



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DO CEARÁ IFCE CAMPUS MARACANAÚ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

VINICIUS TAVEIRA DE ANDRADE FELIPE

**AVALIAÇÃO ESTRUTURAL E DESENVOLVIMENTO DE POTENCIAL
RETARDANTE DE CHAMA À BASE DE LIGNINA POR DIFERENTES ROTAS DE
FOSFORILAÇÃO**

MARACANAÚ-CE

2025

**AVALIAÇÃO ESTRUTURAL E DESENVOLVIMENTO DE POTENCIAL
RETARDANTES DE CHAMA À BASE DE LIGNINA POR DIFERENTES ROTAS DE
FOSFORILAÇÃO**

**Dissertação apresentada no
programa de Pós- Graduação em
Energias Renováveis do Instituto
Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Ceará – IFCE –
Campus Maracanaú, como requisito
parcial para obtenção do Título de
Mestre em Energias Renováveis.**

MARACANAÚ-CE

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- F313a Felipe, Vinicius Taveira de Andrade.
AVALIAÇÃO ESTRUTURAL E DESENVOLVIMENTO DE POTENCIAL RETARDANTE DE
CHAMA À BASE DE LIGNINA POR DIFERENTES ROTAS DE FOSFORILAÇÃO / Vinicius Taveira de
Andrade Felipe. - 2026.
82 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus
Maracanaú, 2026.
Orientação: Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino Figueredo Sobrinho.
1. Biomassa lignocelulósica. 2. fosforilação . 3. retardante de chamas. 4. resíduos agroindustriais.. I. Título.
CDD 620.91
-

**AVALIAÇÃO ESTRUTURAL E DESENVOLVIMENTO DE POTENCIAL
RETARDANTES DE CHAMA À BASE DE LIGNINA POR DIFERENTES ROTAS DE
FOSFORILAÇÃO**

Dissertação apresentada no
programa de Pós- Graduação em
Energias Renováveis do Instituto
Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Ceará – IFCE –
Campus Maracanaú, como requisito
parcial para obtenção do Título de
Mestre em Energias Renováveis.

Aprovada em: __/__/2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino de Figueredo Sobrinho (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC) – Campus do PICI

Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC) – Campus do PICI

Prof. Dr. Daniel Esdras de Andrade Uchoa
Universidade Federal do Ceará (UFC) – Campus do PICI

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus e à minha família, que sempre estiveram ao meu lado, incentivando-me a continuar e a acreditar nos meus sonhos. À minha mãe, Regina, meu profundo agradecimento pelo apoio incondicional, por fazer tudo o que estava ao seu alcance e muitas vezes além para que eu pudesse seguir minhas escolhas e concretizar este mestrado. Obrigado por cada batalha enfrentada, por todo o incentivo e por acreditar sempre em mim.

Agradeço também ao meu pai, José (Inácio), que, mesmo sem ter tido acesso à educação formal, sempre compreendeu a importância de ver seus filhos estudando e buscando seus objetivos. À minha irmã Patrícia, agradeço pelo apoio constante, mesmo quando precisava “puxar minha orelha”; à meu irmão Leonardo, que, com seu jeito tranquilo, sempre esteve ao meu lado.

Minha gratidão especial à minha namorada, Nádia Joênya, que me incentivou todos os dias e foi fundamental para a conclusão deste trabalho. Obrigado por seu carinho, dedicação e por estar presente nos melhores e nos piores momentos da minha vida.

Aos meus amigos, Matheus, Rebeca e tantos outros que caminharam comigo durante esta jornada, meu sincero agradecimento. Aos colegas do Laboratório de Produtos e Tecnologias em Processos (LPT), que sempre contribuíram com ideias novas e ajudaram a tornar o ambiente de trabalho mais leve e produtivo; em especial ao Luiz Carlos do IFCE, por toda ajuda nas análises enviadas para Iguatu para determinação de fósforo.

Agradeço ao professor Avelino, por sempre acreditar no meu potencial e por contribuir para meu crescimento pessoal e profissional, com paciência e orientação inestimáveis. Meu reconhecimento ao professor Diego Lomonaco e à professora Selma, pela confiança e apoio no desenvolvimento deste trabalho no LPT. Agradeço também ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS pelas análises de MCC, à Iapacoco Nordeste S/A pela doação da fibra de coco, e à CAPS pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste sonho. A todos vocês, minha eterna gratidão.

À minha família.

*“Não precisa ter
medo meu filho,
você é capaz”*
**(Regina Lúcia,
minha MÃE).**

RESUMO

A crescente demanda por aditivos sustentáveis com propriedades retardantes de chama tem impulsionado o desenvolvimento de materiais renováveis, especialmente aqueles derivados de resíduos agroindustriais. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar ligninas fosforiladas a partir do reaproveitamento da lignina extraída da fibra de coco (LAC), comparando as rotas de modificação química baseadas no ácido fosfórico (H_3PO_4) e dietil clorotiofosfato (DECTP). A extração da LAC foi realizada por processo organossolve, seguida da reação de fosforilação e posterior etapa de purificação. As amostras fosforiladas (LAC-P H_3PO_4 e LAC-P DECTP) foram submetidas a amplas caracterizações físico-químicas e térmicas, incluindo FTIR, UV-Vis, RMN (^1H e ^{31}P), TGA/DTG, DMA e microcalorimetria de combustão (MCC). Os resultados indicaram teores de fósforo de 3,22% m/m para LAC-P H_3PO_4 e 2,53% m/m para LAC-P DECTP, evidenciando a eficiência das rotas de funcionalização. As análises de RMN ^{31}P revelaram redução nas hidroxilas fenólicas e aumento nas alifáticas, sugerindo repolimerização da estrutura da lignina e maior acessibilidade funcional. A análise térmica mostrou elevação da temperatura de degradação máxima (T_{max}) para ambas as amostras fosforiladas, com destaque para LAC-P H_3PO_4 (405 °C), além de maior resíduo carbonáceo e índice limitante de oxigênio ($\text{LOI} = 34$), classificando o material como autoextinguível. A microcalorimetria de combustão evidenciou o desempenho superior das ligninas fosforiladas na mitigação da inflamabilidade. A amostra LAC-P H_3PO_4 apresentou os menores valores de taxa de liberação de calor máxima (pHRR), calor total liberado (THR) e, principalmente, índice de liberação de calor (HRC), parâmetro crítico na avaliação da inflamabilidade. A redução significativa do HRC indica menor intensidade da combustão e maior eficiência na formação de barreira carbonácea, reforçando o papel do ácido fosfórico como agente catalítico na carbonização precoce.

.Palavras chave: Biomassa lignocelulósica, fosforilação, retardante de chamas, resíduos agroindustriais.

ABSTRACT

The growing demand for sustainable additives with flame-retardant properties has driven the development of renewable materials, particularly those derived from agro-industrial waste. In this context, this study aimed to develop and characterize phosphorylated lignins from the reuse of lignin extracted from coconut fiber (LAC), comparing chemical modification routes based on phosphoric acid (H_3PO_4) and diethyl chlorothiophosphate (DECTP). The LAC extraction was performed using the organosolv process, followed by the phosphorylation reaction and a subsequent purification step. The phosphorylated samples (LAC-P H_3PO_4 and LAC-P DECTP) were subjected to comprehensive physicochemical and thermal characterizations, including FTIR, UV-Vis, NMR (^1H and ^{31}P), TGA/DTG, DMA, and microscale combustion calorimetry (MCC). The results indicated phosphorus contents of 3.22 wt% for LAC-P H_3PO_4 and 2.53 wt% for LAC-P DECTP, demonstrating the efficiency of the functionalization routes. The ^{31}P NMR analyses revealed a reduction in phenolic hydroxyl groups and an increase in aliphatic ones, suggesting repolymerization of the lignin structure and greater functional accessibility. Thermal analysis showed an increase in the maximum degradation temperature (T_{max}) for both phosphorylated samples, notably for LAC-P H_3PO_4 (405 °C), along with a higher char residue and limiting oxygen index ($\text{LOI} = 34$), classifying the material as self-extinguishing. Microscale combustion calorimetry highlighted the superior performance of the phosphorylated lignins in mitigating flammability. The LAC-P H_3PO_4 sample presented the lowest values for peak heat release rate (pHRR), total heat release (THR), and especially heat release capacity (HRC), a critical parameter in assessing flammability. The significant reduction in HRC indicates lower combustion intensity and greater efficiency in forming a char barrier, reinforcing the role of phosphoric acid as a catalytic agent in early carbonization.

Keywords: Lignocellulosic biomass, phosphorylation, flame retardant, agro-industrial residues.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Morfologia do coco.....	19
Figura 2 - Formula estrutural da celulose.....	21
Figura 3 - Álcoois precursores primarios da lignina	23
Figura 4 - Representação esquemática de uma fração da estrutura química da lignina.	23
Figura 5 - Representação esquemática do processo organossolve	27
Figura 6 - Principais funcionalizações da lignina.....	29
Figura 7 – Mecanismo de combustão de retardantes de chamas fosforilados.....	36
Figura 8 - Estrutura química do Tanino	40
Figura 9 – Posíveis esquemas reacionais das diferentes rotas de fosforilação.	53
Figura 10 - Estrutura do Dietil clorotiofosfato (DECTP).....	55
Figura 11 - Espectros de RMN de ^1H das amostras de lignina acetossolve (LAC) e ligninas fosforiladas (LAC-P DECTP e LAC-P H_3PO_4)	57
Figura 12 - Espectros de RMN ^{31}P das amostras de lignina acetossolve (LAC) e ligninas fosforiladas (LAC-P DECTP e LAC-P H_3PO_4).....	59
Figura 13 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) das amostras de lignina não modificada e ligninas modificadas.....	61
Figura 14 - Efeito da fosforilação na Tg das ligninas por DMA.....	64
Figura 15 - Variação da Taxa de Liberação de Calor (HRR) em função da temperatura para as ligninas não modifica e fosforiladas.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros reacionais adotados para a fosforilação da lignina.....	51
Tabela 2 - Teor de fósforo em massa na estrutura das ligninas.....	52
Tabela 3 - Levantamento bibliografico sobre % m/m de fosforo reportados após fosforilação.	54
Tabela 4 - Quantificação de hidroxilas nas amostras de lignina por RMN de ^{31}P	60
Tabela 5 - Dados térmicos das ligninas obtidos por TGA e DTG.....	62
Tabela 6 - Temperatura de transição vítrea das amostras de lignina.....	64
Tabela 7 - Dados de combustão das ligninas não modificada e fosforiladas obtidos por análise de MCC.	66

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Biomassa Lignocelulósica	18
3.2 Cultura do Coco e sua produção.....	18
3.2.1 Celulose	21
3.2.2 Hemicelulose	21
3.2.3 Lignina	22
3.2 Processos de deslignificação	24
3.2.1 Processo Kraft	24
3.2.2 Polpação sulfito.....	25
3.2.3 Polpação Soda.....	26
3.2.4 Processo Organossolve.....	26
3.3 Funcionalização da lignina organossolve	28
3.3.1 Aminação	29
3.3.2 Epoxidação.....	30
3.3.3 Metilação	31
3.3.4 Sulfonação	32
3.3.5 Fosforilação.....	33
3.4 Materiais funcionalizados com propriedade de retardância de chamas.....	34
3.5 Retardantes de chamas bio-baseados	38
3.5.1 Retardantes de chama à base de celulose e polissacarídeos.....	38
3.5.2 Retardantes de chama fenólicos	39
3.5 Fosforilação.....	42
3.5.1 Lignina fosforilada	43
4. EXPERIMENTAL	46
4.1 Materiais	46
4.2 Obtenção e pré-tratamento da matéria-prima	46
4.3 Caracterização lignocelulósica	46
4.4 Extração da lignina da fibra do coco seco pelo processo organossolve	46
4.5 Modificação química da lignina acetossolve pelo processo de fosforilação	47

4.6	Análise termogravimétrica	47
4.7	Análise Dinâmico-Mecânica	47
4.8	Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	48
4.9	Espectrofotometria na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) para determinar a concentração do fósforo.....	48
5	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H)	49
5.1	Ressonância magnética nuclear de fósforo quantitativa e qualitativa (RMN ^{31}P)	49
5.2	Microcalorimetria de combustão (MCC).....	50
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
6.1	Escolha dos parâmetros reacionais da fosforilação	51
6.2	Espectrofotometria na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) para determinar a concentração do fósforo.....	51
6.3	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	54
6.4	Ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H)	56
6.5	Ressonância magnética nuclear de ^{31}P	58
6.6	Análise termogravimétrica (TGA)/Termogravimetria derivativa (DTG)	61
6.7	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	63
6.8	Microcalorimetria de combustão (MCC).....	64
7.	CONCLUSÕES	69
	REFERÊNCIAS	70

1. INTRODUÇÃO

A dependência histórica da sociedade de combustíveis fósseis tem gerado desafios ambientais significativos, como o aumento das emissões de gases de efeito estufa e a poluição. Diante disso, a busca por alternativas mais sustentáveis e a transição para uma bioeconomia se tornaram prioridades globais. Neste contexto, a biomassa lignocelulósica, proveniente de resíduos agroindustriais, é vista como um recurso estratégico. Sua utilização na produção de novos materiais, biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado contribui para a mitigação de impactos ambientais, promovendo um modelo de desenvolvimento alinhado com os princípios da economia circular e da inovação tecnológica (Holechek, 2022; Ruwoldt, 2024; Putra, 2022; Ariyanta, 2023). Mais do que isso, o aproveitamento de resíduos agroindustriais contribui para o fortalecimento de economias locais e a descentralização das cadeias produtivas.

Dentre as diversas fontes de biomassas disponíveis, o coco seco destaca-se como uma alternativa tecnicamente viável e economicamente relevante, sobretudo em países tropicais como o Brasil, que ocupa a quarta colocação na produção mundial, com um volume estimado de 2,7 milhões de toneladas em 2022 (FAO, 2024). A cadeia produtiva do coco, embora importante para a geração de alimentos e derivados, é responsável pela geração de grandes quantidades de resíduos, particularmente a fibra, cuja composição química inclui elevados teores de celulose, hemicelulose e lignina. A lignina, em especial, representa aproximadamente 33% da composição em massa da fibra e tem se mostrado um componente de interesse crescente devido às suas propriedades estruturais, antioxidantes, antimicrobianas e de resistência térmica.

A lignina é o segundo biopolímero mais abundante na natureza, superada apenas pela celulose. Embora a indústria de papel e celulose produza anualmente milhões de toneladas de lignina como co-produto de baixo valor agregado, o mercado global para ligninas de maior valor agregado foi avaliado em cerca de 1,10 bilhão de dólares em 2023, com projeções de crescimento substancial, devendo atingir até 1,60 bilhões em 2032 (SNS Insider, 2025; Grand View Research, 2024). Essa diferença entre a grande disponibilidade do biopolímero e seu histórico subaproveitamento tem impulsionado pesquisas científicas e a busca por novas aplicações industriais, valorizando-a como um precursor estratégico para materiais funcionais.

Nos últimos anos, diferentes estratégias vêm sendo empregadas para modificar a estrutura complexa e heterogênea da lignina, a fim de torná-la compatível com matrizes poliméricas e sistemas reativos de interesse tecnológico. Nesse sentido, sua aplicação tem sido explorada em áreas como a produção de retardantes de chama, adesivos industriais, espumas

rígidas e polímeros de engenharia (Vasile, 2020; Brovold, 2018; Ariyanta, 2023). Modificações químicas, como a fosforilação, representam uma rota eficiente para a introdução de grupos funcionais que conferem à lignina propriedades adicionais, como maior afinidade com resinas sintéticas, resistência térmica aprimorada e desempenho superior frente à ignição e degradação térmica (Marciano, 2022; Laoutid, 2022). A introdução de fósforo na estrutura da lignina pode, ainda, contribuir para a formação de uma camada carbonácea protetora durante a combustão, dificultando a propagação das chamas e reduzindo a liberação de gases tóxicos (Laoutid, 2022).

No cenário atual, a demanda por aditivos sustentáveis e eficientes para materiais poliméricos tem se intensificado. Muitos polímeros de engenharia, apesar de suas excelentes propriedades mecânicas e de resistência, são intrinsecamente inflamáveis e podem gerar fumaça tóxica quando expostos a altas temperaturas. Tradicionalmente, o controle da inflamabilidade é feito com o uso de retardantes de chama sintéticos, como os halogenados, que, embora eficazes, são frequentemente associados a impactos ambientais e preocupações toxicológicas. Essa limitação impulsiona a busca por soluções inovadoras, baseadas em fontes renováveis e com menor toxicidade (Vasile, 2020; Brovold, 2018; Ariyanta, 2023).

Neste contexto, a lignina fosforilada destaca-se como um aditivo retardante de chama promissor e de base biológica. A introdução de grupos funcionais contendo fósforo em sua estrutura confere à lignina uma capacidade aprimorada de interagir com matrizes poliméricas e de promover a formação de uma camada carbonácea protetora durante a combustão (Laoutid, 2022). Embora estudos como os de Prieur et al. (2016), Costes et al. (2016) e Liu et al. (2016) tenham demonstrado que a lignina fosforilada pode aumentar a estabilidade térmica, reduzir a liberação de calor e suprimir a propagação de chamas em diferentes sistemas poliméricos, ainda são relativamente escassas as pesquisas focadas exclusivamente na lignina fosforilada como agente retardante de chama (Prieur, 2016; Costes, 2016; Liu, 2016). Esses avanços, aliados à necessidade de maior diversidade metodológica, reforçam o potencial da lignina modificada como uma alternativa sustentável aos retardantes de chama convencionais (Marciano, 2022; Laoutid, 2022).

A fosforilação da lignina, portanto, configura-se como uma estratégia promissora para o desenvolvimento de materiais com desempenho térmico aprimorado. No entanto, observa-se na literatura uma limitação significativa quanto à variedade de agentes fosforilantes empregados nesse tipo de modificação. O pentóxido de fósforo é, tradicionalmente, o reagente mais utilizado devido à sua alta reatividade e eficiência na introdução de grupos fosforados (Komisarz, 2022). Contudo, sua natureza extremamente higroscópica representa uma

desvantagem operacional importante, pois pode induzir reações secundárias indesejadas, comprometendo a seletividade e a reprodutibilidade do processo em escala (Komisarz, 2022).

Diante dessas limitações, torna-se essencial o desenvolvimento de rotas alternativas de fosforilação que proporcionem maior controle sobre as condições reacionais e melhor desempenho operacional. Nesse sentido, o presente estudo tem como objetivo desenvolver e caracterizar ligninas fosforiladas a partir do reaproveitamento da lignina extraída da fibra de coco, comparando as rotas de modificação química baseadas no ácido fosfórico e dietil clorotiofosfato.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar ligninas fosforiladas a partir do reaproveitamento da lignina extraída da fibra de coco, comparando as rotas de modificação química baseadas no ácido fosfórico e dietil clorotiofosfato.

2.2 Objetivos específicos

- Promover o aproveitamento e a valorização da fibra do coco seco através da extração da lignina acetossolve
- Otimizar as condições de reação para a fosforilação da lignina acetossolve de coco, sintetizando e quantificando o teor de fósforo nas ligninas modificadas
- Elucidar as modificações químicas e estruturais, bem como o perfil térmico e termomecânico, adquiridos pelas ligninas após as rotas de fosforilação.
- Avaliar o potencial das ligninas modificadas como possíveis retardantes de chamas

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica (BL) pode ser proveniente de diferentes origens, entre as quais se destacam os resíduos florestais, a madeira de florestas comerciais, as culturas energéticas, os resíduos agrícolas, os resíduos industriais e domésticos. O setor florestal constitui uma das principais fontes desse tipo de biomassa, com destaque para espécies de eucalipto e coníferas (Lindner, 2017). Na madeira de coníferas, a lignina apresenta predominantemente unidades derivadas do álcool coniferílico, enquanto, na madeira de folhosas, observa-se uma proporção semelhante de álcoois coniferílico e sinapílico. A biomassa de origem florestal pode incluir resíduos primários de exploração, resíduos secundários provenientes do processamento industrial da madeira, biomassa de plantações dedicadas e madeira pós-consumo.

Além das fontes florestais, culturas energéticas herbáceas, como gramíneas de elevado rendimento, sorgo e espécies de rápido crescimento, também representam fontes relevantes de BL (Morales, 2014, Marriot, 2016). Anualmente, um volume expressivo desse material é gerado como subproduto de atividades agrícolas e de processos agroindustriais. Nesse contexto, a casca do coco desponta como um recurso lignocelulósico abundante, com elevado teor de lignina, celulose e hemicelulose, produzido em larga escala durante o processamento do fruto para os setores alimentício, de bebidas e cosmético. Tal resíduo apresenta elevado potencial para a obtenção de bioprodutos de alto valor agregado, bem como para a geração de bioenergia.

3.2 Cultura do Coco e sua produção

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) é uma árvore perene com importância econômica e social, especialmente em regiões tropicais úmidas. Originário da região Indo-Malaia até o Pacífico Ocidental, que atualmente pode ser encontrada em quase todas as regiões tropicais úmidas do globo terrestre (Rojas-Sandoval, 2022). O cultivo do coqueiro se estende a mais de 200 países, incluindo ilhas asiáticas, América Latina, Caribe e África Tropical (Rocha, 2022). No entanto, devido às condições climáticas específicas necessárias para o seu cultivo, a exploração comercial do coqueiro acaba sendo limitada a aproximadamente 90 países (Mayara, 2020; Warwick et al., 2020).

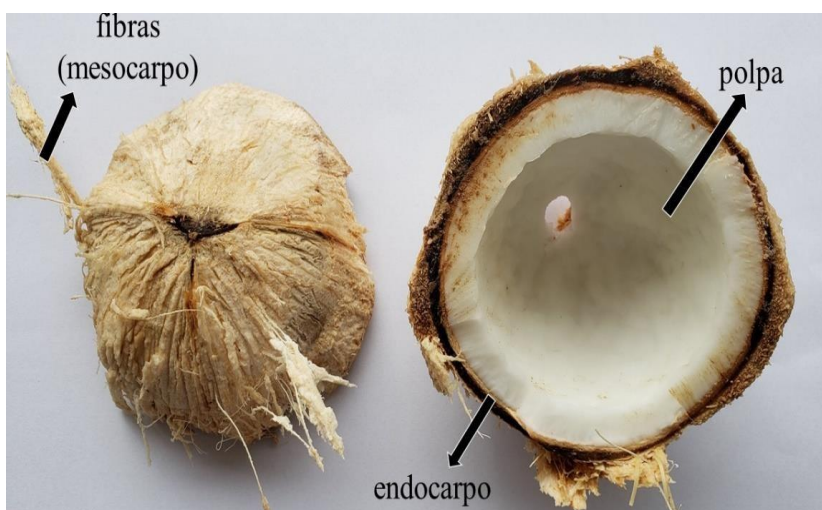
Conforme dados da *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAOSTAT) (2024), a produção de coco em 2022 no mundo foi de 62.409.431 milhões de

toneladas, onde o Brasil se encontra na 4º posição desse ranking que é liderado pela indonésia. A região Nordeste do Brasil, por vez, devido a um clima extremamente favorável concentra 80,9 % da área colhida de coco do país e 73,5 % de sua produção, com um valor agregado de aproximadamente 719 milhões de reais (Mayara, 2020; Brainer, 2021; FAO, 2024)

Conforme dados levantados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2023, o setor de produção de coco no Ceará demonstrou significativa expressividade econômica. O valor total da produção alcançou R\$ 288.781,00 com seu volume produtivo de 519.037 frutos, provenientes de uma área colhida de 42.733 hectares, resultando em um rendimento médio de 12.146 frutos por hectare. A infraestrutura de produção, por sua vez, contava com 4.590 estabelecimentos, os quais, em 2017, continham um total de 3.558 mil unidades de pés de coqueiro. No cenário estadual, o município de Paraipaba se destacou como o maior produtor em 2023 (IBGE, 2023).

Devido à alta produção mundial, nacional e local de coco, os resíduos sólidos gerados são motivo de grandes preocupações ambientais. Na maioria das vezes, esses resíduos são descartados de forma inadequada, sendo destinados a lixões e aterros sanitários, onde ocupam muito espaço e reduzem a vida útil desses locais (Clasen, 2022). Por isso, diversas pesquisas estão focadas em mitigar essa problemática através da valorização dos resíduos sólidos do coco, Figura 1, (Singh, 2024).

Figura 1- Morfologia do coco.



Fonte: Autor, 2024.

A morfologia do Coco (*Cocos nucifera* L.) pode ser dividida em três principais camadas: epicarpo, mesocarpo e endocarpo.

O epicarpo, camada externa do fruto, apresenta elevado teor de compostos bioativos, incluindo flavonoides, taninos, fenóis e vitaminas. Extratos obtidos dessa fração demonstram significativa atividade antioxidante, comprovada por ensaios como o método DPPH, o que viabiliza seu aproveitamento nas indústrias de alimentos funcionais, cosméticos e farmacêuticos (Farias, 2022). Adicionalmente, a presença de taninos e fenóis confere potencial para a obtenção de pigmentos naturais, constituindo uma alternativa sustentável às formulações sintéticas utilizadas nos setores têxtil, alimentício e cosmético (Farias, 2022).

O endocarpo apresenta elevado teor de lignina, o que lhe confere elevada dureza, resistência à degradação e alto conteúdo de carbono. Essas propriedades tornam-no adequado para processos termoquímicos, como pirólise, carbonização e ativação, resultando em materiais carbonáceos estáveis, como carvão vegetal e carvão ativado (Vieira, 2024). Na forma granulada (≈ 2 mm), apresenta elevada eficiência na remoção de hidrocarbonetos de águas contaminadas, com taxas de remoção variando entre 82,10 a 85,10 % (Marín-Velásquez, 2021). Sua estrutura porosa e robusta favorece o uso como meio filtrante de baixo custo, com potencial de aplicação em larga escala no tratamento de efluentes e na remediação de derramamentos de óleo, especialmente em regiões com grande disponibilidade de resíduos de coco (Marín-Velásquez, 2021).

O mesocarpo, porção fibrosa intermediária da casca, é um material lignocelulósico composto predominantemente por lignina, hemicelulose e celulose. O elevado teor de lignina, superior ao observado em fibras vegetais como juta e sisal, confere ao material elevada rigidez, durabilidade e resistência à degradação, características determinantes para seu aproveitamento industrial. Apesar do menor teor relativo de celulose, que limita seu uso na produção tradicional de papel, o mesocarpo apresenta elevado potencial para a extração de lignina e para aplicações que explorem suas propriedades estruturais, antioxidantes e de proteção contra radiação ultravioleta (Da Mata, 2022). Entre suas principais aplicações destacam-se a produção de biopolímeros, compósitos, aditivos e materiais de alto desempenho, bem como sua utilização em processos de conversão termoquímica para a obtenção de biocombustíveis e produtos químicos de plataforma (Singh, 2024). Adicionalmente, pode ser empregado na fabricação de materiais adsorventes para tratamento de efluentes, revestimentos automotivos, insumos para a indústria cimentícia, biossorventes e reforços para compósitos (Singh, 2024; Araújo, 2023; Romali, 2023).

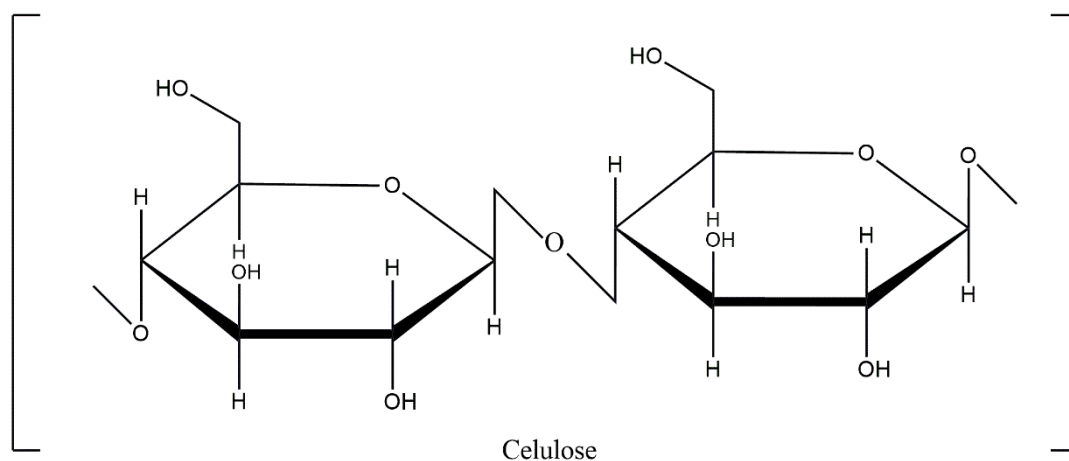
De forma geral, a fibra de coco caracteriza-se por sua composição lignocelulósica, constituída principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. A lignocelulose, biomassa vegetal amplamente disponível e renovável, apresenta uma matriz complexa formada

predominantemente por polissacarídeos, celulose e hemicelulose, e lignina uma macromolécula fenólica (Brethauer, 2020).

3.2.1 Celulose

A celulose, o polissacarídeo linear mais abundante na natureza, é constituída por unidades de **β -D-glicopirranose** unidas por **ligações glicosídicas β -(1 $\rightarrow$ 4)**, formando a celobiose como sua unidade de repetição (Figura 2) (Bhatia, 2024; Liyanapathirana, 2023). Embora o teor de celulose possa variar dependendo da origem da biomassa, ela representa aproximadamente 40% da massa da lignocelulose (Metwally, 2022).

Figura 2 - Formula estrutural da celulose.



Fonte: Autor, 2024.

A celulose pode existir na forma cristalina ou amorfa, sendo esta última mais suscetível à degradação por meio de enzimas ou reagentes químicos devido às redes de ligações de hidrogênio desordenadas (Wang, 2021). Embora a proporção real de segmentos amorfos e cristalinos de celulose varie no nível macroscópico de uma microfibrila, eles tendem a preferir um ambiente mais ordenado, resultando em fibras de celulose com reatividade química reduzida (Aguado, 2022; Nero, 2023).

3.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um polissacarídeo complexo formado por diferentes tipos de monossacarídeos, como D-xilose, D-manose, D-galactose, D-glicose, L-arabinose, ácidos 4-O-metilglicurônico, D-galacturônico e D-glicurônico, diferindo da celulose, que contém exclusivamente D-glicose como unidade fundamental (Borovkova, 2022). Com uma massa molecular inferior à da celulose, a hemicelulose possui um baixo grau de polimerização, uma

estrutura altamente ramificada e aleatória, além de ser amorfa e ter uma fórmula química indefinida (Shi, 2023).

Entre as regiões cristalinas da celulose, encontram-se cadeias de hemicelulose que crescem de maneira desordenada e apresentam características amorfas. Essas cadeias interagem simultaneamente com a celulose e a lignina, devido à presença de grupos hidroxila em sua estrutura. Essa interação é de suma importância, pois a hemicelulose atua como uma ponte entre a celulose e a lignina, conferindo flexibilidade e resistência à matriz da parede celular (Niu, 2023; Mazumder, 2023).

Além disso, a hemicelulose contribui para a integridade estrutural das plantas ao preencher os espaços entre as fibras de celulose, auxiliando na regulação da porosidade e na retenção de água. A existência desses grupos hidroxílicos e sua característica amorfa fazem com que as hemiceluloses tenham uma relação estreita com a lignina, o que é fundamental para a resistência mecânica e a durabilidade das plantas (Adewuyi, 2022).

3.2.3 Lignina

A lignina, o segundo polímero mais abundante no mundo, é um polímero aromática complexa que compõe aproximadamente de 15 a 20 % em massa da lignocelulose. Sua estrutura tridimensional amorfa é irregular, sendo mantida unida principalmente por ligações éter e, em menor grau, por ligações carbono-carbono, características predominantes nas ligninas (Wang, 2021; Schmitz et al., 2022).

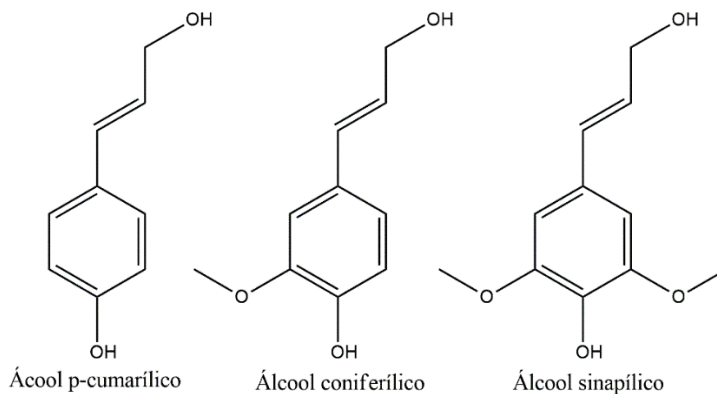
Historicamente, a lignina foi considerada um resíduo ou subproduto de baixo valor agregado, sendo amplamente utilizada como combustível de caldeiras nas indústrias de polpação celulósica (Durand, 2024; Chauhan, 2022; Sar, 2020). No entanto, o interesse econômico e científico na lignina tem aumentado devido ao seu potencial na geração de diversos insumos industriais, graças à sua natureza aromática e complexa (Chen, 2023).

A principal função da lignina é fortalecer e enrijecer as paredes celulares das plantas, conferindo-lhes resistência estrutural (Guan, 2022). Além disso, ela desempenha um papel crucial na condução da água através do sistema vascular das plantas, facilitando o transporte eficiente de nutrientes, logo, sua estrutura aromática intrínseca confere ao biopolímero múltiplas propriedades, como absorção de radiação ultravioleta (UV), resistência à oxidação, atividades antibacterianas e anfipáticas (Sternberg et al., 2021). A lignina é composta por unidades de fenilpropano, que formam sua estrutura amorfa (Huang, 2023).

Derivada de três unidades monoméricas fenilpropanóides, conhecidas como monolignóis, a lignina inclui o álcool *p*-cumarílico, o álcool coniferílico e o álcool sinapílico (Figura 3). Essas

unidades constituem a base da diversidade estrutural e funcional da lignina, influenciando suas propriedades químicas e biológicas.

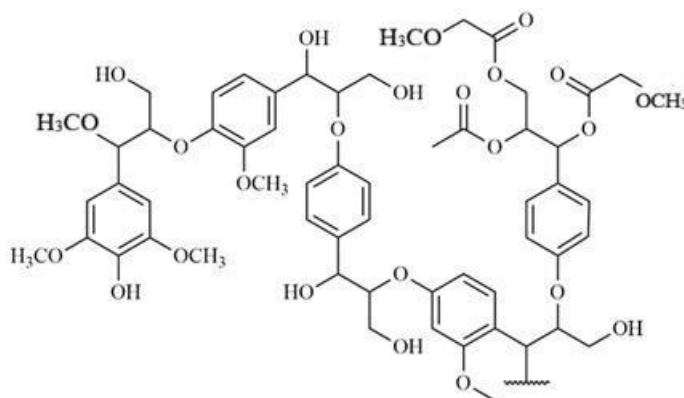
Figura 3 - Álcoois precursores primários da lignina



Fonte: Autor, 2024.

Essas unidades podem se decompor para formar estruturas de anéis aromáticos básicos contendo subunidades *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) no polímero, como mostrado na representação esquemática da estrutura da lignina na figura 4 (Letourneau, 2023).

Figura 4 - Representação esquemática de uma fração da estrutura química da lignina.



Fonte: Autor, 2024

A composição da lignina varia conforme a fonte de biomassa, com lignina de madeira macia geralmente contendo mais unidades G, enquanto a de madeira dura tende a ter mais unidades S, já as gramíneas ou herbáceas, como o coco e a cana-de-açúcar, possuem lignina com uma maior presença de unidade *p*-hidroxifenil (H) (Brienza, 2024; Choudhari, 2024; Chen, 2023). Essas diferenças na composição global afetam sua reatividade e contribuem para a resistência estrutural e rigidez da parede celular (Wang, 2021).

3.2 Processos de deslignificação

A lignina é extraída da biomassa lignocelulósica por meio de tratamentos físicos, químicos ou bioquímicos, visando a degradação de sua estrutura polimérica até que os fragmentos resultantes se tornem solúveis (Salleh, 2023). As propriedades da lignina isolada dependem do método empregado, que deve ser eficaz na fragmentação da lignina, na prevenção de sua condensação e na dissolução dos fragmentos.

Fatores como o pH do sistema e o solvente utilizados influenciam diretamente o processo, com isso, atualmente, existem quatro processos industriais principais para isolar a lignina, sendo eles, Kraft, sulfito, soda e organossolve, classificados conforme a presença de enxofre no produto (Wang et al., 2020).

A obtenção da lignina ocorre por meio da clivagem de diversas ligações químicas, predominantemente éster, éter (C-O-C) e carbono-carbono, resultando na produção de diferentes formas de lignina técnica (Bajwa et al., 2019).

3.2.1 Processo Kraft

O processo Kraft da lignina é um dos mais utilizados, sendo amplamente difundido em ambientes industriais e laboratoriais (Fabbri, 2023). O isolamento da lignina envolve, inicialmente, um pré-tratamento, de modo que a biomassa se torne livre de extrativos, que podem ser extraídos juntamente com a lignina.

Após esse pré-tratamento, dá-se início ao processo de polpação Kraft, no qual a madeira é submetida a condições rigorosas, incluindo temperaturas superiores a 160°C, um tempo de reação de 2 a 3 horas, e um ambiente altamente alcalino, enriquecido com nucleófilos fortes como hidróxido e hidrossulfeto (Bajwa et al., 2019). Este método é relativamente eficaz na fragmentação e solubilização da lignina, embora também cause uma degradação parcial das hemiceluloses. O sulfeto atua quebrando a lignina e as ligações entre a lignina e os carboidratos nos complexos lignina-carboidrato (LCC), resultando na liberação da lignina (Henriksson, 2024; Deshpande, 2020).

Em contrapartida, o impacto sobre a celulose é significativamente menor, o que permite a obtenção de um produto fibroso de alta resistência. Os fragmentos de lignina liberados da matriz de carboidratos, uma vez em solução, passam por novas reações químicas. Durante a polpação Kraft, a lignina é fragmentada e dissolvida principalmente por meio da quebra das ligações β -O-4' (Argyropoulos, 2023; Henriksson, 2024). Além disso, o processo desencadeia reações redox nos fragmentos de lignina, que podem ser monoméricos ou oligoméricos, sendo que esses processos redox não apenas causam uma fragmentação adicional da lignina, mas

também levam à recondensação de alguns fragmentos, o que afeta a sua estrutura (Argyropoulos, 2023).

3.2.2 Polpação sulfito

Outro método comum é o processo de polpação sulfito, que é um método químico abrangente, que envolve o cozimento de cavacos de madeira em um digestor sob alta temperatura e pressão, utilizando uma solução aquosa de dióxido de enxofre e bissulfito de cálcio, sódio, magnésio ou amônio. Esse método atua dissolvendo a lignina e quebrando suas ligações, resultando na formação de grupos sulfonato (Mboowa, 2024).

Ao contrário do processo Kraft, a polpação sulfito é mais adequada para madeiras com baixo teor de extrativos, como taninos, polifenóis, pigmentos, resinas e gorduras, pois a presença desses compostos compromete a eficiência do processo. Dessa forma, a polpação por sulfito tende a gerar polpas de diferentes tipos e qualidades, com uma ampla variedade de aplicações, graças à versatilidade do licor de cozimento, que pode ser usado em uma ampla faixa de pH.

Os processos de polpação por sulfito são divididos em três categorias com base no pH: sulfito ácido, bissulfito e sulfito alcalino (Haq, 2020). O sulfito ácido utiliza um pH entre 1,5 e 2,0, para evitar a formação de incrustações no digestor. A temperatura é mantida entre 125 e 145 °C, com um tempo de cozimento de até 7 horas (Fiskari, 2021). Devido às condições ácidas, a polpa resultante é mais fraca e possui baixo teor de hemicelulose, sendo direcionada para a produção de celulose solúvel e papel de seda (Deshpande, 2022).

O processo de bissulfito ácido é um método de polpação química que usa bases solúveis, como sódio, magnésio e amônio, com um pH mais alto, entre 3 e 5. As temperaturas de cozimento variam entre 160 e 180 °C, com tempos de cozimento de 0,25 a 3 horas. A celulose resultante é mais resistente e utilizada na fabricação de papéis de jornal e papéis para escrita de qualidade média (Deshpande, 2022).

Por fim, o processo de sulfito alcalino utiliza um licor composto por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (Na₂SO₃) em proporções aproximadamente iguais, operando a temperaturas de 160 a 180 °C, com tempos de cozimento de 3 a 5 horas, logo, em comparação com o processo Kraft, esse método acaba se tornando um processo com diferenças relevantes em relação ao citado anteriormente (Mboowa, 2024).

3.2.3 Polpação Soda

O processo soda, ao contrário dos métodos Kraft e sulfito, utiliza um meio reacional isento de enxofre (Avelino et al., 2019a). Nesse método, as biomassas são colocadas em reatores de alta pressão, onde são submetidas a uma mistura de soda (13 – 16 % m/m) e antraquinona a temperaturas entre 140 e 170 °C por aproximadamente 2 horas, resultando na obtenção do "licor negro" rico em lignina (Kim, 2020).

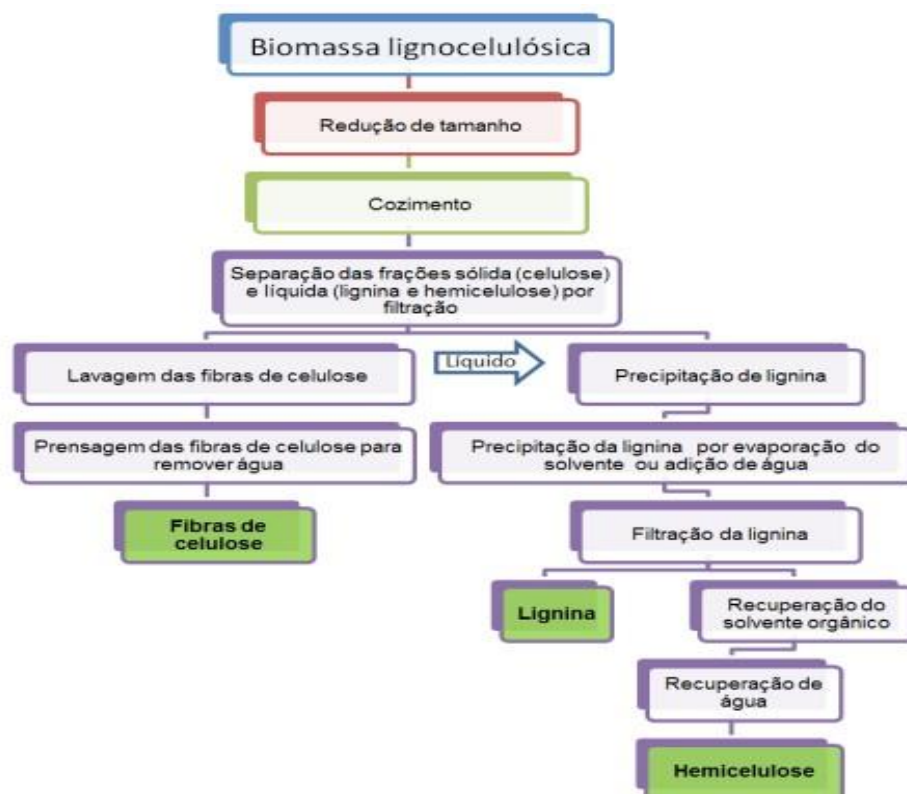
A polpação soda constitui um método eficaz para desestruturar a matriz lignocelulósica, possibilitando a remoção e recuperação de uma quantidade significativa de lignina, a qual se distingue por sua elevada pureza e baixas massas moleculares (Ruwoldt, 2024). Este processo químico emprega o hidróxido de sódio como agente ativo, visando a produção de celulose e/ou o aumento da digestibilidade de madeiras duras e resíduos agrícolas. Durante o processo, ocorre a despolimerização da lignina por meio da clivagem das ligações éter, resultando na solubilização da lignina no licor de cozimento. Nos últimos anos, diversos métodos para a recuperação da lignina a partir desse licor foram desenvolvidos (Klett, 2017).

A polpação soda é mais utilizada para palhas e algumas madeiras nobres. A principal diferença entre a lignina soda, lignossulfonato e Kraft é que a polpação soda é feita em uma solução livre de enxofre (Bawja, 2019). A antraquinona é eficaz na redução da degradação de carboidratos. As aplicações da lignina extraída pelo processo soda incluem resinas fenólicas, dispersantes e nutrientes animais (Iram, 2021).

3.2.4 Processo Organossolve

Dentre os processos apresentados, destaca-se na literatura o processo organossolve como um método promissor para a separação dos componentes lignocelulósicos, resultando em produtos de alta pureza e isentos de enxofre (Pazzaglia, 2024; Pontes, 2023). O processo organossolve solubiliza a lignina e a hemicelulose na fase líquida, gerando uma fração sólida de celulose de alta pureza. Dependendo das condições do processo, a hemicelulose pode ser preservada juntamente com a celulose na fração sólida (Zhang et al., 2020; Zhang et al., 2021). A figura abaixo ilustra esquematicamente o processo de extração organossolve.

Figura 5 - Representação esquemática do processo organossolve



Fonte: Adaptado de (Laure, 2014; Zhang, 2016a).

Nas últimas décadas, houve um aumento significativo no interesse por processos de biorrefinaria ecologicamente corretos, que visam a plena utilização de matérias-primas renováveis e a extração de lignina de alta qualidade. Nesse contexto, o processo organossolve tem ganhado destaque, utilizando predominantemente solventes orgânicos polares próticos ou apróticos, como etanol, metanol e acetona (Bergrath, 2023). Além desses solventes, os ácidos desempenham um papel crucial na extração da lignina (Rabelo, 2023).

Os ácidos mais utilizados para a extração de lignina incluem ácido acético, ácido clorídrico, ácido sulfúrico e ácido fórmico. Esses ácidos promovem uma despolimerização eficiente da lignina ao quebrar as ligações α -O-4 e β -O-4 durante a reação. Embora ácidos fortes, como o ácido sulfúrico, sejam frequentemente empregados, eles podem causar uma clivagem excessiva da estrutura da lignina. Em contraste, ácidos mais suaves, como o ácido acético, oferecem uma clivagem mais seletiva, preservando melhor a integridade da lignina (Sar, 2022; Carvalheiro, 2022). Além disso, os íons hidrônio formados durante a dissolução dos ácidos aumentam a hidrólise da celulose e a solubilização da lignina em solventes orgânicos (Avelino et al., 2019; Avelino, 2021).

Como mencionado, o ácido acético é amplamente utilizado na extração de lignina pelo processo organossolve, devido às suas propriedades eficazes de extração. Este processo é geralmente realizado em altas temperaturas, variando entre 135 e 200 °C, com tempos de reação relativamente curtos, de 30 a 120 minutos. No entanto, a faixa de temperatura pode ser reduzida ao utilizar catalizadores, como ácido sulfúrico ou ácido clorídrico na reação (Chin et al., 2020; Felipe, 2023). A lignina obtida por meio do processo organossolve com ácido acético é valorizada por suas aplicações importantes, devido às suas propriedades de baixa massa molecular e alta reatividade (Tang, 2017).

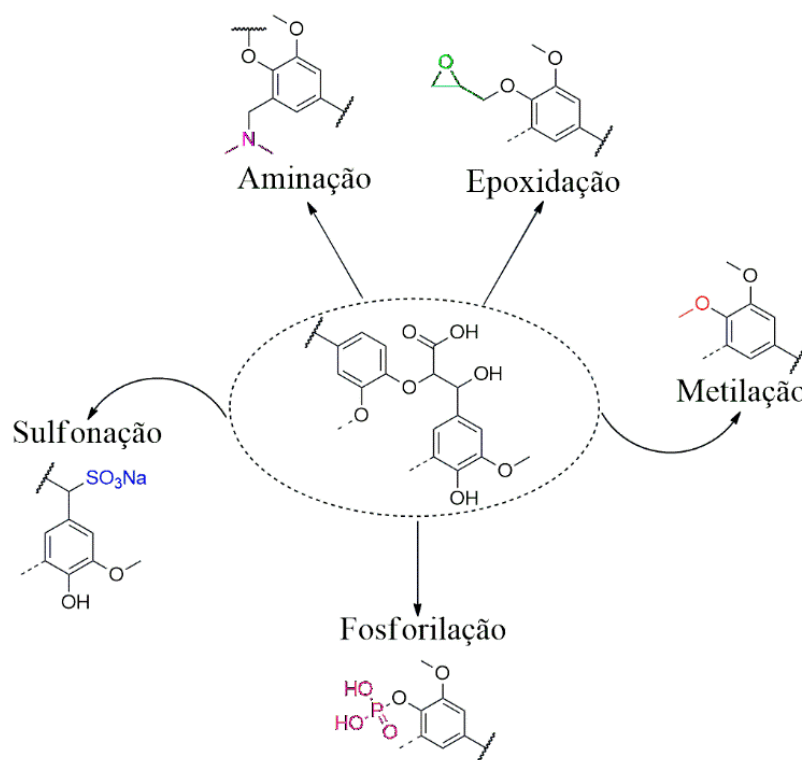
3.3 Funcionalização da lignina organossolve

A lignina obtida por meio do processo organossolve apresenta várias propriedades distintas em comparação com outras ligninas técnicas. Esse método de extração, que utiliza uma variedade de solventes e ácidos orgânicos, resulta em uma lignina de alta pureza. As características únicas da lignina organossolve, como sua elevada pureza e propriedades específicas como sua melhor solubilidade em solventes orgânicos.

A funcionalização de ligninas isoladas industrialmente busca alterar ou aprimorar suas características e desempenhos, tornando-as materiais sustentáveis adequados para aplicações específicas. Essas modificações exigem o controle da multifuncionalidade da lignina e são realizadas, em grande parte, com o uso de produtos químicos simples ou por meio de processos sustentáveis (Song, 2023).

Para que essas modificações sejam eficazes, é essencial compreender o papel dos grupos funcionais presentes na estrutura da lignina, pois são eles que participam ativamente das reações químicas responsáveis pelas alterações estruturais desejadas (Suota, 2021). Nesse contexto, esses grupos atuam como ácidos, nucleófilos ou eletrófilos em interações com diferentes compostos orgânicos. Essas reações permitem modificações na lignina, que resultam em variações na distribuição de massa molecular, aumento da reatividade devido à introdução de grupos funcionais mais ativos, como hidroxilas fenólicas e alifáticas, além de melhorar a compatibilidade com diferentes matrizes poliméricas sintéticas (Jiang, 2022; Dias, 2020). Dentre os processos de modificação química da lignina estão a aminação, a epoxidação, a metilação, a sulfonação e a fosforilação, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Principais funcionalizações da lignina



Fonte: Adaptado de Suota 2021.

As modificações químicas na lignina visam aprimorar suas propriedades em comparação com as ligninas técnicas. Ao introduzir grupos funcionais específicos na estrutura da lignina, é possível conferir novas características ao material ou até mesmo otimizar propriedades já existentes. Dessa forma, a funcionalização da lignina demonstra-se altamente eficaz para diversas aplicações industriais, especialmente nas indústrias de polímeros e química.

3.3.1 Aminação

A aminação da lignina geralmente envolve a reação da lignina com aminas e formaldeído, conhecida como reação de Mannich (Meng, 2022). Essa reação pode ocorrer em meio alcalino, neutro ou ácido (Suota, 2021), e em alguns casos, utiliza dietilamina e formaldeído sob diferentes condições. Durante a reação de Mannich, o formaldeído e a amina se combinam com um carbono de alta densidade eletrônica, formando um íon imínio. O grupo aminoetil é inserido na posição orto de um grupo hidroxila fenólico, e para aumentar a reatividade química, utiliza-se 1-guaiacil-1-*p*-hidroxifeniletano (Laurichesse, 2014).

A partir dessa reação, quatro compostos distintos podem ser isolados, sendo frequentemente aplicados na fabricação de surfactantes catiônicos com alta reatividade superficial. Esses surfactantes apresentam maior eficiência em comparação ao lignossulfonato,

um surfactante comercial. Além disso, os produtos da reação de Mannich são amplamente utilizados em diversos setores, como em compósitos poliméricos o que resulta em materiais com propriedades mecânicas e interfaciais aprimoradas (Taib, 2024).

As ligninas modificadas com grupos amina também pode ser transformadas em materiais mais hidrofílicos, melhorando sua capacidade de formar espuma, suas propriedades emulsificantes e sua resistência ao envelhecimento, além de aprimorar suas propriedades mecânicas (Liu et al., 2016). Essas ligninas também têm aplicações ambientais, como a remoção de corantes e metais pesados de soluções aquosas, graças à sua capacidade de adsorver cátions e ânions (Xu et al., 2017).

Outro efeito significativo da aminação é o aumento da massa molecular da lignina, acompanhado pela redução da sua temperatura de transição vítrea (T_g). Além disso, a aminação melhora a reatividade, solubilidade e tensão superficial das ligninas, tornando-as mais adequadas (Wybo, 2024).

Por fim, a modificação da lignina com grupos amina não só eleva seu teor de nitrogênio e sua reatividade, mas também amplia suas aplicações em áreas como o tratamento de águas e a agricultura. Com o desenvolvimento de novas metodologias, o potencial da lignina para soluções inovadoras e sustentáveis em desafios industriais e ambientais continua a crescer.

3.3.2 Epoxidação

A epoxidação da lignina é um processo químico utilizado para modificar sua estrutura, com o objetivo de ampliar sua aplicabilidade em adesivos epóxi e resinas epóxi em gerais. Essa modificação altera a estrutura química da lignina, resultando em maior reatividade. Em comparação com a lignina não modificada, a lignina epoxidada apresenta maior compatibilidade com resinas epóxi, superando as limitações da lignina original, que pode gerar adesivos de desempenho inferior (Gouveia, 2020).

Os materiais epóxi são amplamente utilizados em diversas indústrias, como a engenharia civil e a automotiva, sendo especialmente indicados para o desenvolvimento de adesivos metálicos (Xiang e Xiao, 2020). Embora existam muitos materiais epóxi no mercado, o éter diglicídico do bisfenol A (DGEBA) é o mais utilizado, apesar de sua alta toxicidade. Em resposta a essa preocupação, grupos de pesquisa têm explorado a lignina como uma alternativa renovável e ecologicamente correta ao bisfenol A (Suota, 2021).

Existem três abordagens principais para a epoxidação da lignina: (1) epoxidação direta; (2) modificação química prévia à epoxidação; e (3) incorporação direta em polímeros epoxidados (Gouveia et al., 2020). A epoxidação direta é limitada pela dificuldade em enxertar

altos teores de grupos epóxi, devido à reatividade da lignina. Já a modificação química prévia, como desmetilação, fenolação e hidroximetilação, visa aumentar a quantidade de grupos funcionais reativos, mas pode comprometer as propriedades mecânicas da resina epóxi à base de lignina (Wang, 2020). A incorporação direta de lignina em polímeros epoxidados não será discutida nesta revisão, pois não envolve modificações diretas na lignina.

O método mais comum para a glicidilação da lignina utiliza epícloridrina em meio básico. Sob essas condições, os grupos hidroxila da lignina são ionizados, formando ânions alcóxidos. Os grupos fenólicos se ionizam facilmente em pH acima de 9, enquanto as hidroxilas alifáticas requerem um pH superior a 12. Esses ânions promovem um ataque nucleofílico ao átomo de carbono da epícloridrina, resultando na abertura do anel oxirano e na formação de ligações de éter cloroglicerílico com a lignina (Jablonskis et al., 2018). Posteriormente, os anéis oxirano são restaurados em condições alcalinas, liberando HCl e criando locais reativos para a introdução de novas funcionalidades na estrutura da lignina

3.3.3 Metilação

A metilação é uma das mais antigas reações químicas aplicadas no estudo da lignina, descrita inicialmente por Brauns em 1939. Desde os primórdios, a reação química serviu como uma ferramenta fundamental na caracterização da lignina, permitindo a comparação de amostras antes e depois da modificação. Através da metilação, tornou-se possível quantificar grupos funcionais como hidroxilas fenólicas (OH) e ácidos carboxílicos (COOH) (Wybo, 2020). Além disso, a metilação desempenhou um papel importante no método de oxidação degradativa com permanganato, amplamente utilizado na análise estrutural da lignina.

A metilação é uma modificação amplamente estabelecida para aumentar a estabilidade térmica da lignina, melhorar sua compatibilidade em misturas poliméricas e reduzir a temperatura de transição vítrea. Este processo geralmente utiliza reagentes que são não apenas caros, mas também associados a uma baixa eficiência atômica e alta toxicidade. Agentes de metilação clássicos, como o dimetil sulfato e o iodometano, são notoriamente tóxicos, além de apresentar processos com baixa economia de átomos. Recentemente, alternativas menos tóxicas, como o dimetil carbonato e o trimetil fosfato, foram identificadas, no entanto, essas substâncias continuam a ser caras e não contribuem significativamente para a melhoria da economia (Wybo, 2020). Além disso, esses reagentes frequentemente requerem grandes excessos e altas temperaturas para alcançar taxas de metilação satisfatórias (Beaudoin, 2024).

A busca por métodos mais eficientes e sustentáveis para a metilação da lignina tem impulsionado avanços significativos na química verde, logo, o dimetil carbonato (DMC), por

exemplo, tem sido explorado como uma alternativa menos tóxica ao dimetil sulfato. No entanto, apesar de ser mais seguro usar DMC, é necessário grandes quantidades dele e condições de reação severas, o que limitam sua aplicabilidade na indústria sem melhorias na economia de átomos ou eficiência do processo (Gao et al., 2022). Outro desafio consistente é a dificuldade em atingir altas taxas de metilação em condições mais brandas, porque a lignina tem uma baixa reatividade.

Além disso, o processo de metilação da lignina pode afetar algumas características específicas da lignina com base no nível de funcionalização atingido. Enquanto essa metilação pode aumentar o carácter hidrofóbico e estabilidade térmica, ela também pode reduzir a capacidade de resposta em determinadas aplicações, como na fabricação de resinas epóxi, onde os grupos hidroxila são essenciais para a polimerização (Mohan et al., 2018). Portanto, encontrar um equilíbrio entre alcançar uma funcionalização desejada e preservar as propriedades essenciais da lignina é uma área de pesquisa ativa.

As soluções mais atuais incluem a combinação de metilação com outras técnicas de alteração para desenvolver materiais híbridos com características otimizadas para aplicações específicas, como o trabalho desenvolvido por Chen (2024), o qual utilizou a combinação de aminoácidos e a metilação da lignina para formar esferas coloidais sensíveis ao pH com propriedades ajustáveis, em que a metilação foi crucial para aumentar a hidrofobicidade da lignina (Chen, 2024).

3.3.4 Sulfonação

A lignina, ao ser submetida à sulfonação, adquire características importantes, como maior solubilidade em água e maior densidade de carga, o que amplia suas aplicações industriais. A sulfonação, além de ser um método promissor, é capaz de converter a lignina em materiais sulfonados (Xiao, 2021). Estudos demonstraram que a sulfonação de ligninas alcalinas e ligninas hidroximetiladas, derivadas de biomassa de caroço de azeitona, utilizando ácido sulfúrico, resultou em materiais modificados que foram incorporados na produção de resinas fenol-formaldeído (Gao, 2019a). A lignina sulfonada, sendo solúvel em água, tem sido aplicada em diversas áreas, como plastificantes, defloculantes, auxiliares de perfuração de petróleo, aditivos de cimento, aditivos de bateria e agentes de supressão de poeira (Aro, 2017; Abdulkhani, 2022).

Os métodos mais comuns de sulfonação da lignina envolvem o uso de ácido sulfúrico e sulfito de sódio (Gao, 2019b). Por exemplo, o sulfito de sódio foi utilizado na sulfonação de *Juniperus monosperma* para produzir um biossorvente lignocelulósico destinado à remoção de

cádmio de soluções aquosas (Bediako, 2024). Além disso, o aumento do teor de enxofre na lignina está diretamente relacionado ao seu melhor desempenho como agente dispersante em suspensões (Lou, 2013).

Pesquisas exploram a sulfonação da lignina utilizando reagentes com cadeias alifáticas mais longas, como propanosultona e butanosultona, que aumentam a massa molecular da lignina, resultando em melhores propriedades dispersantes (Qiu, 2015). Esses reagentes são considerados alternativas mais limpas e sustentáveis em comparação ao bissulfito de sódio, comumente utilizado (Xiao, 2021).

No entanto, a reatividade da lignina à sulfonação é limitada. Esse processo ocorre principalmente na posição α das subunidades fenilpropanóides frequentemente ocupada por ligações α -O-4 e outras ligações éter na macromolécula da lignina. Além disso, o tratamento com ácido sulfúrico pode induzir a condensação da lignina, o que dificulta a sulfonação completa do material (Inwood, 2017).

Para melhorar ainda mais as propriedades da lignina sulfonada, reações complementares, como a sulfometilação, podem ser sugeridas. Embora essa modificação possa melhorar as características da lignina, ela utiliza formaldeído, um reagente tóxico que apresenta riscos ambientais e à saúde humana (Vidal, 2021).

3.3.5 Fosforilação

Materiais fosforilados vêm sendo amplamente explorados em polímeros e plásticos inflamáveis como retardantes de chama, em razão de sua elevada estabilidade térmica e eficiência na redução da propagação do fogo. Nesse contexto, destaca-se a lignina, um dos biopolímeros mais abundantes da natureza, que pode ser funcionalizada por meio da fosforilação de grupos hidroxila fenólicos e alifáticos (Suota, 2021). Esse processo não apenas viabiliza a produção de retardantes de chama renováveis, mas também cria uma oportunidade concreta de valorização desse co-produto da indústria de celulose e papel. Durante sua decomposição térmica, a lignina apresenta ainda a capacidade de formar carvão, decorrente do rearranjo de radicais instáveis, contribuindo adicionalmente para a formação de uma camada protetora carbonácea que retarda a combustão (Suota, 2021).

O emprego do fósforo em aplicações tecnológicas, de forma mais ampla, busca aprimorar propriedades essenciais como resistência ao fogo, lubrificação, adesão e proteção contra corrosão (El-Aouni, 2024; Özer, 2022; Mistry, 2013). Em tais aplicações, o fósforo se mostra vantajoso frente a compostos historicamente utilizados, como os derivados de cromo VI em processos anticorrosivos ou os compostos halogenados empregados como retardantes de

chama. Entretanto, a substituição desses agentes convencionais representa um desafio tanto industrial quanto social, visto que muitos deles são classificados como substâncias cancerígenas, mutagênicas e tóxicas à reprodução (CMR), estando sujeitos a restrições progressivas em legislações ambientais e de segurança (El-Aouni, 2024).

3.4 Materiais funcionalizados com propriedade de retardância de chamas

Os polímeros são amplamente empregados em aplicações que exigem elevados níveis de segurança contra incêndios. Alguns apresentam resistência intrínseca à ignição e à propagação das chamas, enquanto outros necessitam da adição de retardantes de chama para atender aos critérios estabelecidos em testes de inflamabilidade (Pantelaki, 2019).

Os retardantes de chama mitigam a inflamabilidade de polímeros. A ação desses aditivos se dá pela interrupção do ciclo de combustão, o que pode ocorrer por meio de dois mecanismos primários: o mecanismo de fase condensada e o mecanismo de fase gasosa (Korobeinichev et al., 2022). O primeiro atua diretamente no substrato polimérico, promovendo reações que levam à formação de uma camada protetora carbonácea, que isola o material do oxigênio e do calor. Por outro lado, o mecanismo de fase gasosa se concentra na inibição das reações em cadeia dos radicais livres, que são responsáveis pela propagação da chama na fase gasosa (Otto, 2025). Ambos os mecanismos são fundamentais para o aumento da segurança de materiais poliméricos, operando em etapas distintas do processo de pirólise e combustão.

A incorporação de retardantes de chama pode ocorrer de duas formas principais: pela mistura mecânica com o polímero durante seu processamento ou pela integração química na etapa de síntese, seja por copolimerização, seja pela modificação de um polímero já formado, por meio de enxertia química com um componente reativo (Liu, 2020). Essas duas abordagens resultam em tipos distintos de retardantes: os aditivos, que não se ligam covalentemente à matriz e atuam apenas em condições de aquecimento ou combustão, e os reativos, que são quimicamente incorporados à cadeia polimérica e passam a compor sua estrutura molecular (Ekpe, 2020; Van der Veen, 2012; Yao, 2021).

A ação dos retardantes de chama, entretanto, não depende exclusivamente da forma de incorporação ao polímero, mas também da sua natureza química, o que permite classificá-los em inorgânicos e orgânicos.

Os retardantes de chama inorgânicos incluem principalmente hidróxidos metálicos, como hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio, além de óxidos, como o trióxido de antimônio e óxidos de boro, hidroxicarbonatos e diversos sais metálicos hidratados contendo bário, zinco, estanho, molibdênio e ferro. Esses compostos atuam predominantemente por

mecanismos físicos, promovendo reações endotérmicas que absorvem calor e liberam água ou gases inertes, reduzindo a temperatura do material e dificultando a propagação da chama (Liu, 2020; Zaikov, 2002).

Já os retardantes de chama orgânicos abrangem os halogenados (bromados e clorados), os fosforados (organofosforados) e os nitrogenados. Diferentemente dos inorgânicos, podem atuar tanto na fase condensada, promovendo carbonização e formação de camadas protetoras, quanto na fase gasosa, por meio da captura de radicais livres altamente reativos (como $H\cdot$ e $OH\cdot$), inibindo as reações de oxidação que sustentam a combustão (Joseph, 2020; Zhang, 2020; Parcheta-Szwindowska, 2024). Apesar de sua elevada eficiência, especialmente no caso dos halogenados, preocupações ambientais e de toxicidade têm levado à restrição progressiva de seu uso (Zhang, 2016).

De modo geral, os mecanismos pelos quais os retardantes de chama atuam podem ser divididos em físicos e químicos. Entre os mecanismos físicos, destacam-se:

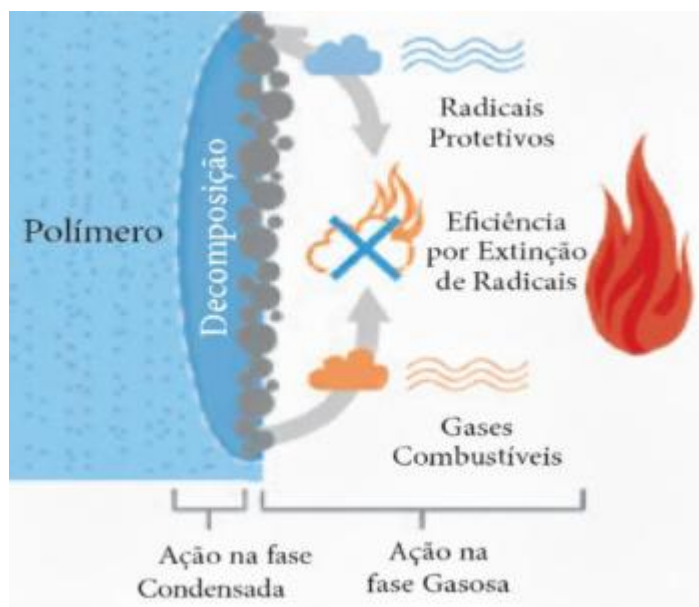
- a) a promoção de reações endotérmicas que absorvem calor e reduzem a temperatura do material (Joseph, 2020; 2022; Baby, 2015);
- b) a liberação de gases inertes, responsáveis por diluir o oxigênio na interface de combustão (Joseph, 2020; Shen, 2022; Baby, 2015);
- c) a formação de uma barreira protetora que limita a transferência de calor e oxigênio, além de bloquear a liberação de gases inflamáveis (Joseph, 2020; 2022; Baby, 2015).

Já os mecanismos químicos incluem:

- a) a inibição de reações de oxidação na fase gasosa, pela captura de radicais livres (Joseph, 2020; Zhang, 2020);
- b) a formação de camadas carbonáceas ou vítreas na superfície do polímero, reduzindo a emissão de compostos voláteis e retardando a combustão (Joseph, 2020; Zhang, 2020).

Ambos os mecanismos são fundamentais para o aumento da segurança de materiais poliméricos, operando em etapas distintas do processo de pirólise e combustão como pode se observar na figura 7.

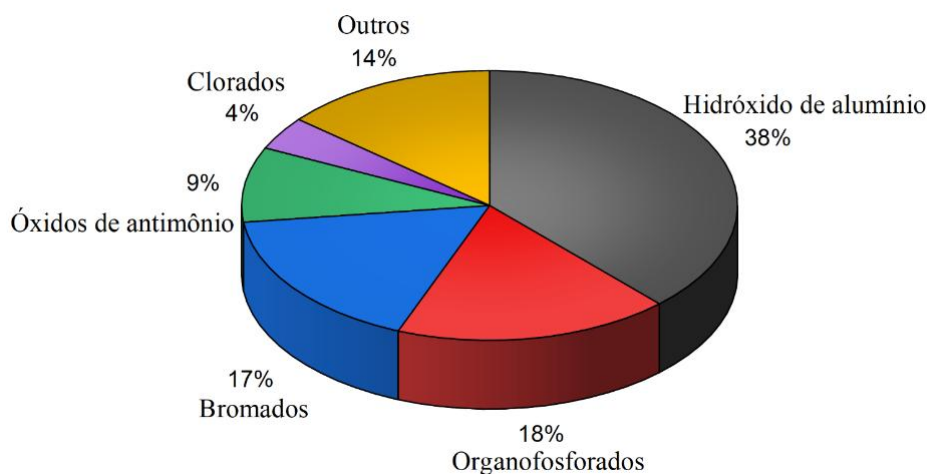
Figura 7 – Mecanismo de combustão de retardantes de chamas fosforilados



Fonte: Fonte: Adaptado de <https://www.plastico.com.br/retardantes-de-chama-colornet/>. 2026.

A distribuição global de retardantes de chama em 2019, ilustrada na Figura 8, demonstra a predominância do uso de aditivos minerais, como hidróxidos metálicos, compostos à base de boro, hidroxicarbonatos e cargas inertes. Apesar das restrições cada vez mais severas aplicadas aos retardantes halogenados frequentemente empregados em conjunto com o trióxido de antimônio, eles ainda representam cerca de 30 % do consumo mundial. Em seguida, destacam-se os retardantes organofosforados, responsáveis por aproximadamente 18 % da demanda global (Parcheta-Szwindowska, 2024).

Figura 8 - Representação global do uso de retardantes de chamas pelas características químicas.



Fonte: Adaptado de The market Flame Retardants. Disponível em: <<https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/market>>. Acesso em: 25 nov. 2024.

O desempenho eficiente de um retardante de chama está diretamente relacionado à sua estabilidade térmica e à temperatura de decomposição do polímero. Quando ativados antes da degradação do material, esses aditivos podem favorecer a formação de camadas protetoras carbonáceas ou vítreas, diminuindo a liberação de vapores inflamáveis, ou ainda atuar promovendo sua diluição, o que impede a ignição e a propagação do fogo (Parcheta-Szwindowska, 2024).

Contudo, embora alguns aditivos retardantes se mostrem eficazes na redução da inflamabilidade, eles podem aumentar a emissão de fumaça e de gases tóxicos durante a decomposição térmica do material. Grande parte das lesões e mortes em incêndios, bem como os impactos ambientais associados, decorre justamente da inalação dessas substâncias tóxicas. Diante disso, a busca por sistemas de retardamento de chama que conciliem eficiência, viabilidade econômica e menor impacto ambiental tem sido prioridade nas pesquisas recentes (Liu, 2020).

Considerando tais aspectos, os retardantes de chama à base de fósforo vêm recebendo crescente atenção, especialmente por aliarem alta eficiência a um perfil ambiental mais favorável quando comparados aos halogenados. Em função das restrições aos retardantes convencionais, pesquisas recentes têm direcionado esforços para o desenvolvimento de sistemas bio-baseados (Vahabi, 2020; Rao, 2018).

3.5 Retardantes de chamas bio-baseados

A busca por soluções mais seguras e ecologicamente corretas na engenharia de materiais tem impulsionado a pesquisa de retardantes de chama de base biológica. Esses compostos, obtidos de recursos renováveis como celulose, quitosana, lignina, ácido fítico e ácido tânico, são atóxicos tem biodegradabilidade e alta biocompatibilidade, características que os tornam alinhados aos princípios da química verde e da sustentabilidade (Jefferson Andrew, 2024; Li, 2022). Sua eficácia está relacionada à presença de grupos funcionais capazes de induzir a formação de uma camada protetora de carbonácea reduzindo a propagação da chama (Li, 2022).

Esse movimento surge em resposta às limitações dos retardantes de chama convencionais, como os halogenados, que podem liberar gases nocivos durante a combustão e levantar preocupações ambientais e de saúde (Yuan, 2024). Nesse contexto, os retardantes de chama de base biológica configuram uma alternativa promissora, uma vez que, além de favorecerem a formação da camada carbonácea que atua como barreira térmica, também podem liberar gases não inflamáveis que contribuem para diluir a atmosfera de combustão (Khodavandegar, 2024; Wang, 2023). Embora sua eficiência, em alguns casos, seja restrita quando empregados isoladamente, diferentes estratégias de modificação como o enxerto de agentes, a incorporação de íons metálicos e o desenvolvimento de sistemas híbridos têm demonstrado potencial para otimizar seu desempenho (Morgan, 2022).

3.5.1 Retardantes de chama à base de celulose e polissacarídeos

A celulose é uma opção para criar retardantes de chama, já que é um recurso renovável e disponível em grande quantidade. Extraída de plantas, sua produção anual global é expressiva, refletindo sua abundância e importância industrial (Li, 2022; Sun, 2021). Estruturalmente, a celulose é composta por duas regiões distintas: uma fração cristalina, altamente ordenada e caracterizada pelo alinhamento regular das cadeias poliméricas, e uma fração amorfa, com disposição mais aleatória, responsável por conferir maior flexibilidade à estrutura (Habibi, 2014). Essa versatilidade, junto com a biodegradabilidade e a vasta disponibilidade, faz dela uma candidata ideal para retardantes de chama sustentáveis (Li, 2024).

Além disso, a celulose é muito usada como aditivo em materiais poliméricos sua característica hidrofílica facilita a interação com outros componentes do material. Ela também é mais resistente ao calor do que outros polímeros naturais, o que aumenta a estabilidade térmica dos compósitos. Por não ser tóxica, é segura para a saúde e o meio ambiente, e sua propriedade higroscópica pode influenciar o desempenho do material (Tushar, 2024; Wagberg, 2021).

A nanocelulose é reconhecida como um material eficaz e sustentável para retardar chamas. Ela pode ser encontrada em várias formas, como nanocristais, nanofibras e celulose bacteriana, e cada uma tem propriedades que melhoram sua capacidade de resistir ao fogo. Apesar de ser um material combustível, a celulose pode ser modificada para aumentar sua resistência ao fogo, tornando-a uma opção versátil e sustentável para melhorar a funcionalidade dos compósitos (Zhang, 2021; Tushar, 2024).

Para melhorar a resistência da celulose ao fogo, ela pode ser enxertada com elementos como fósforo, boro, silício ou nitrogênio. Esse processo fortalece a formação de uma camada protetora carbonácea durante a queima, o que é fundamental para retardar a propagação das chamas. O fósforo ajuda a formar a camada carbonácea e atua como retardante de chama; os compostos de boro criam uma camada carbonácea estável, isolando o material do calor; o silício melhora a estabilidade térmica e a resistência à decomposição e, por fim, o nitrogênio contribui para inibir o fogo ao liberar gases não inflamáveis que diluem a atmosfera da combustão. A combinação desses elementos não só melhora a integridade da celulose, mas também cria um efeito sinérgico que potencializa seu desempenho (Tushar, 2024; Gaan, 2021).

3.5.2 Retardantes de chama fenólicos

Na busca por alternativas mais seguras e sustentáveis, pesquisadores têm direcionado seus esforços ao desenvolvimento de retardantes de chama de origem biológica, em substituição aos aditivos químicos convencionais que apresentam riscos ambientais e à saúde. Nesse contexto, materiais fenólicos derivados de fontes renováveis, como cardanol, taninos e lignina, têm se destacado pelo seu potencial na produção de polímeros e têxteis mais resistentes ao fogo.

O cardanol é um composto fenólico derivado do líquido da casca da castanha de caju (LCC), amplamente estudado por sua estrutura química versátil e potencial para aplicações sustentáveis. Sua molécula, apresenta um anel aromático com uma cadeia lateral insaturada e saturada, o que permite diversas modificações químicas úteis na formulação de materiais avançados (Ecochard, 2019).

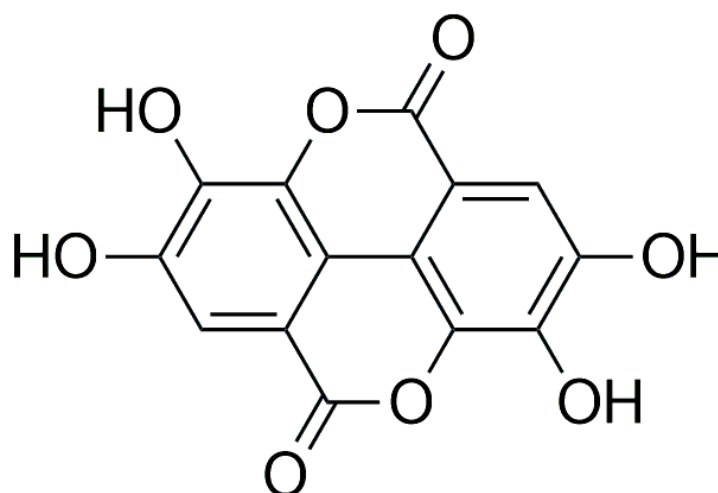
Pesquisas têm demonstrado que o cardanol pode ser funcionalizado com grupos fosforados, siloxanos ou nitrogenados, tornando-se um aditivo eficaz na formulação de retardantes de chamas. Ecochard et al. (2019) mostraram que monômeros epóxis derivados de cardanol e eugenol, quando fosforilados, apresentaram significativa redução na taxa máxima de liberação de calor (pHRR) e na liberação total de calor (THR), além de promoverem formação de resíduos carbonáceos que atuam como barreira física contra o fogo (Ecochard, 2019). Outro estudo realizado por Appavoo (2020) destacou a eficácia de híbridos cardanol-fosfazeno em

redes de benzoxazina, com excelente estabilidade térmica e propriedades intumescentes (Appavoo, 2020).

Além disso, outro trabalho realizado por Bo (2020) apresentou um retardante de chamas baseado em cardanol contendo fósforo, silício e nitrogênio, incorporado em espumas fenólicas. Os resultados mostraram melhorias significativas na resistência mecânica, redução da produção de fumaça em até 64 %, e aumento do índice de oxigênio limite (LOI) para 41,97 %, indicando forte potencial para aplicações industriais em materiais de construção e eletrônicos. Esses achados reforçam o papel do cardanol como uma solução inovadora e ecológica para a engenharia de materiais resistentes ao fogo (Bo, 2020).

Os taninos, biomoléculas polifenólicas encontradas principalmente na casca de árvores como carvalho e pinheiro, são naturais, ambientalmente seguros e apresentam resistência térmica significativa (Basak, 2021). Sua estrutura, Figura 8, polifenólica favorece a formação de resíduo carbonáceo durante a combustão, funcionando como uma barreira física contra oxigênio, calor e gases inflamáveis.

Figura 8 - Estrutura química do Tanino



Fonte: Autor, 2025.

O ácido tânico, uma forma específica de tanino, libera consideravelmente menos calor na combustão quando comparado a formadores de carvão convencionais, reforçando seu potencial como agente retardante (Watson e Schiraldi, 2020).

A eficácia dos taninos é ampliada quando combinados a fósforo e nitrogênio. Estudos mostram que revestimentos de resina epóxi contendo tanino e polifosfato de amônio (APP) reduzem o pico de liberação de calor (pHRR) e aumentam o resíduo carbonáceo (Corvello, 2024; Marques, 2021). Além disso, a incorporação de taninos a nanopartículas, como nanoargila e grafeno, tem se mostrado eficiente não apenas em aumentar a resistência ao fogo,

mas também em melhorar as propriedades mecânicas de materiais como a borracha natural. Em aplicações têxteis, o tratamento de fibras de algodão e seda com taninos resultou em redução da liberação de calor e aumento do índice limitante de oxigênio (LOI) (Wang, 2021).

Já a lignina, uma molécula aromática complexa e rica em carbono, é um subproduto da indústria de celulose, com uma produção global e anual de 50 a 70 milhões de toneladas (Hussin, 2022). Embora a maior parte seja subutilizada ou queimada para produção de energia, a sua estrutura, rica em grupos funcionais fenólicos, metoxila e carboxila, tem demonstrado grande potencial para a criação de materiais mais seguros. Quando exposta ao calor, a lignina se decompõe, liberando compostos voláteis e formando uma camada de carvão estável que atua como uma barreira, isolando o material do calor e das chamas (Liu, 2022).

A lignina pode ser modificada com compostos de nitrogênio e fósforo para criar retardantes de chamas. Um exemplo é a funcionalização com nanopartículas que contêm esses elementos, permitindo que a lignina seja utilizada como um aditivo em materiais como elastômeros de poliuretano (PUE). A adição de apenas 10 % de nanopartículas de lignina funcionalizadas pode aumentar o LOI do PUE para 29,8 % e conferir a classificação UL-94 V-0, além de melhorar a resistência à tração e as propriedades de resistência ao fogo. A fosforilação da lignina é um método de aprimoramento que tem demonstrado estabilidade termo oxidativa superior em comparação com a lignina sem modificação (He, 2022).

A classificação UL-94, estabelecida pela Underwriters Laboratories (EUA), é um ensaio padronizado amplamente utilizado para avaliar o comportamento inflamável de materiais poliméricos e aditivos, determinando a capacidade de resistir à ignição, autoextinguir-se e limitar a propagação da chama. O teste possui duas configurações principais.

- UL-94 Vertical (UL-94 V) – mais rigoroso, utilizado para materiais aplicados em posição vertical:

V-0: chama se extingue em ≤ 10 s, sem gotejamento inflamado.

V-1: chama se extingue em ≤ 30 s, sem gotejamento inflamado.

V-2: chama se extingue em ≤ 30 s, mas há gotejamento inflamado.

- UL-94 Horizontal (UL-94 HB) – teste mais simples, usado para materiais aplicados horizontalmente:

O material deve queimar a uma taxa ≤ 75 mm/min (se espessura < 3 mm) ou ≤ 40 mm/min (se espessura > 3 mm).

Dessa forma, a UL-94 fornece parâmetros objetivos que permitem correlacionar as modificações químicas promovidas na lignina com sua eficiência como retardante de chama e o desempenho térmico do material (Underwriters Laboratories, 2025).

3.5 Fosforilação

A fosforilação em polímeros constitui uma estratégia relevante de modificação química voltada à introdução de grupos contendo fósforo na estrutura macromolecular, conferindo novas propriedades funcionais ao material (Zhang et al., 2020). Esse processo pode ocorrer tanto pela inserção de fosfatos, fosfonatos ou fosfinatos em cadeias poliméricas naturais e sintéticas, resultando em aumento da polaridade, da densidade de carga e da estabilidade térmica (Zhang et al., 2020). Além disso, a presença de fósforo favorece interações intermoleculares e a formação de ligações cruzadas, modificando significativamente características como solubilidade, adesão e processabilidade (Gao et al., 2021). Em materiais de origem renovável, como a celulose e a lignina, a fosforilação tem atraído atenção por possibilitar a produção de biopolímeros avançados, alinhados às demandas de sustentabilidade e química verde (Liu et al., 2019; Santos, 2015).

No campo das aplicações, a fosforilação é particularmente importante para o desenvolvimento de polímeros com propriedades retardantes de chama, pois os grupos fosforados atuam como fonte de ácido fosfórico durante a decomposição térmica, promovendo a formação de camadas carbonáceas protetoras que reduzem a propagação do fogo (Zhang et al., 2020; Gao et al., 2021). Outro aspecto de relevância está no uso da fosforilação para aumentar a afinidade por íons metálicos, o que torna esses polímeros promissores em processos de adsorção, purificação e tratamento de águas contaminadas (Liu et al., 2019). Dessa forma, a introdução controlada de grupos fosforados em polímeros combina avanços em desempenho funcional com benefícios ambientais e tecnológicos (Gao et al., 2021).

A avaliação das propriedades retardantes de chama em polímeros modificados por fosforilação requer a utilização de ensaios padronizados que reproduzem condições controladas de exposição ao fogo. Esses métodos permitem não apenas verificar a capacidade do material em retardar a propagação da chama, mas também compreender seu comportamento frente à ignição, à liberação de calor e à formação de resíduos carbonáceos (Marques et al., 2021; Zhang, 2022).

Entre os procedimentos mais empregados, destaca-se o ensaio de inflamabilidade UL94, amplamente utilizado na classificação de materiais poliméricos quanto à inflamabilidade, na configuração vertical. Esse método estabelece três níveis distintos: V-0, caracterizado pela extinção da chama em até 10 segundos, sem ocorrência de gotejamento incandescente; V-1, definido pela extinção em até 30 segundos, sem inflamação do algodão posicionado abaixo da amostra, embora possa ocorrer gotejamento não incandescente; e V-2, em que a extinção

também ocorre em até 30 segundos, porém com gotejamento incandescente capaz de inflamar o algodão (Alongi, 2021).

Complementarmente, destaca-se o Índice Limitante de Oxigênio (LOI), que determina a concentração mínima de oxigênio necessária para sustentar a combustão (Hull, 2021). O calorímetro de cone, considerado um dos métodos mais abrangentes para avaliar taxa de liberação de calor, tempo para ignição e massa residual, fornece parâmetros fundamentais para a análise de desempenho ao fogo (Bray et al., 2023). Já a Microcalorimetria de Combustão (MCC) quantifica a energia liberada por unidade de massa durante a queima, permitindo correlacionar dados de inflamabilidade intrínseca com resultados de ensaios em escala maior (Marques et al., 2021).

A integração dos resultados provenientes desses ensaios fornece uma análise abrangente do desempenho ao fogo, permitindo estabelecer de forma consistente a eficácia da fosforilação na melhoria das propriedades retardantes de chama de materiais poliméricos (Zhang, 2022). Nesse sentido, destaca-se a lignina fosforilada, cuja funcionalização específica abre novas perspectivas para a obtenção de materiais poliméricos renováveis e de alto valor agregado, justificando a necessidade de aprofundar a discussão sobre suas rotas de modificação e potenciais aplicações.

3.5.1 Lignina fosforilada

Como demonstrado anteriormente neste trabalho, a lignina possui diversos sítios químicos reativos, como grupos hidroxila, metoxila, carbonila e carboxila. Dentre esses, os grupos hidroxila (fenólicos ou alifáticos) destacam-se por sua abundância e elevada reatividade, permitindo várias modificações químicas (Niu, 2023; Wang, 2021).

A lignina pode ser utilizada para a produção de retardantes de chama renováveis por meio da fosforilação dos seus grupos hidroxila fenólicos e alifáticos, apresentando uma oportunidade de valorização no mercado. Durante a decomposição térmica, a lignina forma carvão como resultado do rearranjo de radicais instáveis, contribuindo para seu desempenho como retardante de chama. Além disso, compostos voláteis contendo fósforo gerados nesse processo atuam como mecanismos de recombinação radicalar catalítica, reforçando a proteção contra o fogo (Matsushita, 2017; Yang, 2020).

Os retardantes de chama à base de fósforo atuam de duas maneiras principais para suprimir o fogo em polímeros. Primeiro, eles se degradam termicamente para formar ácido fosfórico, que promove a conversão do polímero em um resíduo carbonáceo (Laoutid, 2022; Wang, 2023). Em segundo lugar, esses retardantes podem migrar para a fase gasosa, onde atuam

na extinção de radicais livres (Joseph, 2020). Os retardantes de chama à base de fósforo são particularmente eficazes na formação de carvão, o que reduz a geração de produtos de degradação gasosa potencialmente prejudiciais à saúde. A eficiência desses retardantes pode variar dependendo da estrutura molecular do fósforo e do tipo de polímero. Existem cinco principais categorias de retardantes de chama baseados em fósforo: fósforo elementar, fosfinatos, fosfonatos, sais de fosfato e fosfatos aromáticos (Mendis, 2016).

Diversos estudos enfatizam a importância da modificação química da lignina para melhorar suas propriedades como retardante de chama. Um exemplo é o trabalho de Gao et al. (2020). Neste trabalho, a lignina foi fosforilada em meio aquoso utilizando ureia e di-hidrogenofosfato de amônio como reagentes. A reação ocorreu a 70 °C por 60 minutos com agitação constante. Após a reação, a lignina foi seca a 70 °C e curada a 150 °C por 4 horas. A fosforilação dos grupos hidroxila fenólicos e alifáticos foi confirmada por RMN ^1H , RMN ^{31}P e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). O material resultante apresentou uma temperatura máxima de decomposição de 620 °C, comparada a 541 °C para a lignina não modificada (Gao et al. 2020)

Um outro estudo que foi realizado por Lin e Karlsson (2024), investigou três abordagens distintas para aprimorar as propriedades da resina, particularmente em relação à resistência ao fogo da lignina Kraft. No primeiro método, a lignina foi misturada com ácido fosfórico a 85 % m/m e aquecida a 50 °C por 2 horas, seguida de secagem e lavagem. Esse processo gerou um resíduo com fósforo em quantidade não especificada. O segundo método utilizou ácido ortofosfórico em acetona seca a 40 °C por 30 minutos, também resultando em um resíduo, mas sem informações sobre a quantidade de fósforo. O terceiro e mais complexo método envolveu a mistura de lignina com ureia e fosfato de dihidrogênio de amônio, aquecendo a mistura a 150 °C por 2 horas. Esse tratamento produziu um produto com cerca de 2,8 % de fósforo, com variações entre 1,9 % e 2,8 %, dependendo das partes analisadas da amostra (Lin e Karlsson, 2024).

Outro estudo sobre fosforilação da lignina foi conduzido por Marciano et al. (2022), no qual a lignina acetossolve do endocarpo do coco seco foi fosforilada para aprimorar o desempenho em resinas epóxi. A fosforilação foi realizada utilizando um reator de micro-ondas, oferecendo uma metodologia rápida e eficiente. A lignina foi dissolvida em tetrahidrofurano (THF) e misturada com ácido fosfórico em uma proporção estequiométrica de 1:1, sob agitação a 60 °C, durante 5, 10 e 20 minutos. Após o processo, a lignina fosforilada foi isolada e caracterizada, revelando uma inserção de fósforo de aproximadamente 1,5 % em massa (Marciano et al. 2022).

A análise de diversos estudos revela uma lacuna significativa na literatura, especialmente no que se refere à fosforilação da lignina organossolve, particularmente a lignina acetossolve. O estudo de Marciano et al. (2022) é um dos poucos a abordar esse material, porém, emprega uma metodologia bastante distinta da convencional, utilizando micro-ondas para acelerar o processo de fosforilação (Marciano et, al. 2022).

Em contraste, a maioria das pesquisas utiliza lignina Kraft para essa reação, devido à sua maior disponibilidade de grupos hidroxila fenólicos e alifáticos em sua estrutura. Esses grupos estão mais acessíveis na lignina Kraft, ao contrário da lignina acetossolve, cujas hidroxilas são parcialmente ocupadas pelos grupos acetil introduzidos durante a extração da lignina (Avelino, 2018).

4. EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação conforme recebidos: tioclorofosfato de dietila (97 %, Sigma Aldrich), dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d6, 99.9 %, Sigma-Aldrich), Ácido fosforico (H_3PO_4 , 85 %, Cromoline), diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA, Airstone), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol ([BMIM][PF₆], 99 %, IoLitec), 1-Metilimidazol (99 %, Sigma Aldrich), tetrahidrofurano (THF, 99 %, Synth), hidróxido de sódio (Vetec), Diclorometano (85 %, P.A. Neon) e Água destilada .

4.2 Obtenção e pré-tratamento da matéria-prima

As fibras de coco seco foram gentilmente cedidas pela Iapacoco Nordeste S/A, as quais foram secas em estufa de circulação de ar a 65 °C por 24 horas e peneiradas em um sistema de peneiras vibratórias (Contenco) com poros de diâmetro de 0,75 mm (mesh 20) e, posteriormente, foram armazenadas em sacos de 50 litros a temperatura ambiente.

4.3 Caracterização lignocelulósica

A composição química das fibras de coco seco e modificada foram analisadas de acordo com procedimentos padrões para a determinação de alfa-celulose, extrativos, cinzas, umidade e lignina, através das normas TAPPI T203 cm-99, T204 cm-97, T211 om-02, T421 om-01, TAPPI T222 om-2, respectivamente. Os teores de holocelulose e hemicelulose foram determinados de acordo com metodologia descrita por Yokoyama et al. (2002)(Yokoyama, 2002) .

4.4 Extração da lignina da fibra do coco seco pelo processo organossolve

O processo de extração da lignina foi conduzido com base nas condições reacionais previamente caracterizadas por Felipe (2023), que determinou os parâmetros mais adequados para esse procedimento. A extração ocorreu utilizando uma solução aquosa de ácido acético (90% v/v) combinada com ácido clorídrico (HCl, 2,0% v/v) como catalisador, atuando como meio de deslignificação. A reação foi realizada em chapa de aquecimento acoplada a condensador, mantida a 110 °C por 1 hora.

Após o término da reação, o tratamento, isolamento e purificação da lignina seguiram metodologias descritas na literatura (Avelino, 2018; Nogueira, 2019). A mistura reacional foi filtrada sob pressão reduzida, utilizando papel de filtro com poros de 28 µm, permitindo a separação da polpa celulósica do licor negro. A fração sólida foi então lavada com 250 mL de

ácido acético a 70 °C, a fim de remover possíveis resíduos de lignina ainda aderidos às fibras. Os licores obtidos foram armazenados para posterior recuperação do solvente e precipitação da lignina, visando sua futura valorização.

4.5 Modificação química da lignina acetossolve pelo processo de fosforilação

O processo de fosforilação da lignina acetossolve (LAC) foi conduzido a 70 °C, sob pressão atmosférica, utilizando 50 mL de tetraidrofurano (THF, 99 % m/m) como solvente e ácido fosfórico (H_3PO_4) como agente fosforilante. A quantidade de H_3PO_4 foi definida a partir da razão molar entre o número de mols de grupos hidroxila presentes na LAC previamente determinado por RMN de ^1H e o número de mols de ácido, adotando-se um excesso de 10 % em relação às hidroxilas. Com base na massa de lignina utilizada (1,0 g), na massa molar do H_3PO_4 e na densidade da solução comercial (85 % m/m), calculou-se o volume correspondente, resultando em 144 μL . A reação foi mantida por 6 h e, ao término, a mistura reacional foi submetida à rotoevaporação para recuperação do solvente e isolamento da lignina acetossolve fosforilada (LAC-P H_3PO_4), que foi lavada com água destilada até estabilização do pH da água de lavagem.

Para a obtenção da lignina acetossolve fosforilada com tioclorofosfato de dietila (LAC-P DECTP), empregaram-se as mesmas condições de temperatura, tempo e volume de solvente, substituindo-se o H_3PO_4 por DECTP como agente fosforilante. A quantidade de DECTP foi igualmente calculada a partir da razão molar entre grupos hidroxila e agente fosforilante, considerando sua massa molar e densidade, resultando em 416 μL . Após a reação, adicionaram-se 300 mL de diclorometano para remoção do excesso de DECTP, seguida de lavagem com água destilada até neutralidade, assegurando a eliminação de resíduos do reagente.

4.6 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um analisador térmico Mettler-Toledo TGA/SDTA851e (Schwerzenbach, Suíça), no qual 5 mg das amostras LAC-P DECTP, LAC-P H_3PO_4 e LAC foram aquecidas de 30 a 800°C sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹) a uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

4.7 Análise Dinâmico-Mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada em um equipamento Mettler-Toledo DMA 1 com acessório Powder Pocket. As amostras de lignina em pó, com massa de

aproximadamente 10 mg, foram submetidas a aquecimento controlado na faixa de 30 a 250 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Durante os ensaios, o deslocamento foi mantido dentro da região linear, fixado em 10 µm, e a frequência de oscilação estabelecida em 1 Hz, assegurando a obtenção de resultados consistentes e reprodutíveis.

4.8 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise da presença de fósforo (P) e dos demais grupos funcionais das ligninas onde foram realizada a partir de análises de FTIR. Os dados foram obtidos em modo de transmitância na faixa de 4000 a 550 cm^{-1} sob resolução de 4 cm^{-1} em espectrômetro modelo Perkin Elmer spectrometer (FT-IR/NIR FRONTIER). As 3 amostras analisadas usaram um acessório de refletância total atenuada (ATR) com superfície de cristal ZnSe. O número de varreduras utilizado foi 32, obtendo-se uma média aritmética para gerar os espectros finais.

4.9 Espectrofotometria na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) para determinar a concentração do fósforo

A determinação de fósforo foi realizada por espectrofotometria na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) utilizando o método do azul-de-molibdênio. O princípio desse método baseia-se na reação do íon H_2PO_4^- em meio fortemente ácido com o molibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^-$), formando um complexo de coloração azul, cuja intensidade é proporcional à concentração de fósforo na amostra. Para a realização da análise, foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS Cary 60 (Agilent Technologies).

Inicialmente, preparou-se a solução de molibdato de amônio a 2 %, dissolvendo-se 20 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 200 mL de água. Em outro frasco, dissolveram-se 2 g de subcarbonato de bismuto em 500 mL de água, aos quais foram adicionados 150 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 98 %. Após o resfriamento, as duas soluções foram misturadas e o volume foi completado para 1.000 mL com água destilada (solução 1). Em seguida, preparou-se a solução diluída de molibdato, transferindo-se 300 mL da solução 1 para um frasco de 1.000 mL e completando-se o volume com água destilada.

A solução padrão de fósforo 1.000 mg L^{-1} foi preparada dissolvendo-se 4,3928 g de fosfato monopotássico (KH_2PO_4) em um frasco de 1.000 mL, ao qual foram adicionados 3 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 98 %, completando-se o volume com água destilada. A partir dessa solução, foram preparadas soluções-padrão de fósforo nas concentrações de 0,5 mg L^{-1} , 1,0 mg L^{-1} , 2,0 mg L^{-1} , 3,0 mg L^{-1} e 4,0 mg L^{-1} , para fins de calibração, onde a equação da reta é expressa em $\text{Abs} = 0,1622 * [\text{P}] + 0,04962$ e ao fazer a curva de calibração obtivemos o R^2 de

0,9986 . O ácido ascórbico foi utilizado como reagente redutor.

O procedimento analítico consistiu na pipetagem de 5 mL da solução digerida em ácido sulfúrico ou da solução padrão de fósforo em um tubo de 30 mL. Em seguida, foram adicionados 10 mL da solução diluída de molibdato e uma pequena quantidade de ácido ascórbico, agitando-se a solução. Após um período de 30 minutos, a absorbância foi medida em um espectrofotômetro a 660 nm.

O teor de fósforo mostrado na tabela 1 foi determinado utilizando a equação 2, onde foi convertido a concentração de mg/L para % m/m de fósforo :

$$P(g\ kg^{-1}) = mg\ L^{-1} \times 0,5 \quad (2)$$

onde o teor do fósforo é expresso em g kg⁻¹, considerando-se a leitura obtida no espectrofotômetro.

5 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H)

Para a determinação da concentração de hidroxilas totais, empregou-se a técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H) após uma etapa de modificação química. Inicialmente, 0,5 g de lignina foram acetilados utilizando anidrido acético e piridina sob refluxo a 60 °C por 24 horas. A mistura foi submetida à adição de água fria (-5 °C) para precipitar a lignina acetilada, que foi subsequentemente lavada de forma exaustiva com água destilada até a estabilização do pH e seca em estufa a 60 °C por 3 horas. Para a aquisição dos espectros, 15 mg da amostra acetilada foram dissolvidos em DMSO-d₆, adicionando-se 5 mg de anidrido maleico para atuar como padrão interno. As análises foram conduzidas em um espectrômetro Bruker Avance DRX500 operando a 500 MHz, empregando o programa de pulso zg com tempo de aquisição de 3,27 s, tempo de relaxamento de 5,0 s e 64 varreduras, sendo a concentração total calculada pela integração dos grupos acetil em relação ao padrão interno. Cabe ressaltar que as hidroxilas fenólicas foram quantificadas separadamente por espectroscopia UV-Vis diferencial

5.1 Ressonância magnética nuclear de fósforo quantitativa e qualitativa (RMN ³¹P)

Os espectros de ³¹P NMR foram obtidos em temperatura ambiente utilizando um equipamento Bruker Avance DPX500, operando a 202,46 MHz para o núcleo de ³¹P. As amostras (30 mg) foram dissolvidas em 500 µL de DMSO-d₆, e o pico do ácido fosfórico (H₃PO₄) foi utilizado como referência interna em 0 ppm.

A determinação quantitativa por ³¹P RMN foi realizada após fosforilação das ligninas

com TMDP, dissolvendo-se ~30 mg da amostra em CDCl_3 /piridina com ciclohexanol como padrão interno e acetilacetato de cromo(III) como reagente de relaxamento. Após adição de TMDP, a mistura foi agitada por 30 minutos. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker AVANCE 400 com referência fixada em 0 ppm. A quantificação dos grupos hidroxila (alifáticos, fenólicos e carboxílicos) foi feita por integração dos sinais em comparação com o padrão, com análises em quadruplicata para garantir a reprodutibilidade.

5.2 Microcalorimetria de combustão (MCC)

As propriedades de combustão das ligninas foram determinadas por meio da microcalorimetria de combustão (MCC), em um microcalorímetro (FAA, modelo FTT), conforme a norma ASTM D7309-13, onde foram utilizadas amostras de aproximadamente 5 mg.

O forno foi programado para atingir a temperatura de 900 °C, aplicando-se uma taxa de aquecimento de 60 °C min^{-1} , sob atmosfera de nitrogênio. Os produtos gasosos gerados no processo de pirólise foram conduzidos para a zona de combustão do forno, onde sofreram oxidação completa em uma corrente gasosa composta por nitrogênio (80 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) e oxigênio (20 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Escolha dos parâmetros reacionais da fosforilação

Os parâmetros reacionais foram definidos a partir de revisão da literatura sobre a fosforilação da lignina com diferentes agentes fosforilantes e condições experimentais. Considerando que, em trabalhos anteriores desenvolvidos por nosso grupo, o ácido fosfórico demonstrou elevada eficiência nessa modificação, optou-se por sua utilização também no presente estudo. Além disso, foi empregado o dietil clorotiofosfato (DECTP), um agente fosforilante ainda pouco explorado na literatura. A partir disso, foram conduzidas reações experimentais visando estabelecer as condições mais adequadas, especialmente em termos de tempo e temperatura, seguidas da quantificação de fósforo na estrutura por espectroscopia UV-Vis. A Tabela 1 apresenta a caracterização dos sistemas estudados, bem como as justificativas para a escolha dos parâmetros adotados.

Tabela 1 - Parâmetros reacionais adotados para a fosforilação da lignina.

Lignina	Reagentes	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Teor de fósforo (% m/m)
LAC	H ₃ PO ₄ + CHCl ₃ + Ureia	Refluxo	7	0,2
LAC	H ₃ PO ₄ + CHCl ₃ + K ₂ CO ₃	Refluxo	16	0,3
LAC	H ₃ PO ₄ + CHCl ₃ + K ₂ CO ₃	Refluxo	5	0,2
LAC	H ₃ PO ₄ + THF + Ureia	Refluxo	16	0,2
LAC	H ₃ PO ₄ + THF	Refluxo	6	3,2
LAC	DECTP + THF	Refluxo	6	2,5

Fonte: Autor, 2025

A Tabela 1 apresenta os parâmetros reacionais avaliados para a fosforilação da lignina (LAC) com o objetivo de determinar as rotas de maior eficiência. Inicialmente, as investigações focaram-se no uso do ácido fosfórico (H₃PO₄), reagente com eficácia já demonstrada pelo grupo (Costa, 2025), testando variações de solventes (CHCl₃ e THF) e aditivos (Ureia e K₂CO₃). Contudo, essas condições preliminares resultaram em baixos teores de fósforo (0,2 a 0,3% m/m).

A otimização revelou que a reação conduzida apenas com H₃PO₄ em THF, sob refluxo por 6 horas, foi significativamente superior, atingindo 3,2% m/m de fósforo. Paralelamente, a introdução do dietil clorotiofosfato (DECTP) em THF nas mesmas condições (6 horas sob

refluxo) também se mostrou promissora, alcançando 2,5% m/m. Com base nesses resultados, a metodologia final do estudo foi consolidada em torno dessas duas rotas otimizadas: H₃PO₄/THF e DECTP/THF.

6.2 Espectrofotometria na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) para determinar a concentração do fósforo

A espectrofotometria na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) é uma técnica analítica baseada na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Essa técnica permite quantificar a concentração de uma substância em solução, como o fósforo, através da medição da quantidade de luz absorvida em um comprimento de onda específico.

Neste contexto, a quantificação do teor de fósforo nas amostras de lignina fosforilada foi realizada por espectrofotometria UV-Vis. Essa metodologia já havia sido empregada com sucesso em trabalhos anteriores do grupo para quantificar o fósforo em ligninas e outras frações de biomassa (Costa et al., 2025; Nascimento et al., 2019). Neste estudo, a técnica UV-Vis foi utilizada especificamente para quantificar a concentração de fósforo incorporado na estrutura da lignina após o processo de fosforilação. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.

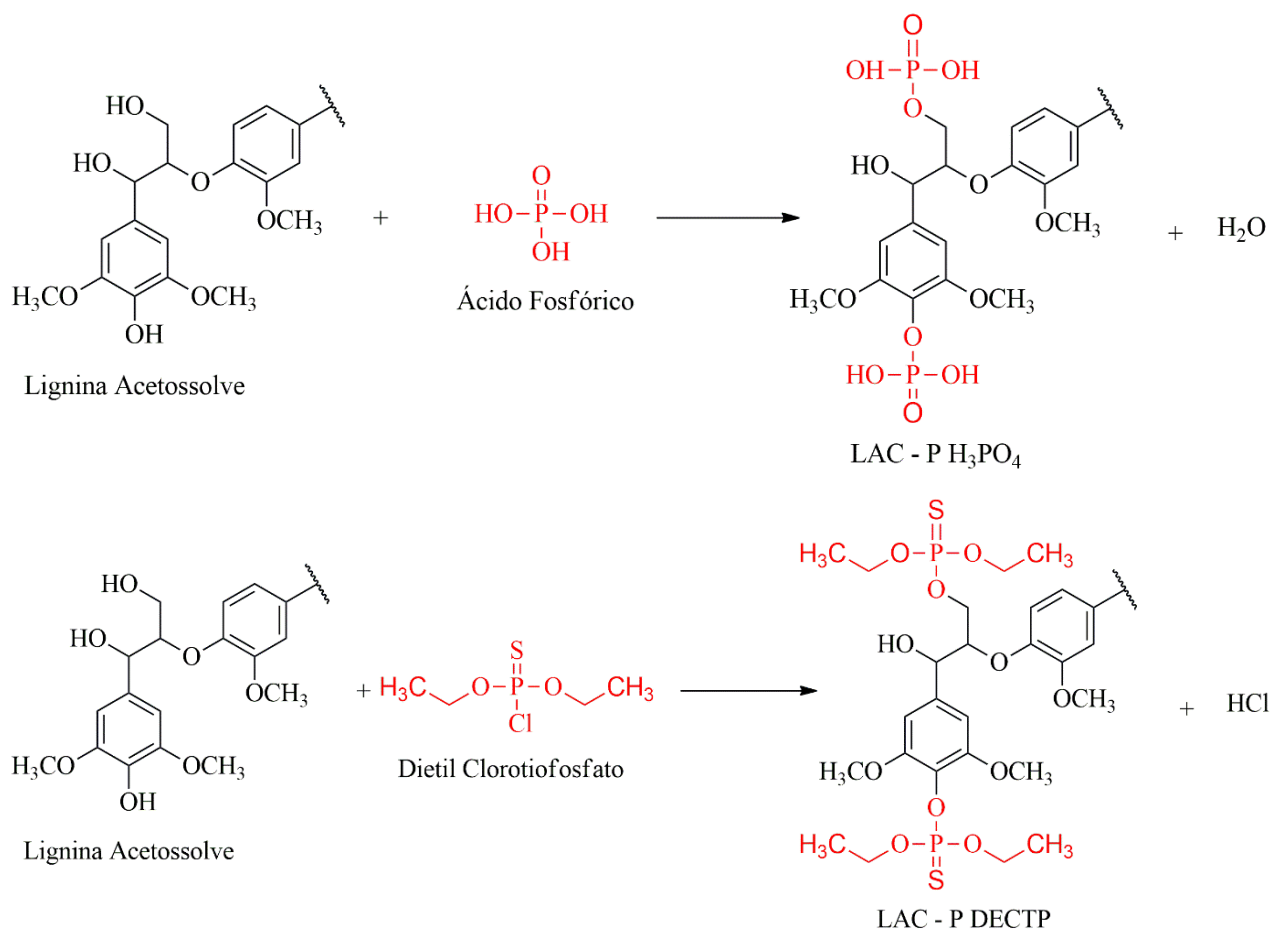
Tabela 2 - Teor de fósforo em massa na estrutura das ligninas.

Amostras	Teor de fósforo (% m/m)	Desvio-padrão (% m/m)	Coefficiente de Variação (CV)
LAC-P DECTP THF	2,53	0,24	0,98
LAC-P H ₃ PO ₄	3,22	1,73	5,38

Fonte: Autor, 2025.

Os resultados, analisados em conjunto com os esquemas reacionais propostos para a lignina modificada com dietil clorotiofosfato (LAC-P DECTP) e com ácido fosfórico (LAC-P H₃PO₄), indicam que ambos os agentes foram capazes de promover a introdução de fósforo na estrutura. Embora a amostra LAC-PH₃PO₄ tenha apresentado um teor médio superior (3,22 % m/m) em relação à LAC-P DECTP (2,53 % m/m), essa diferença não pode ser interpretada de forma isolada, uma vez que o desvio-padrão associado ao segundo caso foi consideravelmente mais elevado.

Figura 9 – Posíveis esquemas reacionais das diferentes rotas de fosforilação.



Fonte: Autor, 2025.

A análise dos teores de fósforo revelou uma dispersão nos resultados obtidos para a amostra LAC-P H_3PO_4 , evidenciada por um desvio-padrão de 1,73. A elevada dispersão dos resultados para o teor de fósforo da LAC-P H_3PO_4 com um desvio-padrão de 1,73 sugere que a fosforilação conduzida com ácido fosfórico apresenta baixa reprodutibilidade sintética e um controle reacional limitado.

Tal comportamento pode estar associado às condições fortemente ácidas do meio, nas quais as reações competitivas de despolimerização e repolimerização da lignina ocorrem simultaneamente à fosforilação. A clivagem das ligações éter ($\beta\text{-O-4}$ e $\alpha\text{-O-4}$) é catalisada pelo ácido (Roy, 2022). Mas, em paralelo, a repolimerização dos fragmentos em novas ligações é um fenômeno conhecido que compete com o processo (Araújo, 2023). Além disso, a formação não homogênea de diferentes tipos de ligações fosforadas também pode contribuir para a variabilidade observada na quantificação.

Em contrapartida, o baixo desvio-padrão obtido para a amostra LAC-P DECTP (0,24) evidencia um processo de fosforilação de maior estabilidade e controle da rota reacional

empregada. De modo geral, os resultados obtidos neste estudo se mostram competitivos, e até superiores, aos reportados na literatura como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 - Levantamento bibliografico sobre % m/m de fosforo reportados após fosforilação.

<i>Autor</i>	<i>% P m/m</i>	<i>Tipo de lignina</i>
<i>Prieur, 2017.</i>	3 %	Lignina Kraft
<i>Gao et al., 2020</i>	0,95 %	Lignina Kraft
<i>Lin, 2024</i>	2,4 – 1,6 %	Lignina Kraft
<i>Costa, et al., 2025</i>	1,05%	Lignina Kraft

Fonte: Autor, 2025.

A otimização das condições reacionais possibilitou a introdução eficaz de grupos contendo fósforo por duas rotas distintas: com ácido fosfórico (H_3PO_4) e com tioclorofosfato de dietila (DECTP). A análise elementar confirmou a incorporação bem-sucedida, com destaque para o elevado teor de fósforo obtido na modificação com H_3PO_4 (3,22% m/m).

Com isso é importante destacar que, embora a espectrofotometria UV-Vis forneça dados quantitativos relevantes sobre a incorporação de fósforo, essa técnica se limita à quantificação em massa. A sua limitação pode ser complementada por outras análises, como a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN), que pode fornecer indícios qualitativos da modificação química por meio do surgimento ou desaparecimento de bandas características.

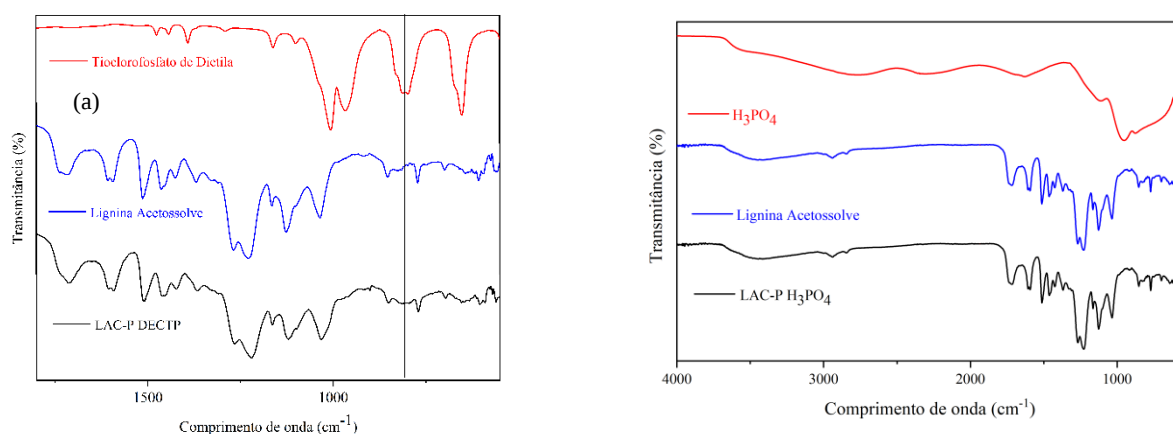
6.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Dada a limitação da espectrofotometria UV-Vis em fornecer informações sobre a modificação estrutural da lignina, a Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada como uma análise complementar. O FTIR é uma técnica bastante utilizada pois permite identificar a presença de grupos funcionais específicos através da absorção de radiação infravermelha em frequências características para cada tipo de ligação química (C-H, O-H, C=O, P=O, etc.).

Neste estudo, a FTIR foi utilizada para caracterizar as ligninas modificadas e identificar as alterações químicas resultantes dos diferentes processos de fosforilação. A análise dos espectros de FTIR das amostras de lignina, apresentados na Figura 10, nos permite observar se

ouve indícios da introdução de grupos funcionais contendo fósforo na estrutura.

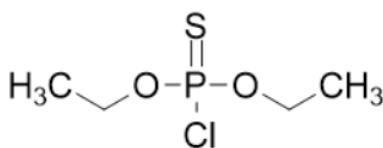
Figura 10 - Espectro de FTIR da lignina não modificada e das ligninas fosforiladas.



Fonte: Autor, 2025.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi empregada tomando-se como referência a lignina acetossolve (LA C), com o intuito de avaliar possíveis modificações estruturais decorrentes da reação com tioclorofosfato de dietila (DECTP) e ácido fosfórico (H_3PO_4). Com isso, no espectro da amostra LAC-P DECTP foi observado uma variação na região de aproximadamente 800 cm^{-1} , atribuído à presença de ligações $\text{P}=\text{S}$, em consonância com a estrutura do DECTP figura 10, que contém uma ligação dupla entre fósforo e enxofre. Adicionalmente, os grupos etóxi ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) do reagente podem contribuir para a formação de ligações $\text{P}-\text{O}$, cujas vibrações de estiramento do tipo $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ também se manifestam nessa faixa espectral.

Figura 10 - Estrutura do Dietil clorotiofosfato (DECTP).



Fonte: Autor, 2025.

A observação dessa banda em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ na lignina fosforilada é coerente com estudos que descrevem compostos fosforados contendo ligações $\text{P}-\text{O}$ apresentando absorções nessa região. Khodavandegar (2024) reportou bandas em 760 cm^{-1} e 810 cm^{-1} atribuídas a vibrações de flexão e estiramento das ligações $\text{P}-\text{O}$, sugerindo que regiões semelhantes também são sensíveis a grupos $\text{P}=\text{S}$ e $\text{P}-\text{O}$ presentes em diferentes agentes fosforilantes (Khodavandegar, 2024). Essa correlação espectral é consistente com os achados de Prieur et al. (2017), que demonstraram a presença de grupos fosfato covalentemente ligados à estrutura da lignina após

modificação química (Prieur, 2017).

A funcionalização da lignina com DECTP, portanto, resulta na introdução de grupos fosforados que podem alterar suas propriedades físico-químicas. Estudos como os de Moin (2025) indicam que a introdução de fósforo na cadeia polimérica da lignina promove melhorias significativas na estabilidade térmica, resistência à radiação UV e propriedades retardantes de chama. A presença de grupos P=S, juntamente com ligações P-O, podem também modificar a reatividade da lignina, expandindo suas aplicações em materiais poliméricos com desempenho funcional aprimorado e em formulações sustentáveis (Moin, 2025).

Por outro lado, a análise espectroscópica da amostra LAC-P H_3PO_4 , Figura 9, não revelou alterações evidentes nas bandas na região entre 1200 e 800 cm^{-1} , onde normalmente se esperaria a presença de bandas associadas às vibrações de estiramento P=O e P-O-C, características de grupos fosfato. Essa problemática também foi observada por Costa (2025), que relatou dificuldades na detecção de grupos fosfato por FTIR devido à sobreposição espectral com bandas intensas da matriz lignocelulósica (Costa, 2025).

Essa limitação é reconhecida na literatura, onde, segundo Shi (2019), a complexidade estrutural da lignina, composta por unidades guaiacílicas, siringílicas e *p*-hidroxifenilas, gera um espectro FTIR denso e sobreposto, dificultando a resolução de bandas específicas de modificação química. Assim, mesmo que grupos fosfato estejam presentes, suas bandas características podem estar mascaradas, comprometendo a interpretação conclusiva da espectroscopia (Shi, 2019).

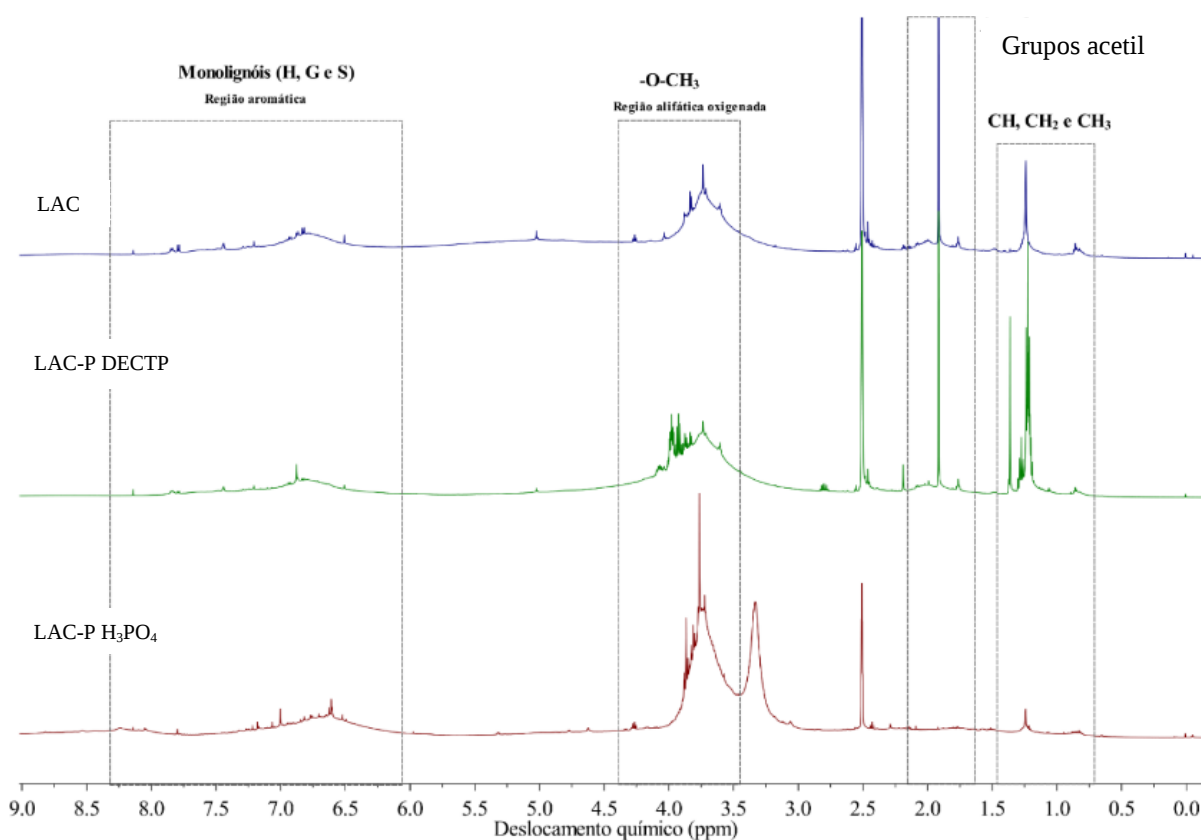
Diante dessas observações, a análise por FTIR sugere indícios de modificação estrutural na amostra LAC-P DECTP, mas não fornece evidências inequívocas para a LAC-P H_3PO_4 . Dessa forma, faz-se necessária a utilização de técnicas complementares, como a análise termogravimétrica (TGA) que pode contribuir para a avaliação da estabilidade térmica, uma vez que a introdução de grupos fosforados tende a modificar os perfis de degradação e favorecer a formação de resíduos carbonosos. Prieur et al (2017). demonstraram que a fosforilação da lignina promove reações de desidratação e descarboxilação, aumentando a quantidade de resíduo carbonoso e reduzindo a combustibilidade (Prieur, 2017). Em paralelo, a ressonância magnética nuclear de ^1H e de ^{31}P (RMN ^1H e ^{31}P) constitui uma ferramenta de maior especificidade, permitindo identificar e quantificar os diferentes ambientes químicos do fósforo incorporado.

6.4 Ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H)

Embora a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) forneça

indícios qualitativos da modificação química, essa técnica se limita a fornecer informações sobre a estrutura e a natureza exata das ligações formadas. A Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H), por sua capacidade de detalhar a estrutura química da lignina e identificar a posição e o ambiente químico dos átomos de hidrogênio, foi empregada para obter evidências adicionais sobre as alterações promovidas na macromolécula. A RMN, portanto, complementa as análises anteriores, fornecendo informações cruciais para o entendimento da eficácia da fosforilação. A Figura 11 mostra os espectros de RMN ^1H das amostras das ligninas.

Figura 11 - Espectros de RMN de ^1H das amostras de lignina acetossolve (LAC) e ligninas fosforiladas (LAC-P DECTP e LAC-P H_3PO_4).



Fonte: Autor, 2025.

A espectroscopia de RMN de ^1H é uma ferramenta relevante para observar alterações no ambiente químico dos prótons da lignina após tratamentos químicos. A comparação entre os espectros das amostras LAC, LAC-P DECTP e LAC-P H_3PO_4 revela diferenças que fornecem indícios de modificações estruturais associadas aos diferentes agentes utilizados.

Na modificação com dietil clorotiofosfato (DECTP), observa-se o aparecimento de sinais entre 1,0 e 1,5 ppm, que podem estar relacionados a prótons metílicos ($-\text{CH}_3$) e metilênicos ($-\text{CH}_2-$) de cadeias etila possivelmente incorporadas à estrutura da lignina. A presença desses sinais, ausentes na LAC e na modificada com ácido fosfórico, é compatível com a introdução de grupos alquílicos, embora a confirmação definitiva dessa incorporação

dependa de análises complementares (Wang et al., 2022).

Para a modificação com ácido fosfórico, não se observam sinais na faixa de 1,0–1,5 ppm, mas há deslocamentos na região de 3,5–4,5 ppm, que podem indicar alterações no ambiente químico de prótons ligados a grupos oxigenados próximos ao fósforo. Esses deslocamentos são coerentes com a possível formação de ligações P–O–C e com a substituição de grupos hidroxila por grupos fosfato (Zhang et al., 2023).

Outro ponto observado é a diminuição ou desaparecimento dos sinais entre 2,0 e 2,3 ppm, atribuídos a grupos acetil (-O-CO-CH₃). Essa alteração sugere que esses grupos podem ter sido substituídos por outros, possivelmente fosfato, modificando a polaridade e a reatividade da macromolécula (Liu et al., 2021).

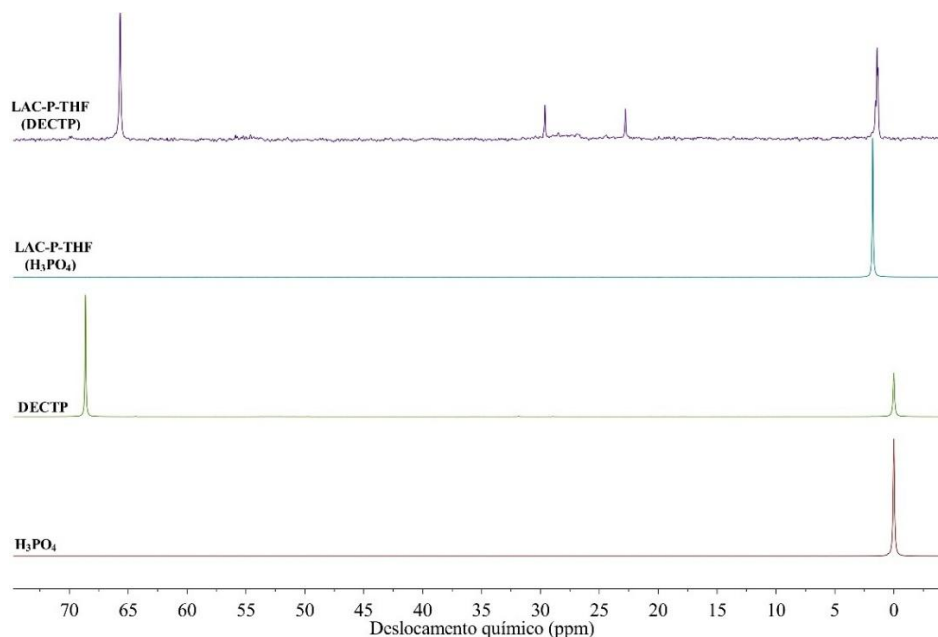
De forma geral, os resultados de RMN de ¹H apontam para indícios consistentes de que as modificações com DECTP e H₃PO₄ provocaram modificações distintas na lignina, com diferenças claras no perfil espectral. Para compreender de forma mais precisa a natureza dessas modificações e confirmar a presença de grupos fosfato, a análise de RMN de ³¹P torna-se de suma importância, permitindo identificar diretamente os ambientes químicos do fósforo e quantificar os grupos introduzidos (Yang et al., 2020; Wang et al., 2022).

6.5 Ressonância magnética nuclear de ³¹P

Embora as análises quantitativas, como a espectrofotometria UV-Vis, tenham indicado a incorporação do fósforo, e as análises de ressonância magnética de hidrogênio (RMN ¹H) tenham fornecido informações sobre as alterações estruturais na lignina, nenhuma delas oferece indícios diretos sobre a natureza das ligações fosforadas. A Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P (RMN ³¹P), uma técnica bastante utilizada para a análise de introdução de compostos fosforados, foi utilizada para elucidar as modificações químicas ocorridas na estrutura da lignina após o processo de fosforilação. Essa técnica permite identificar grupos fosforilados presentes, fornecendo indícios essenciais sobre a seletividade e a eficácia dos diferentes agentes fosforilantes.

Os espectros de RMN de ³¹P, apresentados na Figura 12, fornecem informações relevantes sobre as modificações estruturais ocorridas na lignina fosforilada e destacam as diferenças entre as amostras modificadas com ácido fosfórico e DECTP, mantendo as mesmas condições de reação. A análise das regiões específicas do espectro, juntamente com os dados da Tabela 4, que evidenciam a quantificação dos grupos funcionais presentes na estrutura da lignina.

Figura 12 - Espectros de RMN ^{31}P das amostras de lignina acetossolve (LAC) e ligninas fosforiladas (LAC-P DECTP e LAC-P H_3PO_4).



Fonte: Autor, 2025.

Os espectros de RMN de ^{31}P das amostras modificadas fornecem a primeira evidência direta acerca da natureza química das espécies fosforadas incorporadas. Enquanto os reagentes de fosforilação ácido fosfórico e DECTP apresentam sinais bem definidos em 0 ppm e aproximadamente 69 ppm, respectivamente, os espectros das ligninas fosforiladas revelam o surgimento de novos picos. O aparecimento de sinais com deslocamentos distintos daqueles atribuídos aos reagentes de partida sugere que o fósforo foi efetivamente enxertado na macromolécula da lignina, formando novas espécies fosforadas (Prieur, 2017).

Na amostra modificada com DECTP (LAC-P-THF DECTP), a reação de fosforilação gera múltiplos sinais no espectro. O sinal principal sofre um deslocamento para aproximadamente 66 ppm, confirmando a modificação química da matriz da lignina, acompanhado pela emergência de picos secundários nas regiões de 22 a 30 ppm e um sinal em 0 ppm. Embora a intensidade do pico principal sugira uma incorporação eficiente do agente fosforilante, a presença dessas múltiplas espécies indica a ocorrência de reações paralelas durante o processo. Uma hipótese plausível é a hidrólise parcial do DECTP, resultando em derivados secundários que, ao reagirem com a lignina, originam diferentes tipos de ligações fosforadas, justificando assim a complexidade espectral observada (Gao, 2020).

No caso da amostra modificada com H_3PO_4 , a interpretação conjunta da Tabela 4 e dos espectros de RMN ^{31}P permite uma compreensão mais detalhada dos mecanismos reacionais.

Tabela 4 - Quantificação de hidroxilas nas amostras de lignina por RMN de ^{31}P .

Amostras	[OH] _{alif} (mmol g ⁻¹)	[OH] _s (mmol g ⁻¹)	[OH] _G (mmol g ⁻¹)	[OH] _H (mmol g ⁻¹)	[OH] _{COOH} (mmol g ⁻¹)	[OH] _{fen} (mmol g ⁻¹)	[OH] _{totais} (mmol g ⁻¹)
LAC	0,37	0,92	1,03	0,47	0,34	2,43	3,15
LAC-P DECTP	0,45	0,81	0,84	0,46	0,29	2,11	2,86
LAC-P H₃PO₄	0,27	0,78	0,87	0,43	0,33	2,10	2,58

Fonte: Autor, 2025.

(Alif= Alifáticas, S= Siringil, G= Guaiacil, H= p-Hidroxifenil, COOH= Carboxilas, Fen= Fenólicas).

Apesar da incorporação superior de fósforo (3,22% m/m), observa-se uma redução significativa nos teores de hidroxilas alifáticas (de 0,37 para 0,27 mmol/g) e fenólicas (de 2,43 para 2,10 mmol/g), resultando em uma queda expressiva no total de hidroxilas, um efeito que não pode ser explicado apenas pela fosforilação.

Essa tendência indica a ocorrência de reações secundárias, em especial a hidrólise de ligações β -O-4 induzida pelo meio ácido (Meng, 2019). A clivagem dessas ligações libera fragmentos que inicialmente aumentam a quantidade de hidroxilas, entretanto, esses mesmos fragmentos podem sofrer repolimerização por condensação, consumindo hidroxilas para formar novas ligações C-O ou C-C. O balanço entre a formação de novas hidroxilas e seu subsequente consumo explica a redução líquida observada.

A comparação entre os dois agentes fosforilantes evidencia diferenças marcantes nos mecanismos de reação. O H_3PO_4 , devido à sua acidez, promove uma hidrólise mais intensa, seguida de repolimerização significativa. Já o DECTP apresenta comportamento mais brando, o que se reflete no aumento das hidroxilas alifáticas (de 0,37 para 0,45 mmol/g) e em uma menor redução no teor total de hidroxilas. Esse perfil sugere uma quebra estrutural menos agressiva e menor extensão de repolimerização, permitindo que as hidroxilas liberadas permaneçam disponíveis (Argyropoulos, 2021).

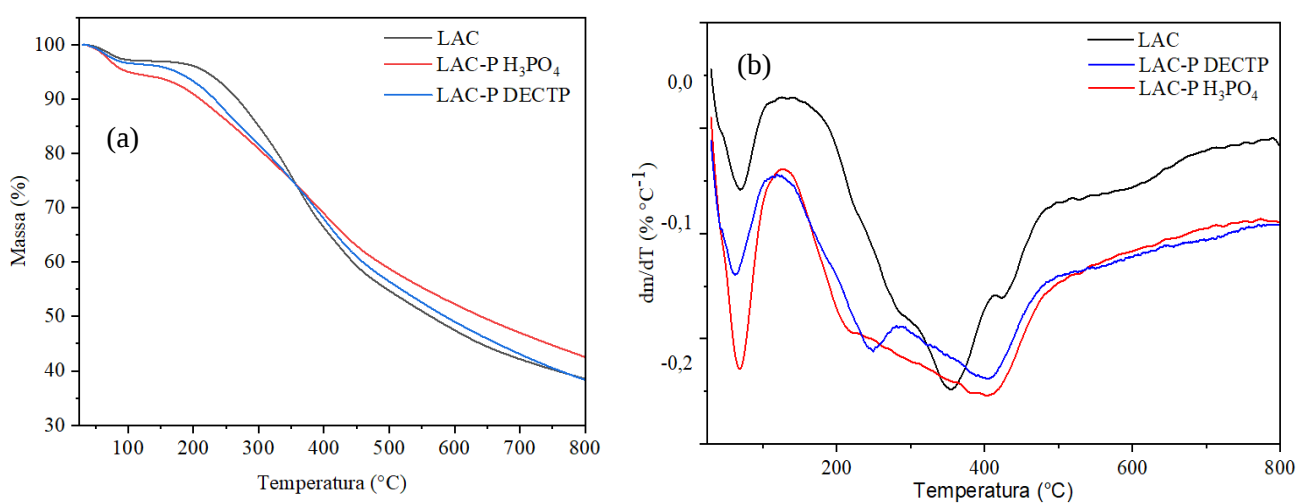
Essas distinções, confirmadas tanto pelos espectros de RMN ^{31}P quanto pela quantificação funcional, resultam em ligninas com estruturas distintas. Tais diferenças devem impactar diretamente propriedades como a estabilidade térmica e o comportamento frente ao aquecimento. A análise desses efeitos será aprofundada nas próximas etapas, por meio de técnicas de caracterização térmica, como a termogravimetria (TGA) e a calorimetria combustão (MCC), que possibilitarão estabelecer correlações diretas entre estrutura química e desempenho dos materiais.

6.6 Análise termogravimétrica (TGA)/Termogravimetria derivativa (DTG)

Após a confirmação da incorporação do fósforo na estrutura da lignina via espectroscopia de RMN ^{31}P , o passo seguinte foi avaliar o impacto dessa modificação química nas propriedades térmicas das amostras. Para isso, empregou-se a análise termogravimétrica (TGA), uma técnica quantitativa que monitora a perda de massa em função do aumento da temperatura, juntamente com sua curva derivativa (DTG), que evidencia a taxa dessa perda de massa. Na literatura, é bem estabelecido que a introdução de compostos fosforados na estrutura de polímeros atua de forma eficiente na retardância de chama, alterando o perfil de degradação e catalisando a formação de uma barreira protetora (char).

Nesse contexto, as análises de TGA/DTG foram utilizadas para investigar o comportamento térmico das ligninas e correlacionar a eficiência das diferentes rotas de fosforilação com a estabilidade do material. As Figuras 13(A) e 13(B) apresentam os termogramas e suas respectivas curvas derivativas para as três amostras avaliadas (LAC, LAC-P H_3PO_4 e LAC-P DECTP). Os principais parâmetros extraídos dessas curvas estão sumarizados na Tabela 5, incluindo a temperatura inicial de degradação (Tonset), a temperatura de máxima taxa de perda de massa (Tmáx), a intensidade da DTG (IDTG) e o índice limitante de oxigênio (LOI). Além desses parâmetros, a tabela apresenta o resíduo final (RF), que atua como uma estimativa quantitativa do resíduo carbonáceo gerado em altas temperaturas, servindo como um indicador do potencial do material em mitigar a inflamabilidade.

Figura 13 - Curvas de TGA (a) e DTG (b) das amostras de lignina não modificada e ligninas modificadas.



Fonte: Autor, 2025.

Tabela 5 - Dados térmicos das ligninas obtidos por TGA e DTG.

Amostras	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	I_{DTG} (% °C⁻¹)	Resíduo final	LOI
LAC	247	354	- 0.21	38 %	32
LAC-P H₃PO₄	215	405	- 0.12	42 %	34
LAC-P DECTP	207	404	- 0.15	38 %	32

Fonte: Autor, 2025.

LOI= (Índice limitante de oxigênio), $LOI=17,5 + 0,4 * RF$ (Equação de Van Krevelen).

A análise térmica das ligninas quimicamente modificadas possibilita compreender como a fosforilação influencia tanto a estabilidade térmica quanto o comportamento frente à chama. As curvas de TGA e de DTG revelam diferenças marcantes no perfil de decomposição em relação à lignina não modificada, apontando que a introdução de grupos fosforados altera de maneira significativa a dinâmica de degradação.

Com isso podemos observar que na faixa de aproximadamente 200 °C, todas as amostras apresentaram perdas de massa semelhantes, relacionadas principalmente à liberação de água absorvida e compostos voláteis. Esse resultado indica que a modificação com H₃PO₄ ou DECTP não afetou substancialmente o conteúdo de voláteis, o que está em consonância com os achados de Widsten et al. (2020), que também observaram esse comportamento em ligninas técnicas modificadas para uso em polímeros. A partir desse patamar inicial de estabilidade, as diferenças tornam-se mais evidentes em temperaturas mais elevadas (Widsten, 2020).

Na faixa de temperatura entre 200 e 500 °C, a lignina não modificada (LAC) apresentou a maior temperatura de início de degradação (T_{onset}), registrada em 247 °C. Esse valor mais elevado indica maior estabilidade térmica inicial, atribuída à integridade da rede aromática e à presença predominante de ligações β-O-4, que conferem resistência à clivagem térmica. Em contraste, as amostras fosforiladas, LAC-P H₃PO₄ e LAC-P DECTP, exibiram valores de Tonset inferiores, de 215 °C e 207 °C, respectivamente. A redução observada sugere que a introdução de grupos fosforados antecipa o início do processo de degradação térmica da lignina. Esse efeito pode ser atribuído à ação catalítica dos grupos contendo fósforo, os quais promovem reações de desidratação e condensação em temperaturas mais baixas, modificando a rota de decomposição do polímero (Costes, 2017).

Apesar dessa redução inicial de estabilidade, as temperaturas máximas de degradação ($T_{\max}$) evidenciam um comportamento oposto. Enquanto a LAC atinge 354 °C, as amostras fosforiladas alcançam valores mais elevados, de 405 °C para LAC-P H_3PO_4 e 404 °C para LAC-P DECTP. Esse deslocamento da $T_{\max}$ sugere que, embora a degradação se inicie mais cedo, os grupos fosforados promovem a formação de estruturas térmicas mais resistentes e estáveis em estágios avançados. Essa tendência também foi observada por Yang et al. (2019), que relataram aumento da $T_{\max}$ em ligninas modificadas com ácido fosfórico (Yang, 2019).

A análise dos resíduos finais reforça essa interpretação, onde a amostra LAC-P H_3PO_4 apresentou teor residual de 42%, ligeiramente superior às demais (38%), indicando maior propensão à carbonização. Embora a diferença não seja estatisticamente expressiva, possui relevância prática, uma vez que a formação de resíduos carbonáceos atua como barreira contra a propagação da chama. Esse resultado é consistente com o trabalho de Solihat et al. (2022), que destacaram a capacidade das ligninas fosforiladas de favorecer a condensação de estruturas aromáticas, resultando em matrizes densas de carbono (Solihat, 2022). Nascimento et al. (2019) também observaram aumento no rendimento de carvão em lignina derivada de fibra de coco após modificação com ácido fosfórico, reforçando a tendência verificada neste estudo (Nascimento, 2019).

Os valores estimados do índice limite de oxigênio (LOI), obtidos pela equação de Van Krevelen (1975), corroboram a influência positiva da fosforilação. A amostra LAC-P H_3PO_4 apresentou LOI = 34, enquanto LAC e LAC-P DECTP registraram LOI = 32. Ainda que a diferença seja modesta, todos os valores estão acima do limiar de autoextinção (LOI > 28), indicando comportamento autoextinguível. Como ressaltado por Wilkie (2010), valores elevados de LOI estão diretamente relacionados à presença de elementos como o fósforo, que atuam tanto na inibição de radicais livres quanto na formação de camadas protetoras carbonizadas (Wilkie, 2010).

A convergência entre maior teor residual e valores ligeiramente superiores de LOI na amostra LAC-P H_3PO_4 sugere uma tendência de aprimoramento das propriedades retardantes de chama. Para aprofundar essa investigação e compreender o impacto estrutural da fosforilação, torna-se essencial a análise por Análise Dinâmico-Mecânica (DMA). Esta técnica fornecerá parâmetros sobre as propriedades viscoelásticas do material como, Módulo de armazenamento e $\tan \delta$.

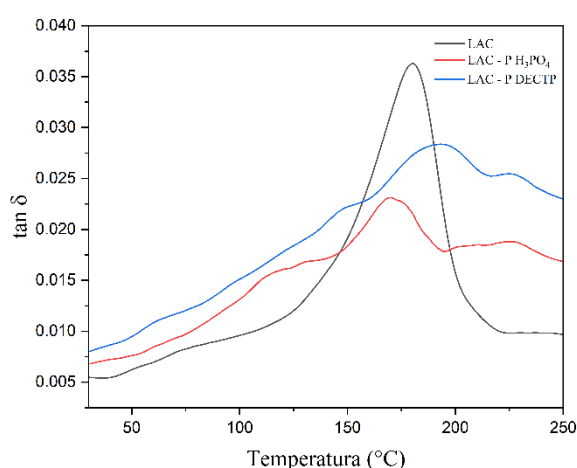
6.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Com a caracterização térmica das amostras de lignina concluída por meio da TGA/DTG,

o próximo passo foi avaliar como a fosforilação influencia o comportamento mecânico e viscoelástico dos materiais. Para isso, empregou-se a Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), técnica amplamente utilizada para investigar a resposta de materiais poliméricos à deformação oscilatória em função da temperatura. Essa técnica permite determinar parâmetros como o módulo de armazenamento (E'), que reflete a rigidez do material, e o fator de perda ($\tan \delta$), que indica a capacidade de dissipação de energia mecânica (Lomonaco, 2025). Além disso, a temperatura de transição vítrea (T_g), obtida a partir do pico de $\tan \delta$, fornece informações sobre a mobilidade das cadeias poliméricas e a estabilidade estrutural das amostras.

Essas informações estão apresentadas nas Figuras 14 (a) e (b) e os valores das T_g 's são apresentados na Tabela 6, que são ímpares para caracterizar o desempenho mecânico e a estabilidade térmica do polímero.

Figura 14 - Efeito da fosforilação na T_g das ligninas por DMA



Fonte: Autor, 2025.

Tabela 6 - Temperatura de transição vítrea das amostras de lignina

Amostras	T_g s (°C)	I_{Tg}
LAC	180	0,036
LAC – P H_3PO_4	169	0,023
LAC – P DECTP	194	0,028

Fonte: Autor, 2025

A análise dinâmico-mecânica (DMA) das amostras de lignina revela alterações nas propriedades térmicas e viscoelásticas em função da fosforilação com ácido fosfórico (H_3PO_4)

e DECTP. A temperatura de transição vítrea (T_g), obtida a partir do pico de $\tan \delta$, apresenta variações significativas entre as amostras. Do ponto de vista macromolecular, a mobilidade das cadeias na região da T_g reflete a facilidade com que os segmentos poliméricos realizam mudanças conformacionais coordenadas. Alterações nessa mobilidade nos mostram como a arquitetura interna do material foi reconfigurada, indicando variações no volume livre, na densidade de reticulação e nos impedimentos estéricos. Nesse contexto, a elevação da T_g observada na amostra LAC-P DECTP indica uma restrição dessa mobilidade, sugerindo que o agente fosforilante promove maior rigidez estrutural, possivelmente por meio de interações intermoleculares mais fortes ou da inserção de grupos que dificultam o movimento segmentar.

Por outro lado, a amostra LAC-P H_3PO_4 apresenta uma T_g ligeiramente inferior à da lignina não modificada, o que aponta para uma maior mobilidade das cadeias. Esse comportamento sinaliza um provável aumento no volume livre intrínseco ou a ruptura de interações originais da matriz. Isso pode ser atribuído à maior acidez do ácido fosfórico, que facilita reações de desidratação e carbonização precoce, resultando em uma estrutura momentaneamente mais flexível. Mazurkevici et al. (2021) destacam que modificações químicas com ácidos fortes podem reduzir a densidade de reticulação nativa e aumentar a mobilidade segmentar, o que contribui para a diminuição da T_g (Mazurkevici, 2021).

No gráfico de $\tan \delta$, observa-se que tanto a LAC-P H_3PO_4 quanto a LAC-P DECTP apresentam picos relativamente largos em relação ao material de partida. Uma base de pico mais ampla indica uma maior distribuição de tempos de relaxamento das cadeias, refletindo uma maior heterogeneidade molecular e, conseqüentemente, uma maior capacidade de dissipação de energia. Em contraste, a LAC exibe um pico mais estreito, característico de uma estrutura com relaxamentos mais uniformes. Solihat et al. (2022) explicam que a largura do pico de $\tan \delta$ está correlacionada à distribuição dos ambientes químicos dos segmentos móveis na matriz polimérica, sendo que modificações estruturais complexas, como a fosforilação, tendem a ampliar essa distribuição (Solihat, 2022).

Esses resultados demonstram que a fosforilação da lignina não apenas altera sua inflamabilidade, como também modifica a dinâmica estrutural de suas cadeias. A escolha do agente fosforilante dita a restrição ou a facilitação da mobilidade polimérica, influenciando diretamente a T_g e o comportamento viscoelástico, o que permite o ajuste do desempenho termomecânico do material conforme a aplicação desejada.

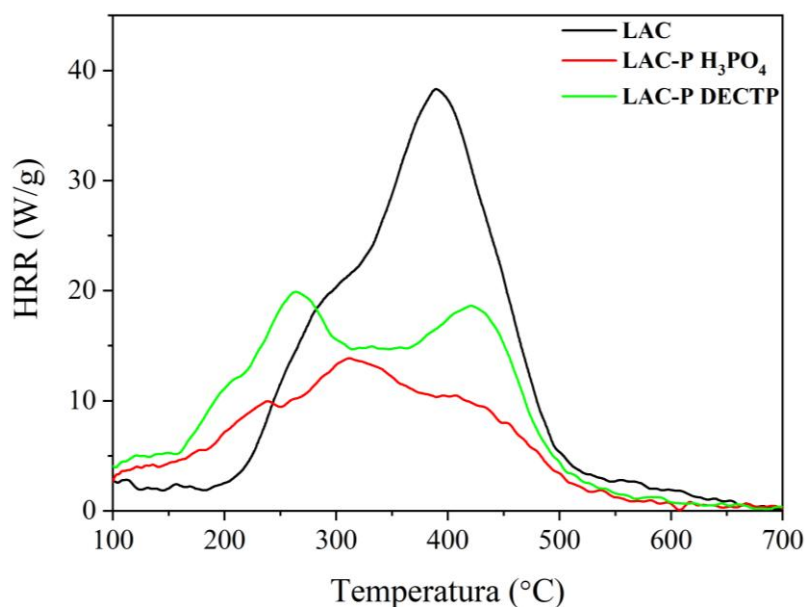
6.8 Microcalorimetria de combustão (MCC)

Além de avaliar a estabilidade térmica, é fundamental compreender a inflamabilidade

de um material, ou seja, sua tendência a iniciar e sustentar a combustão. A Microcalorimetria de Combustão (MCC) é uma técnica padrão e confiável para quantificar esse comportamento. Ao submeter uma pequena amostra a um fluxo de pirólise e, em seguida, a um fluxo de combustão, a MCC mede o calor liberado durante a queima.

Utilizou-se a MCC para complementar os dados de TGA e obter uma visão mais completa do impacto da fosforilação nas propriedades de retardância de chama da lignina. Os resultados desta análise são apresentados na Figura 15 e na Tabela 7, onde permitem correlacionar diretamente a incorporação de fósforo com as suas propriedades termo-oxidativas.

Figura 15 - Variação da Taxa de Liberação de Calor (HRR) em função da temperatura para as ligninas não modifica e fosforiladas.



Fonte: Autor, 2025.

Tabela 7 - Dados de combustão das ligninas não modificada e fosforiladas obtidos por análise de MCC.

Amostras	HRC (J/g.K)	pHRR (W/g)	THR (kJ/g)
LAC	39,4	38,34	6,8
LAC – P H ₃ PO ₄	14,1	14	1,9
LAC – P DECTP	20,5	20,02	2,7

Fonte: Autor, 2025.

Os dados obtidos por meio da Microcalorimetria de Combustão (MCC) evidenciam que a fosforilação da lignina acetossolve (LAC), tanto com ácido fosfórico (H_3PO_4) quanto com DECTP, conferiu propriedades altamente eficazes de retardância à chama. A análise quantitativa revela uma redução expressiva nos principais parâmetros de inflamabilidade pico da taxa de liberação de calor (pHRR), capacidade de liberação de calor (HRC) e calor total liberado (THR) confirmando o efeito positivo da modificação química.

Essa redução significativa decorre da incorporação de fósforo à estrutura da lignina, atuando como retardante de chama na fase condensada (Mendis, 2017). O fósforo catalisa reações de desidratação e carbonização durante a pirólise, promovendo a formação de uma camada carbonácea mais espessa e estável. Essa camada funciona como uma barreira térmica e física, protegendo o material da ação direta do calor e do oxigênio, além de restringir a liberação de gases inflamáveis — fatores que reduzem drasticamente a taxa de decomposição térmica e a emissão de calor (Mendis, 2017).

Mendis et al. (2017) demonstraram que a fosforilação da lignina com cloreto de difenil fosforila reduziu o pHRR em 40% e o calor total de combustão em 20% em compósitos, devido à formação de estruturas carbonáceas do tipo espuma fechada, altamente eficazes como barreira térmica (Mendis, 2017). De modo semelhante, Khodavandegar e Fatehi (2024) modificaram lignina Kraft com ácido fítico, obtendo aumento no índice de oxigênio limite (LOI) e maior estabilidade térmica, além de redução expressiva na densidade de fumaça (Khodavandegar, 2024).

Comparando os dois agentes fosforilantes, observa-se que a amostra LAC-P H_3PO_4 apresenta o melhor desempenho na mitigação da inflamabilidade, com os menores valores de HRC, pHRR e THR. Essa superioridade pode ser atribuída à maior acidez e capacidade catalítica do ácido fosfórico em relação ao DECTP (Li, 2022), o que favorece uma carbonização mais eficiente e a formação precoce de uma camada protetora de char. O perfil de liberação de calor (HRR) dessa amostra é visivelmente mais suprimido, indicando uma degradação térmica controlada e uma barreira carbonácea mais coesa.

Em contraste, a amostra LAC-P DECTP apresentou valores intermediários de HRC, pHRR e THR, com picos de liberação de calor mais distribuídos, sugerindo uma decomposição térmica em múltiplas etapas e uma carbonização menos uniforme. Ainda assim, a redução significativa desses parâmetros em relação à lignina não modificada evidencia que a fosforilação, independentemente do agente utilizado, contribui de forma decisiva para o aumento da estabilidade térmica e da resistência à combustão.

É relevante destacar que o valor de HRC obtido para a LAC-P H_3PO_4 encontra-se muito

abaixo do limite de $200 \text{ J/g}\cdot\text{K}$, considerado pela literatura como indicativo de materiais autoextinguíveis (Lyon, 2004). Essa característica reforça o potencial da lignina fosforilada por ácido fosfórico como um retardante de chama de base biológica altamente eficiente, capaz de reduzir drasticamente a taxa de liberação de calor e, conseqüentemente, a propagação da combustão.

7. CONCLUSÕES

A fibra de coco seco demonstrou-se uma fonte viável de lignina, confirmando o potencial de valorização de um resíduo agroindustrial abundante e de baixo custo. O processo organossolve adotado mostrou-se eficiente para a obtenção da lignina acetossolve (LAC), fornecendo um material com características estruturais adequadas para modificação química e aplicações de maior valor agregado.

A fosforilação da LAC por duas rotas distintas utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4) e dietil clorotiofosfato (DECTP) resultou em ligninas funcionalizadas com diferentes teores de fósforo, evidenciando a eficiência de ambas as metodologias. As análises espectroscópicas confirmaram alterações significativas na distribuição de grupos funcionais, indicando repolimerização parcial da estrutura e maior acessibilidade química, aspectos fundamentais para ampliar a reatividade e a aplicabilidade da lignina modificada.

Do ponto de vista térmico, as ligninas fosforiladas apresentaram maior estabilidade em comparação à lignina não modificada. A rota baseada em H_3PO_4 destacou-se por elevar a temperatura de degradação máxima ($405\text{ }^\circ\text{C}$), aumentar o resíduo carbonáceo e alcançar índice limitante de oxigênio (LOI) de 34, classificando o material como autoextinguível. Esses resultados reforçam o papel do fósforo como elemento chave na formação de barreiras carbonáceas protetoras durante a combustão.

A microcalorimetria de combustão (MCC) consolidou a superioridade da lignina fosforilada com H_3PO_4 , que apresentou reduções expressivas na taxa de liberação de calor máxima (pHRR), no calor total liberado (THR) e, sobretudo, no índice de liberação de calor (HRC). A diminuição significativa do HRC, parâmetro crítico na avaliação da inflamabilidade, evidencia não apenas a maior segurança térmica do material, mas também a eficiência do ácido fosfórico como catalisador da carbonização precoce.

De forma integrada, este estudo demonstra que a fosforilação da lignina acetossolve do coco seco é uma estratégia eficaz e ambientalmente adequada para a valorização de resíduos lignocelulósicos. Embora não tenham sido realizados ensaios em matrizes poliméricas, os resultados obtidos apontam para um forte potencial de aplicação das ligninas fosforiladas como aditivos retardantes de chama, contribuindo para o desenvolvimento de materiais mais seguros, sustentáveis e alinhados às demandas da bioeconomia.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, R. F. et al. Unveiling the mechanistic aspects of methylene blue adsorption onto a novel phosphate-decorated coconut fiber **lignin**. **International journal of biological macromolecules**, v. 253, n. Pt 4, p. 127011, 2023.
- Aro, T.; Fatehi, P. Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin. **ChemSusChem** 2017.
- APPAVOO, Divambal; AMARNATH, Nagarjuna; LOCHAB, Bimlesh. Cardanol and eugenol sourced sustainable non-halogen flame retardants for enhanced stability of renewable polybenzoxazines. *Frontiers in chemistry*, v. 8, p. 711, 2020.
- ABDULKHANI, A. et al. Valorization of bagasse alkali lignin to water-soluble derivatives through chemical modification. **Biomass conversion and biorefinery**, 2022.
- Adewuyi, A. Underutilized lignocellulosic residues as feedstock sources for biofuel production in developing countries. **Front. Energy Res.** 2022, 10, 1–21
- ALONGI, J.; HAN, Z.; BOURBIGOT, S. Flame retardant polymer systems: recent developments and future perspectives. **Progress in Polymer Science**, v. 113, p. 101362, 2021. DOI: [10.1016/j.progpolymsci.2020.101362](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101362).
- ARGYROPOULOS, Dimitris S.; PAJER, Nicolò; CRESTINI, Claudia. Quantitative ³¹P NMR analysis of lignins and tannins. **Journal of visualized experiments.**, n. 174, 2021.
- ARGYROPOULOS, D. D. S. et al. Kraft lignin: A valuable, sustainable resource, opportunities and challenges. **ChemSusChem**, v. 16, n. 23, 2023.
- ARIYANTA, H. A. et al. Current roles of lignin for the agroindustry: Applications, challenges, and opportunities. **International journal of biological macromolecules**, v. 240, n. 124523, p. 124523, 2023.
- AVELINO, F. et al. Tailor-made organosolv lignins from coconut wastes: Effects of green solvents in microwave-assisted processes upon their structure and antioxidant activities. **Bioresource Technology Reports**, v. 7, n. March, p. 100219, 2019a.

AVELINO, F. et al. The influence of the structural features of lignin-based polyurethane coatings on ammonium sulfate release: kinetics and thermodynamics of the process. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 16, n. 2, p. 449–463, 2019.

AVELINO, F. et al. Thermal and mechanical properties of coconut shell lignin-based polyurethanes synthesized by solvent-free polymerization. **Journal of materials science**, v. 53, n. 2, p. 1470–1486, 2018.

Baby, A.; Tretsiakova-McNally, S.; Arun, M.; Joseph, P.; Zhang, J. Reactive and Additive Modifications of Styrenic Polymers with Phosphorus-Containing Compounds and Their Effects on Fire Retardance. **Molecules** 2020, 25, 3779

BAJWA, D. S. et al. Industrial Crops & Products A concise review of current lignin production , applications , products and their environment impact. **Industrial Crops & Products**, v. 139, n. June, p. 111526, 2019.

BERGRATH, J. et al. Beyond yield optimization: The impact of organosolv process parameters on lignin structure. **Macromolecular materials and engineering**, v. 308, n. 10, 2023.

BHATIA, T. et al. A review on cellulose degrading microbes and its applications. **Industrial biotechnology (New Rochelle, N.Y.)**, v. 20, n. 1, p. 26–39, 2024.

BRAY, R. J. et al. The controlled atmosphere cone calorimeter: a literature review. **Fire and Materials**, v. 47, n. 2, p. 123–145, 2023. DOI: [10.1002/fam.3087](https://doi.org/10.1002/fam.3087).

BRAINER, M. S. (ED.). COCO: PRODUÇÃO E MERCADO. [s.l.] **Cetene**, 2021. v. 206

BO, Caiying et al. Cardanol derived P, Si and N based precursors to develop flame retardant phenolic foam. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 12082, 2020.

BOROVKOVA, V. S. et al. Molecular characteristics and antioxidant activity of spruce (*Picea abies*) hemicelluloses isolated by catalytic oxidative delignification. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 27, n. 1, p. 266, 2022

BRIENZA, F. et al. A guide to lignin valorization in biorefineries: traditional, recent, and forthcoming approaches to convert raw lignocellulose into valuable materials and chemicals. **RSC Sustainability**, v. 2, n. 1, p. 37–90, 2024.

BROVOLD, M. et al. Naturally-derived biomaterials for tissue engineering applications. **Advances in experimental medicine and biology**, v. 1077, p. 421–449, 2018.

CHOUDHARI, S. R.; UMATE, M. L. Epoxy based composite material from the coconut fiber. **International Journal of Scientific Research in Science and Technology**, v. 11, n. 5, p. 386–390, 2024.

Camargo Rocha, Keli & Ferreira, Marcela & Garcia, Carlos. (2022). Produção e produtos à base de coco (*Cocos nucifera* L.): uma revisão / Production and products based on coconut (*Cocos nucifera* L.): a review. **Brazilian Journal of Development**. 8. 41476-41491. 10.34117/bjdv8n5-573

CAPRICHIO, J. C.; FOX, B.; HAMEED, N. Multifunctionality in epoxy resins. **Polymer reviews (Philadelphia, Pa.)**, v. 60, n. 1, p. 1–41, 2020.

CARVALHEIRO, F. et al. Effective mild ethanol-based organosolv pre-treatment for the selective valorization of polysaccharides and lignin from agricultural and forestry residues. **Energies**, v. 15, n. 15, p. 5654, 2022.

CHAUHAN, P. S. et al. Next generation applications of lignin derived commodity products, their life cycle, techno-economics and societal analysis. **International journal of biological macromolecules**, v. 197, p. 179–200, 2022.

CHEN, M. et al. Lignin hydrogenolysis: Phenolic monomers from lignin and associated phenolates across plant clades. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 11, n. 27, p. 10001–10017, 2024.

Chin DWK, Lim S, Pang YL, Lam MK. Revisão fundamental do pré-tratamento organosolv e seus desafios no bioprocessamento consolidado emergente. **Biofuels Bioprod Biorefin**. 2020; 14 :808–829. doi:

COSTES, L. et al. Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection. **Materials science & engineering. R, Reports: a review journal**, v. 117, p. 1–25, 2017.

DA SILVA COSTA, D. et al. Towards phosphorylated lignin-based epoxy resins: An integrated technological route to obtain a macromonomer with enhanced thermal and potential flame-retardant properties. **International journal of biological macromolecules**, v. 304, n. Pt 2, p. 140821, 2025.

DA MATA, A. K. A. et al. Development of an eco-friendly acetosolv protocol for tuning the acetylation of coconut shell lignin: Structural, antioxidant, solubility and UV-blocking properties. **International journal of biological macromolecules**, v. 211, p. 271–280, 2022.

D.J. Kalita, I. Tarnavchyk, B.J. Chisholm, D.C. Webster, Novel bio-based epoxy resins from eugenol as an alternative to BPA epoxy and high throughput screening of the cured coatings, **Polymer** 233 (2021), 124191, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124191>.

DE SOUSA NASCIMENTO, L. et al. Development of a phosphorous-based biorefinery process for producing lignocellulosic functional materials from coconut wastes. **International journal of biological macromolecules**, v. 239, n. 124300, p. 124300, 2023.

DESHPANDE, R. et al. Structural basis for lignin recalcitrance during sulfite pulping for production of dissolving pulp from pine heartwood. **Industrial crops and products**, v. 177, n. 114391, p. 114391, 2022.

DIAS, O. A. T. et al. Recent approaches and future trends for lignin-based materials. **Molecular crystals and liquid crystals**, v. 655, n. 1, p. 204–223, 2020.

DURAND, K. et al. Study of purified cellulosic pulp and lignin produced by wheat straw biorefinery. **Macromol**, v. 4, n. 3, p. 650–679, 2024.

EKPE, O. D. et al. Introduction of emerging halogenated flame retardants in the environment. Em: Comprehensive Analytical Chemistry. [s.l.] **Elsevier**, 2020. p. 1–39.

EL-AOUNI, N. et al. Innovative phosphorus-containing epoxy resins: A new approach to acidic corrosion protection. **Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects**, v. 690, n. 133730, p. 133730, 2024.

Epoxy Resin Market Size, Share & Trends Analysis Report by Application (Adhesives, Electrical & Electronics, Paints & Coatings, Wind Turbines, Composites, Construction), By Region, And Segment Forecasts, 2022 – 2030, **Grand View Research**.

ECOCHARD, Yvan et al. Cardanol and eugenol based flame retardant epoxy monomers for thermostable networks. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 24, n. 9, p. 1818, 2019.

FABBRI, F. et al. The biomodified lignin platform: A review. **Polymers**, v. 15, n. 7, 2023.

FARIAS, P. A. M. et al. Análise antimicrobiana e toxicológica do extrato bruto seco do epicarpo do coco catolé (*Syagrus cearensis* Noblick). **Research, Society and Development**, v. 11, n. 17, p. e247111739012, 2022.

FELIPE, V. T. A. et al. High-performance acetosolv lignin-incorporated DGEBA cured with aprotic imidazolium-based ionic liquid: Polymerization, chemical, thermal and combustion aspects of the thermosetting materials. **International journal of biological macromolecules**, v. 242, n. Pt 2, p. 124863, 2023.

Faye, M. Decostanzi, Y. Ecochard, S. Caillol, Eugenol bio-based epoxy thermosets: from cloves to applied materials, **Green Chem.** 19 (2017) 5236–5242,

FISKARI, J.; KILPELÄINEN, P. Acid sulfite pulping of *Acacia mangium* and *Eucalyptus pellita* as a pretreatment method for multiproduct biorefineries. **Asia-Pacific journal of chemical engineering**, v. 16, n. 6, 2021.

GAO, C. et al. Phosphorylated kraft lignin with improved thermal stability. **International journal of biological macromolecules**, v. 162, p. 1642–1652, 2020.

GAO, W.; INWOOD, J. P. W.; FATEHI, P. Sulfonation of phenolated Kraft lignin to produce water soluble products. **Journal of wood chemistry and technology**, v. 39, n. 4, p. 225–241, 2019a.

GAAN, Sabyasachi; SUN, Gang. Effect of phosphorus and nitrogen on flame retardant cellulose: A study of phosphorus compounds. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 78, n. 2, p. 371–377, 2007.

GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, I. B. **Produção Agropecuária**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/coco-da-baia/ce>>. Acesso em: 11 ago. 2025.

Gouveia, J. R., Garcia, G. E. S., Antonino, L. D., Tavares, L. B., and Dos Santos, D. J. (2020). “Epoxidation of kraft lignin as a tool to improve the mechanical properties of epoxy adhesive”, **Molecules** 25(11), 1-18. DOI: 10.3390/

Guan, M., Li, C., Shan, X., Chen, F., Wang, S., Dixon, R., & Zhao, Q. (2022). Mecanismos duplos do álcool coníferílico na regulação da via fenilpropanoide. **Frontiers in Plant Science**

, 13. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.896540>.

H. Vahabi, F. Laoutid, M. Mehrpouya, M.R. Saeb, P. Dubois, Flame retardant polymer materials: An update and the future for 3D printing developments, **Materials Science and Engineering: R: Reports**. 144 (2021) 100604. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100604>.

HAQ, I.; MAZUMDER, P.; KALAMDHAD, A. S. Recent advances in removal of lignin from paper industry wastewater and its industrial applications – A review. **Bioresource technology**, v. 312, n. 123636, p. 123636, 2020.

HABIBI, Youssef. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 5, p. 1519–1542, 2014.

HENRIKSSON, G.; GERMGÅRD, U.; LINDSTRÖM, M. E. A review on chemical mechanisms of kraft pulping. **Nordic pulp & paper research journal**, v. 0, n. 0, 2024. <https://doi.org/10.1515/npprj-2023-0015>

Huang, W.; Shi, Y.; Yan, H.; Wang, H.; Wu, D.; Grierson, D.; Chen, K. Calcium-mediated homogalacturonan pectin complexation in cell walls contributes to increased firmness in loquat fruits during postharvest storage. **Journal of Advanced Research** 2023, 49, 47-62

HULL, T. R.; STEC, A. A. Assessment of polymer flammability using limiting oxygen index data. **Fire Science Reviews**, v. 10, n. 1, p. 1–25, 2021. DOI: [10.1186/s40038-021-00221-5](https://doi.org/10.1186/s40038-021-00221-5).

Holechek JL, Geli HME, Sawalhah MN, Valdez R. Uma avaliação global: A energia renovável pode substituir os combustíveis fósseis até 2050? **Sustentabilidade**. 2022;14:4792. DOI: 10.3390/su14084792

Hujun Niu et al. "Exploração das ligações entre lignina e carboidratos na polpa Kraft de palha de trigo usando um traçador isotópico $^{13}\text{C}/2\text{H}$." **Molecules** , 28 (2023). <https://doi.org/10.3390/molecules28227493> .

Fatehi, P. Inwood, J. P.; Pakzad, L.. Production of sulfur containing kraft lignina products. **BioResources** 2017, 13, 53–70.

IRAM, A.; BERENJIAN, A.; DEMIRCI, A. A review on the utilization of lignin as a fermentation substrate to produce lignin-modifying enzymes and other value-added products. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 26, n. 10, p. 2960, 2021.

ROJAS-SANDOVAL, J.; ACEVEDO-RODRÍGUEZ, P. *Cocos nucifera* (coconut). 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1079/fc.11788.20210113831>>.

Jablonskis, A., Arshanitsa, A., Arnautov, A., Telysheva, G., e Evtuguin, D. (2018). "Evaluation of Ligno Boost™ softwood kraft lignin epoxidation as an approach for its application in cured epoxy resins", **Industrial Crops and Products** 112, 225-235.

JEFFERSON ANDREW, J. et al. Environmentally friendly fire retardant natural fibre composites: A review. **International materials reviews**, v. 69, n. 5–6, p. 267–308, 2024.

JIANG, X. et al. Alkylation modification for lignin color reduction and molecular weight adjustment. **International journal of biological macromolecules**, v. 201, p. 400–410, 2022.

Joseph, P.; Tretsiakova-McNally, S. Melt-Flow Behaviours of Thermoplastic Materials under Fire Conditions: Recent Experimental Studies and Some Theoretical Approaches. **Materials** 2015, 8, 8793–8803.

KHODAVANDEGAR, S.; FATEHI, P. Phytic acid derivatized lignin as a thermally stable and flame retardant material. **Green chemistry: an international journal and green chemistry resource: GC**, 2024.

KOROBEGINICHEV, Oleg *et al.* Mechanisms of the action of fire-retardants on reducing the flammability of certain classes of polymers and glass-reinforced plastics based on the study of their combustion. **Polymers**, v. 14, n. 21, p. 4523, 2022.

KIM, G.-H.; UM, B.-H. Fractionation and characterization of lignins from *Miscanthus* via organosolv and soda pulping for biorefinery applications. **International journal of biological macromolecules**, v. 158, p. 443–451, 2020.

Klett, Adam Scott. "Purification, fractionation, and characterization of lignin from Kraft black liquor for use as a renewable biomaterial." (2017).

KUMAR, S.; RAMESH KUMAR, S. Ionic liquids as environmental friendly cutting fluids - a review. **Materials today: proceedings**, v. 37, p. 2121–2125, 2021.

LAURE, S.; LESCHINSKY, M.; FRÖHLING, M.; SCHULTMANN, F.; UNKELBACH, G. Assessment of an organosolv lignocellulose biorefinery concept based on a material flow analysis of a pilot plant. **Cellulose Chemistry and Technology, Bucuresti**, v. 48, n. 9-10, p. 793-798, 2014.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in polymer science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

LI, N. et al. Fabrication of eco-friendly and efficient flame retardant modified cellulose with antibacterial property. **Journal of colloid and interface science**, v. 618, p. 462–474, 2022.

LIU, Z.-H. et al. Identifying and creating pathways to improve biological lignin valorization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 105, p. 349–362, 2019.

LEE, J.-H. et al. Effect of phosphorylated lignin on flame retardancy of polypropylene-based composites. **Journal of applied polymer science**, v. 139, n. 28, 2022.

LETOURNEAU, D. R.; VOLMER, D. A. Mass spectrometry-based methods for the advanced characterization and structural analysis of lignin: A review. **Mass spectrometry reviews**, v. 42, n. 1, p. 144–188, 2023.

LIN, Chia-Feng *et al.* Phosphorylated and carbamylated Kraft lignin for improving fire- and biological-resistance of Scots pine wood. **International journal of biological macromolecules**, v. 276, n. Pt 1, p. 133734, 2024.

LIN, Q. et al. Molecular scale behavior of xylan during solvent-controlled extraction and precipitation. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 25, n. 41, p. 28078–28085, 2023.

LIU, Q. et al. Recent developments in the flame-retardant system of epoxy resin. **Materials**, v. 13, n. 9, 2020.

Liu, Z., Lu, X., An, L., and Xu, C. (2016). “A Novel Cationic Lignin-Amine Emulsifier with Enhanced High Performance via Phenolation and Mannich Reactions,” **BioResources** 11(3), 6438-6451. DOI: 10.15376/biores.11.3.6438-6451

LIYANAPATHIRANAGE, A. et al. Recent developments in edible films and coatings for fruits and vegetables. **Coatings**, v. 13, n. 7, p. 1177, 2023.

LINDNER, M. et al. Assessing lignocellulosic biomass potentials from forests and industry. Em: Modeling and Optimization of Biomass Supply Chains. **Elsevier**, 2017. p. 127–167.

LI, Na et al. Fabrication of eco-friendly and efficient flame retardant modified cellulose with antibacterial property. **Journal of colloid and interface science**, v. 618, p. 462–474, 2022.

LYON, Richard E.; WALTERS, Richard N. The relation between polymer structure and

flammability. **Journal of Fire Sciences**, v. 22, n. 1, p. 7-27, Jan. 2004.

LOMONACO, Diego *et al.* Innovative application of dynamic mechanical analysis for accurate glass transition determination in technical lignins. **Journal of polymer research**, v. 32, n. 8, 2025.

LOU, H. *et al.* Preparation of lignin-based superplasticizer by graft sulfonation and investigation of the dispersive performance and mechanism in a cementitious system. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 52, n. 46, p. 16101–16109, 2013.

LUO, F. *et al.* Towards fire-safe, smoke-suppression and recyclable epoxy composite from bio-derived flame retardant. **Polymer degradation and stability**, v. 227, n. 110894, p. 110894, 2024.

LU, X.; GU, X. A review on lignin-based epoxy resins: Lignin effects on their synthesis and properties. **International journal of biological macromolecules**, v. 229, p. 778–790, 2023.

LU, X.; GU, X. A sustainable lignin-based epoxy resin: Its preparation and combustion behaviors. **Industrial crops and products**, v. 192, n. 116151, p. 116151, 2023.

Marciano, S.J., Avelino, F., da Silva, L.R.R. *et al.* Microwave-assisted phosphorylation of organosolv lignin: new bio-additives for improvement of epoxy resins performance. **Biomass Conv. Bioref.** 12, 619–631 (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01048-7>

MARÍN-VELÁSQUEZ, T. D. *et al.* Capacidad de retención de hidrocarburos del endocarpio de coco en aguas aceitosas. **Tecnología y ciencias del agua**, v. 12, n. 1, p. 01–36, 2021.

MENG, X. *et al.* Determination of hydroxyl groups in biorefinery resources via quantitative ³¹P NMR spectroscopy. **Nature protocols**, v. 14, n. 9, p. 2627–2647, 2019.

MARQUES, J. F. *et al.* Performance of phosphorylated tannin-based intumescent coatings in passive fire protection. **Journal of Coatings Technology and Research**, 2021.

MARQUES, J. F. *et al.* Bio-based phenolic phosphorus flame retardants for epoxy resins: synthesis, characterization and fire behavior. **Polymer Degradation and Stability**, v. 183, p. 109–124, 2021. DOI: [10.1016/j.polymdegradstab.2020.109124](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109124).

MATSUSHITA, Y. *et al.* A biobased flame-retardant resin based on lignin. **Advanced sustainable systems**, v. 1, n. 10, p. 1700073, 2017.

MAZURCHEVICI, Simona-Nicoleta *et al.* Dynamic Mechanical Analysis and thermal expansion of lignin-based biopolymers. **Polymers**, v. 13, n. 17, p. 2953, 2021.

MAYARA, M. et al. Ecophysiology of the tall coconut growing under different coastal areas of northeastern Brazil. **Agricultural Water Management**, v. 232, n. January, p. 106047, 2020.

MBOOWA, D. A review of the traditional pulping methods and the recent improvements in the pulping processes. **Biomass conversion and biorefinery**, v. 14, n. 1, p. 1–12, 2024.

MENDIS, G. P. et al. Phosphorylated lignin as a halogen-free flame retardant additive for epoxy composites. **Green materials**, v. 4, n. 4, p. 150–159, 2016.

Meng X, Zhang S, Scheidemantle B, Wang YY, Pu Y, Wyman CE, Cai CM, Ragauskas AJ (2022) Preparation and characterization of aminated co-solvent enhanced lignocellulosic fractionation lignin as a renewable building block for the synthesis of nonisocyanate polyurethanes. **Ind Crops Prod** 178:114579

METWALLY, N.; OWIS, A.; EL-TOHAMY, F. Recycling and chemistry of the lignocellulosic biomass for cotton stalks to primer value-added products. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 0, n. 0, p. 0–0, 2023.

MISTRY, K. K. et al. Tribological performance of EP lubricants with phosphorus-based additives. **Tribology transactions**, v. 56, n. 4, p. 645–651, 2013.

MOIN, A. et al. Phosphorus-modified lignin for enhanced UV resistance and thermal stability. **Materials Today Chemistry**, v. 18, p. 100–110, 2025.

MORALES, M. et al. Life cycle assessment of lignocellulosic bioethanol: Environmental impacts and energy balance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1349–1361, 2015.

Nascimento, R. M., et al. Fosforilação de lignina de fibra de coco para aplicação como retardante de chama. *Revista Matéria*, 2019.

NERO, M. et al. The nanoscale ordering of cellulose in a hierarchically structured hybrid material revealed using Scanning Electron Diffraction. **Small methods**, v. 8, n. 5, p. e2301304, 2024.

OTTO, Raphael *et al.* The gas- and condensed-phase efficacy of functionalized phosphorus flame retardants for cotton fabric: Phenyl vs. Phenoxy groups. **Polymers**, v. 17, n. 7, p. 924, 2025.

ÖZER, M. S.; GAAN, S. Recent developments in phosphorus based flame retardant coatings for textiles: Synthesis, applications and performance. **Progress in organic coatings**, v. 171, n. 107027, p. 107027, 2022.

PANTELAKI, I.; VOUTSA, D. Organophosphate flame retardants (OPFRs): A review on analytical methods and occurrence in wastewater and aquatic environment. **The Science of the total environment**, v. 649, p. 247–263, 2018.

PARCHETA-SZWINDOWSKA, P. et al. A comprehensive review of reactive flame retardants for polyurethane materials: Current development and future opportunities in an environmentally friendly direction. **International journal of molecular sciences**, v. 25, n. 10, p. 5512, 2024.

PAZZAGLIA, A.; ROMAGNOLI, F.; CASTELLANI, B. Environmental assessment of cellulose pulp production from wood waste using organosolv treatment. **Environmental and Climate Technologies**, v. 28, n. 1, p. 712–723, 2024.

PONTES, R. et al. Lignin recovery from a mixture of SIX lignocellulosic biomasses within a biorefinery scheme based on a sequential process of autohydrolysis and organosolv. **Separation and purification technology**, v. 325, n. 124663, p. 124663, 2023.

PRIEUR, B. et al. Phosphorylation of lignin: characterization and investigation of the thermal decomposition. **RSC advances**, v. 7, n. 27, p. 16866–16877, 2017.

PUTRA, F. J. N. et al. Valorization of lignin and its derivatives using yeast. **Processes (Basel, Switzerland)**, v. 10, n. 10, p. 2004, 2022.

QIU, X. et al. Alkyl chain cross-linked sulfobutylated liginosulfonate: A highly efficient dispersant for carbendazim suspension concentrate. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 3, n. 7, p. 1551–1557, 2015.

QIN, W. et al. Lignin hydrolysis and phosphorylation mechanism during phosphoric acid-acetone pretreatment: a DFT study. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 19, n. 12, p. 21335–21349, 2014.

RABELO, S. C. et al. Organosolv pretreatment for biorefineries: Current status, perspectives, and challenges. **Bioresource technology**, v. 369, n. 128331, p. 128331, 2023.

Rao, W.H.; Zhu, Z.M.; Wang, S.X.; Wang, T.; Tan, Y.; Liao, W.; Zhao, H.B.; Wang, Y.Z. A

reactive phosphorus-containing polyol incorporated into flexible polyurethane foam: Self-extinguishing behavior and mechanism. **Polym. Degrad. Stab.** 2018, 153, 192–200.

RUWOLDT, J.; SYVERUD, K.; TANASE-OPEDAL, M. Purification of soda lignin. **Sustainable Chemistry for the Environment**, v. 6, n. 100102, p. 100102, 2024.

MD SALLEH, M. et al. Potential applications of lignin and its derivatives from lignocellulosic biomass – a review. **Jurnal teknologi**, v. 85, n. 3, p. 43–59, 2023.

Schmidt, S.; Mahrholz, T.; Kuhn, A.; Wierach, P. € “Powder binders used for the manufacturing of wind turbine rotor blades. Part 1. Characterization of resin-binder interaction and preform properties”, **Polym. Compos.** 2018, 39, 708–717. DOI: 10.1002/pc.23988.

Shi et al. "Um composto de hemicelulose inicializado com microgotas de metal líquido para impressão 3D de hospedeiro de ânodo em bateria de íons de zinco." **Advanced Materials** , 35 (2023). <https://doi.org/10.1002/adma.202300109> .

Singh, P., Dubey, P., Younis, K. et al. A review on the valorization of coconut shell waste. **Biomass Conv. Bioref.** 14, 8115–8125 (2024). <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03001-2>

SONG, C. et al. Influence of structure and functional group of modified kraft lignin on adsorption behavior of dye. **International journal of biological macromolecules**, v. 240, p. 124368, 2023.

SOUZA, Liliana Bernardino de Oliveira e. Pré-tratamento Organossolve da Biomassa Residual de Eucalipto Utilizando EtanoL. 2021.101 f. Dissertação (Mestrado em Biocombustíveis) - Universidade de Uberlândia, Uberlândia, 2018. DOI <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2021.228>

SOLIHAT, Nissa Nurfajrin et al. Recent Developments in Flame-Retardant Lignin-Based Biocomposite: Manufacturing, and characterization. **Journal of polymers and the environment**, v. 30, n. 11, p. 4517–4537, 2022.

STERNBERG, J.; SEQUERTH, O.; PILLA, S. Green chemistry design in polymers derived from lignin: review and perspective. **Progress in polymer science**, v. 113, n. 101344, p. 101344, 2021.

SUOTA, M. J. et al. Lignin functionalization strategies and the potential applications of its derivatives – A Review. **Bioresources**, v. 16, n. 3, p. 6471–6511, 2021

SUN, Ling et al. Preparation, characterization and testing of flame retardant cotton cellulose material: flame retardancy, thermal stability and flame-retardant mechanism. **Cellulose (London, England)**, v. 28, n. 6, p. 3789–3805, 2021.

SHI, Y. et al. Structural characterization of lignin by FTIR and NMR techniques. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 24, n. 5, p. 389–400, 2019.

TAIB, M. N. A. M. et al. Recent progress in development of functionalized lignin towards sustainable applications. **Journal of polymers and the environment**, 2024.

Tang S, Liu R, Sun FF, et al. Bioprocessing of tea oil fruit peel with acetic acid organosolv pretreatment combined with alkaline H₂O₂. **Biotechnol Biofuels**. 2017; 10 :1–12. doi: 10.1186/s13068-017-0777-1.

The flame retardants market. Disponível em: <<https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/market>>. Acesso em: 25 nov. 2024.

TRUNCALI, A. et al. Epoxidized technical Kraft lignin as a particulate resin component for high-performance anticorrosive coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, 2024.

TUSHAR, Shariful Islam et al. Nanocellulose-based porous lightweight materials with flame retardant properties: A review. **Carbohydrate polymers**, v. 339, n. 122237, p. 122237, 2024.

VAN DER VEEN, I.; DE BOER, J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. **Chemosphere**, v. 88, n. 10, p. 1119–1153, 2012.

VAN KREVELEN, D. W. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. **Polymer**, v. 16, n. 8, p. 615–620, 1975.

VASILE, C.; BAICAN, M. Lignins as promising renewable biopolymers and bioactive compounds for high-performance materials. **Polymers**, v. 15, n. 15, 2023.

VIDAL, C. et al. Sulfomethylation of radiata pine kraft lignin and its use as a molybdenite depressant in selective chalcopryrite-molybdenite separation by flotation. **Bioresources**, v. 16, n. 3, p. 5646–5666, 2021.

VIEIRA, F. et al. Coconut waste: Discovering sustainable approaches to advance a circular economy. *Sustainability*, v. 16, n. 7, p. 3066, 2024..

WANG, M. et al. Bio-based flame retardants to polymers: A review. **Advanced industrial and engineering polymer research**, v. 6, n. 2, p. 132–155, 2023.

WÄGBERG, Lars; ERLANDSSON, Johan. The use of layer-by-layer self-assembly and nanocellulose to prepare advanced functional materials. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 33, n. 28, p. e2001474, 2021.

WANG, B. et al. Amination of biorefinery technical lignins using Mannich reaction synergy with subcritical ethanol depolymerization. **International journal of biological macromolecules**, v. 107, n. Pt A, p. 426–435, 2018.

WANG, F. et al. Study on the demethylation of enzymatic hydrolysis lignin and the properties of lignin–epoxy resin blends. **Wood science and technology**, v. 52, n. 5, p. 1343–1357, 2018.

Wang, J.; Zhang, D.; Zhang, Y.; Cai, W.; Yao, C.; Hu, Y.; Hu, W. Construction of multifunctional boron nitride nanosheet towards reducing toxic volatiles (CO and HCN) generation and fire hazard of thermoplastic polyurethane. **J. Hazard. Mater.** 2019, 362, 482–494.

WANG, Y.-Y. et al. Recent advances in the application of functionalized lignin in value-added polymeric materials. **Polymers**, v. 12, n. 10, p. 2277, 2020.

WARWICK, D. R. N. TALAMINI, V.; LEAL, E. C.; RAM, C. Principais doenças. A cultura do coqueiro no Brasil, [S. l.], p. 447, 2020.

WIDSTEN, Petri et al. Modified and unmodified technical lignins as flame retardants for polypropylene. **Holzforschung**, v. 75, n. 6, p. 584–590, 2021.

WYBO, N.; DUVAL, A.; AVÉROUS, L. Benign and selective amination of lignins towards aromatic biobased building blocks with primary amines. **Angewandte Chemie** (International ed. in English), 2024.

XIANG, Q.; XIAO, F. Applications of epoxy materials in pavement engineering. **Construction and building materials**, v. 235, n. 117529, p. 117529, 2020.

XIAO, X. et al. Microwave-assisted sulfonation of lignin for the fabrication of a high-

performance dye dispersant. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 9, n. 27, p. 9053–9061, 2021.

XU, J. et al. Adsorption of Cu(ii) ions in aqueous solution by aminated lignin from enzymatic hydrolysis residues. **RSC advances**, v. 7, n. 71, p. 44751–44758, 2017.

Xu, Y. J.; Wang, J.; Tan, Y.; Qi, M.; Chen, L.; Wang, Y. Z. A novel and feasible approach for one-pack flame-retardant epoxy resin with long pot life and fast curing. **Chem. Eng. J.** 2018, 337, 30–39.

YANG, H. et al. Lignin-derived bio-based flame retardants toward high-performance sustainable polymeric materials. **Green chemistry: an international journal and green chemistry resource: GC**, v. 22, n. 7, p. 2129–2161, 2020.

YAO, C.; YANG, H.; LI, Y. A review on organophosphate flame retardants in the environment: Occurrence, accumulation, metabolism and toxicity. **The Science of the total environment**, v. 795, n. 148837, p. 148837, 2021.

YOKOYAMA, T.; KADLA, J. F.; CHANG, H. M. Microanalytical method for the characterization of fiber components and morphology of woody plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 5, p. 1040-1044, 2002.

YUAN, Y.; XU, L.; WANG, W. Tri-phase flame retardant system towards advanced energy-saving building materials with highly efficient fire and smoke toxicity reductions. **Construction and building materials**, v. 433, n. 136719, p. 136719, 2024.

Zhang C. Lignocellulosic Ethanol: Technology and Economics. Alcohol Fuels Current Technologies and Future Perspectives. **London, UK: IntechOpen**; 2020. DOI: 10.5772/intechopen.86701

ZHANG, C. et al. High heat Resistance, Strength, and toughness of epoxy resin with cellulose nanofibers and structurally designed ionic liquid. **Chemical engineering journal** (Lausanne, Switzerland: 1996), v. 478, n. 147063, p. 147063, 2023.

ZHANG, H. et al. Effects of NaOH-catalyzed organosolv pretreatment and surfactant on the sugar production from sugarcane bagasse. **Bioresource technology**, v. 312, n. 123601, p.123601, 2020.

ZHANG, J.; XIE, J.; ZHANG, H. Sodium hydroxide catalytic ethanol pretreatment and surfactant on the enzymatic saccharification of sugarcane bagasse. **Bioresource technology**, v. 319, n. 124171, p. 124171, 2021.

ZHANG, Y.; WANG, X.; HU, Y. Recent advances in the synergistic effect of phosphorus-based flame retardants with other elements in polymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 243, p. 110150, 2022. DOI: [10.1016/j.compositesb.2022.110150](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110150).

ZHANG, Shanshan et al. Phosphorus containing group and lignin toward intrinsically flame retardant cellulose nanofibril-based film with enhanced mechanical properties. **Composites. Part B, Engineering**, v. 212, n. 108699, p. 108699, 2021.

Zhang, M.; Buekens, A.; Li, X. Brominated flame retardants and the formation of dioxins and furans in fires and combustion. **J. Hazard. Mater.** 2016, 304, 26–39

ZHI, M. et al. A comprehensive review of reactive flame-retardant epoxy resin: fundamentals, recent developments, and perspectives. **Polymer degradation and stability**, v. 201, n. 109976, p. 109976, 2022.