

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS
ELASTOMÉRICOS COM BIOCHAR PARA UTILIZAÇÃO COMO
CARGA EM COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS A BASE DE POLI
(BUTADIENO-CO-ESTIRENO)

Marcos Alves dos Santos

Orientador: Prof Dr. Marcelo Godinho

Coorientadora: Profa Dra. Rosmary N. Brandalise

Caxias do Sul
2023

Marcos Alves dos Santos

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Godinho e
Coorientadora Profa Dra. Rosmary N.
Brandalise

**Caxias do Sul,
2023**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

S237d Santos, Marcos Alves dos

Desenvolvimento e caracterização de compostos elastoméricos com biochar para utilização como carga em compostos elastoméricos a base de poli (butadieno-*co*-estireno) [recurso eletrônico] / Marcos Alves dos Santos. – 2023.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2023.

Orientação: Marcelo Godinho.

Coorientação: Rosmary Nichele Brandalise.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. *Pinus elliottii*. 2. Pirólise. 3. Biocarvão. 4. Fuligem. I. Godinho, Marcelo, orient. II. Brandalise, Rosmary Nichele, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 620.168

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Ana Guimarães Pereira - CRB 10/1460

“Desenvolvimento e caracterização de compostos elastoméricos com biochar para utilização como carga em compostos elastoméricos a base de poli (Butadieno-*co*-estireno)”

Marcos Alves dos Santos

Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul visando à obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos, orientado pelo Prof. Dr. Marcelo Godinho e Co-orientador pelo Prof. Dra. Rosmary Brandalise

Aprovado em 14 de dezembro de 2023.

Orientador:

Prof. Dr. Marcelo Godinho

Co-orientador:

Prof. Dra. Rosmary Brandalise

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dra. Suelem Daiane Ferreira
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr Matheus Vinicius Gregory Zimmermann
Universidade do Extremo Sul Catarinense

RESUMO

O negro de fumo (NF), amplamente utilizado na indústria de borracha e pneus, é um produto da combustão parcial de combustíveis fósseis, enquanto o biochar, fonte natural, pode ser obtido a partir do processo de pirólise de diferentes biomassas. O biochar tem alto potencial para ser aplicado como substituto do negro de fumo, favorecido por apresentar entre suas propriedades elevado teor de carbono, baixo teor de cinzas, além de possuir baixo custo, ser de fácil armazenamento e alta eficiência energética. Por meio deste estudo, foi investigado o uso do biochar de *Pinus elliottii* (B), produzido a partir do processo de pirólise, à elevada temperatura (900 °C) e caracterização do biochar modificado (BM) com organosilano. Para o estudo foram produzidos compostos elastoméricos utilizando como carga apenas o negro de fumo comercial (NF/B 50/0), o biochar não modificado (NF/B 0/50), o biochar não modificado e negro de fumo comercial (NF/B 25/25). Os compostos elastoméricos foram avaliados por meio das propriedades reométricas, físico-químicas e mecânicas antes e após envelhecimento acelerado ao calor. Os resultados do presente estudo indicaram potencial para o desenvolvimento de compostos elastoméricos utilizando como carga o biochar. Foi observado um aumento para o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) à medida que foi aumentada a participação do biochar (B) nos compostos elastoméricos. Foram obtidos t_{90} de 13,9 minutos para o composto NF/B 50/0 14,6 minutos para o composto NF/B 25/25 e 15,3 minutos para NF/B 0/50. Para propriedade da dureza foi observado um aumento de 1,6% e 1,9% nos compostos NF/B 0/50 NF/B 25/25 respectivamente quando comparados a dureza do composto NF/B 50/0. Foi observada um aumento nos valores da resistência ao rasgamento para os compostos NF/B 25/25(43,45 N/mm) e NF/B 50/0 (45,88 N/mm) quando comparados ao composto referência NF/B 50/0 (29,48 N/mm). A substituição do biochar pelo negro de fumo causou uma redução na DPC de 30,4% e 16,7% nos compostos NF/B 25/25 e NF/B 0/50 respectivamente quando comparados ao composto NF/B 50/0. Há uma redução da resistência a tração em relação a amostra referência para a propriedade de resistência a tração com o uso do biochar em substituição ao NF para ambos compostos NF/B 25/25 (7,3 MPa) e NF/B 0/50 (4,2 MPa) quando comparados ao composto referência NF/B 50/0 (13,3 MPa). Foi utilizado o trietoximetilsilano ($C_7H_{18}O_3Si$) para a modificação química do biochar. Foi obtido ângulo de contato de 114° para o biochar modificado, diferente do ângulo do biochar (B) com 109° , apontando para uma modificação química do biochar (aumento de hidrofobicidade) e validando o método da deposição do organosilano. Por meio das análises de FTIR foi possível identificar uma banda de absorção em 1025 cm^{-1} representada pelo alongamento Si–O–C, apontando presença de silício para o biochar modificado (BM). Foi verificada na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) presença de silício nas amostras BM. Os resultados do presente estudo indicaram potencial para o desenvolvimento de compostos elastoméricos utilizando como carga o biochar(B) e corroboraram para modificação química do biochar.

Palavras Chaves: *Pinus elliotti*, pirólise, biochar, organosilano, negro de fumo, compostos elastoméricos

ABSTRACT

Carbon black (NF), widely used in the rubber and tire industry, is a product of the partial combustion of fossil fuels, while biochar, a natural source, can be obtained from the pyrolysis process of different biomasses. Biochar has high potential to be applied as a substitute for carbon black, favored by its properties including a high carbon content, low ash content, in addition to being low cost, easy to store and highly energy efficient. This study investigated the use of biochar from *Pinus elliottii* (B), produced from the pyrolysis process, at high temperature (900 °C) and characterization of biochar modified with organosilane. Elastomeric compounds were produced using only commercial carbon black as filler (NF/B 50/0), unmodified biochar (NF/B 0/50), unmodified biochar and commercial carbon black (NF/B 25/25). The elastomeric compounds were evaluated using rheometric, physicochemical and mechanical properties before and after accelerated heat aging. The optimum vulcanization time (t_{90}) was observed as the amount of biochar (B) in the elastomeric compounds was increased. A t_{90} of 13.9 minutes was obtained for the NF/B 50/0 compound, 14.6 minutes for the NF/B 25/25 compound and 15.3 minutes for the NF/B 0/50 compound. For the hardness property, an increase of 1.6% and 1.9% was observed in the NF/B 0/50 and NF/B 25/25 composites respectively when compared to the hardness of the NF/B 50/0 composite. An increasing in tear strength values was observed for NF/B 25/25 (43.45 N/mm) and NF/B 0/50 (45.88 N/mm) when compared to NF/B 0/50 (29.48 N/mm). Replacing biochar with carbon black caused a rise in DPC of 30.4% and 16.7% in the NF/B 25/25 and NF/B 0/50 composites respectively when compared to the NF/B 50/0 composite. There is a reduction in tensile strength in relation to the reference sample for the tensile strength property with the use of biochar instead of NF for both NF/B 25/25 (7.3 MPa) and NF/B 0/50 (4.2 MPa) composites when compared to the NF/B 50/0 (13.3 MPa) reference composite. The biochar was chemically modified using Triethoxymethylsilane ($C_7H_{18}O_3Si$). A contact angle of 114° was achieved for the modified biochar, which differs from the angle of the biochar (B) at 109° , providing evidence of a chemical modification of the biochar (resulting in greater hydrophobicity) and confirming the efficacy of the organosilane deposition technique. Analysis via Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) demonstrated an absorption band at 1025 cm^{-1} indicating the presence of silicon in the modified biochar (MB), via Si-O-C stretching. Furthermore, scanning electron microscopy (SEM) analysis evidenced the presence of silicon within the MB samples. The findings of this investigation demonstrate the potential for the development of elastomeric compounds applying biochar (B) as a filler and confirm the chemical alteration of biochar.

Keywords: *Pinus elliotti*, pyrolysis, biochar, carbon black, silane, elastomeric compounds

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	8
1 INTRODUÇÃO.....	9
2 OBJETIVO GERAL.....	12
2.1 Objetivos Específicos.....	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
3.1 FORMULAÇÃO ELASTOMÉRICA.....	13
3.1.1 Polibutadieno- <i>co</i> -estireno.....	14
3.1.2 Negro de Fumo.....	15
3.2 PIRÓLISE.....	16
3.2.1 Biochar.....	18
3.2.2 Organossilanos.....	19
3.3 ESTADO DA ARTE.....	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1 MATERIAIS.....	23
4.2 MÉTODOS.....	23
4.2.1 Processos de caracterização do resíduo de madeira (Etapa 1).....	25
4.2.2 Ensaio de Pirólise (Etapa 2).....	27
4.2.3 Caracterização do biochar (Etapa 3).....	28
4.2.4 Modificação Química do biochar (Etapa 4).....	30
4.2.5 Desenvolvimento e caracterização dos compostos elastoméricos – (Etapa 5).....	31
4.2.6 Compostos elastoméricos antes e após envelhecimento acelerado ao calor (Etapa 6)....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
5.1 Caracterização do <i>Pinus elliottii</i> e do biochar.....	34
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS.....	40
5.2.1 Propriedades reométricas dos compostos elastoméricos.....	40
5.2.2 Propriedades mecânicas dos compostos elastoméricos.....	41
5.2.3 Caracterização dos compostos elastoméricos após envelhecimento acelerado ao calor.	44
6. Conclusões.....	45
REFERÊNCIAS.....	46
7. APÊNDICES.....	53
7.1 Apêndice I - Distribuição de partículas para biochar(B) sem moagem.....	53
7.2 Apêndice II - Distribuição de partículas para biochar (B) com 2,5 horas de moagem.	54
7.3 Apêndice III.....	55
8. ANEXO I.....	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Unidade de repetição do poli (butadieno- <i>co</i> -estireno).....	14
Figura 2 - Estrutura geral das moléculas de borracha do tipo SBR e BR.....	14
Figura 3 - Estrutura química do negro de fumo.....	15
Figura 4 - Estrutura química do Biochar	18
Figura 5 - Tetrassulfeto de trietoxilil propil (TESPT) na reação de modificação do biochar ..	20
Figura 6 - Fluxograma da metodologia aplicada a este estudo (etapas 1,2, 3 e 4)	24
Figura 7 - Fluxograma da metodologia aplicada a este estudo (Etapas 5 e 6)	25
Figura 8 - (a) Cubos de <i>Pinus elliotti</i> , (b) <i>Pinus elliotti</i> moído	26
Figura 9 - Esquema do Sistema de Pirólise da marca Sanchis- (A) Reservatório de N ₂ , (B)- Forno, (C)-Reator, (D)-Borbulhadores de gases.	28
Figura 10 - Esquema do processo de modificação química do biochar por deposição de vapor	31
Figura 11 - MEV para o biochar B (a) ampliado 50 vezes, (b), ampliado 500 vezes, (c) biochar modificado (BM) ampliado 50 vezes, (d) biochar modificado (BM) ampliado 500 vezes	37
Figura 12 - EDS do biochar (B) não modificado (a) e EDS do biochar (B) modificado (b)....	38
Figura 13 - FTIR do biochar por pastilha de KBr	39
Figura 14: Ângulo de contato (a) biochar e (b) biochar modificado (MB)	39
Figura 15 - Resistência ao rasgamento dos compostos	41
Figura 16- Resistência à tração	42
Figura 17 - Resistência à tração para os compostos contendo negro de fumo e biochar (B) ...	44
Figura 18 - Distribuição de partículas para biochar(B) sem moagem	53
Figura 19 - Distribuição de partículas para biochar (B) com 2,5 horas de moagem	54
Figura 20 - Distribuição de partículas para biochar (B) com 5 horas de moagem	55
Figura 21 - O Primeiro dígito versus range de área superficial.....	56
Figura 22 - Tabela da ASTM D1765 com os diversos tipos de Negro de fumo	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades e aplicações do SBR -----	14
Tabela 2- Características da Pirólise lenta e rápida -----	17
Tabela 3 - Formulações do estudo segundo ASTM D5289-17 -----	31
Tabela 4 - Rendimento do biochar de <i>Pinus elliottii</i> -----	34
Tabela 5 - Análise imediata <i>Pinus elliottii</i> , biochar e Negro de fumo comercial -----	35
Tabela 6 - Análise elementar do biochar (base seca) -----	35
Tabela 7 – Propriedades texturais do biochar-----	35
Tabela 8 – Diâmetro médio de partículas do biochar -----	36
Tabela 9 – Dados da reometria para compostos com biochar(B) -----	40
Tabela 10 – Dureza dos compostos. -----	42
Tabela 11 – Deformação permanente a compressão -----	43

1 INTRODUÇÃO

A indústria de pneus tem dedicado esforços para reduzir a sua dependência do uso de combustíveis fósseis na fabricação dos seus produtos, seja devido a elevação dos preços ou a frequente ameaça de escassez destes recursos finitos, mas principalmente pela necessidade da utilização de recursos renováveis nos seus produtos.

Os principais elastômeros utilizados nas formulações da indústria de pneus são a borracha natural (NR) e o poli(butadieno-*co*-estireno) (SBR). Além dos elastômeros, a formulação de pneus envolve outras matérias-primas, tais como agentes de vulcanização, ativadores e aceleradores de vulcanização, óleos plastificantes, antioxidantes, antiozonantes, cargas de reforço e outras cargas que são usadas apenas para aumentar a massa e reduzir custo. Entre as cargas de reforço utilizadas em compostos elastoméricos, destacam-se as sílicas e o negro de fumo.

A obtenção do negro de fumo ocorre por meio da conversão de hidrocarbonetos pesados em carbono e hidrogênio, por combustão parcial ou por decomposição térmica, sendo o processo de fornalha o mais utilizado para a produção do negro de fumo (ZUCOLOTTO, 2012). A indústria de pneus utiliza extensivamente o negro de fumo há mais de 50 anos. Entretanto, o negro de fumo é um material carbonáceo de fonte não-renovável e a sua manipulação pode causar danos a saúde humana.

Em 2023 o mercado global de negro de fumo atingiu um valor de US\$ 15,94 bilhões e está projetado para expandir a uma taxa de crescimento anual composta de 5,8% em termos de receita de 2024 a 2032. Isso é atribuído à crescente demanda pelo produto como agentes de reforço, especialmente em pneus. Além disso, estima-se que o crescente uso do produto em filmes de cobertura agrícola, sacos de lixo, envoltórios elásticos e sacos industriais contribuam para o crescimento deste mercado. Este crescimento contribui diretamente para o aumento no consumo de combustíveis fósseis dentro da indústria de pneus e em outros mercados.

Uma das alternativas ao uso dos combustíveis fósseis são as biomassas, devido ao seu caráter renovável. Caracterizam-se como biomassa vários materiais naturais e derivados, como madeiras, espécies herbáceas, resíduos em madeira, bagaço, resíduos agrícolas, papel usado, resíduo sólido orgânico, serragem, resíduos sólidos, grama, resíduos de processamento, resíduos animais, plantas aquáticas, entre outras (FIGUEIREDO, 2011).

A biomassa é considerada um combustível carbono neutro e renovável por possuir baixos teores de cinzas, enxofre e nitrogênio se comparada aos combustíveis fósseis (LIANG *et al.*, 2021). A biomassa pode ser processada de várias formas para produção de combustíveis,

sendo que, em geral, os processos de conversão são bioquímicos ou termoquímicos (FIGUEIREDO, 2011).

O *Pinus elliottii* da família Pinaceae é uma espécie de árvore conífera, de rápido crescimento e alta qualidade de madeira produzida, com baixo teor de cinzas. Originário da América do Norte, trazido e cultivado no Brasil a partir dos anos de 1940, o *Pinus elliottii* apresenta um tamanho entre 15 e 30 metros de altura, é uma espécie de árvore de fácil adaptabilidade e de rápido crescimento, muito utilizado na indústria de celulose, e ainda como madeira serrada para produção de móveis, lâminas, painéis.

A pirólise é um processo termoquímico que ocorre em ambiente redutor na ausência ou baixa disponibilidade de oxigênio, e que possui 3 produtos principais: char (sólido com elevado teor de carbono), vapores condensáveis (óleo de pirólise) e o gases não-condensáveis, composto basicamente de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂) e metano (CH₄). O rendimento do processo de pirólise, bem como suas propriedades, é fortemente influenciado pelas condições operacionais, tais como temperatura, tempo de residência dos sólidos no interior do leito e taxa de aquecimento (BASU, 2012). O char produzido em um processo de pirólise de uma fonte renovável é chamado biochar.

O biochar produzido a partir da pirólise de *Pinus elliottii* possui elevado teor de carbono em sua composição, apresentando potencial alternativa para substituição do negro de fumo em formulações de compostos elastoméricos utilizados na indústria de pneus. O biochar possui caráter hidrofílico, com grupos funcionais contendo oxigênio na sua superfície. Os grupos que representam a superfície de um biochar são anéis aromáticos com terminação por grupos carbonila e hidroxila, uma estrutura similar ao negro de fumo.

Os elastômeros NR e o SBR, muito utilizados na indústria de pneus, apresentam em sua constituição química carbono e hidrogênio, sendo, portanto, apolares. Devido a essa limitação, o SBR não pode ser utilizado em aplicações que necessitem de resistência ao inchamento com solventes à base de hidrocarbonetos. Esta natureza apolar dos elastômeros torna o emprego de cargas polares como biochar e negro de fumo um desafio para formuladores (ROCHA; BLUMA e COUTINHO, 2007).

Buscando melhorar a interação do biochar com o elastômero SBR, este estudo propôs a modificação química do biochar obtido por pirólise com o emprego de organossilanos. Silanos são moléculas que tem na sua estrutura o silício como elemento central com quatro ligantes, sendo que quando um dos seus ligantes for orgânico é chamado de organossilano (ALVES, 2019). A modificação química pelo organossilano deve reduzir o caráter polar do biochar, e consequentemente aumentar sua hidrofobicidade. Esta modificação química deve favorecer a

interação entre carga – borracha devido a geração de um comportamento apolar na superfície do biochar.

A principal contribuição científica deste trabalho é investigar a aplicação do biochar obtido por meio do processo de pirólise de *Pinus elliottii* (fonte renovável) a 900^oC, como substituto do negro de fumo (combustível fóssil) na formulação de elastômeros com base na borracha SBR, bem como caracterizar o biochar modificado quimicamente com emprego de organossilanos.

2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar compostos elastoméricos de poli(butadieno-*co*-estireno) utilizando biochar obtido por pirólise de *Pinus elliottii*, bem como caracterizar o biochar modificado quimicamente com um organosilano.

2.1 Objetivos Específicos

Esta pesquisa tem como objetivos específicos obter e caracterizar o biochar proveniente da pirólise de *Pinus elliottii* (B), determinar a influência do emprego de diferentes concentrações de biochar obtido a partir da pirólise de *Pinus elliottii* (B), nas propriedades reométricas, químicas, físicas, morfológicas e mecânicas dos compostos elastoméricos de SBR e avaliar o comportamento dos compostos elastoméricos de SBR com biochar obtido a partir da pirólise de *Pinus elliottii* (B), após envelhecimento acelerado ao calor por 7 e 14 dias por meio da propriedade mecânica de resistência à tração.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 FORMULAÇÃO ELASTOMÉRICA

Os elastômeros de origem sintética incluem o SBR, o polibutadieno (BR), o poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM), o poli(butadieno-co-acrilonitrila) (NBR), o policlorobutil (CIIR) e o polidimetilsiloxano (PDMS).

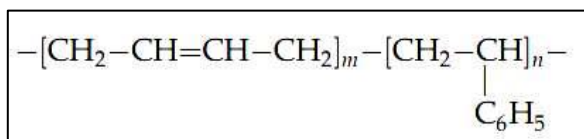
Em geral, as formulações elastoméricas têm como principais componentes: elastômeros, cargas de reforço, plastificantes, agentes de vulcanização, aceleradores, ativadores e retardantes e agentes de proteção, tendo cada um deles uma função na formulação:

- O elastômero tem a função de matriz do composto, sendo escolhido a partir das propriedades que devem ser requeridas à aplicação futura: características de processamento, características química, físico-mecânicas e dinâmicas.
- As cargas em compostos elastoméricos podem conferir reforço ou enchimento. A carga de reforço tem função de melhorar as propriedades físicas, aumentar dureza e reduzir custos. Como exemplo de carga de reforço cita-se o negro de fumo e a sílica, enquanto, as cargas de enchimento (carbonato de cálcio, talco e caulim) não alteram as propriedades e somente reduzem custos.
- Os plastificantes são usados para reduzir a viscosidade e permitir uma melhor incorporação dos demais componentes da formulação (óleos aromáticos, naftênicos e parafínicos).
- Os agentes de vulcanização como o enxofre promovem as ligações cruzadas entre as moléculas. Os óxidos metálicos (ZnO, MgO) são conhecidos como ativadores de aceleração e integram, juntamente com o enxofre, o sistema de vulcanização.
- Os aceleradores reduzem o tempo de cura e vulcanização, sendo de diferentes famílias: sulfenamidas, mercaptos, guanidinas, tiurans e carbonatos.
- Auxiliares de processo são utilizados para facilitar a incorporação dos demais componentes na borracha, facilitando o processamento (ácido esteárico).
- Os agentes de proteção são substâncias que agem retardando, mas não evitando o envelhecimento do produto final, minimizando os efeitos dos agentes catalisadores.

3.1.1 Polibutadieno-*co*-estireno

O butadieno é um monômero utilizado na síntese de elastômeros, e de grande interesse econômico no mercado mundial. As borrachas produzidas a partir do butadieno são o polibutadieno (PB), o SBR e a borracha nitrílica (NBR). A estrutura química da unidade de repetição do SBR é apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Unidade de repetição do poli (butadieno-*co*-estireno)



A polimerização do SBR pode acontecer por adição via radicais livres no arranjo físico, por emulsão tanto a quente, quanto a frio, ou por polimerização aniônica, em solução. A Tabela 1 apresenta propriedades e aplicações do SBR.

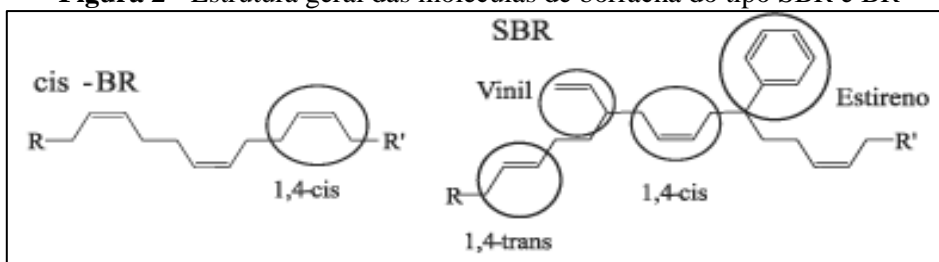
Tabela 1 - Propriedades e aplicações do SBR

Propriedades	Valores	Unidades	Aplicações
Massa específica do polímero (teor de estireno: (18–30%))	0,92 – 0,95	g/cm ³	Fabricação de pneumáticos, correias transportadores e de transmissão de movimento, tubos e mangueiras, componentes para calçado (solas e tacões), folhas, tapetes, pavimentos, artigos industriais diversos etc.
Massa específica do polímero (teor de estireno: (50–60%))	0,97 – 0,99	g/cm ³	
Dureza Shore A	30 – 95		
Tensão	7 – 21	MPa	
Alongamento	600	%	
Deformação residual	10 – 30	%	

Fonte: Caetano, (2019)

A Figura 2 apresenta as estruturas das moléculas de borracha do tipo SBR e BR.

Figura 2 - Estrutura geral das moléculas de borracha do tipo SBR e BR



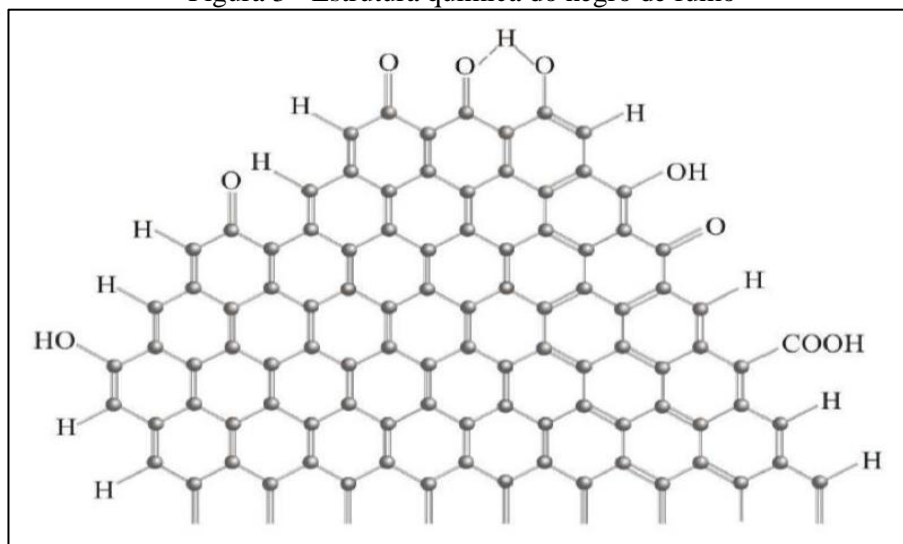
Fonte: Rocha *et al.*, (2004)

3.1.2 Negro de Fumo

O negro de fumo possui de 90-99% de carbono em sua composição, e alguns grupos laterais polares em sua estrutura. O negro de fumo é utilizado na formulação de elastômeros em dimensões submicrométricas (10 – 500 nm). A redução das dimensões das partículas aumenta a razão área superficial/volume, causando um incremento da aglomeração. A aglomeração das partículas é induzida por forças polares e de Van der Waals (BALASUBRAMANIAN, 2014). Desta forma, a característica polar do negro de fumo favorece sua interação na forma de partículas submicrométricas com o elastômero.

O negro de fumo faz parte da classe dos carbonos poliméricos. Sua estrutura química (Figura 3) é constituída por carbono (97 – 98% m/m); hidrogênio (0,5 – 10% m/m); nitrogênio (0,02 – 0,09% m/m); oxigênio (2,5 – 7% m/m) e enxofre (0,01 – 0,03% m/m). O negro de fumo é um material amorfo constituído em sua forma primária por partículas que variam entre 3 e 500 nm, com área superficial entre 25 e 150 m²/g e com densidade de 1,7 – 1,9 g/cm³. O negro de fumo é obtido por decomposição térmica (em torno de 900 °C) ou queima parcial de compostos orgânicos.

Figura 3 - Estrutura química do negro de fumo



Fonte: Saron e Felisberti, (2006)

O negro de fumo possui uma estrutura com anéis condensados semelhantes à exibida pelo grafite, bem como um grande número de insaturações e grupos funcionais com oxigênio, tais como carboxilas, hidroxilas, cetonas, latonas entre outras (DONNET, 1998).

3.1.2.1 Métodos de obtenção de negro de fumo

O processo de manufatura de todo tipo de negro de fumo está associado a combustão incompleta (atmosfera com baixos níveis de oxigênio). De acordo com Donnet *et al.*, (1993) o negro de fumo pode ser classificado de acordo com o seu processo de produção:

a) Negro de fumo de fornalha (*Furnace Black*): A sua produção tem origem na combustão parcial de óleos aromáticos residuais (resíduo do craqueamento catalítico do etileno e frações pesadas da destilação do alcatrão de hulha), onde é utilizado gás natural como matéria-prima.

b) Negro de fumo térmico (*Thermal Black*): Produzido pela decomposição térmica do gás natural, gás de coque ou hidrocarbonetos líquidos, e seu tamanho de partícula pode chegar até 500 nm. Este é um dos tipos mais caros de negro de fumo, por possuir propriedades físicas únicas, sendo bastante utilizado em aplicações de borrachas e plásticos.

c) Negro de fumo de lamparina (*Lamp Black*): O processo consiste em queimar a matéria-prima em painéis grandes e rasos dentro de fornos de combustão revestidos de tijolos com restrição de ar. A fumaça das painéis passa com baixa velocidade por câmaras de sedimentação, a partir da qual o negro de fumo é capturado. As partículas possuem tamanhos entre 100 a 200 nm.

d) Negro de fumo de acetileno (*Acetylene Black*): Produzido pela decomposição contínua à pressão atmosférica, onde o acetileno é alimentado em reatores com temperaturas acima de 800 °C. Tendo em vista que a reação é exotérmica, faz-se necessário a utilização de um sistema de resfriamento com água.

e) Negro de fumo de canal (*Channel Black*): Derivado dos canais de aço utilizados para coleta de negro de fumo de gás natural que ficam depositados na superfície desses canais.

Para classificar o tipo de negro de fumo a ser utilizado na indústria da borracha há um sistema de código elaborado pelo comitê D-24 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Este código encontra-se na norma ASTM D 1765-96 (ANEXO I), e consiste em uma letra e três dígitos (Nxyz). A letra que precede os algarismos pode ser “N” ou “S”. A letra “N” significa que a velocidade de vulcanização da borracha é normal, enquanto o “S” denota que a velocidade de vulcanização é lenta (MOSTAFA; BAYOUMI; EL-SEBAIE, 2009).

3.2 PIRÓLISE

A pirólise é um método de degradação térmica de resíduos orgânicos/biomassa em uma atmosfera inerte, que gera gases não-condensáveis, vapores condensáveis (óleo de pirólise) e um produto sólido carbonoso (char). A pirólise pode ser conduzida em uma ampla faixa de

temperaturas (150 – 1600 °C). Os gases não-condensáveis (CO₂/CO/H₂/CH₄) gerados no processo podem ser reaproveitados como fonte de energia (calor) para o próprio processo de pirólise. O sólido carbonoso (char) pode ser utilizado como combustível, ou ainda em outras aplicações, tais como um adsorvente ou substituto do negro de fumo (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999; OLIVEIRA, *et al.*, 2009).

A temperatura final da pirólise tem um impacto direto no rendimento dos seus produtos char, óleo de pirólise e gases não-condensáveis. Quanto maior a temperatura final de pirólise, maior o rendimento em gás não-condensável, enquanto menores temperaturas favorecem o rendimento de char ALHO, (2012).

Os processos de pirólise são divididos em dois subgrupos, ou seja, pirólise lenta (*slow pyrolysis*) e pirólise rápida (*fast pyrolysis*), que envolvem diferentes condições operacionais. As principais diferenças entre a pirólise lenta e a rápida são a temperatura máxima de reação e a taxa de aquecimento. Espera-se que as diferentes temperaturas de reação e taxas de aquecimento afetem a qualidade do biochar. A Tabela 2 apresenta uma comparação entre as características da pirólise lenta e rápida.

Tabela 2- Características da Pirólise lenta e rápida

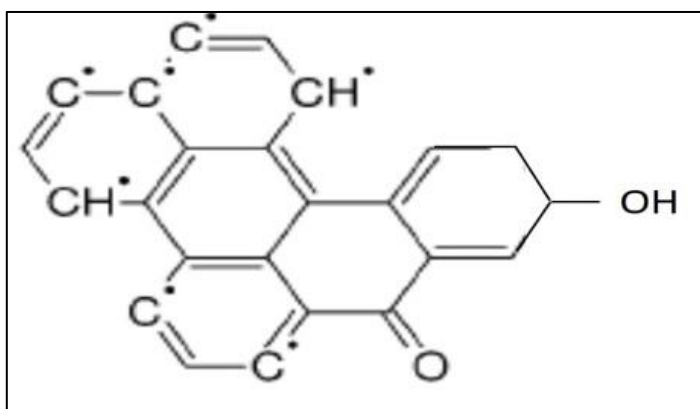
	Pirólise lenta	Pirólise rápida
Temperatura (°C)	300 - 700	600 - 1000
Taxa de aquecimento (°Cmin ⁻¹)	0.1 – 10	10 - 10000
Aeração	Ausência de oxigênio ou Oxigênio Limitado	Ausência de oxigênio
Tempo de residência	Minutos ou horas	Segundos
Reator	Reator de Pirólise de leito fixo, Reator helicoidal	Reator de bolha Fluidizado, Reator ablativo, Reator de cone rotativo
Produto Meta	Biochar	Bio-óleo
Vantagem	Rendimento mais alto de biochar Aceita vários tamanhos de partículas	Maior Rendimento para bio-óleo
Desvantagem	Necessário tratamento posterior para os gases devido a alta concentração de CO	Baixo rendimento de biochar Requer alimentação com partículas finas (1 – 2 mm) Prefere biomassa com baixa umidade (<10%)

Fonte: Adaptado TAN *et al.*, (2021).

3.2.1 Biochar

O biochar corresponde a fração sólida obtida do processo de pirólise de biomassa, sendo composto principalmente de carbono (aproximadamente 85 % m/m), apresentando também concentrações de hidrogênio e oxigênio. A estrutura química genérica de um biochar obtido em um processo de pirólise é apresentada na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura química do Biochar



Fonte: BOURKE *et al.*, (2007)

As carbonilas e hidroxilas presentes na superfície do biochar são grupos funcionais polares e conferem ao biochar um caráter hidrofílico. A pirólise de *Pinus elliottii* produz um biochar com elevadas concentrações de carbono em sua composição (75% a 90% em massa). Entretanto, tal biochar pode possuir quantidade significativa de oxigênio (até 10%) em sua composição, presente em grupos funcionais (carbonila/hidroxila) da sua estrutura, o que lhe confere um caráter polar (SILVESTRE *et al.*, 2018).

Baixas temperaturas (250 – 550°C) e taxas de aquecimento utilizadas no processo de pirólise favorecem a formação de biochar, com rendimentos de 50-60%. Com controle preciso das condições operacionais pode-se regular e otimizar os processos físicos e químicos que determinam as propriedades do *char* (MUHLACK; POTUMARTHI; JEFFERY, 2018).

O tempo de residência no reator de pirólise é uma variável importante que, em conjunto com a temperatura de pirólise, provoca alterações químicas e estruturais no biochar. O aumento do tempo de residência contribui para a completa carbonização da matéria-prima, aumentando o teor de carbono do biochar, que é de interesse para carga de reforço, resultando em uma forma estável e recalcitrante de carbono. O biochar produzido a baixas temperaturas e longo tempo de residência (horas) é dominado por estruturas amorfas devido à carbonização incompleta da matéria-prima. No entanto, a altas temperaturas (>600°C) e curto tempo de residência (1 s – 30

min), uma estrutura de carbono turboestrática é formada, sendo que em longos tempos de residência esta estrutura se funde para formar uma estrutura grafítica RIBEIRO *et al.*, (2023). Estruturas turboestráticas são compostas por folhas de anéis aromáticos condensados aproximadamente paralelas e equidistantes entre si, mas com orientação no espaço ao acaso em relação à estrutura normal do grafite NABAIS *et al.*, (2003).

3.2.2 Organossilanos

Os organossilanos são compostos que apresentam dupla funcionalidade, tendo uma parte de sua estrutura disponível para interação com agrupamentos hidroxila, e outra parte para ligação com componentes da matriz do composto (XIE *et al.*, 2010).

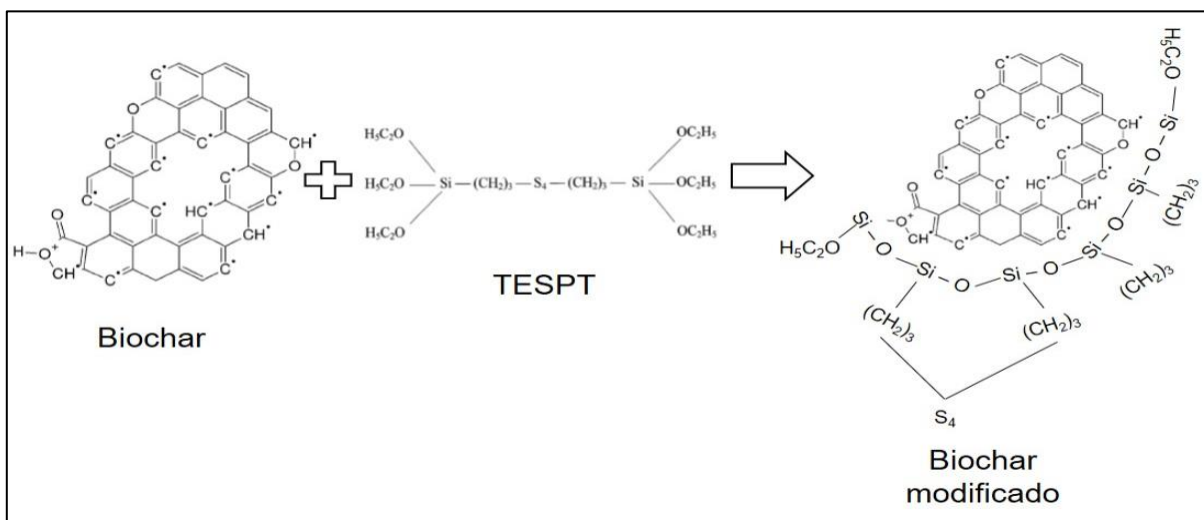
Os silanos, também conhecidos como agentes de acoplamento, têm como elemento central o silício, pertencendo a uma classe de compostos com pelo menos dois grupos reativos de tipos diferentes, ligados ao átomo de silício. Os grupos reativos metoxi, etoxi e hidroxil reagem com vários materiais inorgânicos, como, metais, sílica similares, para formar uma ligação química com a superfície do material inorgânico. Os grupos vinil, epóxi, metacril, amino e mercapto são reativos com vários tipos de materiais orgânicos ou resinas sintéticas. Por possuírem esses dois tipos de grupos reativos, os organossilanos são capazes de formar ligações químicas entre materiais orgânicos e inorgânicos. Esta propriedade dos organossilanos é utilizada para o tratamento de superfície de produtos de fibra de vidro, melhoria de desempenho de polímeros reforçados com fibra pela mistura direta à resina sintética, melhoria de tintas e outros materiais de revestimento e adesivos, modificação das propriedades de superfície de cargas inorgânicas e preparação de superfície de vários materiais de substrato (MATINLINNA; VALLITTU, 2007).

Os dois métodos de adição do silano em sólidos são a deposição em fase líquida ou a deposição em fase vapor. O método de deposição em fase líquida ocorre a partir de uma solução de solvente (polar ou apolar), gerando múltiplas camadas de silano no sólido, incluindo uma fração de silano não-reagido que, ao final do processo, necessita de lavagem e secagem do sólido modificado. Este método é o mais utilizado processo de adição de silano (YADAV, *et al.*, 2014).

O método de deposição em fase vapor ocorre pela vaporização do silano, levando a deposição de uma monocamada na superfície do substrato sólido. A baixa quantidade de silano não-reagido é uma das vantagens deste método. Além disso, o método pode ser escalável para aplicação industrial (MUNIEF *et al.*, 2018).

A reação de modificação química de um biochar com um organosilano tem o propósito de conferir ao mesmo uma redução da sua polaridade, auxiliando assim em uma melhor adesão com uma matriz elastomérica apolar, buscando dessa forma melhorar as propriedades do composto elastomérico. A reação genérica de modificação de um biochar por um organosilano é apresentada na Figura 5.

Figura 5 - Tetrassulfeto de trietoxilil propil (TESPT) na reação de modificação do biochar



Fonte: Adaptado, MUNIEF *et al.*, (2018)

3.3 ESTADO DA ARTE

Considerando o referencial teórico e os objetivos da presente pesquisa, o Quadro 1 apresenta os principais trabalhos reportados na literatura relacionados ao tema.

Quadro 1 - Principais trabalhos relacionados acerca do tema.

Tema	Metodologia	Fonte
Biochar como substituto do negro de fumo em SBR	O biochar foi produzido a partir de resíduos de biomassa lenhosa e moído em um moinho de bolas ficando no tamanho médio de $0,74 \pm 0,37 \mu\text{m}$. As variações de negro de fumo e biochar tiveram as seguintes composições: 100 %m/m de negro de fumo, 25/75 %m/m biochar/negro de fumo, 50/50 %m/m biochar/negro de fumo, 75/25 %m/m biochar/negro de fumo e 100 %m/m de biochar. Os resultados demonstraram que uma mistura de 25/75 biochar/negro de fumo produziu compostos de SBR com maior resistência à tração, alongamento e tenacidade em relação aos compostos com 100 %m/m de negro de fumo.	PETERSON, (2013)

<p>Biochar como substituto do negro de fumo em SBR</p>	<p>O biochar foi gerado via processo de pirólise lenta da árvore <i>Birchwood</i>, sendo composto de 89% carbono e 2% de cinzas. O biochar, com partículas menores que 10 µm, foi misturado com negro de fumo (CB) como carga para borracha de estireno-butadieno (SBR). Compósitos feitos a partir de cargas misturadas de 25/75 char / CB foram equivalentes ou superiores aos seus análogos de 100% CB, em termos de tração, resistência e tenacidade em todas as concentrações de carga. Compósitos feitos com 50/50 biochar foram equivalentes ou superiores aos compósitos de CB em resistência à tração, alongamento e propriedades de tenacidade em concentrações de carga de até 30%.</p>	<p>PETERSON, (2016)</p>
<p>Substituição ao negro de fumo entre sílica e biochar de madeiras em compostos de SBR</p>	<p>Dois tipos de biochar foram utilizados, isto é, de <i>Paulownia elongata</i> e <i>Populus tremuloides</i>. O tamanho médio das partículas foi maior que 10 µm. As variações de negro de fumo, biochar e sílica foram as seguintes: 100% de negro de fumo, 60/40 negro de fumo/<i>Paulownia</i> com 0 %, 0,5 %, 1 %, 2 % e 4 % de sílica, 60/40 negro de fumo/<i>Populus</i> com 0 %, 0,5 %, 1 %, 2 % e 4 % de sílica, 70/30 negro de fumo/<i>Paulownia</i> com 0 %, 0,5 %, 1 %, 2 % e 4 % de sílica, 70/30 negro de fumo/<i>Populus</i> com 0 %, 0,5 %, 1 %, 2 % e 4 % de sílica. Os resultados mostraram que compostos com uma quantidade de sílica ente 0,5 e 2% e 70/30 de negro de fumo e biochar melhoraram o alongamento e tenacidade em uma média de 27%, sem perda significativa na resistência à tração em relação ao composto com 100 % de negro de fumo.</p>	<p>PETERSON E JOSHEE (2018)</p>
<p>Modificação da Superfície do Biochar pelo agente de acoplamento Silano KH-570</p>	<p>Biochar de palha de arroz (BSC) foi modificado com adição de silano KH-570 para melhorar sua hidrofobicidade e capacidade de impermeabilização de aterros sanitários, com o objetivo de reduzir as emissões de metano (CH₄). Após ser adicionado à cobertura do solo de aterros sanitários, o biochar modificado (HBSC) foi usado como cobertura hidrofóbica do solo e foi estudado através da realização de um teste de simulação de precipitação. Os resultados mostraram que a hidrofobicidade ideal do biocarvão modificado na superfície foi obtida quando a fração mássica de KH-570 foi de 7%, a dosagem do biocarvão foi de 7 g e a temperatura de modificação foi de 60 °C. Nessas condições, o ângulo de contato foi de 143,99° e a taxa de absorção de umidade foi de 0,10%. Os resultados da análise termogravimétrica, difratômetro de raios X e microscopia eletrônica de varredura antes e depois da modificação do biochar mostraram que KH-570 formou uma camada de revestimento orgânico hidrofóbico na superfície do biochar, indicando que a modificação hidrofóbica da superfície do biochar foi realizada com sucesso pelo silano. A capacidade de impermeabilização do HBSC foi significativamente melhor que a do BSC no teste de precipitação simulada.</p>	<p>ZHANG, <i>et al.</i>, (2022)</p>

<p>Adaptação da produção de biochar para uso como carga de reforço em compostos de borracha</p>	<p>Os autores elaboraram um artigo de revisão sobre a aplicação do biochar como substituto do negro de fumo em compostos elastoméricos. Aplicado à compostos elastoméricos, o biochar apresenta elevado potencial como carga renovável, mas ainda não é um substituto imediato do negro de fumo. A otimização do processo de pirólise pode melhorar as propriedades do biochar como carga de reforço. Segundo os autores, o consenso geral é que existem 3 principais propriedades físico-químicas importantes para substitutos de cargas de reforço para elastômeros: (1) tamanho de partícula, geralmente em nanoescala com alta área de superfície, (2) uma estrutura altamente desordenada (turbostrática) deixando muitos locais ativos para interações polímero-carga e (3) um alto nível de atividade superficial, o que significa forte ligação interfacial entre partículas de enchimento e polímeros de borracha, de modo que uma rede bem dispersa seja formada para permitir uma transferência eficaz de tensão que reduz desgaste na matriz de borracha. A seleção de matéria-prima, tratamentos de hidrofobização da superfície e processos de moagem têm sido estudados para otimizar as propriedades do biochar. Até o momento, o biochar à base de lignina teve o melhor desempenho mecânico, alcançando uma substituição de 100% do enchimento equivalente ao negro de fumo na borracha SBR.</p>	<p>SONG, <i>et al.</i>,(2022)</p>
---	--	-----------------------------------

Diante da revisão do estado da arte acerca da aplicação de materiais carbonosos para substituição do negro de fumo em formulações elastoméricas é possível verificar que há muito interesse da comunidade científica sobre o assunto. O negro de fumo possui diferentes aplicações na indústria, porém se trata de uma matéria-prima de fonte fóssil e de difícil manipulação, podendo causar danos à saúde dos trabalhadores. Com o intuito de avançar sobre o tema, o presente estudo visa verificar o impacto da substituição do negro de fumo por biochar de *Pinus elliottii* sobre as propriedades reométricas, físicas e mecânicas de compostos elastoméricos com SBR.

Comparada aos estudos desenvolvidos anteriormente, nesta pesquisa, o biochar foi produzido a partir de resíduos de apenas um tipo de biomassa, *Pinus elliottii*, com tamanho médio de partículas de 27 μm , com 93,6 \pm 1,9 % de carbono e 1,9 \pm 0,2 % de teor de cinzas. Foram feitos compostos com 50/50 biochar/CB (NF/B 25/25) e para a modificação da superfície do biochar foi utilizado o trietoximetilsilano (C7H18O3Si).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

O SBR foi adquirido da empresa Basile Química Indústria e Comércio Ltda., com teores de estireno de 23% e 77% butadieno. A composição do butadieno é de 18 % de 1,3-*cis*, 65 % de 1,3-*trans* e 17 % de 1,2-vinil.

Negro de fumo Spheron 5000 foi adquirido da Cabot Corporation. O óxido de zinco (ZnO) foi adquirido da empresa Agrozinco Indústria e Comércio Ltda, o ácido esteárico da empresa Proquitec Indústria de Produtos Químicos S/A, e o MBTS dissulfureto de dibenzotiazol da empresa Interquímica Comércio e Indústria de Produtos químicos Ltda. O enxofre insolúvel é da empresa Basile Química Indústria e Comércio Ltda.

O resíduo de *Pinus elliottii* foi fornecido pela Serraria LR Florestal de Caxias do Sul, Rio Grande do Sul.

Álcool isopropílico; acetona pura e etanol 95 % foram fornecidos pela empresa Atlanta Química LTDA, enquanto o trietoximetilsilano ($C_7H_{18}O_3Si$) foi fornecido pela empresa Pró-análise Química e Diagnostica Ltda.

4.2 MÉTODOS

A presente pesquisa foi dividida em 6 etapas, apresentadas a seguir:

Etapa 1 – Coleta, preparação e caracterização da biomassa (resíduos de madeira de *Pinus elliottii*).

Etapa 2 – Pirólise da biomassa e caracterização do biochar (B).

Etapa 3 - Moagem e caracterização do biochar (B).

Etapa 4 – Modificação química de biochar com organosilano e caracterização do biochar modificado (BM).

Etapa 5 – Preparação e caracterização de compostos elastoméricos com biochar (B) na formulação.

Etapa 6 – Caracterização dos compostos elastoméricos após envelhecimento acelerado ao calor.

Os fluxogramas apresentados nas Figuras 6 e 7 descrevem as operações e processos que foram executados em cada etapa do presente projeto de pesquisa.

Figura 6 - Fluxograma da metodologia aplicada a este estudo (etapas 1,2, 3 e 4)

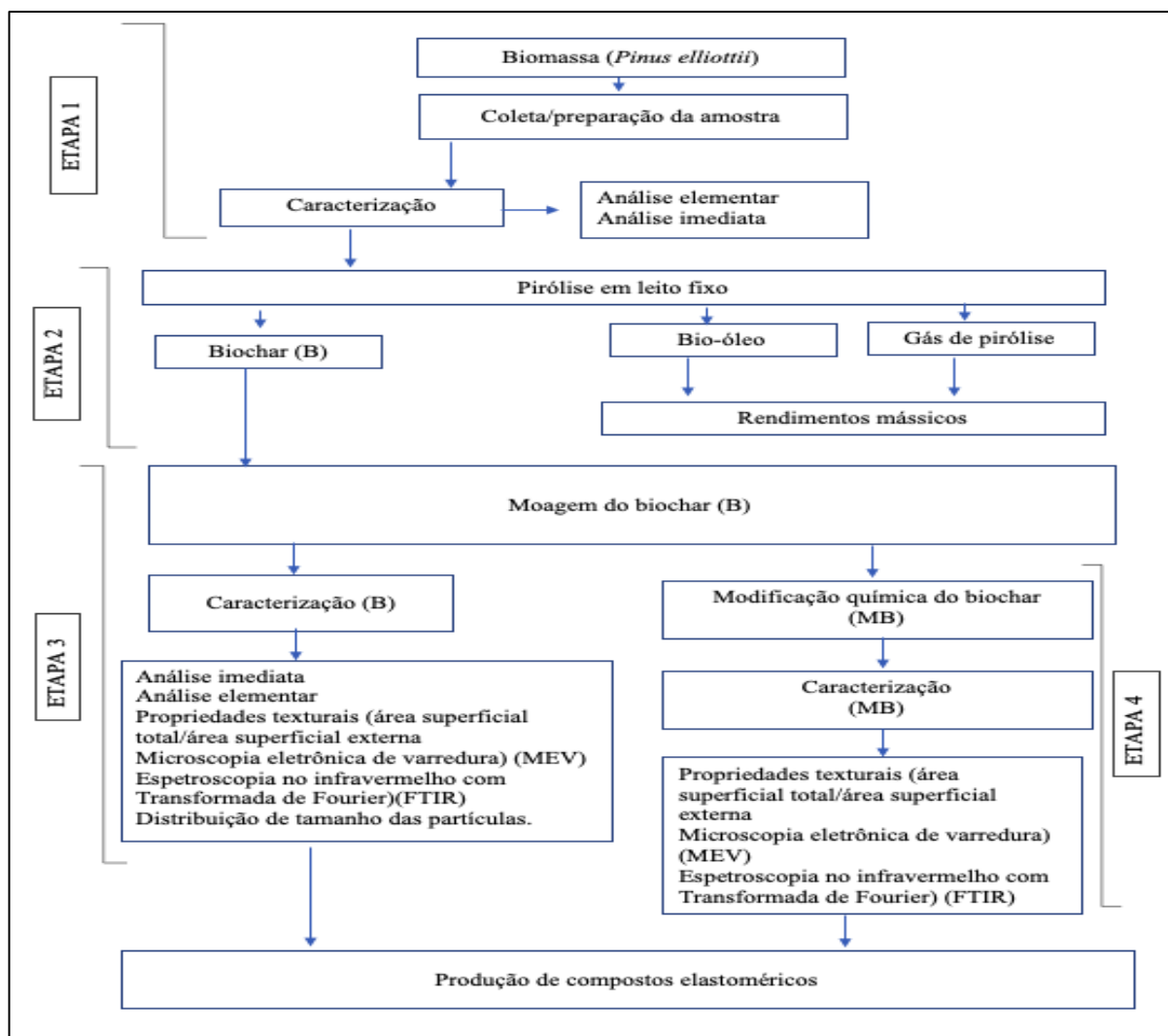
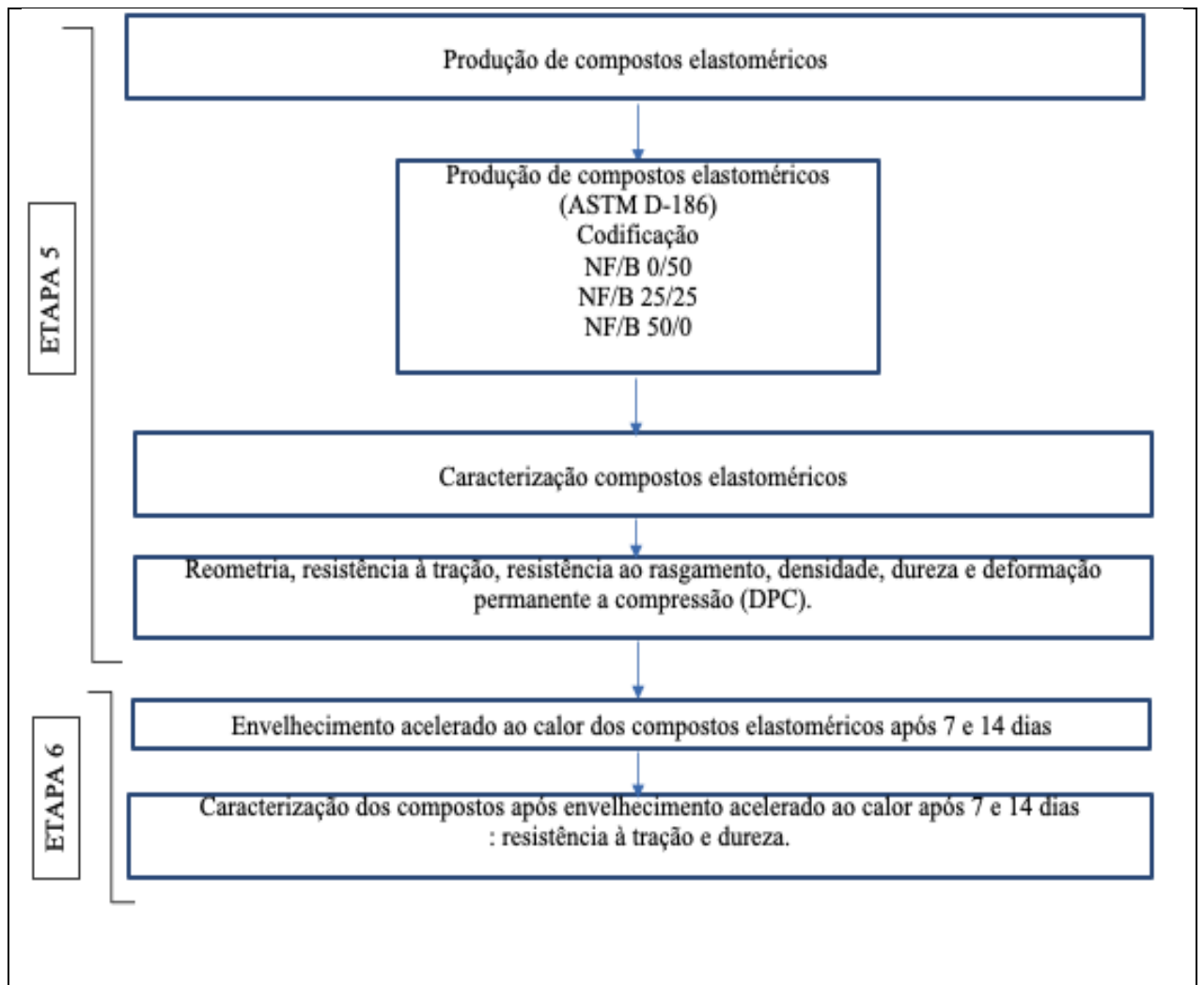


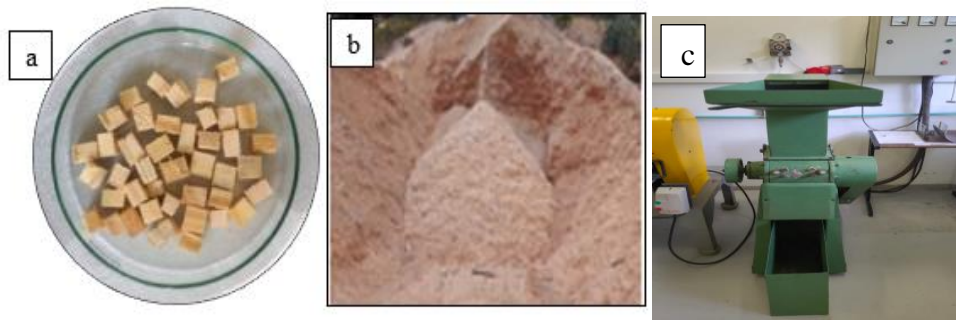
Figura 7 - Fluxograma da metodologia aplicada a este estudo (Etapas 5 e 6)



4.2.1 Processos de caracterização do resíduo de madeira (Etapa 1)

As amostras de resíduo de *Pinus elliottii* foram fornecidas em formato de cubos por uma indústria de processamento de toras da cidade de Caxias do Sul, no Estado do Rio Grande do Sul. A Figura 8 (a) apresenta os cubos de *Pinus elliottii* que foram submetidos a um processo de moagem até ser obtida granulometria do material com diâmetro de até 1 mm (Figura 8 (b)). A moagem foi realizada utilizando um Moedor de facas Modelo P1 (Figura 8 (c)). Os ensaios de pirólise foram conduzidos com esta granulometria da amostra de *Pinus elliottii*.

Figura 8 - (a) Cubos de *Pinus elliotti*, (b) *Pinus elliotti* moído, (c) Moedor de facas



A caracterização do resíduo de *Pinus elliottii* e do biochar proveniente da sua pirólise foi realizada através das análises imediata e elementar.

4.2.1.1 Análise imediata e análise elementar

A análise imediata determina o teor de umidade, matéria volátil e cinzas e a sua metodologia é descrita na norma ASTM D1762-84. A referida análise foi conduzida no LEBio (Laboratório de Energia e Bioprocessos) da Universidade de Caxias do Sul.

Para a quantificação do teor de umidade, inicia-se com a calcinação do conjunto (cadinhos + tampas e cápsulas + tampas) em uma mufla da marca Fornitec, modelo 1963 a 750 °C por 10 minutos, para a eliminação de possíveis contaminantes. Após a calcinação e resfriamento do conjunto foi adicionado 1 g ± 0,1 mg de amostra nos cadinhos. Estes cadinhos sem tampa e com a amostra foram colocados em estufa da marca Deleo, modelo A3SED, a 105 °C por 4 horas, depois foram retirados da estufa e resfriados no dessecador por 1 hora. Por fim, foi medida a massa em uma balança analítica da marca Shimadzu, modelo AUY220. O procedimento foi realizado em triplicata. A umidade foi calculada de acordo com a Equação (1).

$$\text{Umidade (\%)} = \left(\frac{A-B}{A} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo, A, a massa inicial da amostra (g); B a massa final da amostra, após o aquecimento até 105 °C.

Para a determinação de matéria volátil são utilizados os mesmos cadinhos (com tampa) após o procedimento de teor de umidade. Os cadinhos foram colocados na mufla pré-aquecida a 950 °C, por 2 minutos na borda externa da tampa (aproximadamente 300 °C) e por mais 3 minutos na extremidade da mufla (aproximadamente 500 °C). Em

seguida, o conjunto foi colocado na parte mais profunda da mufla com a porta fechada por 6 minutos. Após o conjunto é resfriado em um dessecador por 1 hora. Após os três métodos de aquecimento, realizados é feita a pesagem em uma balança analítica. A determinação do teor de matéria volátil foi realizada de acordo com a Equação (2).

$$\text{Matéria Volátil (\%)} = \left(\frac{B-C}{A} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo, B a massa da amostra, após aquecimento até 105 °C; C a massa da amostra, após o aquecimento breve até 950 °C.

Para a determinação do teor de cinzas foram utilizadas as cápsulas do procedimento do teor de umidade. As cápsulas foram colocadas no interior da mufla a 750 °C por 6 horas. Após o resfriamento em dessecador por 1 hora, as cápsulas são pesadas. O teor de cinzas é obtido com a Equação (3).

$$\text{Teor de Cinzas(\%)} = \left(\frac{B}{D} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação (3)}$$

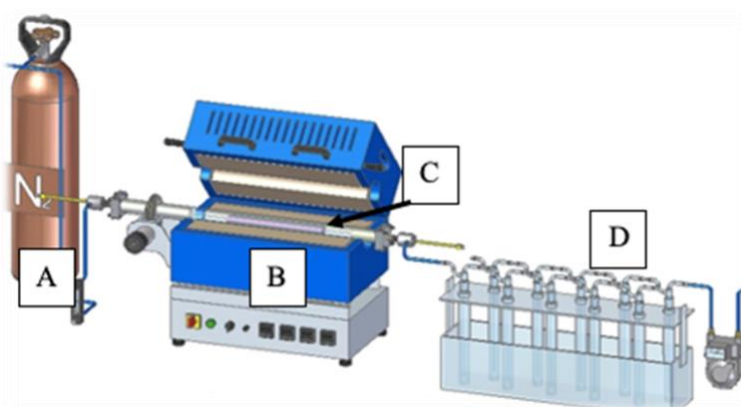
Sendo, B a massa da amostra, após o aquecimento até 105 °C; D, a massa de resíduos, após o aquecimento longo até 950 °C. O teor de carbono fixo é obtido por diferença.

A análise elementar foi realizada segundo as normas ASTM D5373-16 (C, H, N) e ASTM D4239-18 (S) no equipamento Elemental, modelo Vario Micro, no Laboratório de Recurso Analíticos e de Calibração – LRAC - UNICAMP.

4.2.2 Ensaios de Pirólise (Etapa 2)

A pirólise do resíduo de *Pinus elliottii*, (partículas de dimensão inferior a 1mm) foi realizada num reator de bancada de leito fixo, da marca Sanchis, operando em sistema de batelada até a temperatura final de 900 °C, taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, vazão de nitrogênio (N₂) de 200 mL.min⁻¹ com 1 hora de tempo de residência após ser atingida a temperatura final. A Figura 9 apresenta o referido sistema de pirólise.

Figura 9 - Esquema do Sistema de Pirólise da marca Sanchis



Nota:(A) Reservatório de N₂, (B)-Forno, (C)-Reator, (D)-Borbulhadores de gases.

Fonte: Adaptado de MANERA *et al.*, (2020)

O controle de vazão de N₂ foi realizado por um rotâmetro ajustado para 200 mL.min⁻¹, garantindo a atmosfera inerte no reator. O reator foi aquecido por 2 resistências elétricas com potência de 1900 W. Foram utilizados dez borbulhadores de vidro, dispostos em série, para obter a condensação do bio-óleo. Os borbulhadores foram acondicionados em banho de gelo, que tem o propósito de manter os borbulhadores a baixa temperatura, a fim de favorecer a condensação do bio-óleo. A conexão entre os borbulhadores foi realizada com mangueiras de silicone RIBEIRO *et al*, (2023).

A determinação do rendimento dos produtos da pirólise foi calculada conforme Equações (4) e (5).

$$R_{\text{Biochar}} = \left(\frac{m_{\text{biochar}}}{m_{\text{pinus}}} \right) * 100 \quad \text{Equação(4)}$$

$$R_{\text{Bio-óleo}} = \left(\frac{m_{\text{Bio-óleo+água}}}{m_{\text{pinus}}} \right) * 100 \quad \text{Equação (5)}$$

Sendo, m_{biochar} a massa do biochar produzido, m_{Pinus} a massa de Pinus alimentada no reator e $m_{\text{bio-oleo}} + \text{água}$ a massa total condensada nos borbulhadores. O rendimento de gás não-condensável foi obtido por diferença.

4.2.3 Caracterização do biochar (Etapa 3)

O biochar obtido na pirólise do resíduo de madeira de *Pinus elliottii* foi caracterizado conforme as seguintes técnicas: análise imediata, análise elementar

(CHNS), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise de área superficial por adsorção de N₂ Isoterma de adsorção Brunauer-Emmet-Teller (BET).

4.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

O ensaio de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) é um método relevante para avaliar a morfologia de materiais. A partir do mapeamento realizado por EDS acoplado ao MEV é possível identificar e avaliar de forma semiquantitativa a distribuição dos elementos constituintes de uma determinada amostra. As imagens foram obtidas com um microscópio modelo MIRA 3 da marca TESCAN.

4.2.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Para a caracterização foi utilizado o espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da Shimadzu, com resolução de 4 cm⁻¹ na região entre 4500 - 500 cm⁻¹ com 6 amostras de 1g de biochar modificado e 6 amostras de 1g de biochar. A análise foi feita no Laboratório de Pós- graduação da Química da Universidade Federal de Santa Maria.

4.2.3.3 Propriedades Texturais

A área superficial e o volume total de poros do biochar foi calculado a partir das isotermas de adsorção/dessorção a partir do método de BET (Brunauer, Emmet e Teller) de acordo com a norma ASTM D6556-19, no equipamento NOVA 1200e *Quantachrome* Instruments. A amostra foi inicialmente submetida a um procedimento de preparação (desgaseificação), que se destina a remover interferentes presentes na superfície do sólido em análise. O procedimento foi realizado sob fluxo de N₂ e temperatura de 300 °C por 20 h a baixa pressão.

4.2.3.4 Ângulo de contato

A amostra de biochar foi compactada em formato de pastilha com 5 mm de espessura e 30 mm de diâmetro e ambientada a 25°C por 48h, após esse período uma gota de água destilada foi adicionada sobre a mesma utilizando uma seringa. O procedimento

é repetido três vezes. As imagens da gota sobre a superfície do biochar foram registradas com uma câmera fotográfica digital e analisadas através do software *Surftens* para a determinação do ângulo de contato entre a gota de água destilada e a superfície do biochar. No software três medições foram efetuadas para cada fotografia, totalizando nove medições no total.

4.2.3.5 Moagem do biochar

O biochar foi moído para em seguida ser utilizado no desenvolvimento de formulações elastoméricas de borracha. A moagem do biochar ocorreu no micronizador Masuko Sangyo Modelo MKCA6-2 J (Japão).

No processo de moagem foi adicionado uma mistura de biochar e água, na proporção de 37,5 g de biochar para cada litro de água. Dois discos de pedras que compõem a câmara de moagem do moinho foram ajustados para a distância mínima possível entre eles, de forma que não altere a amperagem do motor do moinho em mais de 27 A. Essa regulagem é feita por meio do regulador de pratos.

4.2.3.6 Distribuição do tamanho de partículas

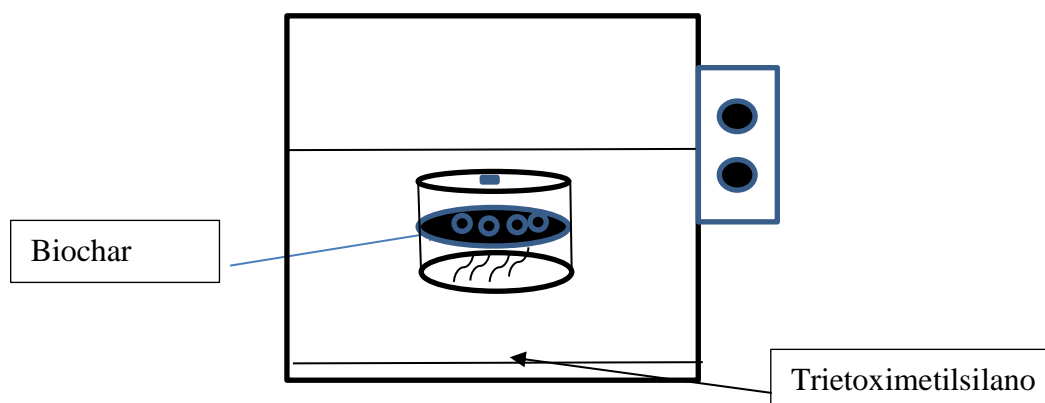
A distribuição do tamanho das partículas do biochar foi conduzida no LAPAM – Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais, utilizando o equipamento HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950. Neste ensaio foi utilizado 2.42 como valor para o índice de refração, segundo CABALLERO *et al.* (2020).

4.2.4 Modificação Química do biochar (Etapa 4)

O biochar de *Pinus elliottii* foi modificado utilizando o método de deposição em fase vapor. O trietoximetilsilano foi vaporizado, levando a deposição de uma fina camada sobre a superfície do biochar. A Figura 10 apresenta de forma esquemática como foi executada a modificação química do biochar. Para cada 1,5 g de biochar foi utilizado 1 ml do trietoximetilsilano.

O biochar foi suspenso e separado do trietoximetilsilano por uma tela. O trietoximetilsilano foi colocado na parte inferior da bandeja, como mostra a Figura 10, e o conjunto foi colocado em uma estufa a 85 °C até que todo silano vaporizasse entrando em contato com o biochar.

Figura 10 - Esquema do processo de modificação química do biochar por deposição de vapor



4.2.5 Desenvolvimento e caracterização dos compostos elastoméricos – (Etapa 5)

A Tabela 3 apresenta as formulações que foram adotadas neste estudo, considerando a ASTM D5289-17 adaptada pela inserção de cargas.

Tabela 3 - Formulações do estudo segundo ASTM D5289-17

Formulação	NF/B 50/0 (phr)	NF/B 0/50 (phr)	NF/B 25/25 (phr)
SBR	100	100	100
ZnO	3	3	3
Acido esteárico	1,5	1,5	1,5
enxofre	1,75	1,75	1,75
TBBS	1,25	1,25	1,25
NF	50	0	25
B	0	50	25

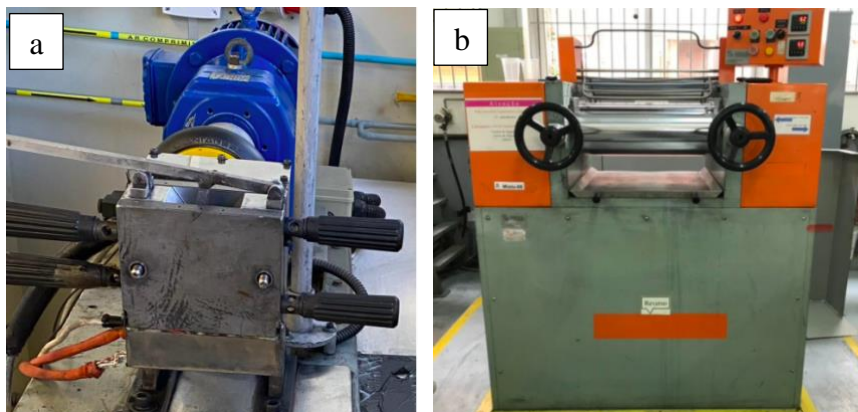
Nota: phr - *Parts per hundred rubber*, Partes por cem de borracha, NF: negro de fumo

4.2.5.1 Preparação dos compostos elastoméricos

Para preparação dos compostos elastoméricos, os componentes de cada uma das formulações: borracha(SBR), ativadores de aceleração (ZnO, ácido esteárico) e carga (NF, B) foram misturados inicialmente em um reômetro de torque de desenvolvimento artesanal, com volume útil da câmara de mistura de 65 cm³, durante 10 min, á temperatura de 100 °C (Figura 11 (a)). Na seqüência, o material foi retirado do reômetro de torque e

processado em um misturador de rolos MH, modelo MH-600, á temperatura de 60 °C durante 20 minutos com a adição dos demais componentes da formulação (Figura 11 (b)).

Figura 11 - (a) Reômetro de torque, (b) Misturador de rolos MH.



4.2.5.2 Preparação dos corpos de provas dos compostos elastoméricos

Placas para obtenção dos corpos de prova foram confeccionadas com as dimensões de 150 x 150 x 2 mm, de acordo com a norma ASTM D3182-07, sendo destas cortadas com cunhos específicos para os ensaios de resistência à tração (ASTM D412-06), resistência ao rasgamento (ASTM D624-00) e dureza (ASTM D2240).

Os corpos de prova confeccionados por moldagem por compressão foram produzidos em uma prensa hidráulica Shultz, modelo PHS 15T (Brasil). A prensa foi ajustada com parâmetros de temperatura de 160°C e pressão de 7,5 MPa.

4.2.5.3 Ensaio das propriedades reométricas

Para determinação dos parâmetros de vulcanização dos compostos foi realizado o ensaio em um reômetro de disco oscilatório Tech Pro, Rheotech ODR, de acordo com a norma ASTM D2084-06, em uma temperatura de 160 °C, pelo tempo de 30 min, com uma amostra de aproximadamente 6 g. O ensaio foi realizado no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, LPOL- UCS.

Os parâmetros obtidos neste ensaio são: tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), torque máximo (M_H), torque mínimo (M_L), taxa de vulcanização (ΔM), calculada por meio da equação 6, tempo de segurança de processo (t_{s1}) e índice de velocidade de cura (CRI), calculado por meio da equação 7.

$$\Delta M = (M_H - M_L) \quad \text{Equação (6)}$$

Sendo:

M_L = torque mínimo, dN·m; M_H = torque máximo, dN·m.

$$CRI = 100 / (t_{90} - t_{S1}) \quad \text{Equação (7)}$$

Sendo: CRI = índice de velocidade de cura, min^{-1} ; t_{S1} = tempo de segurança de processo em minutos; t_{90} = tempo ótimo de vulcanização em minutos.

4.2.5.4 Deformação permanente à compressão

A deformação permanente a compressão (DPC) foi realizada segundo a norma ASTM D395-03, após os corpos de prova permanecerem na estufa por 24 h com uma temperatura de 70°C comprimidos 75%. O DPC foi calculado pela Equação 8.

$$DPC (\%) = \frac{(H_0 - H_i) * 100}{(H_0 - H_e)}$$

Equação (8)

Sendo, H_0 a espessura inicial do corpo de prova (mm); H_i a espessura final do corpo de prova (mm); H_e a espessura do espaçador (mm).

4.2.6 Compostos elastoméricos antes e após envelhecimento acelerado ao calor (Etapa 6)

A caracterização dos compostos elastoméricos foi realizada antes e após o envelhecimento dos compostos elastoméricos, por meio da avaliação da propriedade de resistência à tração de acordo com a norma ASTM D412-16. O ensaio foi realizado no laboratório de polímeros (LPOL) da Universidade de Caxias do Sul.

Os corpos de prova de cada composição foram submetidos ao teste de envelhecimento acelerado ao calor de acordo com a norma ASTM D412 em uma estufa modelo Erzinger com circulação de ar forçada e temperatura de 70 °C por 7 e 14 dias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste estudo têm origem na comparação entre as propriedades das formulações utilizando como carga: biochar ou biochar com negro de fumo, comparadas a formulação contendo apenas NF como carga. As formulações seguem a norma ASTM D5289-17 adaptada pela inserção de cargas.

5.1 Caracterização do *Pinus elliottii* e do biochar

A Tabela 4 apresenta os resultados de rendimento do biochar proveniente do processo de pirólise da massa do resíduo de *Pinus elliottii* e da massa de biochar obtida. As equações (1), (2) e (3) foram utilizadas para determinar o rendimento de biochar produzido a partir do resíduo. O rendimento médio de biochar foi de 25,6 % m/m com um desvio padrão de 1,6 %m/m.

Tabela 4 - Rendimento do biochar de *Pinus elliottii*

Ensaio	<i>Pinus elliottii</i> (g)	Biochar (g)	Rendimento biochar (%m/m)
1	150,8	39,0	25,9
2	70,3	16,4	23,3
3	208,6	57,9	27,7
4	200,3	53,5	26,7
5	201,3	49,2	24,5
6	200,3	50,8	25,3
7	200,6	55,0	27,4
8	200,8	49,0	24,4
Média			25,6
Desvio padrão			1,6

Kim *et al.*, (2012) reportaram um rendimento de biochar de 14,4% no processo de pirólise de *Pinus rígida* a temperatura de 500 °C e um tempo de residência de 2 segundos.

A Tabela 5 apresenta a análise imediata do resíduo de *Pinus elliottii* e do seu biochar (B). O biochar de *Pinus elliottii* (B) apresentou teores de carbono fixo (93,6%) e matéria volátil (4,5%) semelhantes ao do negro de fumo comercial, e teor de carbono fixo acima do valor do biochar de *Pinus rígida* reportado na literatura (90,5 %), bem como baixo teor de cinzas (1,9%) em relação ao reportado pelo mesmo autor (7,7%) (KIM *et al.*, 2012).

Tabela 5 - Análise imediata *Pinus elliottii*, biochar e Negro de fumo comercial

	<i>Pinus elliottii</i>	Biochar (B)	Negro de fumo comercial (Spheron 5000)
Umidade (%)	3,7 ± 0,45	1,0 ± 0,11	3,4 ± 2,1
Matéria volátil (%)*	84,0 ± 4,51	4,5 ± 1,99	4,8 ± 2,7
Cinzas (%)*	0,08 ± 0,27	1,9 ± 0,20	0,6 ± 0,4
Carbono fixo (%)*	15,9 ± 4,50	93,6 ± 1,99	94,6 ± 2,9

*Base seca

A Tabela 6 apresenta os resultados da análise elementar do biochar de *Pinus elliottii*. O biochar de *Pinus elliottii* possui elevado teor de carbono, mas abaixo do teor do negro de fumo comercial. Os diferentes tipos de negros de fumo possuem entre 95% e 99% de carbono elementar, dependendo do método utilizado para sua produção e da matéria prima (WANG, et al., 2003).

Tabela 6 - Análise elementar do biochar (base seca) e do negro de fumo comercial

	%N	%C	%H	%S	%O*
Biochar	0,37 ± 0,01	86,61 ± 0,30	2,01 ± 0,04	0,16 ± 0,01	8,95 ± 0,01
NF	0,2	97,1%	0,2	1,0	1,1

Obtido por diferença O=100-C-N-H-S-cinza

Fonte: Budenberg, (2006)

A Tabela 7 apresenta as propriedades texturais do biochar, bem como do biochar após o processo de moagem, sendo que este processo foi conduzido em diferentes tempos de residência.

Tabela 7 – Propriedades texturais do biochar

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _{total} microporos (cm ³ /g)
Biochar não moído	118,515	17,306	101,209	0,008
Biochar _moído (30 min)	158,512	97,819	60,693	0,007
Biochar _moído (150 min)	243,562	138,754	104,808	0,075
Biochar _moído (300 min)	214,787	108,642	106,145	0,059
Biochar (BM)_moído (30 min)	ND	--	--	0,002
Negro de fumo (NF)	78	--	73	--

ND: abaixo limite de quantificação

A moagem do biochar (B) provoca um aumento significativo da área superficial (BET), da área superficial de microporos (S_{micro}), bem como do volume de microporos (V_{micro}) até um tempo de residência de 150 minutos. Entretanto, para 300 minutos de moagem houve uma redução das propriedades texturais, sugerindo o colapso de poros. A

área superficial externa (S_{ext}) é a única propriedade textural do biochar que não se reduz para um tempo de moagem de 300 minutos. A área superficial externa está associada ao diâmetro médio das partículas do biochar, não tendo relação com a estrutura interna do biochar. Uma redução do diâmetro médio de uma partícula aumenta sua área superficial externa por unidade de massa. A redução no volume de poros do biochar (B) de 0,007 cm³/g para 0,002 cm³/g no biochar modificado (BM), bem como da sua área superficial abaixo do limite de quantificação, sugere a deposição do organossilano na superfície do biochar.

Para o processo de preparação dos compostos elastoméricos foi utilizado o biochar submetido à moagem de 30 minutos (0,5 h), conforme metodologia adotada por (ABDULLAH e WONGWEI 2009).

O diâmetro médio das partículas de biochar é apresentado na Tabela 8, enquanto as distribuições granulométricas são apresentadas nos Apêndices I, II e III, nas figuras 19, 20 e 21, respectivamente. O menor diâmetro médio de partícula para uma moagem de 300 minutos corrobora com o aumento da área superficial externa por unidade de massa.

Tabela 8 – Diâmetro médio de partículas do biochar

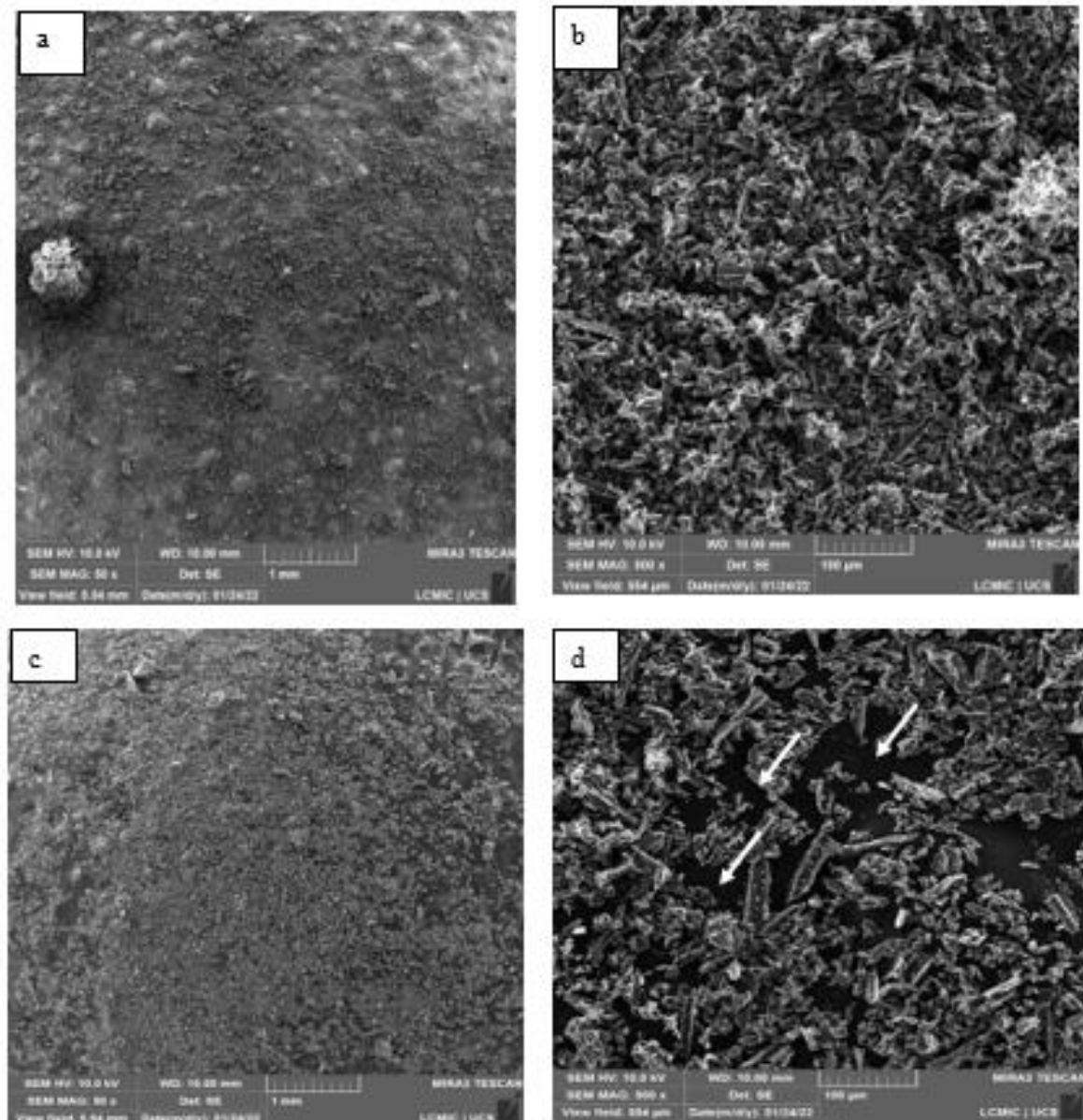
Tempo de moagem (minutos)	Diâmetro médio da partícula (μm)
0	279,6 \pm 2,9
150	27,0 \pm 1,9
300	22,8 \pm 2,4

Os diâmetros médios obtidos neste trabalho têm valores superiores ao verificado por Peterson (2019), que utilizou biochar com tamanho médio de partículas menor que 10 μm como substituto de negro de fumo. Partículas de cargas na ordem de 10-100 μm reduzem significativamente a resistência à tração de um composto por introduzir tensões e rasgos locais (PETERSON *et al.*, 2020).

As Figuras 12 (a) e (b) apresentam a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o biochar (B), enquanto as figuras 12 (c) e (d) apresentam a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o biochar modificado com organossilano (BM).

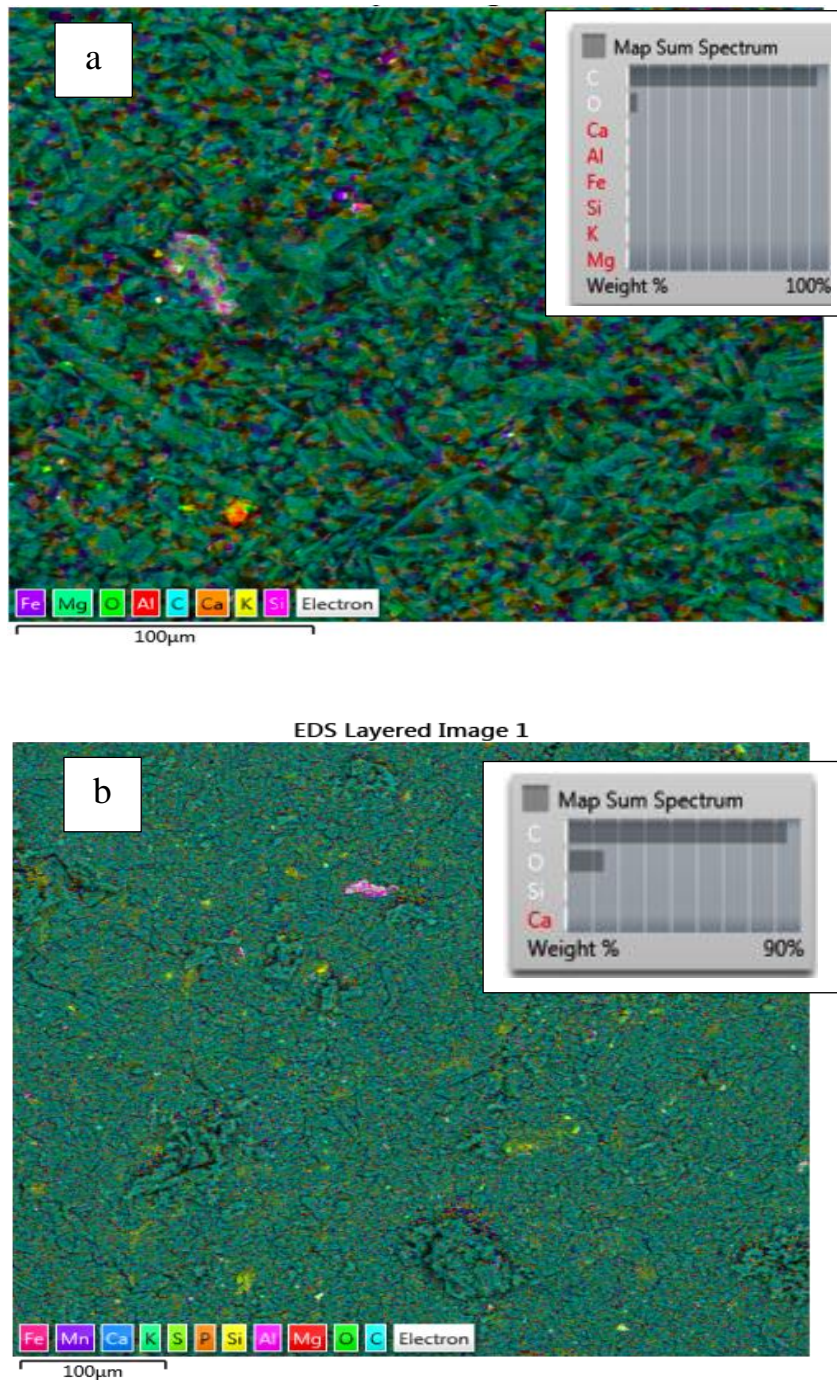
Foi possível observar o desenvolvimento de regiões na superfície do biochar modificado (setas em (d)) preenchidas por substância diferente, sugerindo a presença do organossilano.

Figura 12 - MEV para o biochar B (a) ampliado 50 vezes, (b), ampliado 500 vezes, (c) biochar modificado (BM) ampliado 50 vezes, (d) biochar modificado (BM) ampliado 500 vezes



Na Figura 13 (a) é apresentado o EDS do biochar (B), enquanto na Figura 13 (b) é apresentado o EDS do biochar modificado (BM). Embora o EDS seja uma análise semiquantitativa, foi possível identificar silício no biochar modificado (BM), sugerindo que o processo de deposição a vapor foi eficiente para a impregnação do organosilano no biochar.

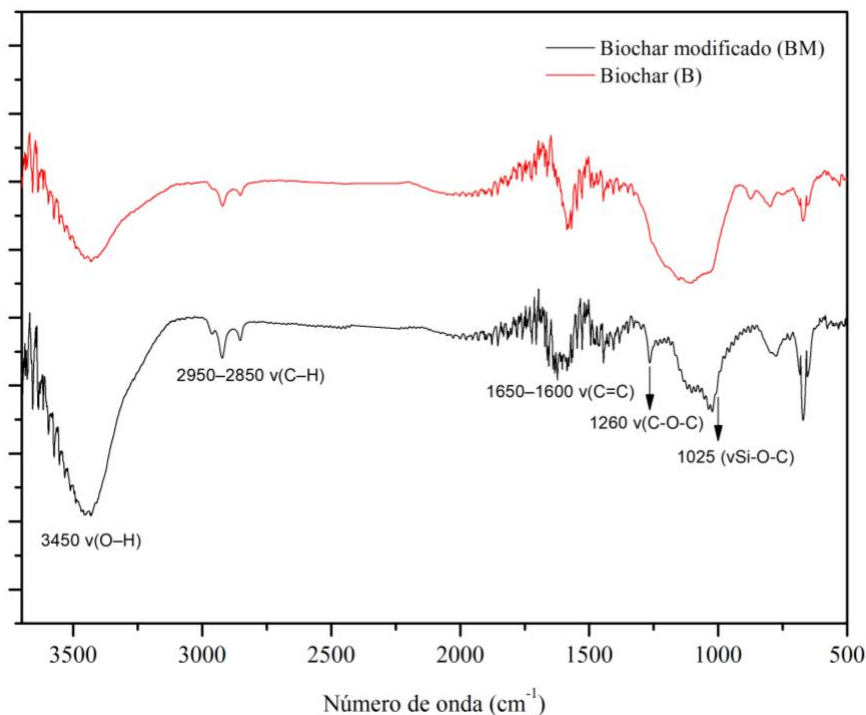
Figura 13 - EDS do biochar (a) e do biochar modificado (b)



A Figura 14 apresenta os espectros de FTIR para o biochar (B) e para o biochar modificado (BM). Segundo os espectros é possível identificar uma banda de absorção em 3450 cm^{-1} representada pelo alongamento de grupos O–H do biochar. Em 2950 a 2850 cm^{-1} vibrações aromáticas com deformação C–H, em 1650 a 1600 cm^{-1} representações de ligações C=C (NANDIYANTO et al.,2019). Foi possível identificar uma banda de absorção em 1025 cm^{-1} representada pelo alongamento Si–O–C no espectro do FTIR para

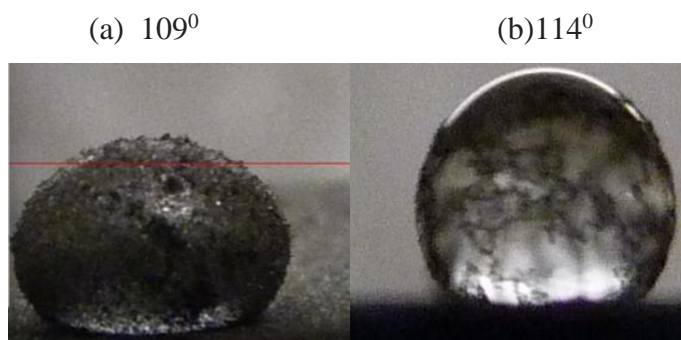
o biochar modificado (BM), apontando presença de silício através de uma a banda de absorção, o que não ocorre no biochar (B). Picos em 1090 cm^{-1} e 1025 cm^{-1} estão relacionados com a vibração de estiramento das ligações Si-O-C e Si-O-Si dos silanos (LAVORATTI *et al.*, 2019).

Figura 14 - FTIR do biochar



Após a modificação do biochar(B) pelo organossilano foi observado uma redução na hidrofiliicidade do mesmo . A Figura 15 mostra as imagens do ensaio de ângulo de contato para o biochar (B) e para o biochar modificado (BM), respectivamente. Foi obtido ângulo de contato de 114° para o biochar modificado e 109° para o biochar (B), confirmando o aumento de hidrofobicidade após a deposição do organossilano.

Figura 11: Ângulo de contato (a) biochar e (b) biochar modificado (MB)



5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS

Os compostos elastoméricos foram caracterizados por meio dos ensaios de resistência ao rasgamento, ensaios de resistência à tração e pelas técnicas de Reometria, DPC e dureza.

5.2.1 Propriedades reométricas dos compostos elastoméricos

Por meio dos resultados da reometria foram obtidos o torque mínimo (M_L), indicativo de viscosidade da composição à temperatura de vulcanização, torque máximo (M_H), indicativo da rigidez do composto e da densidade de ligações cruzadas, tempo de pré-vulcanização (t_{s1}), conhecido como o tempo de segurança no processo e início da vulcanização e o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}), que indica o tempo necessário para atingir 90% do torque da amostra em processo de vulcanização (WEBER *et al.*, 2011).

A Tabela 9 apresenta os dados obtidos por meio do ensaio de reometria para os compostos elastoméricos.

Tabela 9 – Dados da reometria para compostos elastoméricos.

Composto	M_H (dN.m)	M_L (dN.m)	t_{s1} (min)	t_{90} (min)	CRI (min^{-1})	ΔM (dN.m)
NF/B 50/0	37,2	9,1	4,7	13,9	10,9	28,1
NF/B 25/25	37,8	8,4	5,5	14,6	10,9	29,4
NF/B 0/50	41,4	11,2	5,4	15,3	10,1	30,2

Os compostos NF/B 50/0, NF/B 25/25 e NF/B 0/50 apresentaram diferentes tempos de vulcanização entre eles. Foi observado um aumento para o tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) à medida que foi aumentada a participação do biochar (B) nos compostos elastoméricos, o que não é interessante para indústria de pneus e borracha, pois isso traria elevação ao custo de fabricação. O menor tempo ótimo de vulcanização (t_{90}) foi verificado para o composto NF/B 50/0 devido ao biochar não possuir a característica de formação de aglomerados, como ocorre com o negro de fumo, e a interação entre biochar e matriz é comprometida. Os agregados de negro de fumo apresentam-se tipicamente na faixa de 50 a 500 nanômetros (PETERSON *et al.*, 2020). O biochar do nosso estudo encontra-se numa faixa de 27 μm a 279 μm .

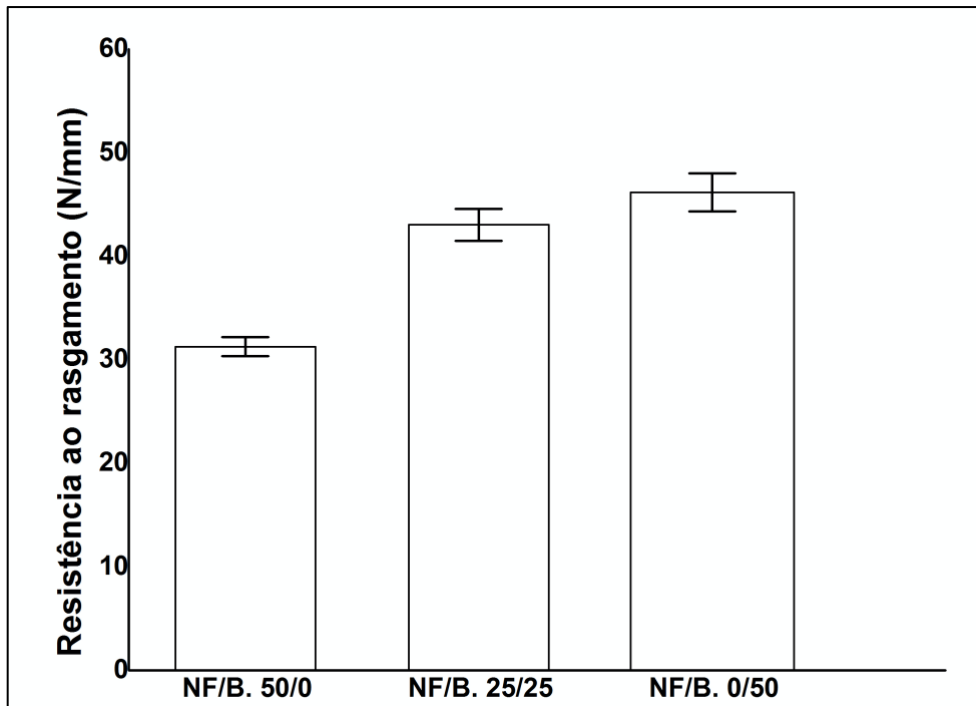
Como observado na Tabela 9, a amostra NF/B 0/50 apresentou o maior M_L , indicativo de viscosidade, dentre todos os compostos, sugerindo baixa interação entre carga e matriz para essa proporção de biochar(B). O menor tempo de segurança (t_{s1}) foi observado para a amostra NF/B 0/50 que corrobora com a característica da formação de aglomerados do NF melhorando a interação carga e matriz, o que não acontece com o biochar. Foram obtidos valores similares de (CRI) para os compostos NF/B 50/0 e NF/B 25/25 e menor valor para o composto NF/B 0/50 com carga composta por 100% de biochar, onde existem partículas de maiores tamanho não favorecendo a interação entre a carga e matriz elastomérica e por consequência não favorece a velocidade de vulcanização.

5.2.2 Propriedades mecânicas dos compostos elastoméricos

Os resultados de resistência ao rasgamento são apresentados na Figura 16. Os valores obtidos mostram um aumento desta propriedade com o emprego do biochar. Foi observada um aumento nos valores da resistência ao rasgamento para os compostos NF/B 25/25 (43,45 N/mm) e NF/B 50/0 (45,88 N/mm) quando comparados ao composto referência NF/B 50/0 (29,48 N/mm). Essa propriedade depende da resistência que o reforço oferece ao rasgamento, portanto sendo dependente da intercalação do reforço entre as cadeias do elastômero, além da morfologia da carga, indicando uma interação satisfatória entre a matriz e a carga. Dentre os parâmetros de Reometria deste estudo foi notado um aumento no M_H , indicando que ocorreu reticulação satisfatória no composto com a adição de biochar, sugerindo uma contribuição para o aumento da resistência ao rasgamento.

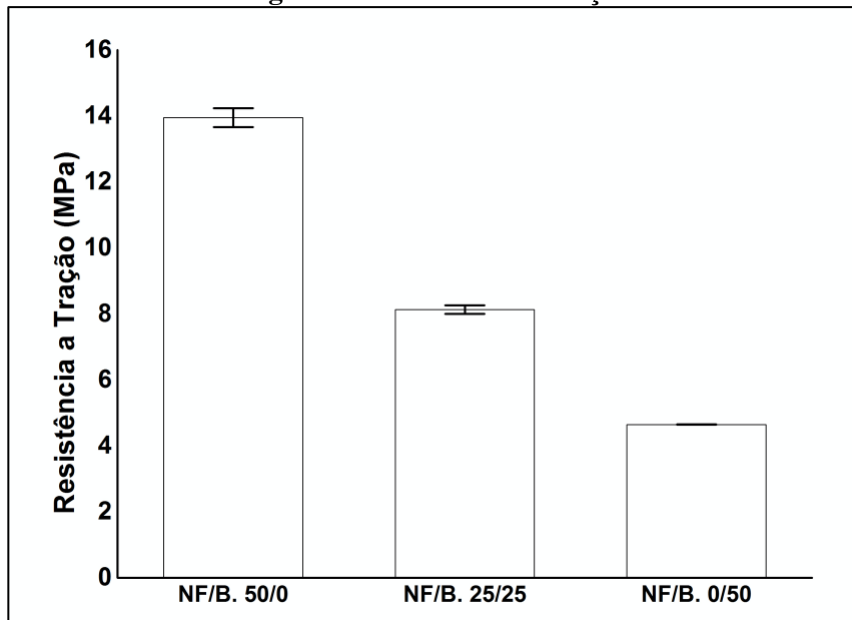
O ΔM (diferença entre M_L e M_H) que está relacionada a influência que a carga tem sobre a capacidade de reticulação do composto, indicando indiretamente a densidade das ligações cruzadas (ROCHA, E.C.d.; LOVISON, V.M.H.; PIEROZAN, N.J., 2007; ZANCHET, A. et al., 2007).

Figura 12 - Resistência ao rasgamento dos compostos



Os resultados dos ensaios de resistência à tração estão representados na Figura 17.

Figura 17- Resistência à tração



À medida que aumenta a participação de biochar no composto elastomérico há uma redução da resistência a tração do composto elastomérico. Os parâmetros mais importantes para a carga de reforço são o tamanho médio das partículas e a formação de aglomerados. Partículas menores apresentam a capacidade de reforço, elevando a dureza nos compostos elastoméricos. O negro de fumo apresenta arranjos complexos de forma

esférica com variação de diâmetro entre 10 a 90 nm. A formação de agregados de negro de fumo produz efeito de reforço nos elastômeros (LEBLANC, 2002). O biochar não apresenta partículas nanométricas e baixa capacidade de formar agregados (CASTAN et al., 2019). A presença de grupos funcionais polares oxigenados na superfície do biochar também dificulta a interação com o elastômero SBR (apolar).

A Tabela 10 apresenta os valores de dureza permanente para os compostos produzidos com biochar (B).

Tabela 10 – Dureza dos compostos.

Amostra	Dureza (Shore A)
NF/B 50/0	62,4 ± 0,5
NF/B 25/25	63,6 ± 0,5
NF/B 0/50	63,4 ± 0,5

Para propriedade da dureza foi observado um aumento nos compostos NF/B 25/25 e NF/B 0/50 em relação a dureza do composto NF/B 50/0. Este aumento corrobora com o aumento do torque máximo (M_H) obtido com aumento da adição de biochar aos compostos elastoméricos, indicando aumento da reticulação do composto.

A Tabela 11 apresenta os valores da deformação permanente a compressão para os compostos elastoméricos.

Tabela 11 – Deformação permanente a compressão

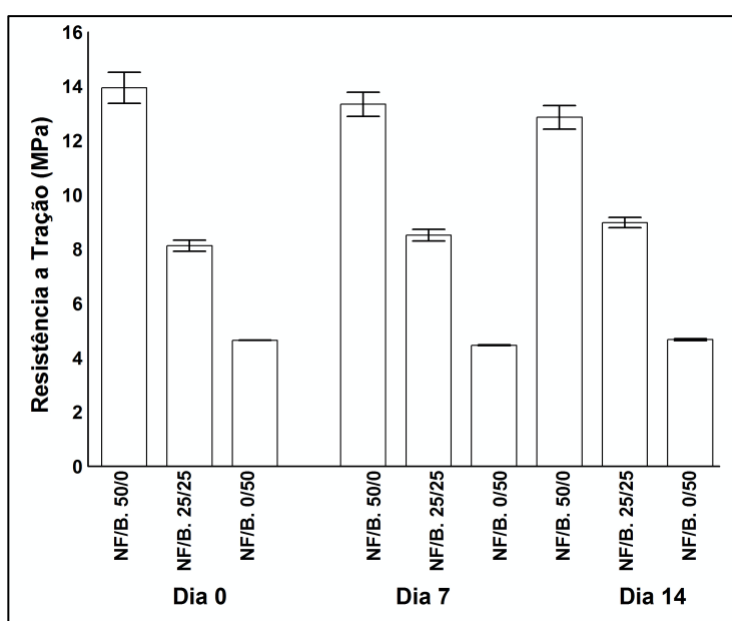
Composto	DPC (%)
NF/B 50/0	21,0 ± 0,9
NF/B 25/25	17,6 ± 2,7
NF/B 0/50	14,6 ± 2,2

A substituição do biochar pelo negro de fumo causou uma redução na DPC de 30,4% e 16,7% nos compostos NF/B 0/50 e NF/B 25/25 respectivamente quando comparados ao composto referência NF/B 50/0. Isto ocorre devido a aumento na dureza do composto à medida que ocorreu aumento da participação do biochar nos compostos, como reportados anteriormente.

5.2.3 Caracterização dos compostos elastoméricos após envelhecimento acelerado ao calor.

A Figura 18 apresenta o resultado obtido após o ensaio de resistência à tração antes e após a exposição ao calor por 7 e 14 dias.

Figura 18 - Resistência à tração para os compostos elastoméricos.



A partir da Figura 18 é observada uma intensa redução da resistência a tração com o aumento da participação do biochar para todos os tempos de envelhecimento, mas não se observa variações dos mesmos compostos elastoméricos com o tempo de envelhecimento.

O parâmetro mais importante que determina a resistência do reforço de uma determinada carga é o tamanho das partículas. Para um único tipo de carga de reforço, as interações polímero-carga são inversamente relacionadas ao tamanho da partícula. Portanto, quando o tamanho da partícula de carga fica muito grande, isso geralmente causa problemas no composto final, não apenas por causa da redução das interações polímero-carga (menor área de superfície), mas também pela localização de tensões em áreas limitadas do polímero, que então pode falhar por fratura, rasgo ou outros tipos de defeitos (PETERSON, 2013).

6. Conclusões

A conclusão da análise das propriedades reométricas, físicas e mecânicas dos compostos contendo biochar e negro de fumo são a seguir apresentadas.

A caracterização reométrica mostrou maiores tempos de vulcanização para os compostos com biochar e o composto NF/B 0/50 também apresentou maior torque (M_H e M_L) que os demais compostos.

A dureza dos compostos apresentou elevação nos seus valores com o aumento da participação do biochar nas amostras.

Os resultados analíticos do biochar modificado (BM) sugerem que a partir da técnica utilizada neste estudo é possível realizar a deposição do organossilano na superfície do biochar.

A adição de biochar aos compostos elastoméricos eleva a dureza e a resistência ao rasgamento quando comparado aos compostos que tem somente negro de fumo como carga de reforço. A redução da resistência a tração com o aumento da participação de biochar no composto elastomérico é a principal limitação do uso do biochar como carga de reforço no elastômero SBR.

Este estudo indica que é possível desenvolver compostos elastoméricos de polibutadieno-*co*-estireno, utilizando biochar como carga complementar ao negro de fumo. Este trabalho sugere estudos futuros de desenvolvimento de compostos elastoméricos com a utilização biochar modificado com organossilano, submetido a redução do tamanho das partículas e com concentrações de até 25 phr.

REFERÊNCIAS

- ABDELSALAM, A.A.; ARABY, S.; EL-SABBAGH, S.H.; ABDELMONEIM, A.; HASSAN, MA. Effect of carbon black loading on mechanical and rheological properties of natural rubber/styrene-butadiene rubber/nitrile butadiene rubber blends. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2021;34(4):490-507.
- ABDULLAH, H., HONGWEI, W. Biochar as a Fuel: 1. Properties and Grindability of Biochars Produced from the Pyrolysis of Mallee Wood under Slow-Heating Conditions. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 4174-4181, 2009.
- ALHO, C. F. B. V., **Efeito da temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão produzido a partir de madeira de Pinus sp e Eucalyptus sp**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.
- ALVES, R.S.G., Análise da formação de filme de TEOS em diferentes concentrações na superfície do aço carbono para prevenção da corrosão. 2019. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais)-Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- BALASUBRAMANIAN. M. *Composite Materials and Processing* CRC Press Taylor & Francis, 2014.
- BASU, P. **Biomass, gasification and pyrolysis: Practical design and theory**. 1 ed. Burlington, MA: Elsevier, 2012. 364 p.
- BIRICIK, G., CELEBI, H., SEYHAN, A., ATES, F. **Thermal and mechanical properties of flax char/carbon fiber reinforced polyamide 66 hybrid composites (2021)**. *Polymer Composites*, 43.
- BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, 12// 1999. ISSN 0146-6380.
- BRINKE A. Silica reinforced tyre rubbers: mechanistic aspects of the role of coupling agents [thesis (Ph. D)]. Enschede: University of Twente; 2005.
- BOURKE, J.; MANLEY-HARRIS, M.; FUSHIMI, C.; DOWAKI, K.; NUNOURA, T.; ANTAL, M. J. Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? 2. A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal. *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 46, n. 18, p. 5954-5967, 2007.
- BUDEMBERG, E.R., Caracterização e aplicações do negro de fumo recuperado obtido pela conversão em baixa temperatura do pneu em NR e SBR. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo. 2006

CAN, J., JINYU B., XIEFEI, X., SHUMIN, Z., ZUHAO, W., GUOPING, Y, YANGUANG, W., CHINGPING, W., HUI, H., **Converting waste lignin into nano-biochar as a renewable substitute of carbon black for reinforcing styrene-butadiene rubber**, Waste Management, Volume 102, 2020, Pages 732-742, ISSN 0956-053X.

CANEVAROLO J. S.V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros, São Paulo: Artliber Editora, 2013.

CAMPANA, L. S. Uso de Nano Carbonato de Cálcio como substituto parcial do Negro de fumo. Como agente de reforço em elastômeros. Salãoufrgs 2015: sic - xxvii salão de iniciação científica da UFRGS, Porto Alegre – RS

CABALLERO, D. C., BURGOS, J.B., GUNASEKARAN, S., ESPINOSA, A. R., MÁRQUEZ, J.C., MARTÍNEZ, F. M., RAMÍREZ, A.H., RODRÍGUEZ, S.V., **Experimental data on the production and characterization of biochars derived from coconut-shell wastes obtained from the Colombian Pacific Coast at low temperature pyrolysis**, Data in Brief, Volume 28, 2020, 104855, ISSN 2352-3409,

CAETANO, M.J.L.CTB. Borracha de Estireno Butadieno (SBR) 2019. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/borrachas/borrachas-sinteticas/borracha-de-estireno-butadieno-sbr/>.

CYSNEIROS, O.M. S. **Estudo da influência de organosilano na obtenção de zeólitas nanoestruturadas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

CASTAN, S.; SIGMUND, G.; HÜFFER, T.; HOFMANN, T. Biochar particle aggregation in soil pore water: the influence of ionic strength and interactions with pyrene. Environmental Science Processes & Impacts. Londres. v. 21, p. 1722-1728, jul. 2019.

DE LA ROSA, J. M.; ROSADO, M.; PANEQUE, M.; MILLER, A. Z.; KNICKER, H. Effects of aging under field conditions on biochar structure and composition: Implications for biochar stability in soils. **Science of the Total Environment**, v. 613–614, p. 969–976, 2018.

Donnet, J. B.; Bansal, R. C.; Wang, M. J. Carbon Black: Science and Technology. Marcel Dekker, New York Hongkong (1993).

DHYANI, Vaibhav; BHASKAR, Thallada. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. Renewable Energy, Amsterdam, v. 129, part B., p. 695-716, dez. 2018.

DONNET, J. B. Black and white fillers and tire compound. Rubber chemistry and Technology, v. 71, p. 323–341, 1998.

EVANS A.; EVANS R. Creating Markets for Recycled Resources. The Composition of a Tire: Typical Components, 2006, p. 5p.).

FAN, Y.; FOWLER, G. D.; NORRIS, C. **Potencial de uma casca de coco pirolítica como um biofiller sustentável para borracha de estireno-butadieno.** Pesquisa de Química Industrial e de Engenharia v.56, 4779-4791, 2017.

FERREIRA, S. D.; JUNGES, J.; BASSANESI, G. REGINATO; LAZZAROTTO, I. P.; OSÓRIO, E.; GODINHO, M. Investigation of the Structure of the Biochar Obtained by Slow Pyrolysis of Elephant Grass during Its Steam Gasification. **Chemical Engineering & Technology**, v. 42, p. 2546-2555, 2019.

FERREIRA, S.D.; LAZZAROTTO, I. P.; JUNGES, J.; MANERA, C.; GODINHO, M.; OSÓRIO, E. Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor. *Energy Conversion and Management*, v. 153, p. 163-174, 2017

FIGUEIREDO, R. **Caracterização dos produtos da pirólise da casca de castanha de caju: influência da taxa de aquecimento e da temperatura.** Tese de Doutorado em engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

FUWAPE, J.A.; "Effects of Carbonization Temperature on Charcoal from Some Tropical Trees." *Bioresource Technology* 57.1 (1996): 91-94. Web.

GOERL, U.; HUNSCHE, A.; MUELLER, A.; KOBAN, H. G. RUBBER CHEM. Technol. 1997, 70, 608. International Carbon Black Association, Guia do utilizador do negro de fumo 2016. 36 p.

GUERRA, B. B.; FURTADO C. R. G.; COUTINHO, F. M. B. Avaliação reológica de elastômeros e suas composições Rheological evaluation of elastomers and their compounds. **Polímeros, ciência e tecnologia**, v. 14, p.289-294, 2004.

GUPTA, B. R.; DE, S. K. *Elastomer Technology Handbook*, N. P. Cheremisinoff (volume editor) (1993)

GUIMARÃES, L. F., OLIVEIRA, M. D., MAAS, M., ANDRADE, N. R., SCHNEIDER, L. F. J., & CAVALCANTE, L. M. Silanização de partículas de carga de compósitos odontológicos-revisão de literatura. **RFO UPF**, v. 18, p 254-260, 2013.

GÓMEZ-HERNÁNDEZ, R.; PANECATL-BERNAL, Y.; MÉNDEZ-ROJAS, M. Á. High yield and simple one step production of carbon black nanoparticles from waste tires step, **Heliyon**, v. 5, 2019.

HELSEN, L. The Chartherm process, what's in the name? **Waste Management**, v. 29 p. 1649-1657, 2009.

HOFMANN W., *Rubber Technology Handbook*, Hanser, New York, 1989.

International Institute of Synthetic Rubber Producers - "Emulsion styrene-butadiene rubber (E-SBR)", *Worldwide Polymers*, Houston, 2004.

JOHN, M.; ANANDJIWALA, R. D. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. **Polymer Composites**, v. 29, p. 187–207, 2008.

KIM, K.H. et al. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource technology*, v. 118, 2012, p. 158-162, 2012. ISSN 0960-8524.

Lavoratti, A., Zattera, AJ & Amico, SC Propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de compósitos silanizados de óxido de grafeno/epóxi. *J Polym Res* 26 , 140 (2019). <https://doi-org.ez314.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s10965-019-1805-6>

LIANG, W.; WANG, G.; JIAO, K.; NING, X.; ZHANG, J.; GUO, X.; LI, J.; WANG, C. Conversion mechanism and gasification kinetics of biomass char during hydrothermal carbonization. **Renewable Energy**, v. 173, p. 318-328, 2021.

LINDO V.B. **Obtenção, caracterização e aplicação na indústria pneumática, de sílicas precipitadas a partir de silicato de sódio**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do ABC, Santo André, 2013.

MATINLINNA, J.P.; VALLITTU, P.K. Silane based concepts on bonding resin composite to metals. *J Contemp Dent Pract*. 2007 Feb 1;8(2):1-8. PMID: 17277821.

MENSAH, B.; AGYEI-TUFFOUR, B.; NYANKSON, E.; BENSAH, Y. D.; DODOO-ARHIN, D.; BEDIAKO, J. K; ONWONA-AGYEMAN, B.; YAYA, A.; ACIERNO, D. Preparation and Characterization of Rubber Blends for Industrial Tire Tread Fabrication. **Internacional Journal of Polymer Science**, v. 2018, p. 1-12, 2018.

MUNIEF, W. M.; HEIB, F.; HEMPEL, F.; LU, X.; SCHWARTZ, M.; PACHAURI, V. HEMPELMANN, R.; SCHMITT, S. Silane Deposition via Gas-Phase Evaporation and High-Resolution Surface Characterization of the Ultrathin Siloxane Coatings. **Langmuir**, v. 34, p. 10217–10229. 2018.

MUHLACK, R. A.; POTUMARTHI, R.; JEFFERY, D. W. Sustainable wineries through waste valorisation: A review of grape marc utilisation for value-added products. **Waste Management**, v. 72, p. 99–118, 2018.

NABAIS, J.; CARROTT, P.; RIBEIRO C. M., Fibras de carbono activadas produzidas a partir de precursores acrílicos, 2003.

NANDIYANTO, A. B. D.; OKTIANI, R.; RAGADHITA, R. How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. **Indonesian Journal of Science & Technology**, v. 4, n. 1, p. 97-118. 2019.

NOGUEIRA, R.F.; CORDEIRO S.; LEITE A. M. P.; BINOTI M. L. M. S. Mercado de borracha natural e viabilidade econômica do cultivo da seringueira no Brasil. **Nativa**, v. 3, p. 143-149, 2015.

ORION ENGINEERED CARBONS. What is Carbon Black?. 2019. Disponível em <https://www.orioncarbons.com/carbon-black>. Acesso em: 22 mar. 2019

PANDEY, D.; DAVEREY, A.; ARUNACHALAM, K. Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 1879-1786, 2020.

PASTOROVA, I. et al. Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study. *Carbohydrate Research*, v. 262, n. 1, p. 27-47, 1994. ISSN 0008-6215.

PETERSON, S.C. "Silica-Milled Paulownia Biochar as Partial Replacement of Carbon Black Filler in Natural Rubber" *Journal of Composites Science* 3, no. 4: 107, 2019.

PETERSON, S.C. **Utilization of low-ash biochar to partially replace carbon black in styrene-butadiene rubber composites.** *Journal of Elastomers & Plastics*. 2013;45(5):487-497, 2013.

PETERSON, S. C.; JOSHEE, N. Co- milled silica and coppiced wood biochars improve elongation and toughness in styrene-butadiene elastomeric composites while replacing carbon black. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 50, p.667-676, 2018.

PETERSON, S.C. Silica-milled paulownia biochar as partial replacement of carbon black filler in natural rubber. *Journal of Composites Science*, v. 3, n. 4, p. 107, 2019.

PETERSON, S.C.: KIM, S. Reducing Biochar Particle Size with Nanosilica and Its Effect on Rubber Composite Reinforcement. *J Polym Environ* 28, 317–322 (2020).

PETERSON, S. C.; CHANDRASEKARAN, S. R.; SHARMA, B. K. Birchwood biochar as partial carbon black replacement in styrene-butadiene rubber composites. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 48, p. 305-316, 2016.

RIBEIRO, W. B.; BÉRTI, G.B.; FACCIO, M.; GODINHO, M.; BRANDALISE, N.R. Evaluation of Biochar Production Temperature in Interaction with Elastomers of Different Polarities. **Materials Research**, v. 26, 2023.

Ribeiro, W. B.; Godinho, M.; Brandalise, R. N., "Effect of Residence Time in the Reactor on the Reinforcement of Biochar in Rubber Compounds." *Journal of Elastomers and Plastics* 55.8 (2023): 1236-250. Web.

ROCHA, E.C.d.; LOVISON, V.M.H.; PIEROZAN, N.J. Tecnologia de transformação dos elastômeros. Centro Tecnológico de Polímeros SENAI, 2007. ISBN 858571011X.

ROCHA, T. C. J.; BLUMA G. S.; COUTINHO. F.M. B. Principais copolímeros elastoméricos à base de butadieno utilizados na indústria automobilística. **Polímeros, ciência e tecnologia**, v.17, p.299-307, 2007.

ROCHA, T. L. A. C.; SCHUSTER R. H.; JACOBI, M. M; SAMIOS, D. Estudo da modificação química de plidienos do tipo SBR e BR. **Polímeros, ciência e tecnologia**, v..14, p.318-321, 2004.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I. Influence of colorants on the degradation and stabilization of polymers. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 124 -128, 2006.

SONG, G.; FANZHI, Q.; JIANGFANG, Y.; LIN, T.; YA, P., CHEN Z., JIAJIA, W.; LIFEI, D. "Tailoring Biochar for Persulfate-based Environmental Catalysis: Impact of Biomass Feedstocks." *Journal of Hazardous Materials* 424.Pt D (2022).

STRAIF, K.; BAAN, R.; GROSSE, Y.; SECRETAN, B.; EL GHISSASSI, F.; COGLIANO, V. Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. **The Lancet Oncology**, v. 6, p. 931–932, 2006.

SILVESTRE, W.; GALAFASSI, P.; FERREIRA, S.; GODINHO, M.; PAULETTI, G.; BALDASSO, C. Fodder radish seed cake biochar for soil amendment. **Environmental Science and Pollution Research**, v.25, p.25143-25154, 2018.

TAN, H. et al. A Review On The Comparison Between Slow Pyrolysis And Fast Pyrolysis On The Quality Of Lignocellulosic And Lignin-Based Biochar. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 1051, n. 1, p. 012075, 2021.

TATE, D. P. Butadiene Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark; Bikales; Overberg; Menges. (ed.): John Wiley & Sons, 2, p.537-579 (1986)

UNAL, H.; MIMAROGLU, A.; ALKAN, M. Mechanical properties, and morphology of nylon-6 hybrid composites. **Polymer International**, v. 53, p. 56-60, 2004.

VAUGHN, S.F. et al. Comparison of biochars derived from wood pellets and pelletized wheat straw as replacements for peat in potting substrates. *Industrial Crops and Products*, v. 51, n. Supplement C, p. 437-443, 2013/11/01/ 2013. ISSN 0926-6690. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013005621> >. Acesso em: 28 Set. 2022.

VIOLA, G. T.; SODDU, L.; ISIDORI, S.; TACCIOLI, A.; MASI, F. Process for the preparation of SBR rubbers with an improved processability and a lower rolling resistance. US 20040006187 (2004).

WANG, M.J.; GRAY, C.A.; REZNEK, S.A.; MAHMUD, K.; KUTSOVSKY, Y. KirkOthmer Encyclopedia of Chemical Technology, v. 4, New York: John Wiley & Sons, p. 761– 803, 2003.

WILSON, A. **Produção de carvão a partir de madeira tratada utilizando o método de destilação pirolítica escalonada**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 73 p., 2018.

Weber, T.; Zanchet, A.; Crespo, J.S.; Oliveira, M.G.; Suarez, J.C. M.; Nunes, C. R. **Caracterização de artefatos elastoméricos obtidos por revulcanização de resíduo industrial de SBR (copolímero De Butadieno E Estireno)**." *Polímeros* 21.5 (2011): 429-35. Web.

YADAV, A. R.; SRIRAM, R.; CARTER, J. A.; MILLER, B. L. Comparative study of solution–phase and vapor–phase deposition of aminosilanes on silicon dioxide surfaces. **Materials Science and Engineering**, v. 35, p. 283-290, 2014.

ZHAO, L., CAO, X., MAŠEK, O., ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *J. Hazard. Mater.* 256–257, 1–9. 2013

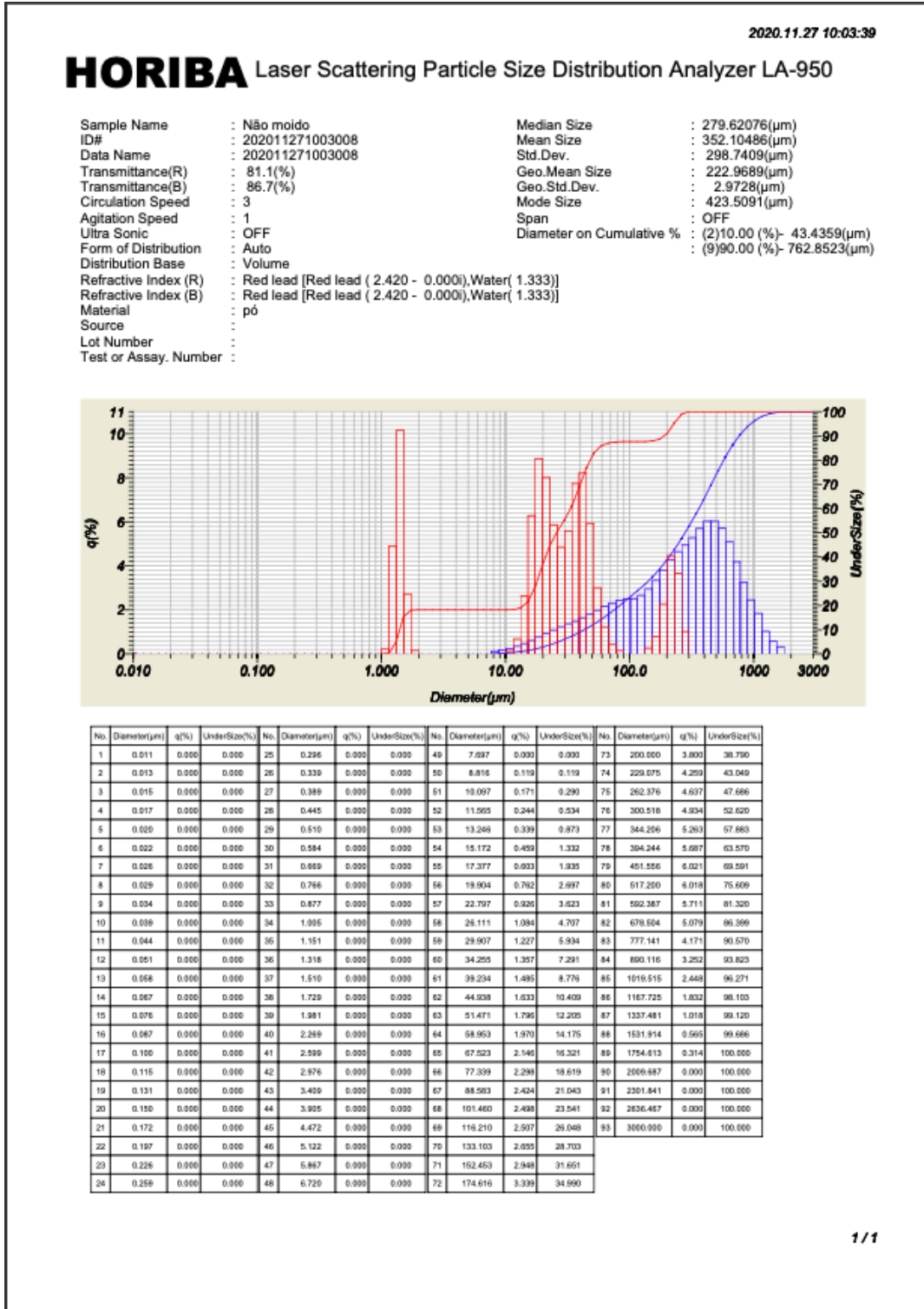
ZUCOLOTTI, C. G. **Geração de hidrogênio e negro de fumo pela pirólise do gás natural utilizando uma tocha de plasma.** Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

XIE, Y. et al. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 41, p. 806–819, 2010.

7. APÊNDICES

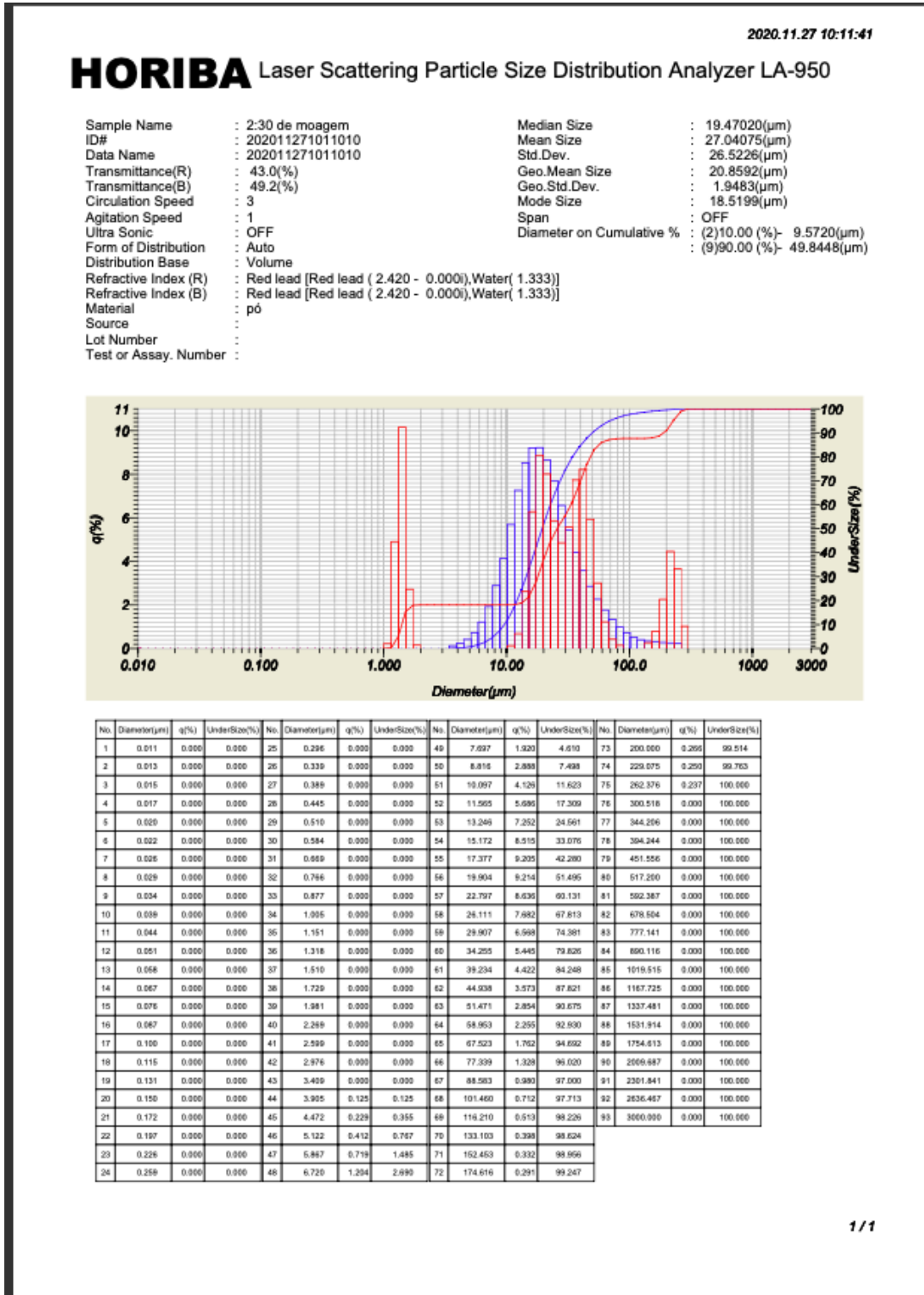
7.1 Apêndice I - Distribuição de partículas para biochar(B) sem moagem.

Figura 19 - Distribuição de partículas para biochar(B) sem moagem



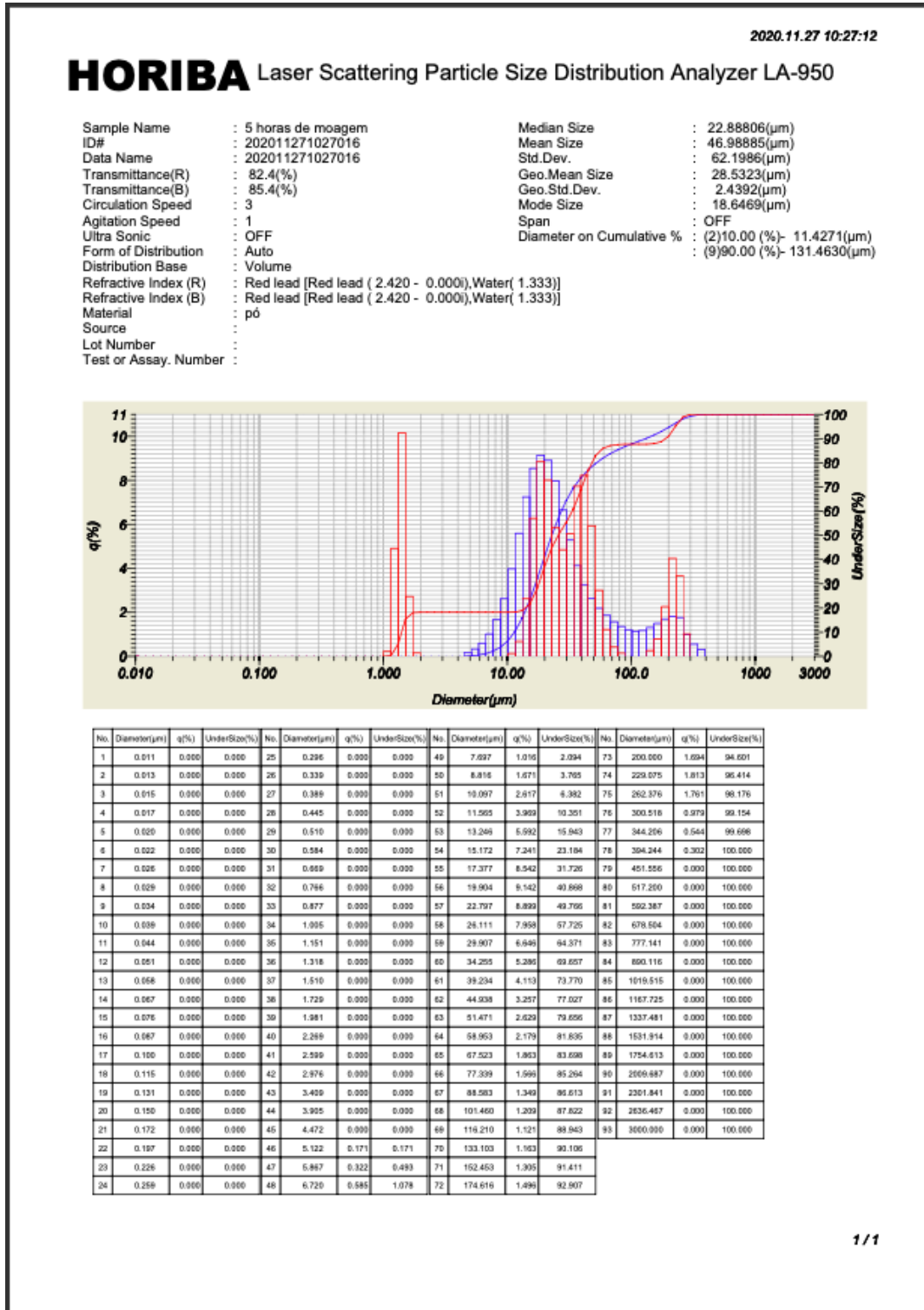
7.2 Apêndice II - Distribuição de partículas para biochar (B) com 2,5 horas de moagem.

Figura 20 - Distribuição de partículas para biochar (B) com 2,5 horas de moagem



7.3 Apêndice III

Figura 21 - Distribuição de partículas para biochar (B) com 5 horas de moagem



8. ANEXO I

As seguintes propriedades devem ser consideradas para a classificação do negro de Fumo: absorção de óleo, área superficial (S_{BET}), área superficial externa (S_{ext}), força de tingimento e densidade aparente.

A classificação básica para o negro de fumo está indicada pela sua primeira letra e pelo seu primeiro dígito (figura 21). A primeira letra pode ser N, para Negro de Fumo obtido em processos em que a vulcanização não foi acelerada, ou S para Negro de fumo onde o processo de vulcanização da borracha foi acelerado. O Primeiro dígito indica o range de área superficial ao qual pertence o Negro de fumo (figura 22). Segundo dígito faz referência a absorção de Iodo e o terceiro dígito a absorção do plastificante Di Butil Ftalato (DBP). O biochar deste estudo é do tipo N.

Figura 13 - O Primeiro dígito versus range de área superficial

Group No.	Average Nitrogen Surface Area, m ² /g
0	>150
1	121 to 150
2	100 to 120
3	70 to 99
4	50 to 69
5	40 to 49
6	33 to 39
7	21 to 32
8	11 to 20
9	0 to 10

Figura 14 - Tabela da ASTM D1765 com os diversos tipos de Negro de fumo

ASTM Classification	Target Values ^A		Typical Descriptive Values ^A				
	Iodine Adsorption No., ^d D1510, g/kg	Oil Absorption No. D2414, 10 ⁻⁵ m ² /kg	Oil Absorption No. Compressed Sample, D3493, 10 ⁻⁵ m ² /kg	NSA Multipoint D6556, 10 ³ m ² /kg (m ² /g)	STSA D6556 10 ³ m ² /kg (m ² /g)	Tint Strength, D3265	Pour Density, D1513, kg/m ³ (lb/ft ³)
N110	145	113	97	127	115	123	345 (21.5)
N115	160	113	97	137	124	123	345 (21.5)
N120	122	114	99	126	120	129	345 (21.5)
N121	121	132	111	122	114	119	320 (20.0)
N125	117	104	89	122	121	125	370 (23.0)
N134	142	127	103	143	137	131	320 (20.0)
N135	151	135	117	141	...	119	320 (20.0)
S212	...	85	82	120	107	115	415 (26.0)
N219	118	78	75	123	440 (27.5)
N220	121	114	98	114	106	116	355 (22.0)
N231	121	92	86	111	107	120	400 (25.0)
N234	120	125	102	119	112	123	320 (20.0)
N293	145	100	88	122	111	120	380 (23.5)
N299	108	124	104	104	97	113	335 (21.0)
S315	...	79	77	89	86	117	425 (26.5)
N326	82	72	68	78	76	111	455 (28.5)
N330	82	102	88	78	75	104	380 (23.5)
N335	92	110	94	85	85	110	345 (21.5)
N339	90	120	99	91	88	111	345 (21.5)
N343	92	130	104	96	92	112	320 (20.0)
N347	90	124	99	85	83	105	335 (21.0)
N351	68	120	95	71	70	100	345 (21.5)
N356	92	154	112	91	87	106	...
N358	84	150	108	80	78	98	305 (19.0)
N375	90	114	96	93	91	114	345 (21.5)
N539	43	111	81	39	38	...	385 (24.0)
N550	43	121	85	40	39	...	360 (22.5)
N582	100	180	114	80	...	67	...
N630	36	78	62	32	32	...	500 (31.0)
N642	36	64	62	39
N650	36	122	84	36	35	...	370 (23.0)
N660	36	90	74	35	34	...	440 (27.5)
N683	35	133	85	36	34	...	355 (22.0)
N750	27	120	81	27	26	...	360 (22.5)
N754	24	58	57	25	24
N762	27	65	59	29	28	...	515 (32.0)
N765	31	115	81	34	32	...	370 (23.0)
N772	30	65	59	32	30	...	520 (32.5)
N774	29	72	63	30	29	...	490 (30.5)
N787	30	80	70	32	32	...	440 (27.5)
N907	...	34	...	9	9	...	640 (40.0)
N908	...	34	...	9	9	...	355 (22.0)
N990	...	38	37	8	8	...	640 (40.0)
N991	...	35	37	8	8	...	355 (22.0)