina-polímero TMQ foi fornecido pela C.H. Erbslöh, Krefeld. A N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-P-fenilenodiamina (6PPD) foi obtida da abcr GmbH & Co. KG, Karlsruhe. Como reagente de acoplamento foi usado o tetrassulfeto de bis(trietoxisililpropila), que é vendido pelo nome Si69® pela Evonik Industries.

[173] O SBR foi previamente introduzido no misturador interno (Haake Rheomix 600P, ThermoFisher Scientific, Karlsruhe), a 145 °C e com um fator de enchimento de 0,7, que corresponde a um volume de 56 cm<sup>3</sup>. Em seguida, os materiais de enchimento foram acrescentados em duas etapas. Depois da eventual adição do silano Si69, para a completa silanização, a temperatura no misturador interno foi mantida durante 10 minutos em uma faixa entre 140-165 °C e misturou-se com um número de rotações de 60 min<sup>-1</sup>.

[174] A adição dos antioxidantes e aditivos de vulcanização ocorreu em um laminador de dois cilindros (Polymix 110L, Servitec Maschinen Service GmbH, Wustermark) a uma temperatura de partida de 50 °C e com uma fricção

constante de 1:1,2.

[175] A referência das misturas de borracha e A (tabela 7) são reticuladas utilizando um processo de vulcanização comum para a aplicação de fuligem. As misturas de borracha B, C e D (tabela 7) são reticuladas utilizando um processo de vulcanização comum para a aplicação de ácido silícico junto com Si69. As amostras foram vulcanizadas em uma prensa de laboratório TP1000 (Fontijne Grotnes B.V., Vlaardingen Niederlande) a 160 °C e com uma força de pressão de 150 kN. O tempo de vulcanização ideal  $t_{90}$  foi determinado por meio de um Rubber Process Analyzer (Scarabaeus SIS-V50, Scarabaeus GmbH, Wetzlar).

[176] A caracterização mecânica foi efetuada à temperatura ambiente em peças a testar DIN S2 de acordo com a norma DIN 53504 com uma máquina de testes de materiais Zwick/Roell-Z2010 (Zwick GmbH & Co KG, Ulm) com sensor de alongamento óptico com uma velocidade de cruzeta de 200 mm/min. As curvas de tensão=alongamento no ensaio de tração como exemplo para as propriedades técnicas da borracha dos artigos de borracha obtidos a partir dos exemplos A - D da tabela 7 são mostradas no diagrama da Figura 1.

[177] Essas mostram, em particular, no caso dos exemplos B, C e D (nos quais é acrescentado um reagente de acoplamento), propriedades comparáveis, tal como o material de enchimento N660. Assim, os valores para o módulo 50 %, módulo 100 % e módulo 200 % dos exemplos B e C são pelo menos tão altos, como para a referência. Além disso, é mostrado, que o aumento do grau de enchimento de 40 phr (B) para 60 phr (D) do material de carbono particulado de acordo com o exemplo 2 durante o alongamento na faixa inferior (até 100 %), leva a um aumento dos valores de tensão, portanto, do módulo 50 % e do módulo 100 %. Além disso, é evidente, que um aumento da superfície STSA e do

valor OAN do material de carbono particulado dos valores do exemplo 2 para os valores do exemplo 1 com o mesmo grau de enchimento leva a uma melhora da resistência à tração e a valores mais elevados do módulo 50 %, módulo 100 % e módulo 200 % (compare B e C). Além disso, é evidente, que já o material de carbono particulado do exemplo 2 com sua superfície STSA de 12,6 m<sup>2</sup>/g mostra uma curva de tensão-alongamento comparável no ensaio de tração, tal como a fuligem clássica N660, que é caracterizada por uma superfície STSA de 34 m<sup>2</sup>/g  $\pm$  5 m<sup>2</sup>/g.

[178] O fator de perda tan delta (quociente do módulo de perda E'' e módulo de memória E' do material elastomérico) dependendo da temperatura, determinado em uma análise dinamicamente mecânica (*temperature sweep*), é mostrado na Figura 2 e tabela 8.

[179] As misturas com N660 (referência) e as com o material de carbono particulado do exemplo 2 sem reagente de acoplamento (exemplo 12 A) mostram temperaturas de transição vítrea similares ( $T_g$ , SBR = -2,91 °C; veja o pico da curva tan delta em relação à temperatura na Figura 2). Essas duas misturas também apresentam uma rigidez similar na região do pico da borracha acima da temperatura de transição vítrea. As curvas tan delta estão próximas uma da outra, sendo que, no entanto, a curva da mistura de referência a partir de cerca de 76 °C situa-se um pouco abaixo daquela do exemplo 12 A e, dessa maneira, aponta para uma perda de energia um pouco menor.

[180] O uso do material de carbono particulado do exemplo 2 em combinação com um reagente de acoplamento (exemplo 12 B) leva a mudanças dignas de menção. Em comparação com a referência e 12 A, a temperatura de transição vítrea da mistura do exemplo 12 B é deslocada para cima para  $T_g$ , SBR = -0,48 °C. Nas condições do

alongamento dinâmico fraco (0,5 %), as propriedades de perda de energia da mistura 12 B são significativamente melhores em relação à referência com N660, o que se torna visível no curso da curva mais baixa na faixa de temperatura acima da temperatura de transição vitrea.

[181] Pode ser visto, que o material elastomérico, que contém o material de carbono particulado do exemplo 2 e um reagente de acoplamento, apresenta valores mais baixos em relação à referência com N 660 para tan delta acima da temperatura de transição vitrea, o que pode levar a um atrito de rolamento comparativamente reduzido de um pneu a partir desse material.

	tan delta 60 °C	tan delta 0 °C
referência N660	0,1020	1,4342
exemplo 12 A	0,1035	1,4023
exemplo 12 B	0,0840	1,6208

Tabela 8

[182] Além disso, na Figura 2 pode ser visto, que o tal delta do exemplo 12 B a 0 °C é mais alto do que na referência, o que pode levar a uma melhor aderência em piso molhado de um pneu da mistura do exemplo 12B.

Exemplo comparativo 13 para a produção de artigos de borracha a partir de SBR com lignina não tratada

[183] De acordo com o estado da técnica, a lignina não tratada já é usada em misturas de borracha. O seguinte exemplo comparativo mostra o diferente efeito de lignina não tratada e do material de carbono de acordo com a invenção em uma mistura de borracha.

[184] A lignina 3 da tabela 2, para fins de comparação, é introduzida como material de enchimento em uma mistura de borracha e essa é vulcanizada com auxílio de outros aditivos. A composição da mistura de borracha

corresponde à composição no exemplo 12B, sendo que, contudo, ao invés do material de carbono particulado do exemplo 2, é usada agora, a lignina 3 não tratada. A mistura de borracha para o exemplo 13 é reticulada utilizando um processo de vulcanização comum para a aplicação de ácido silícico junto com Si69.

[185] A curva de tensão-alongamento em um ensaio de tração como exemplo para as propriedades técnicas da borracha do artigo de borracha obtido, é citada no diagrama da Figura 3 junto com os resultados do exemplo 12 A e 12 B.

[186] Pode ser visto, que o efeito na mistura de borracha causado pela lignina não tratada (exemplo 13) também quando é utilizado o reagente de acoplamento silano Si69 é significativamente mais fraco do que o efeito causado por si só pelo material de carbono de acordo com a invenção (exemplo 12 A) e de modo muito particular, fica significativamente bem atrás do efeito do material de carbono de acordo com a invenção em combinação com silano Si69 (exemplo 12 B).

Exemplo 14 para a determinação do teor de  $^{14}\text{C}$  no produto do exemplo 2

[187] O material do exemplo 2 foi entregue ao Poznan Radiocarbon Laboratory, Foundation of the A. Mickiewicz University, ul. Rubiez 46, 61-612 Poznan, com a finalidade de determinar o teor de  $^{14}\text{C}$ . O método usado é descrito pelo chefe do laboratório Tomasz Goslar na presença da internet do instituto. Os conteúdos essenciais para a lignina são resumidos a seguir:

[188] Procedimento para a datação de  $^{14}\text{C}$  por meio da técnica AMS com as etapas:

- a) pré-tratamento químico
- b) produção de  $\text{CO}_2$  e grafitização
- c) medição de  $^{14}\text{C}$  com MAS

d) cálculo e calibração da idade de  $^{14}\text{C}$

a) Os métodos do pré-tratamento químico são descritos fundamentalmente em Brock e colaboradores, 2010, Radiocarbon, 52, 102-112.

[189] Amostras de resíduos de plantas são tratadas com HCl 1 M ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 20+ minutos), NaOH 0,025-0,2 M ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 hora). Depois do tratamento com cada reagente, a amostra é lavada com água desionizada (Millipore) até o pH = 7. Para o primeiro tratamento com HCl, é aplicado um tempo mais longo (20+), se na amostra ainda for visível um desprendimento de bolhas de gás. A etapa do tratamento com NaOH é repetido algumas vezes, em geral, até não ocorrer mais qualquer coloração adicional da solução de NaOH (a coloração da solução é causada por ácidos humínicos dissolvidos em NaOH), o tratamento com NaOH, contudo, é interrompido, caso haja o risco da completa dissolução da amostra.

b) No caso das amostras orgânicas o CO<sub>2</sub> é produzido através da combustão da amostra.

[190] A combustão da amostra é realizada durante 10 horas no tubo de quartzo fechado (com vácuo) junto com CuO e lã de Ag a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O gás obtido (CO<sub>2</sub> + vapor de água) é secado, depois, em um aparelho de vácuo e reduzido com hidrogênio (H<sub>2</sub>) usando 2 mg de pó de Fe como catalisador. A mistura de carbono e ferro obtida é prensada, depois, em um suporte de alumínio especial, que corresponde à descrição de Czernik J., Goslar T., 2001, Radiocarbon, 43, 283-291. Da mesma maneira, são produzidas as amostras padrão, por exemplo, amostras, que não contêm qualquer  $^{14}\text{C}$  (carvão ou mármore de Carrara IAEA C1) e amostras do “padrão  $^{14}\text{C}$  internacional moderno” (ácido oxálico II).

c) As medições aqui descritas são efetuadas no laboratório AMS  $^{14}\text{C}$  da A. Mickiewicz University

em Poznan.

[191] O teor de  $^{14}\text{C}$  na amostra de carbono é medido com o espectrômetro "Compact Carbon AMS" (fabricante: National Electrostatics Corporation, USA), que é descrito no artigo Goslar T., Czernik J., Goslar E., 2004, Nuclear Instruments and Methods B, 223-224, 5-11. A medição baseia-se na comparação das intensidades de raios iônicos do  $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$ , que são medidas para cada amostra e para cada padrão (padrão moderno: "ácido oxálico II" e padrão para carbono livre de  $^{14}\text{C}$  "fundamento"). Em cada operação AMS são medidas 30 - 33 amostras de idade desconhecida na permuta com 3 - 4 medições no padrão moderno e 1 - 2 medições de fundo. Quando são datalizadas amostras orgânicas, o fundo é representado pelo carvão.

d) A idade  $^{14}\text{C}$  convencional é calculada usando a correção para o fracionamento de isótopos (de acordo com Stuiver, Polach, 1977, Radiocarbon 19, 355), com base na relação  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , que é determinada no espectrômetro AMS simultaneamente com a relação  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  (observe: os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  medidos dependem do fracionamento de isótopos durante a redução de  $\text{CO}_2$  e do fracionamento de isótopos dentro do espectrômetro AMS e como tal esses não podem ser comparados com os valores  $\delta^{13}\text{C}$ , que são determinados com os espectrômetros de massa convencionais em amostras de gás). A incerteza da idade  $^{14}\text{C}$  calculada é determinada por meio da incerteza, que resulta da estatística de contagem, do mesmo modo, o controle (desvio padrão) dos únicos resultados de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ . As incertezas das relações de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ , que foram medidas nas amostras padrão, são consideradas adicionalmente. A incerteza 1-sigma da idade  $^{14}\text{C}$  convencional especificada no relatório, é a melhor aproximação da incerteza

absoluta da medição.

[192] A calibração da idade  $^{14}\text{C}$  é realizada com o programa OxCal versão 4.2 (2014), cujas bases são descritas em Bronk Ramsey C., 2001, Radiocarbon, 43, 355-363, enquanto a versão atual é descrita em Bronk Ramsey C., 2009, Radiocarbon 51, 337-360 e Bronk Ramsey C., e Lee S., 2013, Radiocarbon, 55, 720-730. A calibração é efetuada contra a versão mais nova da curva de calibração  $^{14}\text{C}$  isto é, INTCAL13 (Reimer P. J., e colaboradores, 2013, Radiocarbon, 55(4), 1869-1887).

[193] A análise para fins arqueológicos fornece a idade da amostra de carbono. O resultado de medição, contudo, também pode ser especificado como atividade específica. No presente caso do material do exemplo 2, a análise para a atividade específica resultou em um valor de  $243.30 \pm 0,52$  Bq/kg de C ou Bq/kg de carbono.

Exemplo 15 para a produção de artigos de borracha de SBR com o material de carbono particulado do exemplo 2 na presença de um reagente que mascara os grupos funcionais

[194] O material de carbono obtido de acordo com o exemplo de realização 2 é introduzido como material de enchimento em uma mistura de borracha e vulcanizado com auxílio de outros aditivos. A composição da mistura de borracha e seu processamento corresponde àquela do exemplo 12 B (tabela 7), sendo que, contudo, o silano Si69 equimolar é substituído por trietoximetilsilano, o que corresponde a um uso de 1,06 phr. O processamento posterior também decorre de maneira análoga ao exemplo 12.

[195] O trietoximetilsilano não é capaz de ser incorporado na reticulação através de pontes de enxofre. Mas esse reage com a superfície do material de carbono de acordo com a invenção consumindo os grupos funcionais. Os grupos funcionais que reagem com o silano são substituídos

para o exterior por grupos metila, o que, em comparação com o material de partida não modificado, leva a uma compatibilização da superfície do material de enchimento com a matriz de borracha apolar.

[196] O material de carbono de acordo com a invenção, tratado com trietoximetilsilano causa na borracha, por exemplo, uma resistência à tração maior do que o material de carbono usado sem silano, tal como esperado, contudo, esse permanece atrás do material de carbono em combinação com o silano Si69 de acoplamento.

[197] A curva de tensão-alongamento em um ensaio de tração como exemplo para as propriedades técnicas da borracha dos artigos de borracha obtidos na Figura 4 mostram, que em sistemas de borracha selecionados e para aplicações selecionadas, pode ser conveniente efetuar um mascaramento dos grupos funcionais.

Exemplos 16 A e B, bem como referência para a produção de artigos de borracha a partir de NR/BR com o material de carbono particulado do exemplo 2 ou com fuligem N660:

[198] O material de carbono obtido de acordo com o exemplo de realização 2 é introduzido como material de enchimento em uma mistura de NR e BR e vulcanizado com auxílio de outros aditivos.

[199] Neste caso de A e na referência, inicialmente no misturador interno (Haake Rheomix 600P, ThermoFisher Scientific, Karlsruhe), a uma temperatura inicial de 120 °C, é produzida uma mistura (pré-mistura) a partir de NR e BR, que é misturada, depois, com o respectivo material de enchimento e outros componentes. Ao contrário, no caso de B, do mesmo modo, no misturador interno (temperatura inicial de 35 °C, número de rotações 60 min<sup>-1</sup>), é inicialmente produzida um masterbatch a partir de BR, do material de enchimento e silano que, em seguida, é

ulteriormente processada com NR e os componentes restantes (do mesmo modo, no misturador interno, temperatura inicial de 120 °C, número de rotações 60 min<sup>-1</sup>). A composição quantitativa das duas variantes de processamento é idêntica.

[200] A curva de tensão-alongamento em um ensaio de tração como exemplo para as propriedades técnicas da borracha dos artigos de borracha obtidos dos exemplos A e B, são citadas no diagrama da Figura 5. Essas mostram, que em misturas de NR/BR, o material de carbono de acordo com a invenção pode ser usado para o reforço. Além disso, é evidente, que a ordem do processamento tem uma influência sobre o desempenho do material de enchimento nos artigos da respectiva mistura de borracha NR/BR no estado reticulado. Dessa maneira, pode ser exercida influência sobre o módulo e a resistência à tração.

Exemplo 17 A e B, bem como referência para a produção de artigos de borracha de NBR usando o material de carbono particulado do exemplo 4 ou N 990

[201] O material de carbono obtido de acordo com o exemplo de realização 4 é introduzido como material de enchimento em NBR e com auxílio de outros aditivos, contudo, sem reagente de acoplamento, esse é vulcanizado. A composição da mistura de borracha é mostrada na tabela 9.

	referência	A	B
Perbunan 3945	100,0	100,0	100,0
ZnO	5,0	5,0	5,0
ácido esteárico	1,0	1,0	1,0
Mesamoll II	15,0	15,0	15,0
talco	80,0	80,0	80,0
N 550	30,0	30,0	30,0
N 990	80,0	40,0	
<b>material do exemplo 4</b>		<b>40,0</b>	<b>80,0</b>

Vulkanox 4010	3,0	3,0	3,0
enxofre	0,5	0,5	0,5
MBTS	1,0	1,0	1,0
TMTD	3,0	3,0	3,0

Tabela 9

[202] As misturas são produzidas em um Haake Rhoemix 600 (geometria de rotor tangencial, 78 cm<sup>3</sup>) com uma temperatura inicial de 40 °C e uma velocidade do rotor de 100 min<sup>-1</sup>. Inicialmente, são misturados durante 2 minutos o polímero NBR, depois durante 2 minutos o ácido esteárico adicional, ZnO, opcionalmente material do exemplo 4 e talco, mais 4 minutos adicionalmente opcionalmente N990 e Mesamoll II, mais 3 minutos os antioxidantes e mais 2 minutos os produtos químicos de vulcanização. O tempo de vulcanização ideal foi determinado por meio de um *Rubber Process Analyzer* e a mistura foi vulcanizada a 160 °C durante um valor de minuto de ( $t_{90} + 1/\text{mm}$  de espessura da camada).

[203] A determinação da dureza Shore A ocorreu de acordo com a norma DIN 53505: 2000-08, o ensaio de tração de acordo com a norma DIN 53504:2009-10 e o armazenamento durante 72 horas a 70 °C em óleo Lubrizol OS 206304 de acordo com a norma DIN ISO 1817:2008-08.

[204] Neste caso, foram determinados os valores mostrados na tabela 10.

exemplo	referência	A	B
dureza Shore A	83	84	85
resistência à tração (MPa)	9,9	11,1	11,4
alongamento de ruptura (%)	235	253	248
módulo (MPa) 50 %	4,7	5,3	5,6
100 %	6,6	7,5	8,0
200 %	9,7	10,8	11

Tabela 10

[205] É evidente, que tanto na substituição parcial, como também na total do N 990 pelo material de carbono do exemplo 4 de acordo com a invenção sem adição de reagente de acoplamento, são obtidos valores comparáveis ou até levemente melhores no ensaio de tração, veja a Figura 6. O mesmo se aplica para as mudanças dos valores mostrados na tabela 11 depois do armazenamento em óleo. Ao substituir fuligens inativas, tais como N 990, o uso do material de carbono de acordo com a invenção em sua qualidade de acordo com o exemplo 4 é suficiente sem reagente de acoplamento, para obter valores comparáveis.

mudanças depois do armazenamento em óleo de motor durante 72 horas/70 °C	referência	A	B
% no peso	-2,6	-2,6	-2,7
% no volume	-3,4	-3,3	-3,3
na dureza	+3	+3	+3
% na resistência à tração	+6	+12	+11
% no alongamento por ruptura	-9	-6	-10

Tabela 11

## REIVINDICAÇÕES

1. Material de carbono particulado, produzido a partir de matérias primas renováveis,

**caracterizado por**

- um teor de  $^{14}\text{C}$  superior a 0,20 Bq/g de carbono e inferior a 0,45 Bq/g de carbono;

- um teor de carbono, com base na substância seca sem cinzas entre 60 m/m % e 80 m/m %,

- uma superfície STSA de pelo menos 5  $\text{m}^2/\text{g}$  e no máximo 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , e

- um valor de absorção de óleo (OAN) entre 50 ml/100 g e 150 ml/100 g.

2. Material de carbono particulado, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo fato** de que sua superfície BET desvia no máximo em 20 % de sua superfície STSA.

3. Material de carbono particulado, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo fato** de que um teor de  $^{14}\text{C}$ , que corresponde ao de matérias primas renováveis, superior a 0,23 Bq/g de carbono e inferior a 0,45 Bq/g de carbono.

4. Material de carbono particulado, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** um teor de carbono com base na substância seca sem cinzas entre 65 m/m % e 75 m/m %.

5. Material de carbono particulado, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** uma superfície STSA entre 8  $\text{m}^2/\text{g}$  e 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

6. Material de carbono particulado, de acordo com

qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo fato de que** a superfície BET do presente material de carbono particulado desvia no máximo em 20%, preferivelmente no máximo em 15%, ainda mais preferivelmente no máximo em 10% da superfície STSA.

7. Material de carbono particulado, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo fato de que** uma suspensão a 15 % do material de carbono particulado em água destilada apresenta uma condutibilidade elétrica inferior a 5 mS/cm, preferivelmente inferior a 3 mS/cm e de modo particularmente preferido, inferior a 2 mS/cm.

8. Material de carbono particulado, de acordo com uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo fato de que** uma suspensão a 15 % do material de carbono particulado em água destilada apresenta um valor de pH de > 6, preferivelmente > 7.

9. Material de carbono particulado, de acordo com uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** uma relação de sinal D/G no espectro Raman entre 0,20 e 0,90, preferivelmente entre 0,40 e 0,75.

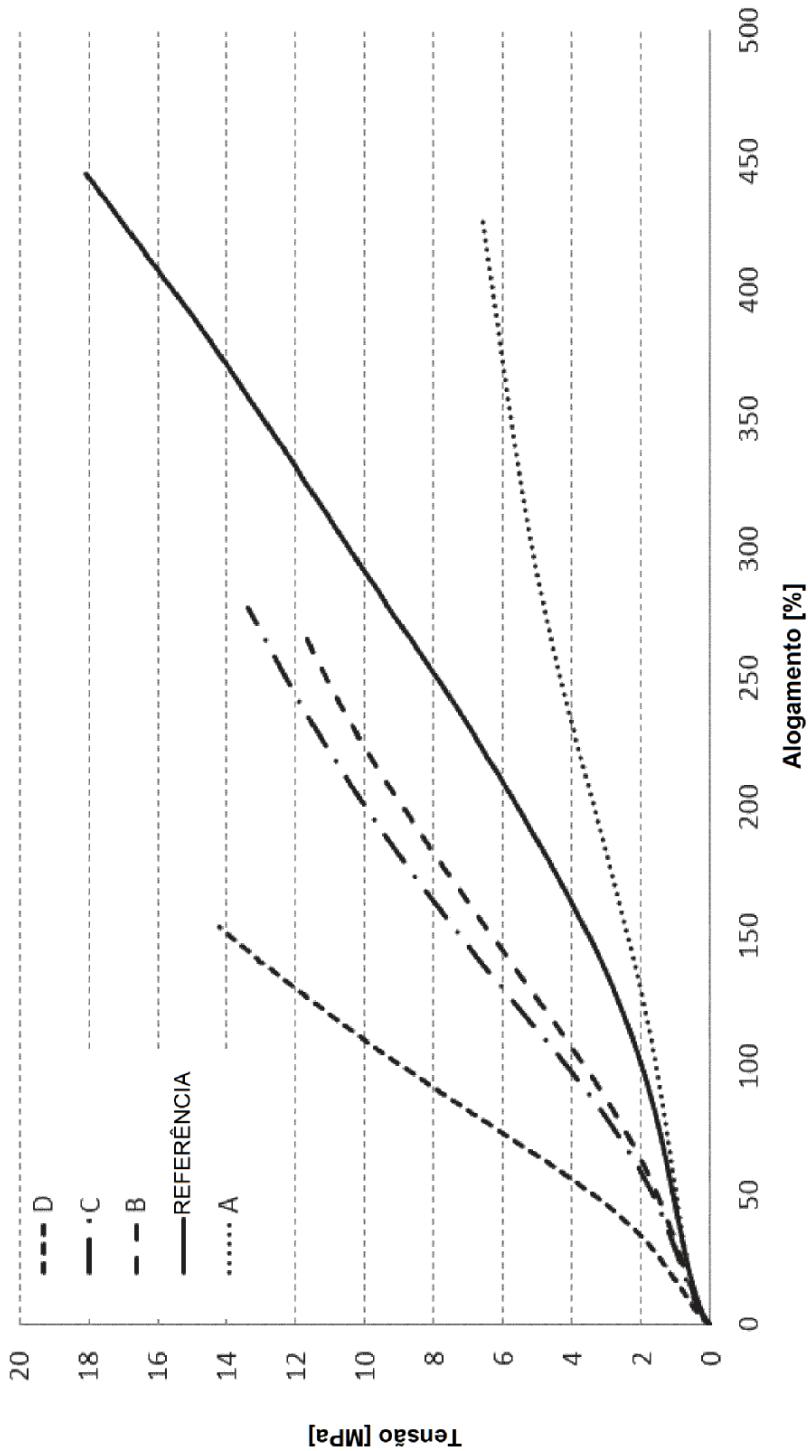
10. Material de carbono particulado, de acordo com uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** uma alta resistência a bases, em que menos de 40 % do presente material de carbono particulado passa para solução básica.

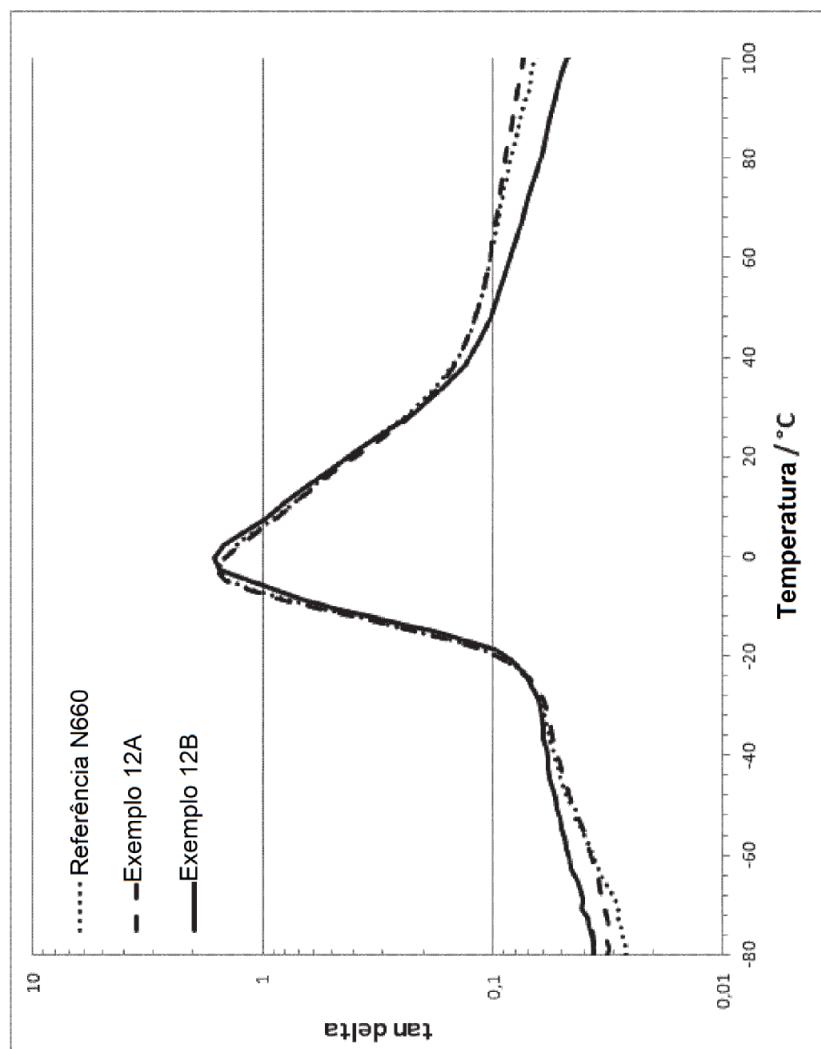
11. Material de carbono particulado, de acordo com uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** um D90 da distribuição Q3 do tamanho do grão inferior a 30 µm, preferivelmente inferior a 20 µm.

12. Material de carbono particulado, de acordo com uma

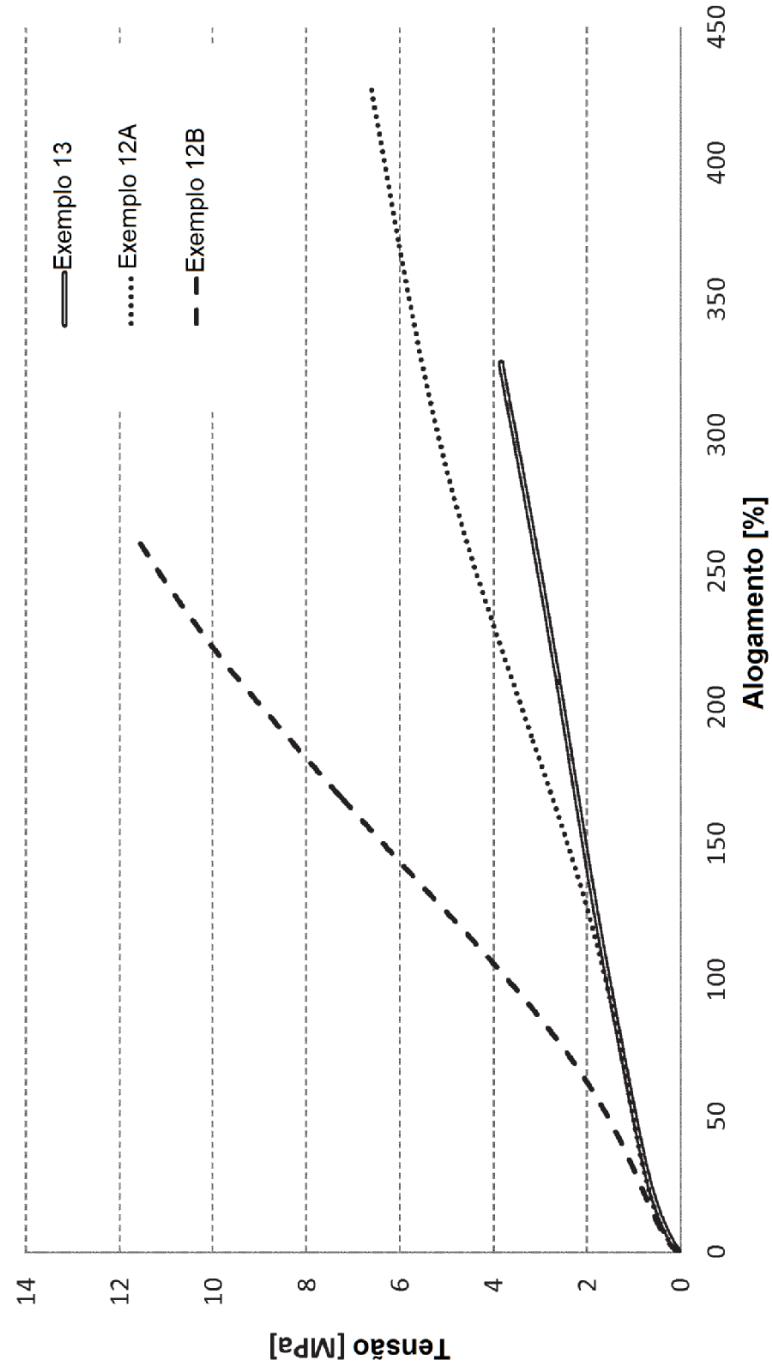
das reivindicações anteriores, **caracterizado por** uma química de superfície comparável ao ácido silícico com uma densidade de grupo OH elevada, em que o teor de oxigênio do presente material de carbono particulado sem cinzas se situa entre 20 % m/m % e 30 m/m %.

13. Material de carbono particulado, de acordo com uma das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo fato de que** o teor de oxigênio do material de carbono particulado sem cinzas se situa entre 20 % m/m %. e 30 % m/m %., preferivelmente entre 20 % m/m %. e 25 % m/m %.

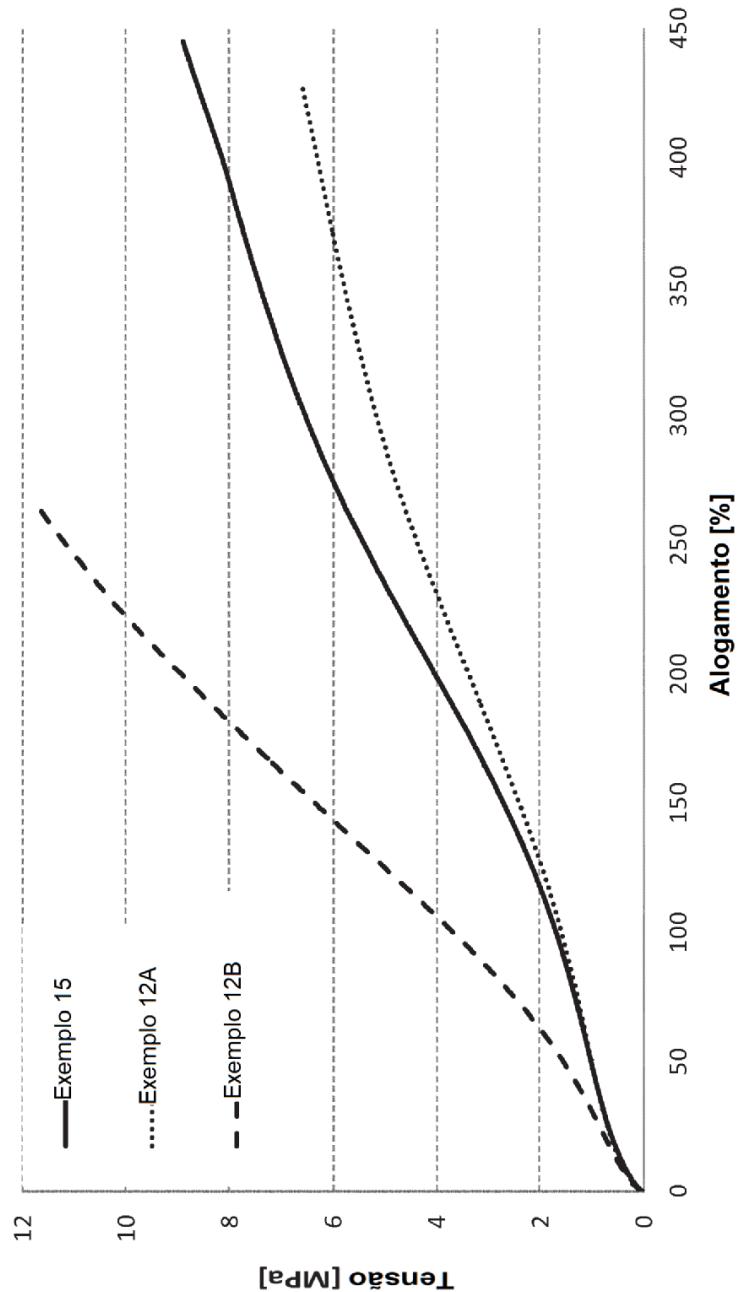
**FIGURA 1**



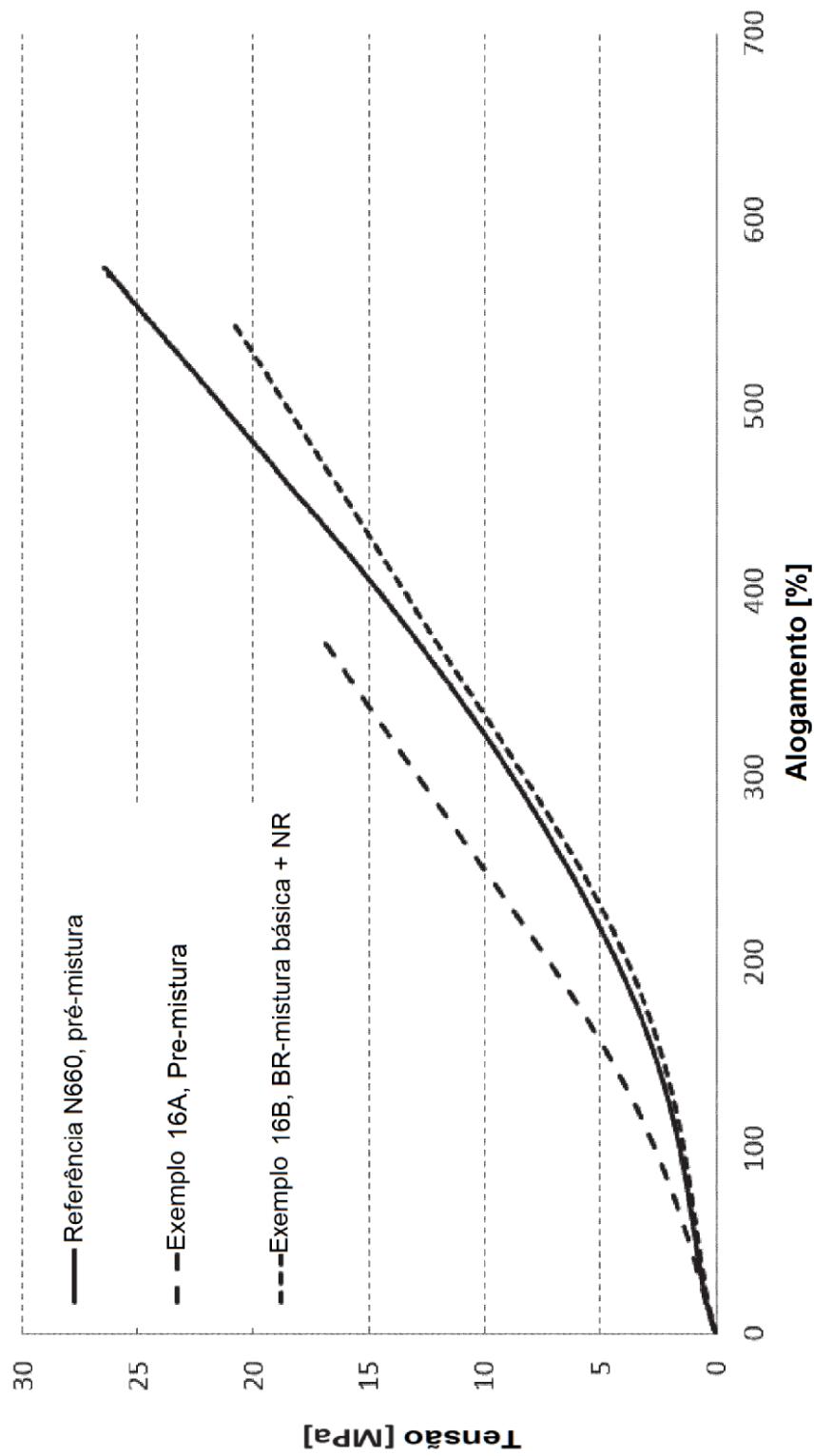
**FIGURA 2**

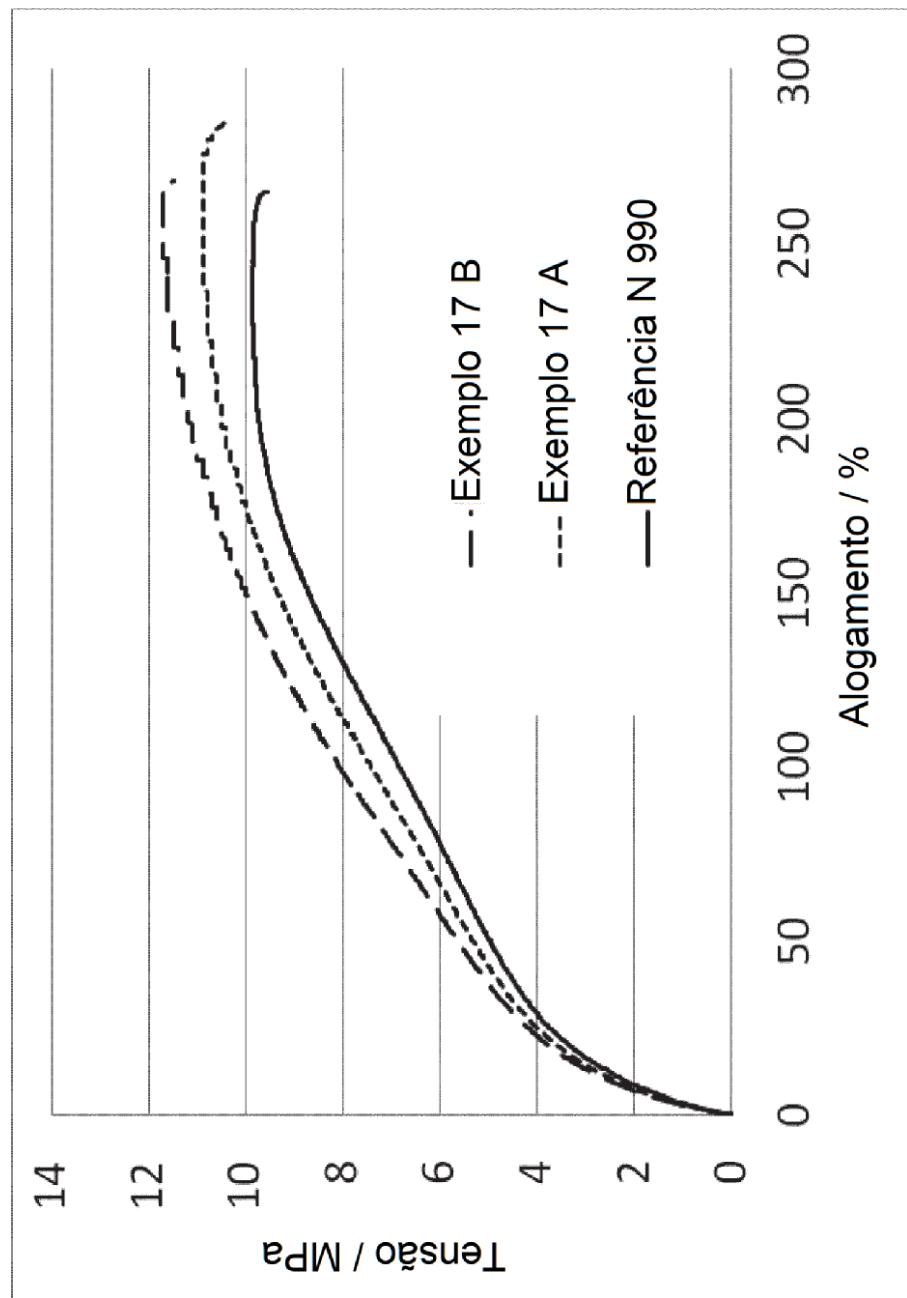


**FIGURA 3**



**FIGURA 4**

**FIGURA 5**

**FIGURA 6**