

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAS (PPGE3M)**

***ENGENHEIRA JÉSSICA FERNANDES MARQUES***

**BIOFENÓIS FOSFORILADOS COMO AGENTES RETARDANTES DE  
CHAMA**

**Porto Alegre  
2021**

**ENGENHEIRA JÉSSICA FERNANDES MARQUES**

**BIOFENÓIS FOSFORILADOS COMO AGENTES RETARDANTES DE  
CHAMA**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica.**

**Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.**

*Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira*

**Porto Alegre  
2021**

## FOLHA DE APROVAÇÃO

## TRABALHOS PUBLICADOS

### Trabalhos completos em Congresso

- MARQUES, J. F.; SILVEIRA, M. R.; KELLER, F.; FERREIRA, C.A. **Propriedades térmicas e mecânicas da resina epóxi com endurecedor amina alifático.** 15° Congresso Brasileiro de Polímeros (15° CBPol), Bento Gonçalves, Brasil, 2019.
- MARQUES, J. F.; SILVEIRA, M. R.; KELLER, F.; FERREIRA, C.A. **Lignina fosforilada como retardante de chama.** 15° Congresso Brasileiro de Polímeros (15° CBPol), Bento Gonçalves, Brasil, 2019.
- BALDISSERA, A. F.; MARQUES, J. F.; SILVEIRA, M. R.; DORNELLES, A. C.; FERREIRA, C. A. **Desempenho de revestimentos intumescentes à base de composto vegetal polifenólico quimicamente modificado na proteção passiva contra o fogo.** 15° Congresso Brasileiro de Polímeros (15° CBPol), Bento Gonçalves, Brasil, 2019.

### Periódicos

- MARQUES, J. F.; BALDISSERA, A. F.; SILVEIRA, M. R.; DORNELLES, A. C.; FERREIRA, C. A. ***Performance of phosphorylated tannin-based intumescent coating in passive protection.*** Journal of Coatings Technology and Research, v. 18, p. 899 – 910, 2021.

Dedico este trabalho à família, que  
sempre esteve ao meu lado ao longo  
desta caminhada.

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Carlos Arthur Ferreira pelo apoio, orientação e paciência durante este longo processo de aprendizagem.

Aos colegas Ale, Mauro e Adri por não somente serem colegas, mas também amigos.

Às alunas de iniciação científica e técnicas, Fernanda, Aninha, Helena, Sara, Nicolle e Stela por todo o auxílio prestado e ensaios realizados.

Aos demais colegas da sala 111, Andreza, Stéphanie e Matheus pelo coleguismo de sempre.

À Profa. Dra. Franciele L. Bernard, pelo auxílio nas análises de RMN.

Aos meus pais, Rita e Ney, e à Aline pelo incentivo, carinho e amor.

Ao meu companheiro de vida, Lucas, pelo amor, carinho e cumplicidade.

Aos meus amigos Ana, Gaby, Nina, Pâmela, Jhanna, Gui, Brufe, Jhon e Raul pelo apoio, incentivo e carinho dispensados

À UFRN, em nome da Profa. Dulce Maria de Araújo Melo e sua equipe, pela realização das análises de Py-GC/MS.

À UFRGS e ao PPGE3M, pela excelente qualidade de ensino e pela disponibilização do espaço para a realização deste projeto de mestrado.

Ao CNPQ pela bolsa de mestrado.

À Suzano, pelo fornecimento da lignina.

À Tanac, pelo fornecimento do tanino.

Agradeço a todos (amigos, colegas e professores), que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

A necessidade em minimizar o risco de incêndio e atender a requisitos de segurança ambiental e de saúde tornou indispensável o desenvolvimento de retardantes de chama não halogenados para aditivar materiais poliméricos. Compostos aromáticos de origem biológica, como lignina e tanino, apresentam alta capacidade de carbonização sob a ação do fogo, tornando-os boas alternativas como retardantes de chama. A resistência e reação ao fogo destes biocompostos podem ser melhoradas com a adição de fósforo à suas estruturas. Neste trabalho, a lignina e o tanino foram modificados com dois diferentes compostos fosforados, pentóxido de fósforo e ácido fítico, e adicionados em diferentes proporções à resina epóxi, além da adição dos mesmos sem modificação. O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver sistemas retardantes de chama ambientalmente amigáveis e eficientes na proteção contra o fogo para polímeros. A avaliação dos biocompostos foi realizada a partir das técnicas de pirólise acoplada à cromatografia em fase gasosa (Py-GC/MS), espectroscopia no infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN –  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$ ), espectrofotometria nas regiões do ultravioleta-visível (UV-VIS), análise termogravimétrica (TGA) e microcalorimetria de combustão (MCC). Já as amostras de compósitos foram avaliadas a partir das técnicas de TGA, MCC, ensaio de inflamabilidade (UL- 94) e análise dinâmico-mecânica (DMA). Os biofenóis apresentaram potencial para aplicação como retardantes de chama, em especial após a fosforilação, com redução na taxa de liberação de calor. Por fim, apenas os compósitos formulados com lignina e tanino modificados com pentóxido de fósforo apresentaram classificação V0 no ensaio de flamabilidade, destacando-se aqueles com tanino, alcançando esta classificação com menores quantidades adicionadas à resina.

Palavras-chave: Lignina, Tanino, Retardante de chama, Fosforilação, Biofenóis.

## **ABSTRACT**

*The need to minimize fire risk and to reach environmental and health safety requirements has made it indispensable to develop non-halogenated flame retardants to modify polymer materials. Bio-based aromatic compounds, such as lignin and tannin, have a high carbonization capacity under the action of fire, making them good alternatives as flame retardants. The resistance and fire reaction of these bio-based compounds can be improved with the addition of phosphorus to their structures. In this work, lignin and tannin were modified with two different phosphorus compounds, phosphorus pentoxide and phytic acid, and suitable in different proportions to the epoxy resin, also addition without modification. The main objective of this work was to develop environmentally friendly flame retardant systems that are efficient in fire protection for polymers. The evaluation of bio-based compounds it was made using the techniques of pyrolysis coupled with gas chromatography (Py-GC / MS), infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR -  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$ ), spectrophotometry in the ultraviolet regions. visible (UV-VIS), thermogravimetric analysis (TGA) and microscale combustion calorimetry (MCC). The composite samples were evaluated using the techniques of TGA, MCC, flammability test (UL-94) and dynamic-mechanical analysis (DMA). Biophenols showed potential for application as flame retardants, especially after phosphorylation, with a reduction in the rate of heat release. Finally, only composites formulated with lignin and tannin modified with phosphorus pentoxide classified as V0 in the flammability test, highlighting those with tannin, reaching this classification with smaller amounts added to the resin.*

*Keywords: Lignin, Tannin, Flame Retardant, Phosphorylation, Biophenols.*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dados de mercado europeu de consumo de plásticos em 2019. Adaptado de [8].	5
Figura 2 – Princípio do ciclo de combustão. Adaptado de [13].	7
Figura 3 - Representação esquemática da evolução de um incêndio em um compartimento. Adaptado de [14].	9
Figura 4 - Estrutura molecular da resina epóxi DGEBA com os anéis oxiranos em destaque. Adaptado de [20].	12
Figura 5- Mecanismo da reação de cura da resina epóxi. Adaptado de [20].	13
Figura 6 - Decomposição térmica inicial da resina epóxi. Adaptado de [21].	14
Figura 7 - Decomposição térmica inicial de resinas epóxi aminocuradas. Adaptado de [21].	15
Figura 8 - Distribuição de consumo mundial de retardantes de chama, categorizados pela característica química, em 2019. Adaptado de [24].	18
Figura 9 – Representação esquemática dos sistemas retardante de chamas de base biológica. Adaptado de [2].	22
Figura 10 - Estrutura da biomassa lignocelulósica. Adaptado de [26].	24
Figura 11 - Principais precursores da lignina e suas respectivas subestruturas fenólicas. Adaptado de [31].	25
Figura 12 – Estruturas que compõem taninos hidrolisáveis (a) e exemplo de uma unidade de tanino hidrolisável e as ligações presentes. Adaptado de [42,43].	32
Figura 13 - Estrutura do Flavan-3-ol. Adaptado de [40].	33
Figura 14 - Possibilidades de arranjos estruturais para os anéis A e B do Flavan-3-ol. Adaptado de [40].	33
Figura 15 - Reações de fosforilação envolvendo biofenóis. (A) esterificação com $H_3PO_4$ ou ácido fítico e (B) fosforilação com $P_2O_5$ . Adaptado de [49].	38
Figura 16 - Imagem do molde utilizado (a) e do corpo de prova desmoldado após o processo de cura (b).	42
Figura 17 - Esquema para o ensaio de resistência à chama – UL94 – Método B. Adaptado de [56].	45
Figura 18 - Pirograma da amostra de lignina.	48
Figura 19 - Pirograma da amostra de tanino.	50
Figura 20 - Estrutura da Lignina (a) e de seus principais monômeros (b). Adaptado de [31,51].	54
Figura 21 - Espectros FTIR das amostras de lignina.	55
Figura 22 – Espectro FTIR Taninos.	57
Figura 23 – Estrutura de taninos condensados. Adaptado de [68].	58
Figura 24 - Espectros $^{13}C$ RMN CP/MAS das amostras de (a) Lignina e (b) Tanino.	60

Figura 25 - Espectro RMN <sup>31</sup> P MAS das amostras fosforiladas de Lignina (a) e da amostra Tan A (b).....	61
Figura 26 – Curva analítica para determinação do teor de fósforo nos biocompostos fosforilados. ....	62
Figura 27 - Termogramas e curvas DTG dos compostos sem modificação e fosforilados. Lignina (a e c) e tanino (b e d). ....	63
Figura 28 - Taxa de calor liberado versus temperatura das amostras de Ligninas (a) e Taninos (b). ....	65
Figura 29 – Termogramas e curvas DTG dos compósitos formados com a Lignina (a e c) e Tanino (b e d) sem modificação. ....	67
Figura 30 - Termogramas e curvas DTG dos compósitos formados com a Lig P (a e c) e Tan P (b e d).....	69
Figura 31 - Termogramas e curvas DTG dos compósitos formados com a Lig A (a e c) e Tan A (b e d).....	71
Figura 32 - Calor liberado pelos compósitos formulados com lignina (a) e tanino (b) determinados por MCC. ....	73
Figura 33 - Calor liberado pelos compósitos formulados com Lig P (a) e Tan P (b) determinados por MCC. ....	74
Figura 34 - Calor liberado pelos compósitos formulados com Lig A (a) e Tan A (b) determinados por MCC. ....	76
Figura 35 – Curvas de DMA dos compósitos formulados com Lignina e Tanino: (a e b) módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e (c e d) tan delta vs. temperatura.....	81
Figura 36 – Curvas de DMA dos compósitos formulados com Lig P e Tan P: (a e b) módulo de armazenamento (E') vs. temperatura e (c e d) tan delta vs. temperatura. ....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedade das ligninas técnicas. Adaptado de [31].	29
Tabela 2 - Componentes empregados na formulação dos compostos retardantes de chama e dos compósitos de resina epóxi.	39
Tabela 3 - Nomenclatura das famílias de biocompostos funcionalizados.	40
Tabela 4 - Nomenclatura da formulação dos compósitos.	42
Tabela 5 - Critérios de avaliação do teste de queima vertical. Adaptado de [56].	46
Tabela 6 - Critérios de classificação de flamabilidade. Adaptado de [56].	47
Tabela 7 - Voláteis identificados nos principais picos da amostra de lignina.	49
Tabela 8 - Voláteis identificados nos principais picos da amostra de tanino.	51
Tabela 9 - Análise do espectro FTIR das amostras de Lignina por comparação com dados da literatura.	53
Tabela 10 - Análise do espectro FTIR das amostras de Tanino por comparação com dados da literatura.	56
Tabela 11 – Análise dos espectros RMN <sup>13</sup> C das amostras de Lignina e Tanino por comparação com dados da literatura.	59
Tabela 12 – Absorbâncias e teor de fósforo para as amostras de biocompostos fosforilados.	62
Tabela 13 – Informações obtidas a partir da análise termogravimétrica das amostras sob atmosfera inerte.	64
Tabela 14 - Dados de combustão das amostras de Lignina e Tanino obtidos por MCC.	66
Tabela 15 – Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG dos compósitos formados com lignina e tanino sem modificações sob atmosfera inerte.	68
Tabela 16 - Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG dos compósitos formados com Lig P e Tan P sob atmosfera inerte.	70
Tabela 17 - Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG dos compósitos formados com Lig A e Tan A sob atmosfera inerte.	72
Tabela 18 - Dados de combustão dos compósitos formulados com Lignina e Tanino obtidos por MCC.	74
Tabela 19 - Dados de combustão dos compósitos formulados com Lig P e Tan P obtidos por MCC.	75
Tabela 20 - Dados de combustão dos compósitos formulados com Lig A e Tan A obtidos por MCC.	77
Tabela 21 – Classificação da inflamabilidade dos compósitos formulados com lignina e tanino segundo a norma UL94 – método B.	78

Tabela 22 - Classificação da inflamabilidade dos compósitos formulados com Lig P e Tan P segundo a norma UL94 – método B. ....	79
Tabela 23 - Classificação da inflamabilidade dos compósitos formulados com Lig A e Tan A segundo a norma UL94 – método B. ....	80
Tabela 24 - Dados de Módulo de armazenamento máximo e na Tg e valores de Tg para os compósitos formulados com lignina e tanino. ....	82
Tabela 25 - Dados de Módulo de armazenamento máximo e na Tg e valores de Tg para os compósitos formulados com Lig P e Tan P. ....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS

AHEW	<i>Amine hydrogen equivalent weight</i>
Da	Unidade de massa atômica
DGEBA	Diglicidil éter de Bisfenol A
DTG	Termogravimetria derivada
DTG <sub>máx</sub>	Taxa de decomposição máxima
ECD	Epicloridrina
EEW	<i>Epoxide equivalent weight</i>
G	Unidade guaiacila da lignina
H	Unidade p-hidroxifenil da lignina
HRC	<i>Heat release capacity</i>
HRR	<i>Heat release rate</i>
M <sub>w</sub>	Peso molecular médio
pHRR	<i>Peak heat release rate</i>
ppm	Parte por milhão
S	Unidade siringil da lignina
T5%	Temperatura correspondente a perda de 5% de massa
T10%	Temperatura correspondente a perda de 10% de massa
Tan delta	Fator de perda
TETA	Trietilenotetramina
THF	Tetrahidrofurano
THR	<i>Total heat release</i>
UL94	Norma 94 da <i>Underwriters Laboratories</i>
UV-A	Radiação ultravioleta A
UV-B	Radiação ultravioleta B

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. OBJETIVO</b>	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	4
3.1. PRESENÇA DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS NA VIDA MODERNA	4
3.2. COMPORTAMENTO AO FOGO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS	5
3.1.1. Processo De Combustão Do Polímero	6
3.1.2. Comportamento Ao Fogo De Polímeros Termofixos	10
3.2. RESINA EPÓXI	11
3.2.1. A QUÍMICA DA RESINA EPÓXI	12
3.2.2. Decomposição Térmica Da Resina Epóxi	14
3.3. RETARDANTES DE CHAMA	15
3.3.1 Retardantes De Chama À Base De Fósforo	19
3.3.2 Retardantes De Chama De Base Biológica	22
3.4. LIGNINAS E TANINOS, POLIFENÓIS DE ORIGEM VEGETAL	23
3.4.1 Ligninas	23
3.4.2 Taninos	30
<b>4. EXPERIMENTAL</b>	39
4.1. MATERIAIS	39
4.2. METODOLOGIA	39
4.2.1. Modificação Dos Biocompostos	40
4.2.2. Preparação Dos Compósitos	41
4.2.3. Caracterização Dos Biocompostos	43
4.2.4. Caracterização Dos Compósitos	44
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	48
5.1. Caracterização dos Biocompostos	48

5.1.1.	<i>Avaliação dos Voláteis Liberados Durante a Pirólise dos Biocompostos</i>	48
5.1.2.	<i>Comparação da Estrutura Química dos Biocompostos Após a Fosforilação</i> .....	52
5.1.3.	<i>Determinação da Quantidade de Fósforo Incorporado aos Biocompostos</i>	62
5.1.4.	<i>Estabilidade Térmica dos Biocompostos</i> .....	63
5.1.5.	<i>Calor Liberado Pelos Biocompostos</i> .....	65
5.2.	<i>Caracterização dos Compósitos</i> .....	66
5.2.1.	<i>Estabilidade Térmica dos Compósitos</i> .....	66
5.2.2.	<i>Calor Liberado Pelos Compósitos</i> .....	73
5.2.3.	<i>Ensaio de Inflamabilidade – UL94</i> .....	78
5.2.4.	<i>Propriedades Termodinâmico-Mecânicas dos Compósitos</i> .....	80
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>86</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>88</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são essenciais para o desenvolvimento de tecnologias avançadas e comuns tornando-os onipresente em quase todos os aspectos da vida moderna. O seu intenso uso traz consigo um risco inerente de combustão: materiais poliméricos à base de hidrocarbonetos exibem uma grande carga de incêndio e alta inflamabilidade [1]. A principal consequência é a redução do tempo de escape da estrutura em chamas. Como forma de amenizar esta característica e estender o uso de polímeros à maioria das aplicações, o uso de retardantes de chama torna-se fundamental.

A aditivação de polímeros com retardantes de chama tem por objetivo desacelerar os processos envolvidos na sua combustão. Em alguns casos, o material retardante de chama pode se auto extinguir após ser aceso se a fonte de ignição for removida ou apenas queimar lentamente. A seleção do retardante de chama se dá a partir da necessidade de atender diferentes demandas de custos, legislação, compatibilidade e nível de retardância de chama. Os recentes movimentos em busca de preservação do meio ambiente e da saúde pública e ocupacional, levou à proibição de alguns materiais [2]. Dentre estes materiais encontra-se alguns aditivos retardantes de chama halogenados, que mesmo em pequenas quantidades são altamente eficazes, entretanto apresentam efeitos adversos comprovados ou suspeitos no meio ambiente. Na perspectiva de desenvolver sistemas retardantes de chama mais ecológicos e eficazes, aditivos de base biológica ganham crescente atenção, com vários estudos buscando utilizar a estrutura química particular dos biocompostos para promover os mecanismos retardantes de chama.

Os compostos de base biológicas são aqueles que podem ser obtidos ou derivados de biomassa, que é definida como a matéria biológica que pode ser encontrada na terra, incluindo plantas, animais e micro-organismos [3]. As principais famílias de biocompostos são polissacarídeos (celulose, quitosana, amido, dextrana, etc), biofenóis (ligninas, compostos fenólicos de base biológica, cardanol, etc), triglicerídeos (óleos, glicerol) e compostos de hidroxiácidos. Na aplicação como retardantes de chama, os biofenóis se destacam devido à sua capacidade inerente de retardância em função das suas estruturas conjugadas [4]. Pertencentes à esta classe

estão os taninos e ligninas, duas biomoléculas encontradas de maneira abundante na natureza, apresentando estabilidade térmica e presença de grupos funcionais facilitadores de modificações químicas, características consideradas como bons indicadores para o desenvolvimento de retardantes de chama.

Com intenção de desenvolver sistemas retardantes de chama mais ecologicamente amigáveis e melhorar a resposta ao fogo de materiais poliméricos, neste trabalho foram utilizadas reações de funcionalização do tanino e da lignina com fósforo a partir de diferentes compostos, pentóxido de fósforo e ácido fítico. O fósforo substitui vantajosamente algumas substâncias perigosas historicamente usadas como retardantes de chama, dessa forma a capacidade retardadora de chama dos biocompostos pode ser aumentada com a sua presença. Para avaliação deste comportamento, foi empregado a resina epóxi de Bisfenol A (DGEBA) que, embora apresente excelentes propriedades mecânicas, de cura e trabalho, além de boa resistência ao calor e a solventes, sua inflamabilidade se mostra como um empecilho para algumas aplicações [5].

## **2. OBJETIVO**

Desenvolver sistemas retardantes de chama ambientalmente amigáveis baseados em biofenóis funcionalizados com fósforo e avaliar o desempenho daqueles quando incorporados à resina epóxi.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. PRESENÇA DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS NA VIDA MODERNA

Os materiais poliméricos representam uma classe avançada de materiais, os quais são compostos por unidades repetidas, conhecidas como monômeros, que se ligam entre si para formar uma cadeia muito mais longa. Os polímeros desempenham um importante papel na sociedade devido à ampla gama de aplicações, visto que se assemelham a interesses e bens industriais, econômicos, médicos e acadêmicos que se fazem presente no cotidiano [6].

O uso de polímeros naturais pela humanidade é conhecido desde a Antiguidade, quando egípcios e romanos utilizavam materiais resinosos e graxas para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames [7], no entanto, apenas no início do século XX, em 1912, o primeiro polímero sintético foi produzido. Desde então, se tornaram protagonistas nas mudanças no estilo de vida da sociedade moderna e impulsionam muitos setores na quarta revolução industrial, na qual o desenvolvimento de sistemas ciberfísicos é o foco principal.

Dados da produção mundial de plásticos indicam que 368 milhões de toneladas foram produzidas em 2019 [8], divididas em diversos setores de consumo. A demanda de consumo no mercado europeu, por exemplo, é distribuída como demonstrado na Figura 1. Os principais setores de consumo são de embalagens, construção civil e outros, que inclui eletrodomésticos, móveis e artigos de engenharia mecânica e médicos. Na América Latina, o perfil de consumo é praticamente o mesmo e corresponde a 4% da produção mundial de plásticos [8,9].

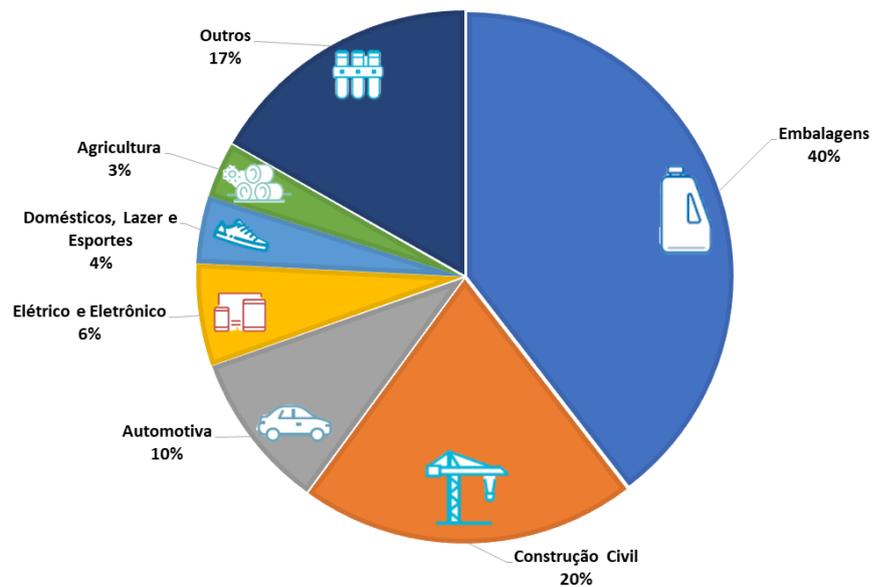


Figura 1 - Dados de mercado europeu de consumo de plásticos em 2019. Adaptado de [8].

A alta demanda de plásticos é devido, principalmente, às suas características e versatilidade. São amplamente conhecidos pela sua leveza, facilidade de fabricação e possibilidade de alterações de suas propriedades. Dessa forma, os polímeros tornam-se candidatos para substituir muitos materiais convencionais em algumas aplicações, como os metais em peças estruturais. Entretanto, a sua inflamabilidade, característica de muitos compostos orgânicos, e o aumento dos cuidados com a segurança contra incêndios limitam a sua aplicação em áreas fechadas e de difícil escape, como caixas eletrônicos, prédios com muitos andares, submarinos, navios e cabines de aeronaves [10].

### 3.2 COMPORTAMENTO AO FOGO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Como visto anteriormente, os materiais poliméricos são essenciais para o desenvolvimento tecnológico. No entanto, o seu comportamento ao fogo limita severamente suas aplicações, visto que, como a maioria dos compostos orgânicos, os polímeros, salvo algumas exceções, queimam facilmente ao ar.

A combustibilidade de um material não é uma propriedade intrínseca, mas sim regulada por muitos parâmetros. O comportamento ao fogo de um material é o resultado da combinação da sua degradação térmica, facilidade de extinção e pode ser agravado pela geração de fumaça, potência tóxica dos produtos gerados e outras propriedades [11].

Cientificamente, o fogo é uma decomposição termo-oxidativa de um material, o que significa que ele converte carbono e outros materiais combustíveis em CO<sub>2</sub> e água. Pode-se dizer que todos os materiais à base de carbono podem ser convertidos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O com calor e oxigênio suficientes [12].

Comumente, materiais não poliméricos – como por exemplo, fósforos, cigarros, ou arcos elétricos – são as principais fontes de ignição, mas são os polímeros, mais frequentemente, os responsáveis pela propagação de um incêndio [10]. Recentemente, este fenômeno pôde ser observado em dois dos incêndios com maior número de vítimas e comoção social registrados em território nacional. O incêndio ocorrido na Boate Kiss (2013), em Santa Maria – RS, com 242 mortes, e o incêndio ocorrido no Ninho do Urubu (2019), centro de treinamento do Clube de Regatas Flamengo, no Rio de Janeiro – RJ, com 10 mortes.

Os relatórios periciais de ambos incidentes dão conta de que o incêndio se espalhou rapidamente pela espuma de isolamento que fora utilizada nos recintos. O início dos incêndios, no entanto, ocorreu de maneiras distintas. A fonte de ignição no caso da boate foi um artigo pirotécnico aceso no interior no estabelecimento, enquanto que no caso do centro de treinamento, o incêndio teve início em um curto-circuito ocorrido em um dos ares condicionados.

Considerando a presença majoritária dos polímeros no cotidiano e o seu comportamento ao fogo, para melhor compreensão da dinâmica de um incêndio, se faz necessário entender os mecanismos envolvidos na combustão de polímeros.

### 3.1.1. Processo De Combustão Do Polímero

Um polímero em combustão constitui um sistema altamente complexo. As reações químicas podem ocorrer em três regiões interdependentes: na fase condensada, na interface entre a fase condensada e a fase gasosa e na fase gasosa [10]. Na reação de combustão, estão envolvidos dois principais fatores: um ou mais combustíveis (agentes redutores) e um comburente (agente oxidante) [13]. Se o calor gerado durante a combustão do polímero for suficientemente intenso, ou seja, alcançar níveis que induzam a novas reações de decomposição na fase sólida, um ciclo de combustão será estabelecido, formando o triângulo de fogo, como apresentado na Figura 2.

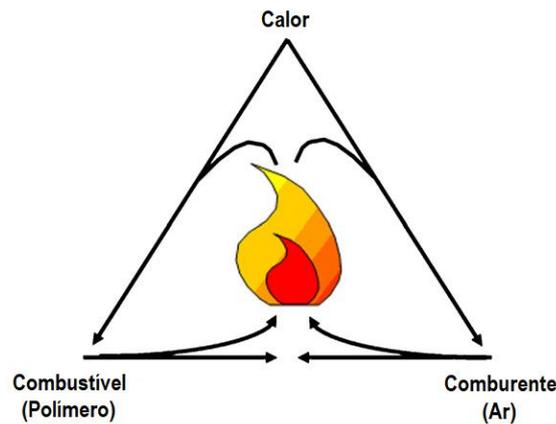


Figura 2 – Princípio do ciclo de combustão. Adaptado de [13].

A quantidade de energia necessária para iniciar a combustão de um material será dependente das suas características físicas. A ignição do polímero pode ocorrer tanto impulsivamente se a temperatura for adequada para autoignição (definida como a temperatura na qual a energia de ativação da reação de combustão é alcançada) ou em uma temperatura mais baixa (chamada de ponto de fulgor) devido à presença de uma fonte externa (chama ou fagulha) [14].

Quando exposto ao calor, os polímeros sofrem cisão aleatória de cadeia, iniciada pelas ligações consideradas mais fracas. Nesta primeira etapa, o caráter geral dos mecanismos de degradação é determinado e a partir da quebra de ligações, ocorre a sua despolimerização promovendo o seu fracionamento em moléculas combustíveis. A natureza dos produtos voláteis resultantes da decomposição térmica é ditada pelas propriedades químicas e físicas do polímero [15], além das condições em que ocorre o processo de queima. Os demais mecanismos de decomposição térmica do polímero são os seguintes:

- cisão da extremidade da cadeia, onde unidades monoméricas individuais são removidas sucessivamente das extremidades da cadeia;
- decapagem da cadeia, durante a qual a eliminação de átomos que não fazem parte da cadeia do polímero ou grupos pendentes são clivados sem quebrar a cadeia principal; e
- reticulação, na qual ligações são criadas entre cadeias de polímero.

Na maioria dos casos, a decomposição térmica de um polímero envolve mais de um desses mecanismos de reação e é o resultado dos efeitos do calor e do oxigênio.

Considerando a contribuição de materiais combustíveis, como os polímeros, em uma situação de incêndio, a sua evolução em um compartimento fechado deve ser melhor compreendida. Para tal, as fases que a englobam estão descritas a seguir e ilustradas na Figura 3.

- Ignição: inicialmente, a fonte de combustível é inflamada e sofre combustão contínua. Quando o limite inferior de inflamabilidade é alcançado, há a formação de uma mistura inflamável que sofrerá autoignição se determinada temperatura for atingida ( $T$  de autoignição) ou irá inflamar devido à presença de chama externa ou faísca. Com a combustão do material, haverá o surgimento de uma chama produzindo calor de volta para a superfície do combustível, mantendo a geração de voláteis inflamáveis. Na verdade, um equilíbrio é estabelecido entre a taxa de transferência de calor de volta para o combustível, as perdas de calor do combustível e a evolução dos produtos de degradação [14].

A facilidade com que um material entra em combustão, característica conhecida como inflamabilidade, é determinada pela taxa com que a superfície do material atinge a temperatura de ignição, que por sua vez está relacionada com a temperatura de decomposição inicial do polímero.

- Crescimento: o fogo aumenta se a quantidade de combustível e oxigênio adequada estiver disponível, causando o aumento contínuo da temperatura ambiente. O crescimento inicial de um incêndio depende principalmente do próprio combustível [14].

- Flashover: o *flashover* ocorre quando todos os itens combustíveis no compartimento estão envolvidos no fogo. Conseqüentemente, um incêndio não controlado eventualmente cresce rapidamente, resultando em um aumento de temperatura e calor, o que motiva a ignição de materiais próximos (por transferências de calor) [14].

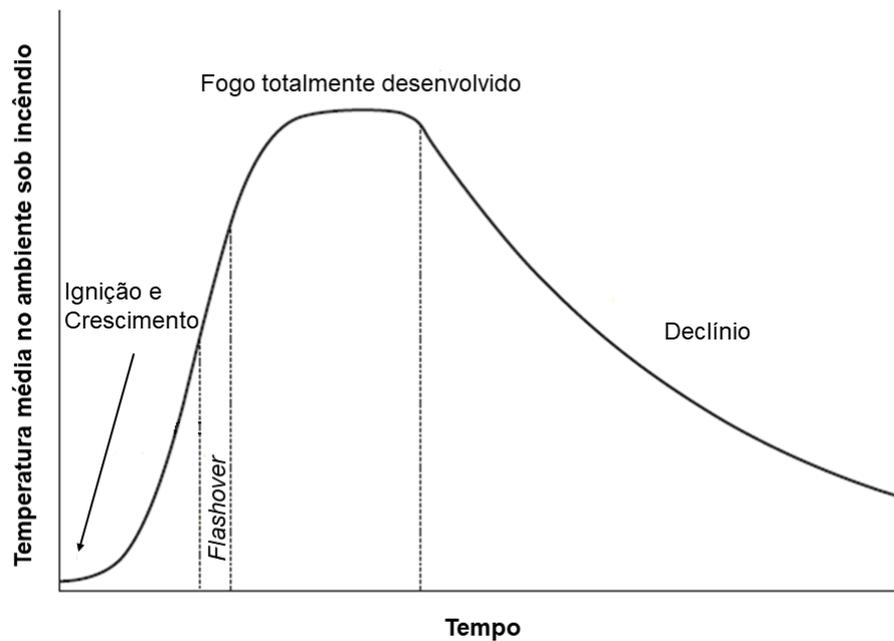


Figura 3 - Representação esquemática da evolução de um incêndio em um compartimento. Adaptado de [14].

- Fogo totalmente desenvolvido: uma vez que a taxa de liberação de calor (HRR) e temperatura estão no seu auge, um fogo totalmente desenvolvido é evidente [14].

A taxa de liberação de calor é considerada o melhor indicador do risco de incêndio de um material combustível. É definida como a medida quantitativa de energia térmica liberada por um material por unidade de área quando exposto a um incêndio que irradia fluxo de calor constante (ou temperatura) [16].

- Declínio: a deterioração ocorre eventualmente devido ao consumo de todos os materiais combustíveis (ou como consequência de sistemas de supressão de incêndio). Assim, a HRR e a temperatura do compartimento diminuem [14].

A depender da ventilação e da taxa de queima do polímero, durante um incêndio, a fumaça poderá ser o principal risco de lesões e mortes. A fumaça produzida, é uma combinação de espécies de combustão completas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e gases ácidos) e incompletas ( $\text{CO}$ , fuligem e gases combustíveis parcialmente oxidados) e um resíduo sólido, que é composto principalmente por carbono e cinzas (metais oxidados). Os fatores que determinam a geração de fumaça estão relacionados com a presença de grupos aromáticos na cadeia principal do polímero:

polímeros aromáticos ou poliênicos exibem maior tendência para produzir fumaça do que os polímeros alifáticos ou oxigenados. Além disso, polímeros que possuem grupos aromáticos pendentos apresentam maior tendência a redução na produção de fumaça do que aqueles que os possuem em sua cadeia principal. Comumente, a quantidade de fumaça está relacionada à estabilidade térmica do polímero e ao tipo de combustível desenvolvido na sua decomposição [14].

O risco de incêndio dos materiais é geralmente definido por sua reação ao fogo e propriedades de resistência ao fogo, que são fortemente influenciadas pela estrutura química do material. Portanto, haverá diferenças significativas na degradação térmica de termoplásticos e termofixos.

### 3.1.2. Comportamento Ao Fogo De Polímeros Termofixos

Os polímeros termofixos são caracterizados pela predominância de ligações cruzadas, formadas a partir da reticulação ocorrida durante o seu processamento. Como consequência dessa reticulação, os termofixos são infusíveis e insolúveis, não apresentando mudanças simples de fase com o aquecimento [15]. Representam cerca de 20 % da produção mundial de polímeros, totalizando aproximadamente 65 milhões de toneladas por ano [17]. São utilizados majoritariamente na construção civil, além de aplicações em equipamentos elétricos, transporte e na produção de adesivos. Outra característica relevante dos polímeros termofixos é a facilidade de formulação de compósitos com fibras de vidro ou carbono como reforços. Neste sentido, são utilizados em aplicações avançadas, especialmente nas indústrias aeroespacial e militar [6].

Ao comparar-se com os polímeros termoplásticos, a estabilidade térmica dos termofixos é bem superior, devido ao impedimento do movimento das cadeias poliméricas ocasionado pela densidade de reticulação, sendo esta uma característica dependente da estrutura química do polímero. Por exemplo, as cadeias alifáticas, presentes nas resinas epóxi, degradam-se mais facilmente do que as estruturas aromáticas presentes em resinas fenólicas. Dessa forma, as resinas termorrígidas do tipo fenólica apresentarão estabilidade térmica bem superior às resinas epóxi.

A maioria dos polímeros com alta estabilidade térmica é intrinsecamente resistente ao fogo. Devido à sua alta temperatura de decomposição, a quebra inicial

será efetivamente evitada e o processo de combustão não será iniciado [10]. Além disso, o mecanismo de decomposição térmica dos termofixos é complexo, envolvendo processos de carbonização e reticulação.

Os mecanismos predominantes na degradação térmica de polímeros termofixos envolvem a cisão de cadeias aleatórias, levando à perda de átomos de hidrogênio, grupos pendentes e outros grupos orgânicos de baixo peso molecular da cadeia principal, e o processo de reticulação. Enquanto o primeiro mecanismo é característico de resinas epóxi e promove a formação de baixas quantidades de resíduo carbonoso, o segundo é característico de termofixos com alto teor de anéis aromáticos, produzindo quantidades moderadas a altas de resíduo carbonoso [16]. Os resíduos carbonosos de baixa densidade e alta porosidade tendem a ser os produtos de decomposição mais desejáveis do ponto de vista da não inflamabilidade [10].

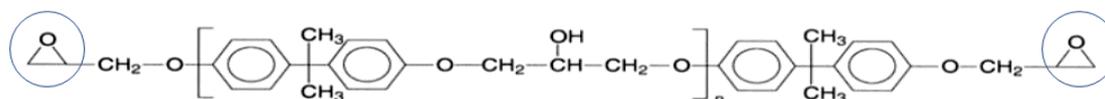
A classe de polímeros termofixos pode ser dividida com base no peso molecular em resinas termofixas (baixo peso) e elastômeros (alto peso). As resinas termofixas podem ser subdivididas nas seguintes famílias: Uréia-formaldeído; Fenólicas e melaminas; Poliésteres insaturados e poliuretanos; Epóxi; Silicones; e Poliimidas.

Dentre as famílias de resinas termofixas, as resinas epóxi são as mais utilizadas no desenvolvimento de compósitos de altos desempenho (mais de 80%), seguidas das poliimidas [18]. As epóxi encontram um amplo uso em vários campos de aplicação em função das suas excelentes propriedades, entretanto a sua inflamabilidade se apresenta como uma desvantagem. Dessa forma, devido à sua importância de mercado, se faz necessário promover a redução da sua inflamabilidade e para tal, é preciso conhecer as características dessa resina termofixa.

### 3.2. RESINA EPÓXI

Desenvolvida em grande parte como resultado da Segunda Guerra Mundial, mas apenas disponível comercialmente a partir de 1950 [19], as resinas epóxi são resinas termorrígidas versáteis, amplamente utilizada na fabricação de compósitos de alto desempenho, em adesivos e revestimentos de superfície. São caracterizadas pela presença de dois ou mais anéis oxiranos, ou grupos epóxidos, em sua estrutura molecular. A resina epóxi mais amplamente utilizada é o Éter Diglicidílico de Bisfenol

A (DGEBA), preparada pela reação da epiclorigrina (ECD) e do bisfenol A, a sua estrutura molecular está demonstrada na Figura 4.



**Resina Epóxi DGEBA**

Figura 4 - Estrutura molecular da resina epóxi DGEBA com os anéis oxiranos em destaque. Adaptado de [20].

Algumas características da resina epóxi a torna única entre as demais resinas termorrígidas, são elas: baixas pressões para confecção de produtos; baixa retração pós-cura, ou seja, menor tensão residual no produto curado; uso de uma ampla faixa de temperatura por meio da seleção do agente de cura, permitindo um bom controle sobre o grau de reticulação; e disponibilidade variando de líquido de baixa viscosidade a sólidos livres de pegajosidade [20]. Além disso, são resinas que apresentam resistência à corrosão, excelente propriedade de isolamento elétrico e propriedades adesivas, tornando as aplicações em revestimentos, adesivos, materiais de isolamento elétrico e eletrônica destaque.

Considerando a gama de propriedades atingíveis, os campos da aplicação da resina epóxi são variados: São utilizadas na produção de ferramental industrial, substituindo o metal, a madeira e outros materiais tradicionais, melhorando a eficiência e reduzindo o custo geral; amplamente utilizadas como a parte não volátil de revestimentos, protegendo estruturas do ambiente corrosivo; são usadas como matriz de compósitos com fibras de vidro, carbono e *Kevlar*, dando origem a compósitos de alto desempenho que dominam as indústrias aeroespaciais. Entretanto, o principal uso das resinas epóxi é na indústria eletrônica em motores, geradores, transformadores, interruptores, buchas e isoladores. Neste setor, as resinas epóxi são a resina primária usada na moldagem de circuitos integrados, transistores e circuitos híbridos, e na fabricação de placas de circuito impresso [20].

### 3.2.1. A QUÍMICA DA RESINA EPÓXI

As propriedades da resina são alcançadas após a reação de cura, ou reticulação, que se trata da formação de uma rede tridimensional insolúvel e infusível a partir da combinação com agentes reticulantes (ou agentes de cura). O processo de cura das resinas epóxi ocorre por meio das reações dos grupos epóxidos com um agente de cura, onde este será o responsável pela clivagem do anel oxirano e subsequente adição nucleofílica, conforme demonstrado na Figura 5.

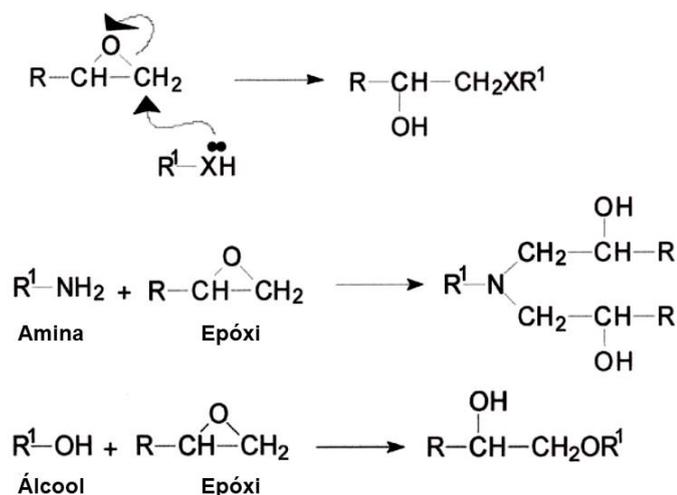


Figura 5- Mecanismo da reação de cura da resina epóxi. Adaptado de [20].

São muitos os compostos que podem promover a clivagem do anel oxirano, como consequência, as resinas epóxi podem ser curadas usando uma variedade de agentes de cura e a sua escolha dependerá das condições de cura aplicáveis e da aplicação final da resina. Os agentes de cura deverão ser polifuncionais e a sua proporção será em função da funcionalidade da resina epóxi. A funcionalidade das resinas epóxi está relacionada com a quantidade de anéis oxirano presente na sua estrutura molecular.

As classes de agentes de cura mais amplamente utilizadas são as diaminas alifáticas e aromáticas. Os álcoois alifáticos também são reativos com os grupos epóxidos, no entanto eles não são normalmente usados como agente de cura, enquanto os polifenólicos favorecem uma alta temperatura de transição vítrea da epóxi curada [21].

O sistema formado pela resina e o agente de cura exercerá forte influência sobre muitas propriedades, além da densidade de reticulação, entre elas a

estabilidade térmica e a inflamabilidade do polímero. Em geral, as estabilidades térmicas das resinas epóxi aromáticas são maiores do que as alifáticas, embora a densidade de reticulação das redes aromáticas possam ser menores [21].

### 3.2.2. Decomposição Térmica Da Resina Epóxi

Os estágios iniciais de degradação térmica de resinas epóxi envolvem reações de cisão fora da cadeia principal, levando a desidratação e desidrogenação concorrentes associadas a grupos de álcool secundários na estrutura da resina curada [12]. Estas reações conduzem à formação de éteres de vinileno, conforme demonstrado na Figura 6.

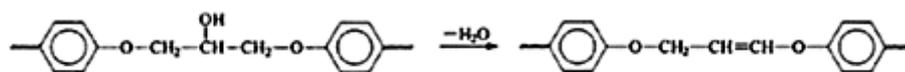


Figura 6 - Decomposição térmica inicial da resina epóxi. Adaptado de [21].

Em temperaturas superiores, ocorrem reações de cisão de cadeia, com os segmentos alifáticos produzindo gases combustíveis leves, como álcool alílico, acetona e hidrocarbonetos [21]. Estes voláteis inflamáveis são produzidos apenas em quantidades relativamente pequenas, e em conjunto com o caráter reticulado e facilidade de carbonização da resina epóxi, sua inflamabilidade é inferior a outras resinas termofixas, como a resina poliéster, por exemplo.

A alta reatividade das resinas epóxi permite uma grande versatilidade de agentes de cura, tanto catalíticos quanto reativos. Dentre os agentes de cura reativos, destacam-se aminas, anidridos e resinas fenólicas, estes são capazes de modificar fortemente a inflamabilidade da resina. Segundo Levchik e Weil, em resinas epóxi curadas com aminas, por exemplo, a ligação C – N da amina alílica é menos estável do que a ligação C – O do éter alílico e, portanto, as resinas epóxi aminocuradas são, geralmente, menos estáveis termicamente do que as epóxis curadas com anidrido [21]. A reação de decomposição térmica de resinas aminocuradas está demonstrada na Figura 7.

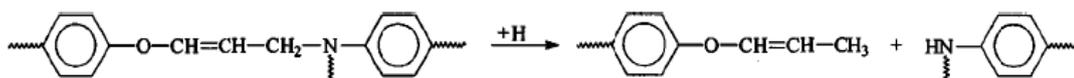


Figura 7 - Decomposição térmica inicial de resinas epóxi aminocuradas. Adaptado de [21].

Como citado no tópico anterior (3.2.1), a densidade de reticulação também exercerá forte influência sobre a inflamabilidade da resina e, como consequência, na sua decomposição térmica. A alta densidade de reticulação pode tornar as estruturas de rede muito rígidas para produzir camadas carbonizadas intumescentes durante a combustão. Ao invés de ocorrer a formação de uma camada coesa capaz de proteger a superfície do polímero, a mesma se rompe e permite que o polímero continue queimando.

Considerando as características das resinas epóxi, outras resinas apresentariam menor inflamabilidade se destinadas para as mesmas aplicações e, portanto, as resinas epóxi requerem métodos de melhoramento de resposta ao fogo. Como meios de melhoramento deste comportamento, aditivos retardantes de chama adequados são adicionados à resina. Os aditivos retardantes de chama são amplamente divididos em quatro categorias: retardantes de chama inorgânicos, retardantes de chama contendo fósforo, retardantes de chama baseados em halogênios e retardantes de chama baseados em nano argila [22]. Os principais campos em que a resistência ao fogo de resinas epóxi é necessária são eletrônicos (placas de circuito impresso e encapsulamento de semicondutores) e transporte (automotivo, trens de alta velocidade, aeronaves militares e comerciais), em compósitos estruturais e elementos de mobiliário [21].

### 3.3. RETARDANTES DE CHAMA

São inúmeras as aplicações que demandam dos polímeros níveis cada vez mais elevados de segurança contra incêndio [23]. Alguns polímeros, quando expostos à chama, apresentarão alta resistência para inflamar ou serem consumidos pela chama, enquanto outros necessitarão de aditivos retardantes de chama para serem considerados seguros nos testes de inflamabilidade.

Estratégias bem-sucedidas para melhorar o desempenho de um material polimérico contra o fogo envolvem interromper o processo de combustão em uma ou

mais de suas etapas complexas, com o objetivo de inibir a ignição, reduzir a taxa de queima e/ou alterar o mecanismo de combustão [14]. Em linhas gerais, existem dois mecanismos e ação para a inibição da combustão de polímeros: na fase sólida ou na fase vapor. A inibição na fase sólida envolve mudanças nos substratos poliméricos enquanto que na fase vapor as mudanças serão na química da chama. O objetivo principal no uso de retardantes de chama é agir sobre um, ou mais, dos três componentes do fogo: (1) substância combustível; (2) calor fornecido externamente, ou pelo próprio processo de combustão, e; (3) gás oxidante (geralmente, oxigênio).

A adição dos retardantes de chama pode ocorrer a partir da (1) mistura mecânica com o material polimérico durante o processo de transformação ou da (2) incorporação química no polímero durante a síntese (por copolimerização), ou por modificação química do polímero pré-formado (enxerto químico com componente reativo). Estes dois métodos de adição se diferenciam pelo modo de interação com o polímero: enquanto no primeiro método o retardante de chama só irá interagir com o polímero em altas temperaturas (casos de incêndio, por exemplo), no segundo método o retardante de chama é integrado à cadeia do polímero (ligados covalentemente). A primeira categoria de aditivo é conhecida como Retardantes de Chama Aditivos, já a segunda como Retardantes de Chama Reativos.

Os modos de ação dos retardantes de chama, físicos ou químicos, que irão interferir no ciclo de combustão independem do seu método de adição ao polímero, na verdade está relacionado à sua natureza. Os principais mecanismos físicos para impedir a combustão são os seguintes:

- Promoção de reações endotérmicas, agindo como dissipador de calor e levando a uma temperatura abaixo da necessária para manter a combustão [14];
- Geração de gases inertes que diluem o suprimento de oxigênio na superfície do polímero em combustão [14];
- Formação de uma camada protetora impermeável, que diminui a quantidade de calor transferida para o polímero, dificulta a difusão do oxigênio para a área de decomposição e impede o escape de gases inflamáveis voláteis gerados durante a decomposição do polímero [14].

Já os modos químicos de ação dos retardantes de chama estão descritos a seguir:

- Inibição das reações de oxidação, que ocorrem na fase gasosa, por meio do aprisionamento de espécies de radicais livres (principalmente,  $H^\bullet$  e  $OH^\bullet$ ) evoluídas como consequência da degradação do polímero. Essas espécies altamente reativas reagem com radicais específicos liberados pelos retardadores de chama para formar moléculas menos reativas ou mesmo inertes [14];
- Formação de uma camada carbonácea (ou vítrea) na superfície do polímero, promovendo reações de estado sólido de baixa energia, que levam à carbonização do polímero às custas da produção de voláteis. Esta camada atua como uma barreira isolante física entre a fase gasosa e a fase condensada [14];
- Aceleração da degradação do polímero, causando gotejamento pronunciado e, conseqüentemente, a retirada do combustível da fonte de chama. Os aditivos que operam por meio desse modo de ação geralmente não são usualmente escolhidos [14].

De modo geral, os mecanismos de ação não ocorrem de maneira isolada, mas de modo combinado, demonstrando que o modo de ação dos retardantes de chama é complexo, tal qual o processo de combustão dos polímeros. Entre os mecanismos que ocorrem de maneira concomitante, um deles se apresentará como dominante.

A composição química dos retardantes de chama do tipo aditivos é geralmente baseada nos seguintes elementos: antimônio, alumínio, boro, fósforo, bromo ou cloro, sendo utilizados na forma de óxidos de antimônio, alumina trihidratada e óxidos de boro. Com menos frequência, são usados compostos aditivos que contêm bário, zinco, estanho, ferro, molibdênio ou enxofre. Muitos agentes do tipo aditivo existem como sais de metal hidratado que se decompõem endotermicamente em um incêndio, reduzindo a taxa global de liberação de calor de um polímero. Além disso, também liberam vapor de água durante a sua decomposição, diluindo a concentração de gases inflamáveis liberados na chama. Já os retardantes de chama reativos são baseados

principalmente em halogênios (bromo e cloro), fósforo, compostos inorgânicos e melamínicos [16].

Os compostos halogenados podem agir tanto na fase vapor quanto na fase condensada e apresentam alta eficiência. No entanto, questões toxicológicas e ambientais levaram à proibição do emprego de alguns destes retardantes. A eficácia dos retardantes de chama halogenados é alcançada com a incorporação de quantidades relativamente baixas, tornando a sua substituição complexa e, com frequência, relativamente ineficaz. Assim sendo, a busca de sistemas retardadores de chama eficientes, econômicos e ecologicamente corretos torna-se indispensável para acompanhar as frequentes mudanças nas regras de segurança contra incêndio [2].

A distribuição do consumo global de retardantes de chama está ilustrado na Figura 8 e demonstra a prevalência do uso de aditivos minerais como retardantes de chama. Esta categoria inclui hidróxidos metálicos, aditivos à base de boro, hidroxicarbonatos e até mesmo cargas inertes [2]. Além disso, os dados apresentados indicam que, apesar da restrição ao uso de sistemas retardantes de chama halogenados, os quais compreendem produtos bromados e clorados e comumente são empegados em conjunto com o trióxido de antimônio [24], estes ocupam o segundo lugar com o equivalente a 30% do consumo global, seguidos dos organofosforados com 18%.

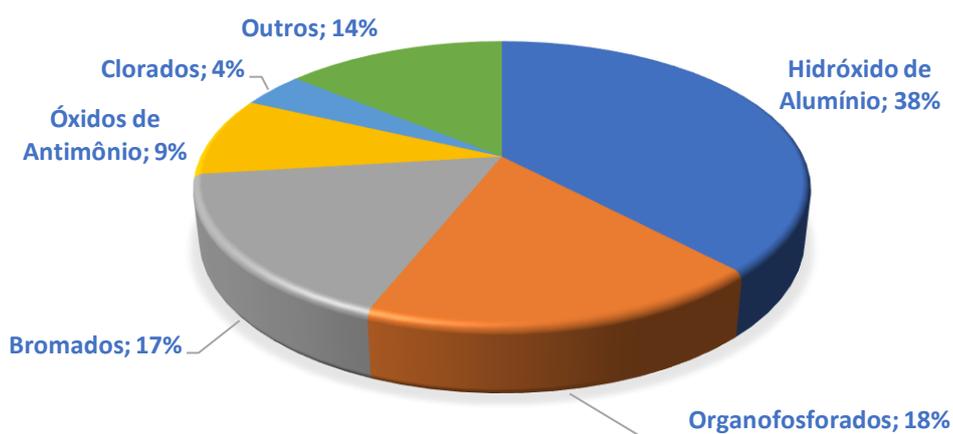


Figura 8 - Distribuição de consumo mundial de retardantes de chama, categorizados pela característica química, em 2019. Adaptado de [24].

Com a ampla gama de compostos retardantes de chama desenvolvidos para polímeros, a escolha do tipo a ser utilizado passa por vários fatores e exige a

identificação das funções físicas e químicas dos aditivos nos polímeros. Entre os critérios para seleção do aditivo adequado para cada situação, os mais importantes estão listados a seguir:

- Eficácia do retardante de chama na matriz polimérica específica [14];
- Estabilidade do retardador de chama nas condições de processamento do polímero [14];
- Compatibilidade e a capacidade do aditivo de proteger as propriedades físicas do polímero (propriedades mecânicas, desempenho elétrico, cor, etc.) [14];
- Eficiência de custos [14];
- Toxicidade do retardante de chama junto com a sua tendência a migrar e/ou causar corrosão [14].

O desempenho adequado de um retardante de chama dependerá da sua estabilidade térmica e da temperatura de decomposição do polímero. Conforme Dufton, idealmente, o retardante de chama deve ser ativado a uma temperatura ligeiramente inferior à temperatura de decomposição do polímero. Desta forma, o aditivo pode agir na promoção da formação da camada carbonosa, reduzindo a quantidade de gases combustíveis formados pelo polímero, ou na diluição de vapores potencialmente inflamáveis da chama, inibindo a ignição ou queima [23].

Alguns aditivos retardantes, embora sejam eficazes sob o aspecto da inflamabilidade, aumentam a geração de fumaça e liberação de gases tóxicos pelo material em decomposição. A grande maioria das lesões e mortes, bem como os riscos ambientais, decorrentes de incêndios, resultam da exposição a produtos tóxicos produzidos pelos materiais em combustão [14]. Sendo assim, as famílias de retardantes de chama baseados em fósforo e de base biológica serão melhores descritas a seguir.

### 3.3.1 Retardantes De Chama À Base De Fósforo

O fósforo desempenha o papel principal no retardamento de chama sem halogênio como resultado de sua versatilidade química, vários mecanismos de retardância de chama e alta efetividade já em baixas cargas [1]. Representam a terceira família de retardantes de chama mais consumidos mundialmente e se

apresentam como o segmento de mercado com maior crescimento [2]. A sua falta de toxicidade, se comparado aos halogenados, para os quais são considerados os melhores candidatos para substituição, é o fator que impulsiona este crescimento. Além disso, assim como os halogenados, os retardantes de chama à base de fósforo podem ser utilizados tanto por via aditiva quanto por via reativa.

Os retardantes de chama baseados em fósforo podem ser divididos em duas classes: compostos orgânicos e inorgânicos, abrangendo vários compostos nos quais o fósforo está presente em diferentes estados de oxidação, de 0 a 5. O papel principal do estado de oxidação está no tipo de interação durante a pirólise, variando entre a predominância de ação na fase gasosa, compostos com números de oxidação mais baixos, e na fase condensada, aqueles com número de oxidação mais altos [1].

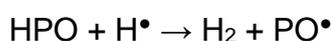
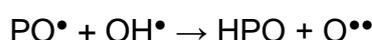
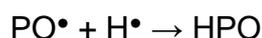
Praticamente qualquer composto de fósforo pode fornecer algum grau de resistência ao fogo, e os tipos mais comuns são fósforo elementar, polifosfatos de amônio e trialilfosfatos [16]. São retardantes bem-sucedidos por mais de um mecanismo de ação, envolvendo desde a formação de uma camada protetora do substrato até a diluição do combustível.

Na fase condensada, muitos compostos de fósforo são intermediários na carbonização por indução de ciclização, reticulação e aromatização/grafitização por desidratação da estrutura polimérica. A formação de uma camada carbonosa reduz a liberação de voláteis, ou seja, combustível. Outro modo de ação é a partir do fenômeno da intumescência: um resíduo multicelular atua como uma camada protetora, desacelerando a transferência de calor para o material subjacente. Os modos de ação da fase gasosa, geralmente atuando em paralelo aos mecanismos da fase condensada, aumentam de maneira crucial os efeitos da retardância de chama: a liberação de gases não combustíveis durante a decomposição reduz a eficiência da combustão a partir da diluição do combustível [1].

O modo de ação do retardante depende do tipo de composto e da estrutura química do polímero. O mecanismo na fase gasosa é dominante na maioria dos termoplásticos e polímeros termofixos não oxigenados, envolvendo a liberação de radicais de fósforo do polímero em temperatura elevada. Já no caso de polímeros oxigenados e hidroxilados, a ação de retardância de chama ocorre prioritariamente na fase condensada, com a formação de uma camada carbonosa que reduz a quantidade

de voláteis inflamáveis liberados na chama. Como regra, a eficiência do retardante de chama fosforado aumenta com o teor de oxigênio no polímero [16].

Uma variedade de radicais de fósforo pode ser liberado na chama, dependendo da temperatura e da composição do retardante [16]. A liberação de radicais  $PO^\bullet$  e, em menores quantidades, de voláteis  $P^\bullet$ ,  $HPO_2^\bullet$  e  $P_2^\bullet$  agem na supressão da chama, devido à forte afinidade com os radicais  $H^\bullet$  e  $OH^\bullet$  presentes na chama, conforme a sequência de reações a seguir:



O HPO produzido nesta sequência de reação é inerentemente menos reativo do que os radicais  $H^\bullet$  e  $OH^\bullet$  os quais são substituídos, e assim a combustão flamejante é suprimida.

Muitos dos voláteis liberados contendo fósforo são pesados o suficiente para formar uma fase rica em vapor na superfície do polímero de maneira a restringir o acesso do oxigênio ao polímero em decomposição, agindo como um mecanismo secundário da fase gasosa [16].

A versatilidade química e efetividade como retardantes de chama dos compostos fosforados os tornam capazes de compor uma enorme variedade de formulações com o seu modo de ação variando em função de critérios como estado de oxidação, interação com a matriz polimérica (reativa ou aditiva), classificação química (inorgânicos ou orgânicos) e peso molecular (baixo ou alto). Frequentemente, a maior resistência à inflamabilidade é atribuída ao aumento do teor de fósforo incorporado [16].

O desenvolvimento de retardantes de chama à base de fósforo segue a atual tendência da crescente preocupação com questões ambientais, levando a substituição de produtos de base petroquímica por de fontes renováveis. Além disso, sistemas retardadores de chama desenvolvidos a partir de recursos renováveis são mais compatíveis com polímeros de base biológica em muitos campos técnicos, mantendo assim sua sustentabilidade [25].

### 3.3.2 Retardantes De Chama De Base Biológica

Ao analisar a vasta gama de compostos de origem biológica que podem ser empregados diretamente como agentes retardantes de chama, as proteínas, o ácido desoxirribonucleico (DNA) e o ácido fítico são os mais estudados [2]. Como precursores de origem renovável para o desenvolvimento de sistemas retardantes de chama destacam-se compostos aromáticos, como ligninas e taninos, e produtos à base de sacarídeos, como celulose, amido e quitosana.

Os produtos de base biológica utilizados em sistemas retardantes de chama podem ser divididos conforme a sua origem: animal ou biomassa, sendo a categoria da biomassa a que abrange a maior quantidade de produtos, como pode ser visto na Figura 9.



Figura 9 – Representação esquemática dos sistemas retardante de chamas de base biológica. Adaptado de [2].

As vantagens no uso dos biocompostos como aditivos retardantes de chama se devem à sua composição e estrutura molecular, que proporcionam a capacidade inerente de produzir resíduos carbonizados termicamente estáveis quando expostos ao fogo. Sob este aspecto, destacam-se os compostos polifenólicos. Entretanto a camada carbonosa formada não apresenta resistência em condições aeróbicas, não fornecendo proteção ao substrato. A capacidade retardante de chama dos

biocompostos pode ser melhorada a partir da combinação com compostos de fósforo, de maneira reativa ou aditiva.

A biomassa, maior reservatório de carbono renovável do planeta, é constituída por cerca de 75% de produtos à base de sacarídeos e, em menor grau, por outros produtos renováveis, como proteínas, compostos aromáticos ou óleos, por exemplo. Frações de biomassa de diferentes setores industriais são utilizadas para produzir retardantes de chama [25], com maior disponibilidade e características promissoras para esta aplicação estão as ligninas e taninos, polifenóis com múltiplos grupos funcionais em suas estruturas passíveis de modificações químicas. À vista disso, as características destes biocompostos serão melhor exploradas no tópico a seguir.

### 3.4. LIGNINAS E TANINOS, POLIFENÓIS DE ORIGEM VEGETAL

Materiais de base biológica estão prontamente disponíveis a partir de matérias-primas renováveis em grandes quantidades e, geralmente, a um custo muito baixo e atendem à demanda industrial por conteúdo renovável [26]. Os aditivos retardantes de chama têm aplicações de alto valor para as quais alguns constituintes da biomassa estão predispostos, caso dos polifenóis com a sua alta capacidade de carbonização.

Os polifenóis compreendem uma vasta família de metabólitos secundários que são armazenados em vacúolos de células vegetais, como ésteres ou glicosídeos [27]. São caracterizados pela presença de estruturas fenólicas que sustentam um ou mais grupos hidroxila associados à uma estrutura de alto peso molecular [28]. Embora essa família seja enorme, eles compartilham algumas propriedades comuns, como a fácil substituição eletrofílica aromática.

As ligninas e taninos destacam-se como as fontes mais abundantes de biomoléculas aromáticas, sendo encontrados em praticamente todas as plantas. Apresentam características que irão variar segundo as fontes botânicas e os processos de extração empregados.

#### 3.4.1 Ligninas

A lignina compõe a biomassa lignocelulósica, juntamente com a celulose e a hemicelulose, sendo o segundo biopolímero de alto peso molecular mais abundante. É encontrada principalmente na parede celular de materiais lignocelulósicos, como pode ser observado na Figura 10. É responsável pelo suporte mecânico e proteção

contra degradação por enzimas das plantas, constituindo cerca de 15 a 25% do peso seco de plantas lenhosas [25].

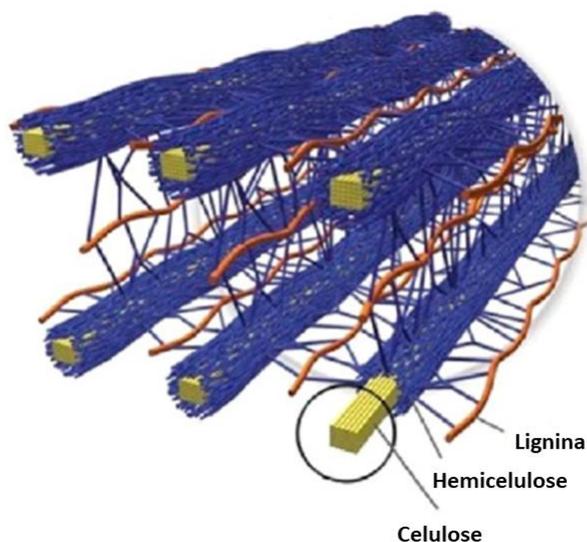


Figura 10 - Estrutura da biomassa lignocelulósica. Adaptado de [26].

Por ser uma biomassa amplamente disponível, neutra em carbono e não comestível, a lignina é considerada uma fonte inesgotável de matéria-prima de produtos mais ambientalmente amigáveis, acompanhando a tendência mundial dos conceitos da química verde. Ao ano, são biossintetizadas por plantas terrestres aproximadamente 150 milhões de toneladas de lignina e cerca de um terço dessa bioprodução é convertida em subproduto da indústria de papel e celulose, onde até recentemente era considerada um resíduo [26,29].

A presença abundante de locais químicos na estrutura da lignina, como os grupos hidroxila alifáticos e fenólicos, bem como os grupos carbonila, capazes de sofrer diversas modificações, permite a sua aplicação em variados campos. Na área de polímeros, por exemplo, pode ser utilizada como agentes estabilizadores, lubrificantes, revestimentos, plastificantes, surfactantes, hidrogéis superabsorventes e retardantes de chama em substituição aos compostos usados comercialmente [26,30].

Alguns fatores irão influenciar a estrutura final da lignina, pureza e propriedades correspondentes, fatores como a origem botânica, o processo de deslignificação, ou polpação, e os demais procedimentos de extração [31]. Desta forma, as peculiaridades envolvendo a estrutura química das ligninas devem ser exploradas.

### 3.4.1.1 Estrutura Química Das Ligninas

A estrutura da lignina é complexa, tridimensional, formada pela polimerização desordenada de monômeros de fenilpropano com substituintes hidroxila ou metoxi. [32] Como um dos principais componentes da biomassa lignocelulósica, a lignina é constituída por três elementos químicos: C, H e O.

A estrutura química primária da lignina é composta principalmente por três unidades de fenilpropano produzidas a partir de três precursores de álcoois aromáticos (monolignóis) catalisados por enzimas. Os monolignóis p-coumaril, sinapil e coniferil, são biosintetizados através da desaminação do aminoácido aromático fenilalanina, estes são os três fenilpropanóides dos quais a lignina é derivada gerando as subestruturas fenólicas p-hidroxifenil (H), siringil (S) e subunidades guaiacil (G), respectivamente [29], como ilustrado na Figura 11.

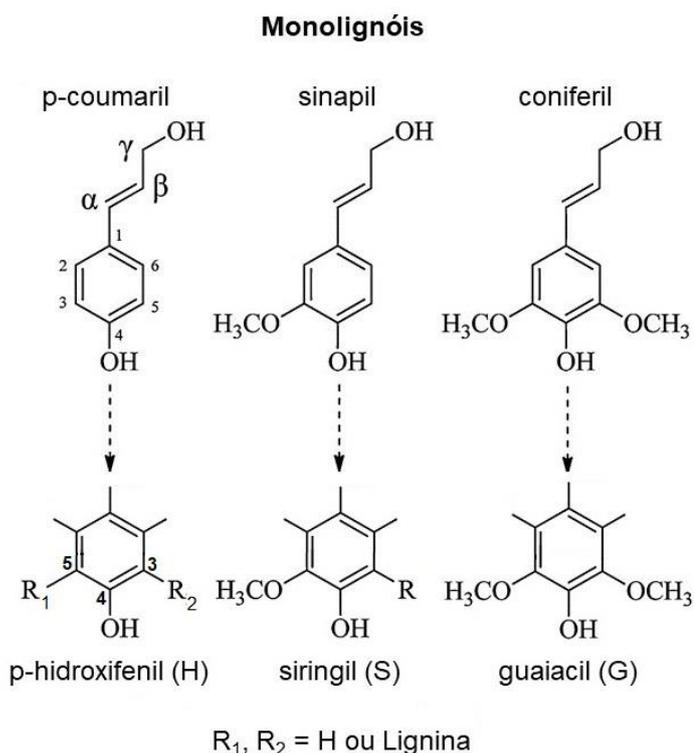


Figura 11 - Principais precursores da lignina e suas respectivas subestruturas fenólicas. Adaptado de [31].

O conteúdo de lignina varia com diferentes tipos de plantas, assim como a prevalência das unidades estruturais (H, S e G). Ligninas extraídas de madeiras macias (por exemplo, pinho, gimnospermas), a estrutura G é considerada dominante, e de madeiras duras (por exemplo, eucalipto, angiospermas), há uma mistura de estruturas S e G, com S sendo a dominante. Essa diferença implica na maior

capacidade de reticulação das ligninas extraídas de madeira macia. Além disso, o tipo de processo de extração e a sua severidade também exercerão influência sobre a química e a estrutura da lignina [26].

O processo de extração afeta significativamente a estrutura e a composição da lignina, especialmente o número de grupos reativos e seu peso molecular [33]. Durante a deslignificação, uma série de reações e interações podem acontecer, tornando as ligninas técnicas consideravelmente diferentes das ligninas *in natura*. O processo de extração também desempenha um papel de destaque nos grupos funcionais sulfonato, carboxila, hidroxila e fenólicos [29].

#### 3.4.1.2 Métodos De Extração

A lignina pode ser extraída de várias fibras vegetais por tratamentos físicos, químicos e biológicos. Em qualquer abordagem de processamento da lignina, a estrutura é modificada por meio da combinação de reações de des e repolimerização e cada processo apresentará suas próprias vantagens e desvantagens. A etapa chave da transformação da lignina é a clivagem das ligações intermoleculares C=C e C-O existentes entre os monômeros. A baixa energia associada às ligações C-O as tornam cliváveis, estas são as principais ligações na lignina [29].

Na indústria de papel e celulose, a extração da lignina tem por objetivo remover o suficiente para separar as fibras celulósicas umas das outras a fim de produzir uma polpa adequada para a fabricação de papel e outros produtos relacionados. O método químico é amplamente utilizado para a produção industrial de lignina por causa de sua alta eficiência de separação e condições de reações moderadas [32]. De modo geral, os processos industriais de extração da lignina podem ser divididos em duas categorias: com enxofre e sem enxofre. A primeira categoria abrange os processos Sulfito e Kraft, já a segunda categoria os processos Organossolve e Soda.

##### 3.4.1.2.1 Processo Kraft

O processo kraft é amplamente empregado para extrair lignina da biomassa lignocelulósica. Atualmente, aproximadamente 130 milhões de toneladas por ano de celulose kraft são produzidas, gerando 55 – 90 milhões de toneladas de lignina [29]. A extração da lignina se dá a partir da modificação da sua estrutura pela ação de um forte álcali aquoso com a presença simultânea de íons hidrossulfeto. Aproximadamente 90 – 95% da lignina presente na madeira se torna solúvel no licor

de polpação, sendo recuperada como um precipitado após a acidificação do meio. Um grande número de espécies de madeira é processado pelo processo kraft para liberar fibras celulósicas. Uma alta carga de álcali no licor de polpação encurtará o tempo de polpação e exercerá influência na estrutura da lignina [34].

A lignina resultante deste processo contém uma grande quantidade de estruturas condensadas, baixa quantidade de ligações  $\beta$ -O-4 residuais e um alto nível de grupos hidroxila fenólicos. O seu peso molecular médio (Mw) varia entre 1000 a 3000 Da [29]. Além disso, apesar do ambiente de extração conter alto teor de enxofre, a lignina kraft apresenta um teor de enxofre residual bastante baixo, normalmente menos de 1 – 2% [31]. Esta lignina é considerada um ingrediente químico inativo, a menos que seja modificada para aumentar a sua reatividade.

#### 3.4.1.2.2 Processo Sulfito

O processo sulfito é considerado um dos processos mais importantes que produz cerca de 1 milhão de toneladas por ano em termos de lignina disponível comercialmente [29]. É um processo que pode ser realizado em ambientes ácidos, pH neutro ou alcalino e é baseado no cozimento com dióxido de enxofre aquoso ( $\text{SO}_2$ ) e uma base de cálcio, sódio, magnésio e amônio. É possível a obtenção de polpas com uma ampla gama de teores de lignina e rendimentos de polpa. A recuperação e regeneração de produtos químicos nos licores residuais da polpação com sulfito são mais difíceis do que nos licores Kraft [35].

Os chamados lignossulfonatos obtidos têm peso molecular médio superior ao da lignina kraft, com índice de polidispersidade em torno de 6 – 8, são solúveis em água e contêm uma quantidade considerável de enxofre na forma de grupos sulfonatos presentes nas cadeias alifáticas. Além disso, quando comparadas à lignina kraft, as ligninas lignossulfonadas possuem maior teor de impurezas de cinzas, inorgânicas, carboidratos e enxofre, além da criação de várias ligações C=C que modificam a estrutura da lignina [29].

Devido a essas propriedades, representam as ligninas técnicas mais exploradas para diversas aplicações industriais como, por exemplo, aglutinantes, dispersantes, tensoativos, adesivos e aditivos para cimento [31]. No entanto, a contaminação pelos cátions usados durante a produção e recuperação da celulose afetam a sua reatividade. A reatividade da lignina dependerá, em certa medida, do

cátion, com os produtos à base de cálcio apresentando a reatividade mais baixa, à base de sódio e magnésio reatividade média e os lignossulfonatos à base de amônio a reatividade mais alta.

#### 3.4.1.2.3 Processo Organossolve

O processo organossolve permite a separação dos principais constituintes da lignocelulose dando origem a uma hemicelulose aquosa, uma celulose sólida e um precipitado de lignina [29]. Vários solventes orgânicos podem ser aplicados durante a polpação, como álcoois (metanol, etanol, butanol), cetonas (acetona), éteres (dioxano, álcool tetrahydrofurfurílico) e polióis (glicerol, etilenoglicol) para dissolver e liberar hemiceluloses e lignina. Os processos mais comuns são baseados na polpação com etanol/água e polpação com ácido acético ou fórmico, contendo uma pequena quantidade de ácido mineral, como ácido clorídrico ou sulfúrico [31].

As ligninas organossolve são, geralmente, as mais puras com aproximadamente 1% de quantidade residual de carboidratos, e com a mais alta qualidade. São recuperadas do solvente de precipitação, o que normalmente envolve o ajuste de diferentes parâmetros, como concentração, pH e temperatura. Apesar do potencial de eliminar e recuperar os solventes facilmente em seu baixo ponto de ebulição, o processo organossolve não é amplamente empregado devido ao alto custo de recuperação de solvente e pode levar à corrosão extensiva do equipamento [29].

#### 3.4.1.2.4 Processo Soda

O método de polpação Soda é empregado principalmente em plantas anuais, como palha, bagaço de linho e, até certo ponto, madeiras nobres. Durante o processo, a biomassa lignocelulósica sofre uma solubilização em uma solução aquosa de hidróxido de sódio sob alta pressão a 140 – 170 °C. A extração de lignina é baseada na clivagem hidrolítica da lignina nativa, resultando em uma lignina com menor modificação química, comparando-se aos demais tipos de lignina técnica. A lignina sódica pode apresentar também altos teores de silicato e nitrogênio devido ao seu procedimento de extração [31].

Este processo alcalino, é semelhante à polpação kraft, no entanto não implementa  $\text{Na}_2\text{S}$  e ocorre em baixa severidade. Dessa forma, a despolimerização será menos eficiente, mas o produto de lignina obtido será isento de enxofre e mais puro. O peso molecular médio da lignina derivada varia entre 1000 e 3000 Da. Como

uma das principais desvantagens deste processo está o alto teor de ácido carboxílico, que dificulta a recuperação da lignina por centrifugação ou filtração.

O processo de extração representa o ponto chave para o uso da lignina em aplicações industriais [31]. Logo, as propriedades das ligninas técnicas extraídas por diferentes métodos devem ser consideradas e estão apresentadas, de maneira resumida, na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedade das ligninas técnicas. Adaptado de [31].

Tipo de Lignina	Enxofre		Sem Enxofre	
	Kraft	Sulfito	Organossolv	Soda
Aspecto				
Matérias-primas	Madeiras duras e macias	Madeiras duras e macias	Madeiras duras e macias e plantas anuais	Plantas anuais
Solubilidade	Álcalis	Água	Vasta gama de solventes orgânicos	Álcalis
Massa molar média numérica (Mn – g/mol)	1000 – 3000	15.000 – 50.000	500 – 5000	800 - 3000
Polidispersidade	2,5 – 3,5	6 – 8	1,5 – 2,5	2,5 – 3,5
T <sub>g</sub> (°C)	140 – 150	130	90 – 110	140

#### 3.4.1.3 Aplicação Como Retardante De Chamas

Na natureza, certas plantas lignocelulósicas desenvolveram comportamentos de defesa contra a agressão do fogo, a partir da decomposição de compostos aromáticos para a formação de uma camada carbonosa protetiva [25]. Conseqüentemente, o uso de ligninas como aditivos retardantes de chama para

polímeros dependerá fortemente da sua capacidade de carbonização e estabilidade térmica. Ambas as características estão relacionadas à estrutura química da lignina que, por sua vez, será determinada pela sua origem botânica e método de extração.

A altas temperaturas, a lignina demonstra ser moderadamente estável e a sua degradação térmica pode ser considerada um processo complexo que ocorre em várias etapas e algumas sobreposições [33]. Normalmente, a sua decomposição ocorre em uma ampla faixa de temperatura, com a decomposição primária ocorrendo entre 200 e 500 °C. Durante este processo ocorre a clivagem dos grupos funcionais e o rearranjo completo da estrutura principal, levando à formação de resíduos de alto teor de carbono [36].

Devido ao elevado número de grupos funcionais reativos na estrutura da lignina, a sua funcionalização química se torna possível. O seu efeito retardante de chama pode, então, ser aumentado com a sua combinação com outros aditivos retardadores de chama, como hidróxidos metálicos e compostos à base de fósforo [25].

A funcionalização da lignina tem por objetivo melhorar a sua capacidade de carbonização como consequência da formação de compostos inorgânicos termicamente estáveis e da formação catalisada da camada carbonosa. Esse fenômeno resulta em uma redução adicional da taxa de liberação de calor, tornando a lignina um substituto potencial para o agente de carbonização em sistemas retardantes de chama. A estratégia de incorporação de compostos fosforosos à lignina se mostra particularmente eficaz devido à sua desidratação catalisada, além da promoção da clivagem de ligações C-O, no caso de compostos inorgânicos fosforados, resultando na formação de um sistema altamente conjugado e reticulado. Assim, a lignina pode ser usada tanto como retardante de chama quanto como retardante sinérgico de chama para materiais poliméricos [37–39].

#### 3.4.2 Taninos

O tanino é um composto polifenólico aromático, e depois das ligninas, é a principal fonte de componentes polifenólicos com 160.000 toneladas biossintetizadas a cada ano em todo mundo [40]. Os taninos estão presentes em todas as plantas vasculares e algumas não vasculares, podendo representar até 20% do peso seco. Nas plantas, a sua função está relacionada a respostas defensivas contra herbívoros

(devido ao sabor adstringente e cheiro característico), patógenos ou radiação UV-A e UV-B. Além disso, os taninos são polifenóis que são armazenados em vacúolos, portanto, eles foram encontrados em quase todos os tecidos vegetais: casca, madeira, folhas, frutos, raízes, sementes ou galhos [27]. Assim como ocorre com as ligninas, a origem botânica, os processos de extração e purificação também afetam a estrutura química dos taninos.

A diversidade de estruturas que podem ser encontradas ao longo dessa família de polifenóis justifica a ampla faixa de peso molecular dos taninos, de 500 a 20.000 Da [27]. A mesma diversidade aliada às suas propriedades químicas confere-lhes diferentes utilizações. Nas últimas décadas, os taninos têm sido explorados e modificados quimicamente para o desenvolvimento de novos polímeros de base biológica, graças à sua funcionalidade trazida por grupos hidroxila fenólicos e alifáticos [40]. A sua alta disponibilidade também é considerada nas suas aplicações, tornando-o um material valioso de uma fonte econômica e natural.

#### *3.4.2.1 Estrutura Química Dos Taninos*

A molécula de tanino consiste em uma unidade de galotanino ou elagitanino junto com a unidade de catequina [41]. Historicamente, os taninos foram divididos em dois grupos principais de polifenóis, os hidrolisáveis e condensados, este último também conhecido como proantocianidinas. Normalmente, a composição mais comum encontrada na natureza é uma mistura de taninos em que a proporção de taninos condensados é muito maior do que os hidrolisáveis [27].

Os taninos hidrolisáveis têm álcool poli-hídrico em seu núcleo e os grupos hidroxila do álcool poli-hídrico foram parcial ou totalmente esterificados com ácido gálico. O tanino condensado é um metabólito secundário (composto por cadeias de unidades flavan-3-ols), normalmente se liga às proteínas, metais e carboidratos e auxilia na atividade enzimática das plantas. A maioria deles são compostos polifenólicos de base poliantrocianidina, pirocatecólica, poliflavonóide [41].

##### *3.4.2.1.1 Taninos Hidrolisáveis*

Os taninos hidrolisáveis são compostos por uma mistura de fenóis, tais como ácido elágico e gálico, ésteres de açúcares (ou seja, glicose) e ácido digálico [40]. O ácido gálico é o bloco mais básico anexado ao núcleo das unidades monoméricas. Porções de ácido gálico podem render outros derivados, como unidades de ácido

hexahidroxi-difenico (HHDP), via acoplamento oxidativo de duas ou mais moléculas. As unidades HHDP, por sua vez, podem lactonizar espontaneamente para frações de elágico após a hidrólise [42]. As subunidades que compõem os taninos hidrolisáveis estão apresentadas na Figura 12, além do exemplo de uma unidade composta pela estrutura de glicose pentagaloi ligada por ligações de éster.

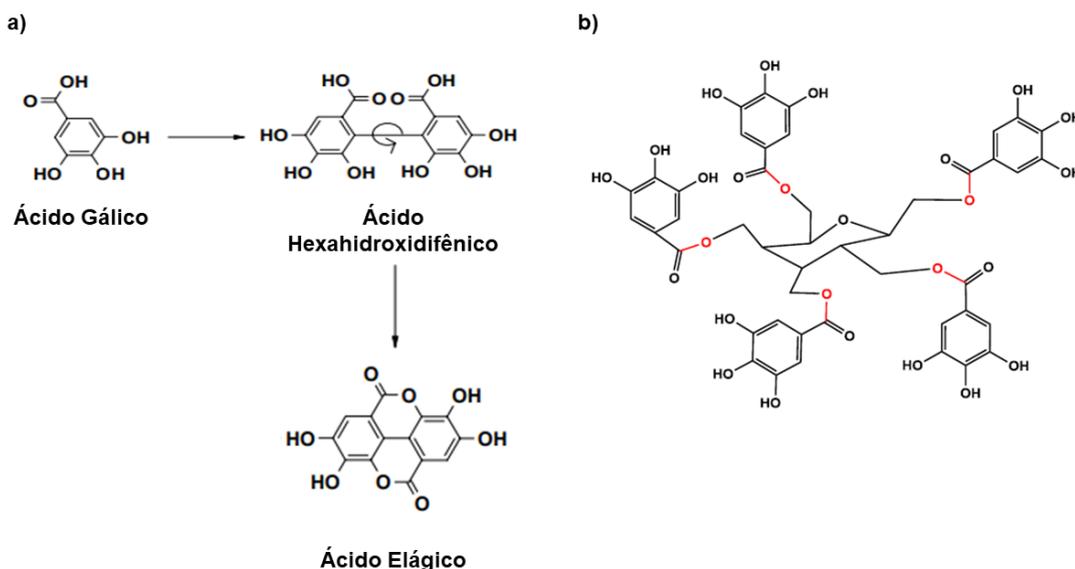


Figura 12 – Estruturas que compõem taninos hidrolisáveis (a) e exemplo de uma unidade de tanino hidrolisável e as ligações presentes. Adaptado de [42,43].

Taninos hidrolisáveis são compostos que apresentam uma fraca nucleofilicidade e podem ser divididos em duas famílias: os galotaninos e os elagitaninos, que apresentam como principal diferença o composto derivado da sua hidrólise: ácido gálico e ácido elágico, respectivamente.

A sua principal aplicação é nas indústrias de curtumes, sendo os taninos de castanha e tara os mais utilizados. Apesar disso, devido à sua produção mundial limitada, menos de 10% da produção de taninos, seu uso é menos atrativo se comparado aos taninos condensados

#### 3.4.2.1.2 Taninos Condensados

Representam mais de 90% da produção mundial de taninos comerciais. Para que possam ser classificados como condensados são necessárias entre 3 a 8 unidades de repetição de flavonóides [40]. Cada unidade flavonóide é composta por dois anéis fenólicos com diferentes reatividades, o tipo de conexão entre elas

dependerá da natureza destes anéis. Os centros nucleofílicos do anel A são geralmente mais reativos do que os do anel B, devido à posição do OH presente nos anéis, que leva à uma ativação localizada em C6 e C8, como pode ser visto na Figura 13.

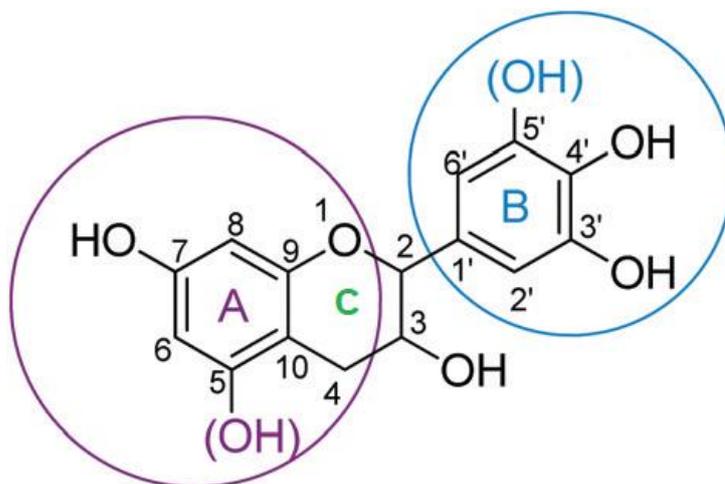


Figura 13 - Estrutura do Flavan-3-ol. Adaptado de [40].

As unidades flavan-3-ols podem exibir diferentes estruturas dependendo do tipo de anéis A e B presentes. O anel A pode apresentar uma porção de floroglucinol ou resorcinol, enquanto o anel B pode ser organizado como um catecol ou unidades de pirogalol [42], estruturas ilustradas na Figura 14. Essas combinações levam à formação de vários monômeros de taninos condensados.

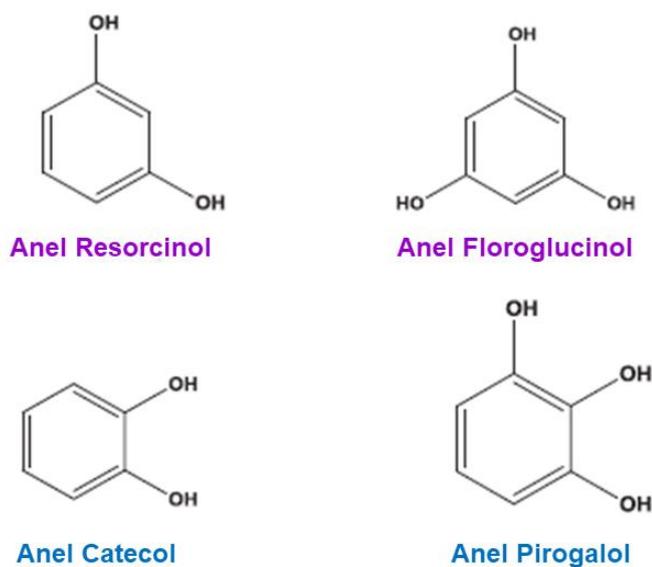


Figura 14 - Possibilidades de arranjos estruturais para os anéis A e B do Flavan-3-ol. Adaptado de [40].

Uma grande variedade de modificações, ligadas à estrutura química dos taninos condensados, pode ser realizada. A principal modificação pode ocorrer a partir da abertura do heterociclo, anel C, levando a rearranjos da estrutura química. Além disso, a reatividade dos sítios nucleofílicos leva a substituições aromáticas eletrofílicas e algumas reações também podem ocorrer diretamente com os grupos OH [40].

O comportamento térmico dos taninos condensados também se diferencia dos taninos hidrolisáveis, apresentando uma maior estabilidade térmica, pois apresenta uma quantidade de massa carbonizada em 500 °C cerca de 10 a 15% maior que os demais extratos na mesma temperatura [41].

#### 3.4.2.2 Métodos De Extração

A variedade de plantas nas quais os taninos são encontrados é enorme, bem como a quantidade de tecidos vegetais. A seleção de espécies relevantes e tecidos adequados faz diferença na taxa de recuperação final do método de extração, assim como a escolha da técnica de extração apropriada.

##### 3.4.2.2.1 Extração Sólido/Líquido

Tradicionalmente, este é o método mais simples de recuperação de taninos que pode ser dividido em duas etapas. Na primeira etapa da extração, clorofilas e lipídios são removidos com o uso do diclorometano ou hexano. Já na etapa subsequente, os taninos são extraídos seletivamente.

A etapa de extração seletiva ocorre com o auxílio de um solvente líquido que passa por um tecido vegetal pulverizado e dissolve os compostos solúveis na matriz sem aplicar nenhum outro mecanismo auxiliar. Devido à solubilidade variável dos taninos, pode-se escolher solventes com polaridades relativas diferentes, dependendo do composto alvo. Taninos condensados têm solubilidade limitada em um solvente orgânico polar, enquanto água e etanol são solventes comumente usados para a extração de taninos hidrolisáveis [27].

##### 3.4.2.2.2 Extração Supercrítica

O solvente mais utilizado na extração fluido supercrítico é o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), devido à sua não toxicidade, disponibilidade e baixa temperatura e pressão críticas, entre outras vantagens. Como principal desvantagem deste método está o alto investimento necessário para a aquisição do equipamento.

Apesar das muitas vantagens, o emprego do CO<sub>2</sub> como solvente supercrítico encontra algumas dificuldades. O CO<sub>2</sub> é uma molécula apolar, enquanto os taninos são considerados compostos polares, sendo assim necessário aumentar a solubilidade dos taninos para uma maior eficiência de extração. A principal estratégia utilizada é o emprego de cossolventes polares, como etanol, metanol e misturas aquosas.

Diferentes fatores estão envolvidos no rendimento da extração supercrítica, como a natureza do solvente e cossolvente, taxa de fluxo, tempo de extração, teor de umidade da matéria-prima, tamanho de partícula e pressão e temperatura [27]. Estes dois últimos são considerados parâmetros chave para a otimização do processo, independente da molécula alvo ou matriz ou solvente selecionado [44].

#### 3.4.2.2.3 Extração De Água Pressurizada

Este método baseia-se no uso de água em alta temperatura e pressão, mas sob o ponto crítico (alcançado em condições limites: 374 °C, 22,1 MPa) [27]. As taxas de extração de taninos com este método são muito amplas e o tempo de extração é reduzido, levando a uma redução do potencial de degradação dos taninos.

As principais vantagens deste método estão na economia de tempo e uso de água como solvente. Além disso, este método permite modular a temperatura, pressão ou o cossolvente, para permitir a extração de diferentes classes de taninos, seletivamente. Entretanto, assim como na extração supercrítica, esta não é uma técnica de baixo custo [27].

#### 3.4.2.2.4 Extração Assistida Por Micro-Ondas

Este método combina o uso de solventes tradicionais e aquecimento por micro-ondas. O conteúdo intracelular é aquecido e evaporado, produzindo forte pressão que promove o rompimento da parede celular e membranas, liberando o conteúdo intracelular no solvente [27].

Neste processo são necessários tempos curtos para alcançar quantidade substancial de taninos. Os solventes recomendados para esta extração são água, metanol e etanol. Apesar das vantagens de tempos de extração curtos, alta eficiência e baixas quantidades de solventes empregadas, essa técnica pode facilmente levar a

degradação térmica dos taninos, além do equipamento para escala industrial ser de alto custo.

#### 3.4.2.2.5 Extração Assistida Por Ultrassom

Esta técnica consiste em promover o rompimento das paredes celulares do material vegetal a partir do colapso das microbolhas criadas pela cavitação ultrassônica (frequências acima de 20 kHz). Esta situação favorece uma maior penetração de solventes nos tecidos vegetais, os polares, como metanol ou etanol, são considerados os que obtêm maiores níveis de extração [27].

O poder de sonicação também é um fator que influencia na taxa de extração. Maior quantidade de taninos é extraída com maior poder de sonicação, no entanto, quando um limite superior é ultrapassado, pode ocorrer a decomposição química dos taninos.

A extração assistida por ultrassom é considerada uma técnica rápida, simples e de baixo custo. Entretanto, não há uniformidade na distribuição da intensidade do ultrassom junto com a amostra [42].

#### 3.4.2.3 *Aplicação Como Retardante De Chama*

O emprego de taninos e seus derivados em sistemas retardantes de chama é considerado recente. Nos últimos anos, diferentes bio-macromoléculas vegetais baseadas em taninos, ácido tânico, um complexo metálico de ácido tânico, tanino hidrolisado e condensado, etc., têm sido usados para fazer diferentes estruturas poliméricas sintéticas e naturais retardantes de fogo [41,45,46]. Este tema é objeto de estudo do grupo de pesquisadores do laboratório de polímeros da UFRGS (LAPOL) desde 2016, com o desenvolvimento de sistemas de proteção contra o fogo com variados compostos vegetais, além dos taninos.

As biomoléculas baseadas em tanino são uma fonte abundante e comparativamente mais barata de ingredientes retardantes de chama para aplicações em têxteis, proteção do aço e materiais poliméricos naturais ou sintéticos. A sua decomposição termo-oxidativa leva à formação de um composto gráfitico aromatizado que funciona como uma camada protetiva à superfície, isolando o substrato da ação do fogo. No campo de aditivos para polímeros, de modo geral, a utilização de taninos

promove o aumento da capacidade de carbonização, a redução da liberação e, em alguns casos, o tempo de ignição também pode ser aumentado [47,48].

O retardamento de chama baseado em bio-macromoléculas, apesar de ser uma das abordagens emergentes e promissoras para a engenharia de substratos poliméricos de proteção contra incêndio ecologicamente corretos, encontra alguns obstáculos. O alto percentual de adição, acabamento sustentável, biodegradabilidade e propriedades físicas dos produtos finais são os principais desafios [41]. Além disso, muitas vezes se faz necessário a incorporação de outros aditivos retardantes de chama, como compostos à base de fósforo, por exemplo, para melhorar as suas propriedades retardantes de chama.

#### 3.4.3 Funcionalização de Biofenóis Com Compostos Fosforados

Diferentes estratégias para a introdução de grupos de fósforo em estruturas biológicas orgânicas podem ser utilizadas. Os métodos empregados serão dependentes das funções disponíveis nas moléculas renováveis, sendo as seguintes as principais: grupos hidroxil e amina em polissacarídeos, grupos carboxílicos, hidroxil e aldeído em biofenóis ou ligações duplas em triglicerídeos [49].

Os biofenóis apresentam como funções químicas preponderantes os grupos hidroxilas aromáticos. Neste caso, o método mais simples de inserção de grupos contendo fósforo é por reações de esterificação com  $H_3PO_3$  ou  $H_3PO_4$ , como ilustrado na Figura 15 (A). Além disso, outro método clássico é a reação de fosforilação com pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ), tratando-se também de uma reação de esterificação. O pentóxido de fósforo desempenha o papel de um anidrido de ácido fosfórico, neste caso. Este segundo mecanismo de reação está ilustrado na Figura 15 (B).

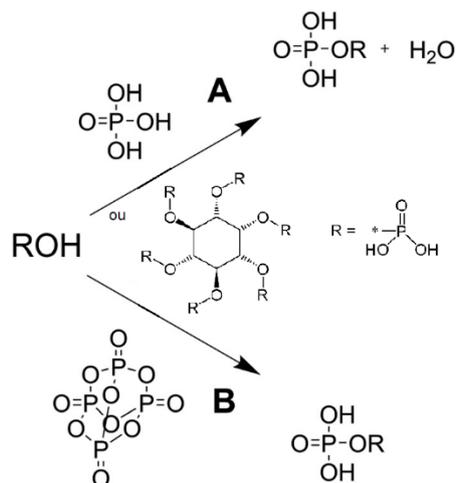


Figura 15 - Reações de fosforilação envolvendo biofenóis. (A) esterificação com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou ácido fítico e (B) fosforilação com P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Adaptado de [49].

A funcionalização da lignina e tanino com grupos contendo fósforo os tornam ainda mais promissores na aplicação como aditivos retardantes de chama para polímeros, pois agrega à tendência de formação de camada carbonosa destes compostos a redução do calor liberado, a partir da promoção de reações de desidratação. Além disso, a presença do fósforo leva à inibição das reações de oxidação, pois reage com os radicais livres eliminados na decomposição do polímero formando moléculas menos reativas [14].

Portanto, neste trabalho serão investigadas as propriedades retardantes de chama dos biofenóis lignina e tanino e dos aditivos retardantes de chama desenvolvidos a partir da modificação química destes biocompostos com compostos fosforados quando incorporados à resina epóxi.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIAIS

Os componentes utilizados para a formulação dos compostos retardantes de chama e dos compósitos de resina epóxi, além dos seus respectivos fornecedores, estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Componentes empregados na formulação dos compostos retardantes de chama e dos compósitos de resina epóxi.

<b>Componentes</b>	<b>Fornecedor</b>
Tanino condensado	Tanac S.A.
Lignina kraft	Suzano Papel e Celulose
Pentóxido de fósforo	Neon Química
Ácido fítico	Sigma-Aldrich
Tetrahidrofurano	Neon Química
Resina Epóxi Diglicidil Éter de Bisfenol A (DEGEBA) Araldite LY 1316-2	Huntsman
Agente de Cura Trietilenotetramina (TETA) Aradur HY 951	Huntsman

### 4.2. METODOLOGIA

Os biocompostos foram caracterizados pelos ensaios de pirólise acoplada à cromatografia em fase gasosa e à espectrometria de massas (PY-GC/MS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$  e  $^{31}\text{P}$  no estado sólido, espectrofotometria nas regiões do ultravioleta – visível (UV-vis), análise termogravimétrica (TGA) e microcalorimetria de combustão (MCC) antes e depois da funcionalização com

fósforo. Já os compósitos formados pela resina epóxi e os biocompostos puro e modificados, foram avaliados pelos ensaios de inflamabilidade (segundo a norma UL94) e análise dinâmico-mecânica (DMA), além de TGA e MCC.

#### 4.2.1. Modificação Dos Biocompostos

Os biocompostos foram modificados com base na metodologia presente em estudos de Prieur *et al.* [50,51], os quais indicam que a presença do fósforo na estrutura da lignina promove uma melhora na estabilidade térmica em temperaturas moderadas a altas, uma redução da combustibilidade e aumento da quantidade de camada carbonosa formada. Além disso, o uso do ácido fítico como modificador dos biocompostos apresenta benefícios por também se tratar de um composto de base biológica e conter um alto teor de fósforo (28% em peso) [33].

Desta forma, a lignina e o tanino foram funcionalizados a partir de dois diferentes compostos ricos em fósforo, pentóxido de fósforo e ácido fítico. Para a reação, foi necessário solubilizar os biocompostos em Tetrahidrofurano (THF) e posteriormente adicionar o composto fosforado em excesso, aproximadamente o dobro em relação aos biocompostos. A solução foi aquecida a 70°C em um sistema com refluxo de solvente por 7 horas. Ao término da reação, a solução foi resfriada sob exaustão a temperatura ambiente, propiciando a evaporação do solvente. O produto resultante foi, então, filtrado e lavado com água deionizada, no caso da lignina, ou hexano, no caso do tanino. Os compostos obtidos foram secos em estufa a 75°C por 24h. Na Tabela 3 estão listadas as nomenclaturas relacionando os biocompostos com os agentes modificadores.

Tabela 3 - Nomenclatura das famílias de biocompostos funcionalizados.

	<b>Lignina</b>	<b>Tanino</b>
<b>Pentóxido de fósforo</b>	Lig P	Tan P
<b>Ácido fítico</b>	Lig A	Tan A

#### 4.2.2. Preparação Dos Compósitos

Os compósitos foram preparados com diferentes proporções dos biocompostos puros e modificados adicionados ao sistema formado pela resina epóxi Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA), contendo uma média de 187 g/eq de grupos epóxidos (EEW), e o agente de cura Trietilenotetramina (TETA), contendo 24 g/eq de hidrogênios amínicos (AHEW).

Os biocompostos modificados foram incorporados à resina epóxi em quantidades superiores a dos biocompostos puros devido à características dos processos de cura da resina que podem envolver reações competitivas com alguns compostos, como álcoois e fenóis, por exemplo [52,53]. Assim, a adição de quantidades superiores a 20% em peso dos biofenóis sem modificação não foi possível. Já para os biocompostos modificados, deve-se levar em consideração que a inserção de grupos contendo fósforo se dá por interação de grupamentos hidroxila livres dos biofenóis [50]. Logo, estes compostos tendem a apresentar uma menor interferência nos processos de cura da resina, podendo assim serem inseridos em maiores quantidades, até 50% em peso.

Para a confecção dos corpos de prova, a resina foi inicialmente homogeneizada em um becker de 250 ml sob agitação de 300 rpm e temperatura de 40 °C por 20 minutos. Após, o biocomposto é adicionado ao sistema em diferentes proporções. No caso da lignina e tanino puros, nas proporções de 10, 15 e 20% em peso. Já os compostos modificados foram adicionados nas proporções de 10, 15, 20, 35 e 50%. Logo após a homogeneização, a temperatura foi retirada e o agente de cura adicionado sob agitação manual na proporção de 1:1 (AHEW/EEW). A preparação dos corpos de prova foi realizada por *casting* em um molde de alumínio com cavidades retangulares (medindo 125 ±5 mm de comprimento, 13,0 ±0,5 mm de largura e 13 mm de profundidade), como ilustrado na Figura 16, e o processo de cura foi feito a 60 °C por 24 horas e a pós-cura a 100 °C por 2 horas.

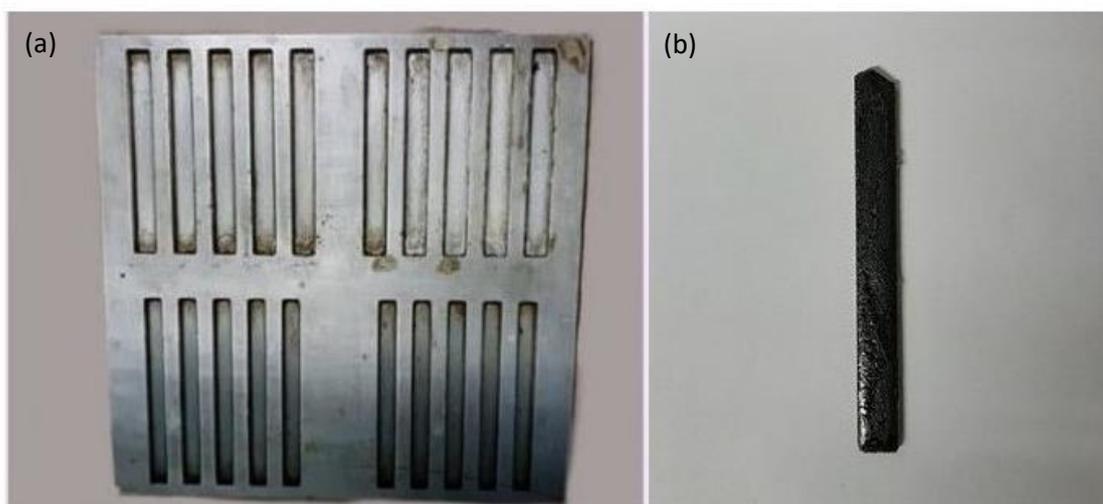


Figura 16 - Imagem do molde utilizado (a) e do corpo de prova desmoldado após o processo de cura (b).

Na Tabela 4 está listada a nomenclatura utilizada para os compósitos e os percentuais em peso de biocompostos incorporados aos mesmos.

Tabela 4 - Nomenclatura da formulação dos compósitos.

% <b>Biocomposto</b>	<b>Lignina</b>			<b>Tanino</b>		
	Não modificado	Pentóxido de fósforo	Ácido fítico	Não modificado	Pentóxido de fósforo	Ácido fítico
<b>10</b>	EP Lig 10	EP Lig P 10	EP Lig A 10	EP Tan 10	EP Tan P 10	EP Tan A 10
<b>15</b>	EP Lig 15	EP Lig P 15	EP Lig A 15	EP Tan 15	EP Tan P 15	EP Tan A 15
<b>20</b>	EP Lig 20	EP Lig P 20	EP Lig A 20	EP Tan 20	EP Tan P 20	EP Tan A 20
<b>35</b>	-	EP Lig P 35	EP Lig A 35	-	EP Tan P 35	EP Tan A 35
<b>50</b>	-	EP Lig P 50	EP Lig A 50	-	EP Tan P 50	EP Tan A 50

### 4.2.3. Caracterização Dos Biocompostos

#### 4.2.3.1 *Pirólise Acoplada À Cromatografia Em Fase Gasosa E À Espectrometria De Massas (Py-GC/MS)*

A pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas (Py-GC/MS) foi realizada para identificar os gases liberados durante o processo de queima da lignina e do tanino e verificar se há a presença de voláteis tóxicos. A pirólise a uma temperatura de 600 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/ms. O sistema utilizado para o ensaio consiste em um micro reator PY-5200 HP-R (CDS Analytical) interligado a um cromatógrafo a gás modelo 3800 (Varian) e a um espectrômetro de massa modelo 3900 (Varian). A coluna cromatográfica utilizada foi a ZB-5 ms (60 m x 0,25 mm x 0,1 µm), utilizando hélio como gás transportador (1 ml/min). A detecção do espectrômetro de massas foi realizada sob ionização eletrônica de 70 eV e na faixa de m/z de 40 a 500. A quantidade da amostra era de aproximadamente 1 mg e a identificação dos picos foi feita através da pesquisa na biblioteca de espectro de massa NIST, que considera identificado quando há uma similaridade acima de 85%. O ensaio de Py-GC/MS foi realizado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

#### 4.2.3.2 *Espectroscopia No Infravermelho Com Transformada De Fourier (FTIR)*

A técnica de FTIR foi conduzida em um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer modelo Spectrum 100 na faixa espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, afim de identificar a inserção dos grupos contendo fósforo nos biocompostos. Foram utilizadas pastilhas de KBr para o preparo das amostras.

#### 4.2.3.3 *Ressonância Magnética Nuclear (RMN) De <sup>13</sup>C E <sup>31</sup>P No Estado Sólido*

A inserção dos grupos de fósforo na estrutura dos biocompostos foi avaliada por RMN no estado sólido de <sup>13</sup>C e <sup>31</sup>P. Os espectros de ressonância magnética nuclear dos biocompostos foram obtidos a temperatura ambiente num espectrômetro Agilent 500, modelo DD2, operando em frequências de 500 MHz para prótons, 12 MHz para <sup>13</sup>C e 20 MHz para <sup>31</sup>P, o que corresponde a um campo magnético de 11,7 T. O modelo de sonda de ressonância utilizada foi Narrow Bore.

#### 4.2.3.4 *Espectrofotometria Nas Regiões Do Ultravioleta – Visível (UV-vis)*

A quantidade de fósforo nos biocompostos modificados foi determinada por espectrofotometria nas regiões do ultravioleta-visível após a dissolução das amostras

em solução ácida e reação com molibdato de amônio [51,54]. As amostras foram analisadas utilizando espectrofotômetro T80+ UV/VIS Spectrometer, PG Instruments, com o auxílio do *software* UVWin 6.10, no comprimento de onda 660 nm e utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm.

#### 4.2.3.5 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

A estabilidade térmica dos biocompostos antes e depois da fosforilação foi medida pela técnica de TGA, realizada utilizando o equipamento TA Instruments modelo TGA Q50 a uma taxa de aquecimento constante de 20 °C.min<sup>-1</sup>, em uma faixa de temperatura de 25 a 900 °C. A massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg e a análise foi conduzida sob atmosfera inerte (nitrogênio) com fluxo constante de 90 ml.min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.3.6 *Microcalorimetria De Combustão (MCC)*

A taxa de calor liberado pelas amostras de lignina e tanino antes e depois da fosforilação foi analisada pela técnica de MCC, realizada em um microcalorímetro FAA modelo FTT, de acordo com a norma ASTM D7309-13 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011). Amostras com aproximadamente 12 mg foram aquecidas até 900 °C com uma taxa de aquecimento de 60 °C.min<sup>-1</sup> em atmosfera inerte. Os produtos da pirólise gasosa foram oxidados na zona de combustão do forno juntamente com uma mistura de gases nitrogênio e oxigênio (80 e 20 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, respectivamente). A taxa de calor liberado (HRR) foi calculada com base no consumo de oxigênio, de acordo com a relação de Hugget [55]. Os valores de calor total liberado (THR) e pico da taxa de calor liberado (pHRR) foram obtidos a partir dos gráficos de HRR *versus* temperatura através do cálculo da área sob as curvas e pelo valor máximo de HRR, respectivamente, com o auxílio do *software* Origin.

### 4.2.4. Caracterização Dos Compósitos

#### 4.2.4.1 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

A estabilidade térmica das amostras de compósitos e resina também foi avaliada por análise termogravimétrica, sendo que as condições de ensaio e equipamento foram os mesmos adotados para a análise dos biocompostos.

#### 4.2.4.2 Microcalorimetria De Combustão (MCC)

A técnica de MCC foi realizada nas amostras de resina epóxi sem aditivos e nos compósitos formulados com os biocompostos, puros e modificados, com o objetivo de prever os seus comportamentos durante a queima, bem como compará-los. A massa das amostras e parâmetros do ensaio foram os mesmos utilizados na caracterização dos biocompostos.

#### 4.2.4.3 Ensaio De Inflamabilidade (NORMA UL94)

Para avaliar a capacidade de retardância de chama dos biocompostos incorporados à resina epóxi, foram realizados testes inflamabilidade segundo a norma UL94, publicada na *Underwriters Laboratories*, entidade privada responsável pela normatização de produtos e materiais nos Estados Unidos da América.

As amostras foram ensaiadas seguindo o método B, executado na posição vertical, descrito na norma UL94, cujo esquema de ensaio está descrito na Figura 17. Cinco amostras de cada formulação de compósito, além das amostras de resina epóxi sem aditivos, foram submetidas ao ensaio.

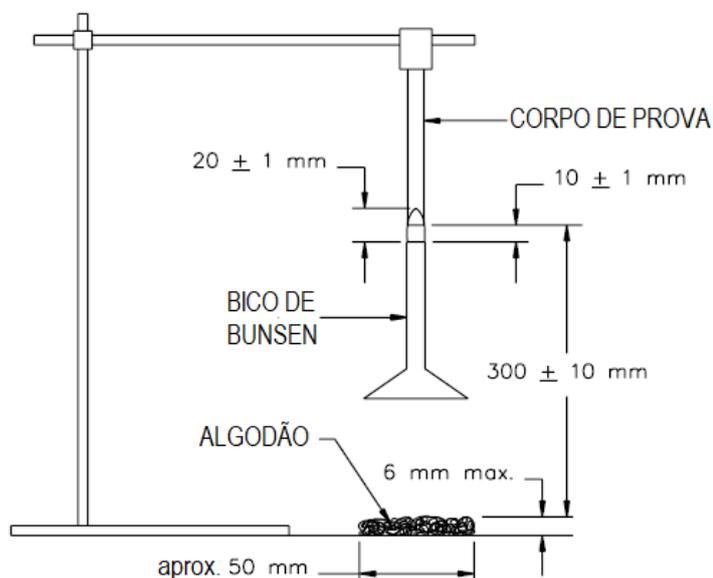


Figura 17 - Esquema para o ensaio de resistência à chama – UL94 – Método B. Adaptado de [56].

O ensaio consiste em incidir sobre o corpo de prova, durante 10 segundos, uma chama gerada a partir do gás metano (99,5% - White Martins) com bico de Bunsen, com esta composição a chama pode atingir até  $1.200^{\circ}\text{C}$ . A chama é então retirada e aguarda-se até a que a combustão se extinga para então se repetir o processo. Os

tempos para que a combustão se extinga em cada etapa é medido (t1 e t2), além da soma do tempo chama e de incandescência do material após a segunda aplicação (t3) e, então, os compósitos são classificados segundo os critérios presentes na norma e estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Critérios de avaliação do teste de queima vertical. Adaptado de [56].

<b>Critérios</b>	<b>V0</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>
<b>Valores individuais de t1 e t2 para os 5 corpos de prova.</b>	<10s	<30s	<30s
<b>Somatória de (t1+t2) para os 5 corpos de prova.</b>	<50s	<250s	<250s
<b>Valores de t3.</b>	<30s	<60s	<60s
<b>Queima com chama ou incandescência até o prendedor.</b>	Não	Não	Não
<b>Queima do algodão por gotas ou fagulhas emitidas.</b>	Não	Não	Sim

Não ocorrendo a auto sustentação da chama, o índice de quão inflamável possa ser o material (flamabilidade) é caracterizado segundo as seguintes classificações conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Critérios de classificação de flamabilidade. Adaptado de [56].

<b>Classificação de Flamabilidade</b>	<b>Descrição</b>
<b>Classificação V0</b>	Quando a soma dos tempos de duração da chama não for superior a 50 segundos e se a camada de algodão, que permanece sob o corpo de prova, na base, não incendiou por gotejamento ou fagulhas do material ensaiado.
<b>Classificação V1</b>	Quando a soma dos tempos de combustão não for superior a 250 segundos se sem queima do algodão por gotejamento ou fagulhas.
<b>Classificação V2</b>	Quando a soma dos tempos de combustão não for superior a 250 segundos, mas a camada de algodão incendeia pelo gotejamento ou fagulhas do material.

#### 4.2.4.4 *Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)*

A influência dos biocompostos, puros e fosforilados, sobre as propriedades dinâmico-mecânicas da resina epóxi foram avaliadas por DMA utilizando-se o equipamento TA Instruments, modelo 2980 e o método de ensaio *Dual cantilever*. As amostras foram submetidas ao intervalo de temperatura entre 25 e 160 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min e frequência de oscilação de 1 Hz.

As amostras de compósitos formuladas com os biocompostos modificados com ácido fítico não foram avaliados por este método devido à baixa resistência física dos corpos de prova.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos Biocompostos

#### 5.1.1. Avaliação dos Voláteis Liberados Durante a Pirólise dos Biocompostos

Identificar os voláteis liberados durante a degradação de uma substância pela ação do calor é fundamental para certificar a sua segurança na aplicação como composto retardante de chama. Assim sendo, os compostos liberados pela pirólise da lignina estão listados na Tabela 7 e o pirograma está apresentado na Figura 18.

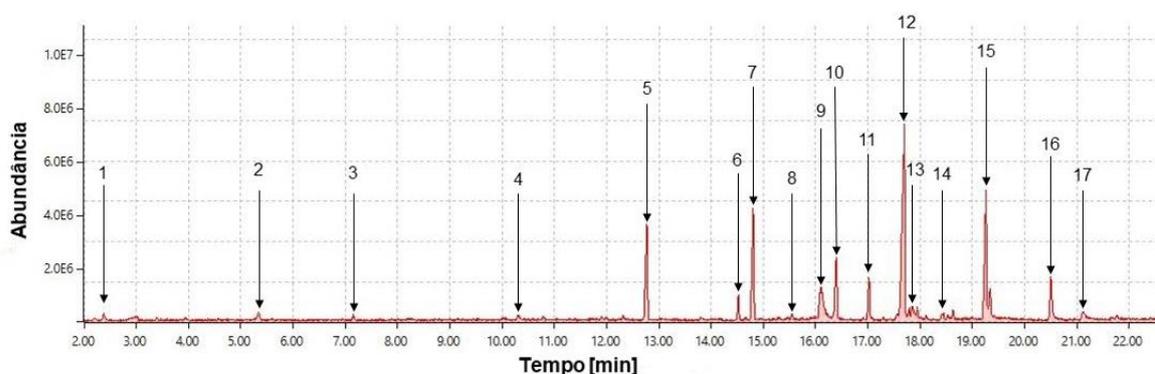


Figura 18 - Pirograma da amostra de lignina.

Muitos compostos aromáticos foram identificados como produtos de pirólise da lignina, além de compostos derivados de furano, ácidos carboxílicos de cadeia longa e compostos sulfurados em quantidades residuais.

A maior parte dos compostos aromáticos identificados são derivados da unidade guaiacila, constituinte monomérico da macromolécula de lignina, já os derivados furânicos são produtos de múltiplas desidratações e rearranjos dos carboidratos sob aquecimento [57]. O composto 4-Etenil-2-Metoxifenol é considerado derivado do rearranjo da lignina sob altas temperaturas.

Tabela 7 - Voláteis identificados nos principais picos da amostra de lignina.

<b>Pico</b>	<b>Composto Identificado</b>	<b>Tempo de Retenção (minutos)</b>	<b>Abundância</b>
1	Dimetilsulfureto	2.371	131357
2	Dissulfureto de dimetilo	5.318	63052
3	Furfural	7.153	472887
4	Trissulfeto de dimetila	10.290	394072
5	Guaiacol	12.751	225935
6	4-Metoxi-3-Metilfenol	14.504	136612
7	2,5-Dimetilhidroquinona	14.805	141866
8	3-Metoxicatecol	16.112	89323
9	p-Etilguaiacol	16.383	68306
10	4-Etenil-2-Metoxifenol	17.012	78814
11	Ácido fumárico, éster butil 3,4-dimetoxifenil	17.685	68306
12	Eugenol	17.861	47289
13	3,4,5-Trimetoxitolueno	18.443	52543
14	3,4-Dihidroxi-5-Metoxibenzaldeído	19.252	36780
15	3,4,5-Trimetoxitolueno	20.503	26271
16	2', 5' Dimetoxiacetofenona	21.132	47289

A análise dos produtos de pirólise do tanino também foi realizada. Os compostos identificados estão listados na Tabela 8 e o pirograma está apresentado na Figura 19.

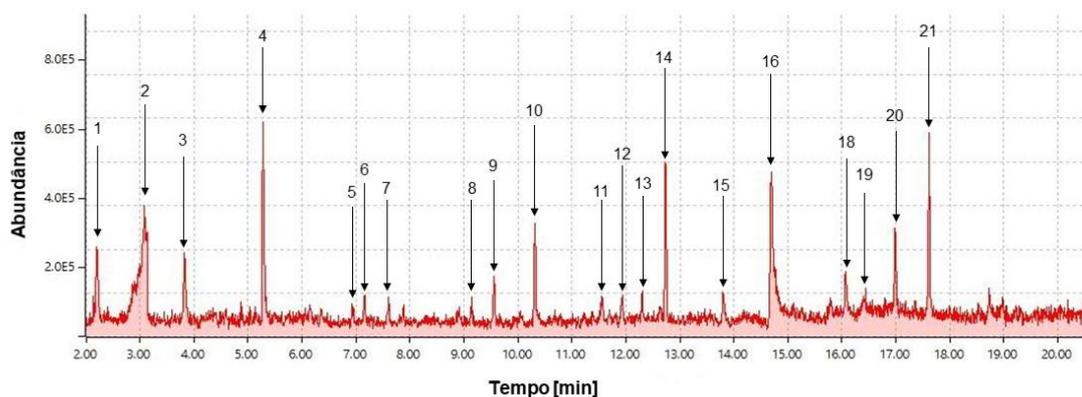


Figura 19 - Pirograma da amostra de tanino.

O primeiro grupo de picos em baixo tempo de retenção corresponde a produtos de menor massa molecular, neste caso este grupo pode ser atribuído à produtos derivados de carboidratos. Os principais produtos de alto peso molecular são compostos aromáticos, incluindo os fenóis e os dihidroxibenzenos. Este último grupo é derivado do composto catecol e se se originam dos anéis procianidina, compostos oligoméricos presentes em taninos condensados. O guaiacol é considerado o principal produto de decomposição da parte lignina do tanino [58]. Já os compostos derivados do pirogalol são indicadores da cisão da ligação C-2 / C-3 do anel pirano C heterocíclico que possui ligações de menor energia de dissociação do que os anéis aromáticos A e B [59].

Tabela 8 - Voláteis identificados nos principais picos da amostra de tanino.

<b>Pico</b>	<b>Composto Identificado</b>	<b>Tempo de Retenção (minutos)</b>	<b>Abundância</b>
1	Ácido hidrazóico	2,13	272000
2	2-Metilfurano	3,01	349000
3	Anidrido Acético	3,78	204000
4	1-Ciclobutil Ciclobutano	5,21	561000
5	1-(N, N-Diacetilamino) - 1,4-dihidro-4-iminopiridina	6,86	85100
6	3,5-Dimetilpirazol	7,08	115000
7	2-Furanmetanol	7,56	93600
8	2-Ciclopenten-1-ona, 2- hidroxi	9,06	93600
9	1,4- Pentadieno	9,47	157000
10	Fenol	10,27	298000
11	Fenformina	11,48	115000
12	Furaneol	11,89	106000
13	p-Cresol	12,25	111000
14	o-Guaiacol	12,69	476000
15	1.3,5-Dihidroxi-6-metil-2,3- dihidro-4H-piran-4-ona	13,76	119000
16	Catecol	14,64	468000
17	Éter 1-metílico de pirogalol	16,00	174000
18	Ácido 2,6-cresótico, éster metílico	16,91	286000
19	Éter 1,3-dimetílico de pirogalol	17,54	532000
20	Ácido fenilacrílico	18,67	123000

Os resultados da análise de PY-GC/MS indicam que nenhum dos biocompostos liberam derivados de cianetos, composto tóxico presente em alguns vegetais. As amostras fosforiladas não foram analisadas por esta técnica devido ao risco de comprometimento do equipamento em função das suas viscosidades.

#### 5.1.2. *Comparação da Estrutura Química dos Biocompostos Após a Fosforilação*

A fosforilação consiste em enxertar quantidades de fósforo nos biocompostos a partir de reações envolvendo os grupos hidroxila, presentes tanto na lignina quanto no tanino, com compostos ricos em fósforo [49]. Dessa forma, espera-se que não haja modificações significativas na estrutura básica dos biocompostos. A avaliação da estrutura química e as possíveis modificações estruturais ocorridas na lignina e no tanino após a fosforilação foram avaliadas a partir das técnicas de FTIR e RMN.

Na Tabela 9 é feita a análise dos espectros de infravermelho para a lignina, lignina modificada com pentóxido de fósforo (Lig P) e lignina modificada com ácido fítico (Lig A) a partir dos números de onda característicos presentes na literatura. Na Figura 21 está demonstrado o espectro para os três compostos.

Tabela 9 - Análise do espectro FTIR das amostras de Lignina por comparação com dados da literatura.

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fenômeno/grupo funcional/ligação associada</b>
<b>Lignina</b>	
<b>≈ 3400</b>	Ampla faixa de absorção presente nas três amostras, geralmente atribuída a grupos OH aromáticos e alifáticos [60].
<b>2933, 2838 e 1459</b>	Bandas de alongamento de CH presente nas três amostras atribuíveis aos grupos metil e metileno [60].
<b>1611, 1515 e 1425</b>	Bandas presentes na amostra de lignina atribuídas a vibrações dos anéis aromáticos da estrutura [29,60].
<b>1330</b>	Banda característica do estiramento da ligação C-O em unidades S da lignina [60].
<b>1212</b>	Banda característica do estiramento das ligações C-C, C-O e C=O em unidades G condensadas da lignina [61].
<b>1112</b>	Deformação no plano do anel aromático em unidades S da lignina [60].
<b>1037</b>	Banda presente na amostra de lignina característica de deformações C-H no plano em unidades G e deformações C-O em álcoois primários [61].
<b>837</b>	Deformações C-H aromática fora do plano – unidades S+H da lignina [60].
<b>Ligninas fosforiladas</b>	
<b>≈ 1009 e 490</b>	Bandas atribuíveis à presença de grupamentos fosfato [62].

A análise aponta para a presença de bandas de absorção típicas da lignina já anteriormente relatadas na literatura [29,37,50], detalhando as características da sua estrutura, como a presença de grupos OH aromático e alifáticos, atribuída à uma ampla faixa de absorção em 3420 – 3405 cm<sup>-1</sup>, e as vibrações C-H dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, detectadas em 2933, 2838 e 1459 cm<sup>-1</sup>. A presença dos três monômeros principais que compõem a lignina, conhecidos como p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S), pode ser observada na região de 1800 a 400 cm<sup>-1</sup> [29]. A prevalência destes

monômeros varia com a origem da biomassa e podem ser detectados nas bandas 1330 e 1112  $\text{cm}^{-1}$ , para as unidades S, 1212 e 1037  $\text{cm}^{-1}$ , para as unidades G e 837  $\text{cm}^{-1}$ , para unidades S+H. A estrutura da lignina e os seus monômeros principais estão apresentados na Figura 20.

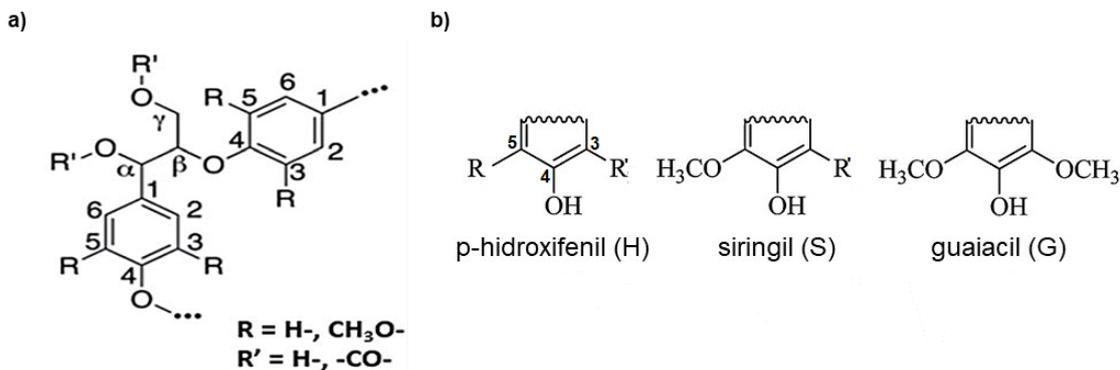


Figura 20 - Estrutura da Lignina (a) e de seus principais monômeros (b). Adaptado de [31,51].

Com relação as amostras modificadas, pode-se notar a atenuação da ampla faixa de absorção em aproximadamente 3400  $\text{cm}^{-1}$ , mais evidente na amostra Lig P, o surgimento de um pico mais pronunciado entre 1023 – 993  $\text{cm}^{-1}$ , bem como o surgimento da banda em torno de 490  $\text{cm}^{-1}$ , ambos atribuídos à presença de grupamentos fosfato. Estas alterações indicam que houve a inserção dos grupos de fósforo na molécula de lignina a partir da reação com os grupos hidroxilas livres presentes em sua estrutura.

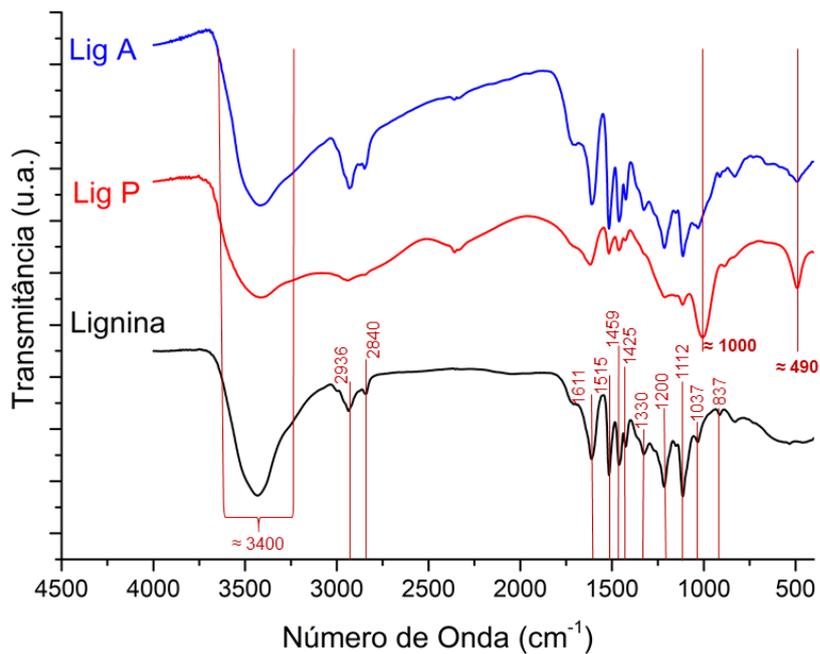


Figura 21 - Espectros FTIR das amostras de lignina.

O mesmo procedimento de análise foi aplicado as amostras de tanino. Na Tabela 10 está apresentada as correlações entre os dados encontrados na literatura e os dados experimentais, além disso o espectro de infravermelho é apresentado na Figura 22.

Tabela 10 - Análise do espectro FTIR das amostras de Tanino por comparação com dados da literatura.

<b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fenômeno/grupo funcional/ligação associada</b>
<b>Tanino</b>	
<b>≈ 3400</b>	Ampla faixa de absorção geralmente atribuída a grupos OH aromáticos e alifáticos [63].
<b>2924</b>	Banda atribuível ao alongamento de vibração das ligações -CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> - [64].
<b>1618, 1507 e 1452</b>	Vibrações atribuídas à absorção do anel aromático C=C-C [64,65].
<b>1336 e 1200; 1158</b>	Podem ser atribuídas a vibrações dos anéis B (catecol) e A (resorcinol), respectivamente [66].
<b>≈ 1045</b>	Banda atribuída a absorções sobrepostas de alongamentos C-O de grupos metóxi com C-C, C-OH, C-H de frações de açúcar [66].
<b>Região entre 950 – 600</b>	Atribuída a torções aromáticas, mas principalmente à curvatura C-C fora do plano [66].
<b>Taninos fosforilados</b>	
<b>1005</b>	Atribuída às vibrações de alongamento assimétrico da ligação P-O [67].
<b>491</b>	Atribuída à deformação assimétrica no plano da ligação O-P-O [67].

A análise indica bandas de absorção comumente encontradas em Taninos condensados, tais como 1336 e 1158 cm<sup>-1</sup>, características das vibrações dos anéis de

catecol (B) e resorcinol (A), respectivamente. Além disso, as bandas em 1618, 1507 e 1452  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à absorção do anel aromático C=C-C.

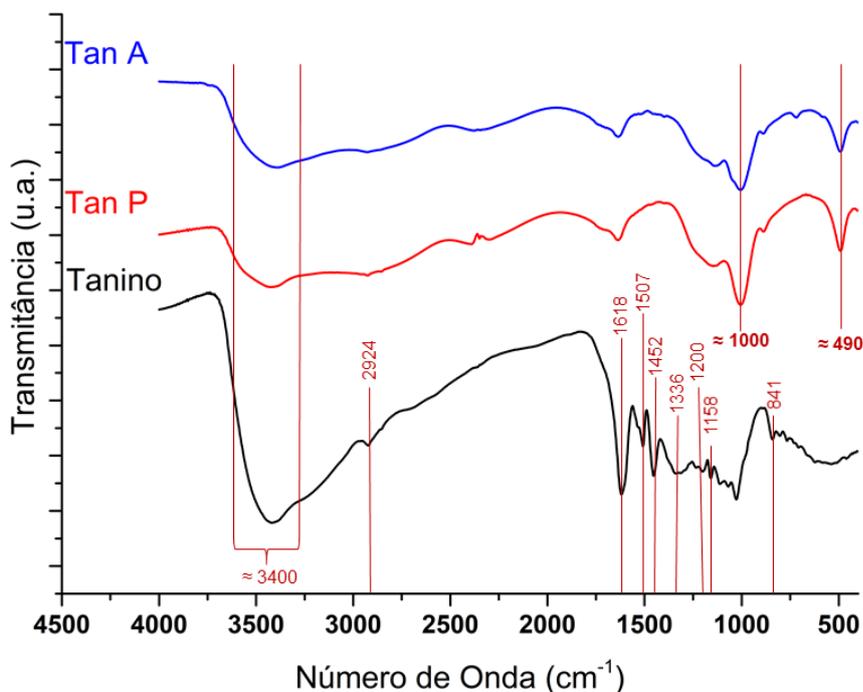


Figura 22 – Espectro FTIR Taninos.

Com relação as amostras fosforiladas, pode-se notar uma redução na intensidade da banda de absorção características dos grupos OH aromáticos e alifáticos, em 3400  $\text{cm}^{-1}$  e supressão das bandas 1507, 1452, 1330 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , além do surgimento de bandas em aproximadamente 1000 e 490  $\text{cm}^{-1}$ , referentes às vibrações de alongamento assimétrico da ligação P-O e à deformação assimétrica no plano da ligação O-P-O, respectivamente. Estas alterações indicam a inserção de grupos de fósforo na molécula de tanino, bem como a alteração no modo de vibração característico dos anéis aromáticos, atribuíveis às bandas suprimidas. Esta modificação ocorre devido à ausência de grupos hidroxilas livres na estrutura do tanino, estes estão ligados aos anéis resorcinol e catecol, como pode ser visto na Figura 23.

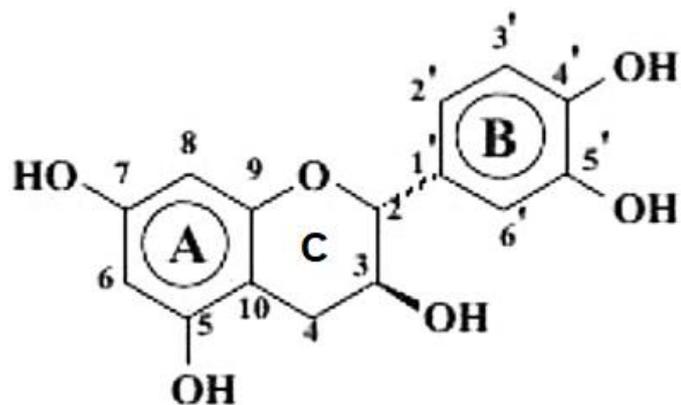


Figura 23 – Estrutura de taninos condensados. Adaptado de [68].

A técnica de RMN do tipo CP-MAS (polarização cruzada com rotação de ângulo mágico) é amplamente utilizada nos estudos do núcleo atômico  $^{13}\text{C}$  no estado sólido [69], sendo capaz de identificar e diferenciar as estruturas químicas presentes nos biocompostos. Para a avaliação estrutural das amostras de lignina e de tanino, foram obtidos os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e analisados na Tabela 11.

Tabela 11 – Análise dos espectros RMN <sup>13</sup>C das amostras de Lignina e Tanino por comparação com dados da literatura.

<b>Deslocamento químico (ppm)</b>	<b>Atribuição</b>
<b>Lignina</b>	
<b>55</b>	Atribuído à ligação C – O alifática de polissacarídeos [69].
<b>107</b>	C2 e C6 em unidades S [70].
<b>134</b>	C1 e C4 em unidades S (esterificada) e C1 em unidades G (esterificado) [70].
<b>147</b>	C3 e C4 em unidades G e C3 e C5 em unidades S (fenólica) [70].
<b>Tanino</b>	
<b>39</b>	Ligação C4 interflavonóide [71].
<b>72</b>	Atribuído ao C3' do anel B (catecol) [72].
<b>106</b>	Ligações interflavonóides C4 – C8 e C4 – C6 [72].
<b>131</b>	C1' das unidades de procianidina [72].
<b>144</b>	Corresponde a C3'–C4' – OH do anel B [71].
<b>153</b>	Atribuída ao anel aromático =C – OH de C5 e C7, anel A (resorcinol) [71].
<b>Intervalo (209 – 240)</b>	Bandas laterais giratórias do pico aromático [71].

A amostra de lignina não modificada apresenta duas regiões características no espectro: a região alifática, em 55 ppm, atribuída à ligação C–O alifática de polissacarídeos, e a região aromática, compreendida entre 160 e 100 ppm. Nesta região, os deslocamentos químicos 147 e 134 ppm podem ser atribuídos a unidades S e G esterificadas e 107 ppm a unidades S. A prevalência dos deslocamentos químicos atribuídos as unidades S e G confirmam os resultados encontrados na análise por FTIR da amostra de Lignina.

O espectro da amostra de tanino apresenta deslocamentos químicos característicos de taninos condensados, corroborando com os resultados encontrados na análise de FTIR. Comparando com dados encontrados na literatura, pode-se atribuir o deslocamento 153 ppm ao anel resorcinol, os deslocamentos 144 e 72 ppm ao anel catecol e o deslocamento 131 ppm ao C1' das unidades de procianidina.

Na Figura 24 estão demonstrados os espectros das amostras fosforiladas de lignina e tanino comparando-as com as amostras sem modificação.

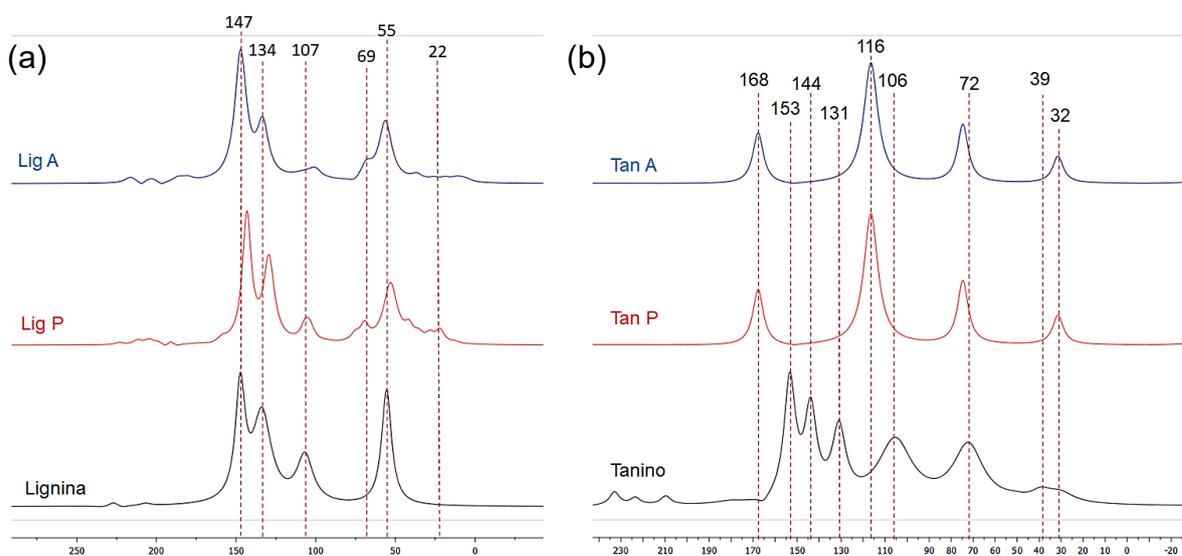


Figura 24 - Espectros  $^{13}\text{C}$  RMN CP/MAS das amostras de (a) Lignina e (b) Tanino.

Nas amostras fosforiladas de lignina ocorre o surgimento de um deslocamento químico em 69 ppm, a redução de sinal em 107 e 55 ppm e o surgimento de um deslocamento em 22 ppm, este apenas para a amostra Lig P. O surgimento de deslocamentos químicos em 69 e 22 ppm podem ser atribuídos à presença residual de THF nas amostras [51]. Já a redução dos sinais em 107 e 55 ppm pode ser atribuída, segundo Basso et al, a um rearranjo interno da lignina levando ao acoplamento  $\beta$ -5 e 5-5 e à alguma desmetilação da lignina durante a reação, respectivamente [73].

Para as amostras fosforiladas de tanino ocorre o surgimento de deslocamentos químicos em 168, 116 e 32 ppm, atribuídos à fosforilação em C4', C3 e C5/C7, respectivamente [74]. Além disso, há a supressão de sinais em 153, 144, 131, 106 e 39 ppm, indicando a possível reação entre os carbonos referentes a cada sinal listado com os compostos fosforados. A supressão dos dois últimos sinais está relacionada com a abertura do anel C heterocíclico.

A caracterização estrutural das amostras fosforiladas também ocorreu por RMN  $^{31}\text{P}$  MAS no estado sólido. Na Figura 25 estão apresentados os espectros de Lig P, Lig A e Tan A. A análise da amostra de Tan P não ocorreu por esta técnica, pois não foi possível sintonizar  $^1\text{H}$  adequadamente devido à uma limitação do equipamento.

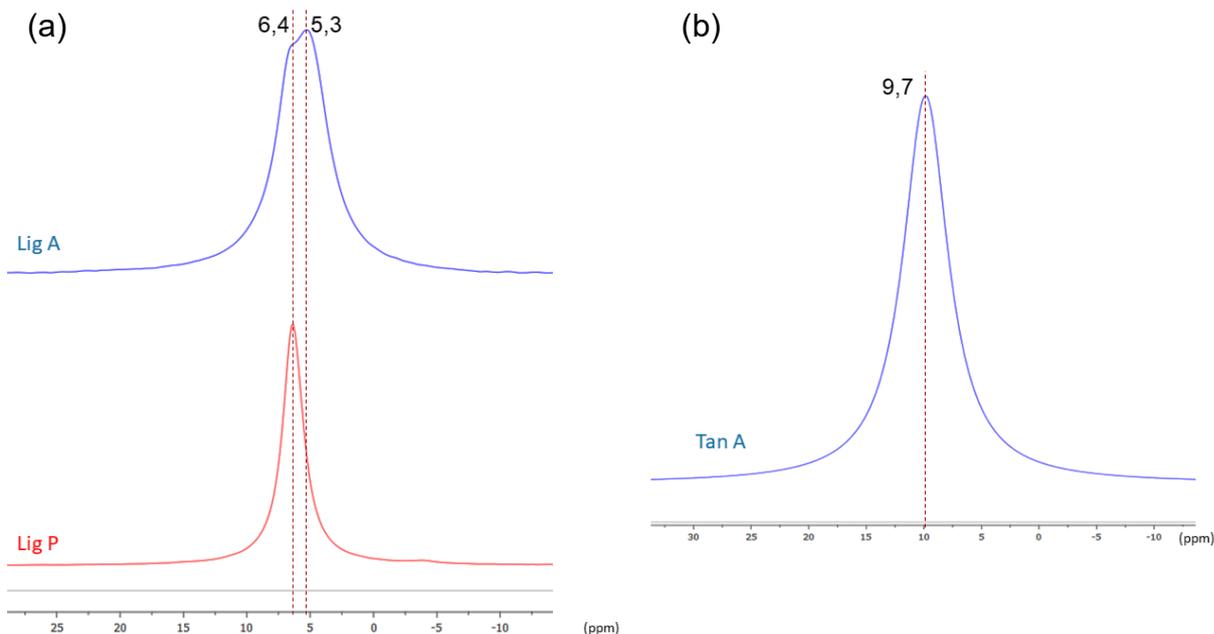


Figura 25 - Espectro RMN  $^{31}\text{P}$  MAS das amostras fosforiladas de Lignina (a) e da amostra Tan A (b).

Os sinais apresentados pelas amostras de lignina na Figura 25 – (a), intervalo entre 2,5 – 7,5 ppm, podem ser atribuídos a monoésteres de fosfato [75]. Já na amostra de Tan A, o sinal observado, compreendido no intervalo entre 7,5 e 14 ppm, pode ser atribuído a fosfonatos, ou seja, compostos com ligações C-P [76]. As estruturas atribuídas aos deslocamentos químicos encontrados eram esperadas, considerando as características estruturais da Lignina e do Tanino, além dos resultados já encontrados por RMN  $^{13}\text{C}$ , anteriormente descritos.

A inserção de grupos contendo fósforo na Lignina se dá, em sua maioria, por reação com as ligações C-O presentes nas porções alifáticas da sua estrutura. Enquanto, a fosforilação promove poucas mudanças estruturais na Lignina, o mesmo não ocorrerá com o tanino. No caso do tanino, as reações ocorrem como os grupos hidroxila ligados aos anéis que compõem a sua estrutura, como os anéis catecol (B) e resorcinol (A), e ainda promove a abertura do anel pirano (C) heterocíclico que possui ligações de menor energia de dissociação do que os anéis aromáticos A e B.

Dessa forma, ocorrerá mudanças estruturais com a inserção de grupos de fósforo, como percebido a partir dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ .

### 5.1.3. Determinação da Quantidade de Fósforo Incorporado aos Biocompostos

A determinação do teor de fósforo presente nas amostras de biocompostos fosforiladas ocorreu por espectrofotometria a partir de uma curva analítica – absorvância x concentração – construída com soluções padrão de fósforo e medida em 660 nm, apresentada na Figura 26, bem como a equação da reta gerada.

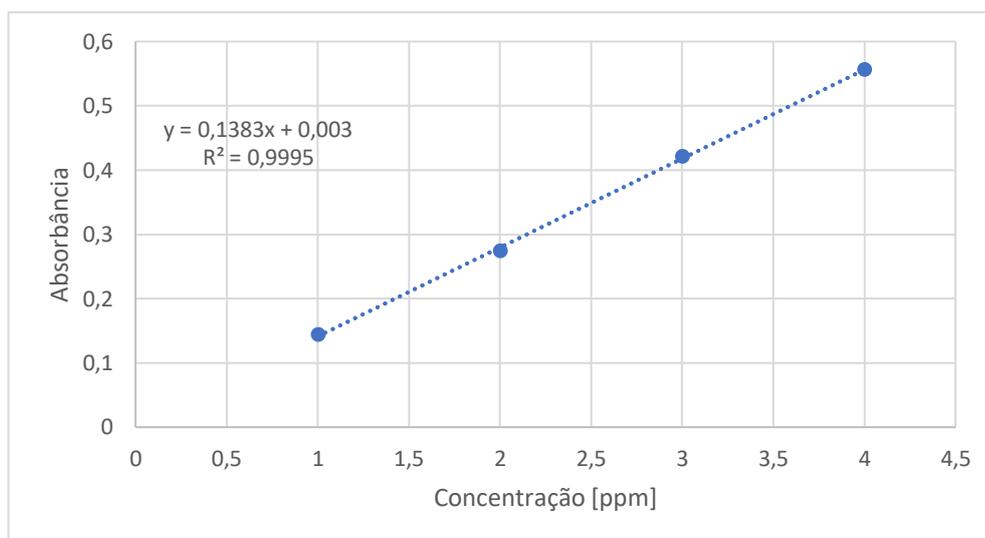


Figura 26 – Curva analítica para determinação do teor de fósforo nos biocompostos fosforilados.

Uma cota de 1,5 g de cada amostra fosforilada foi dissolvida em solução ácida (ácido clorídrico e ácido sulfúrico) e submetida ao ensaio após 45 minutos do emprego da solução de ácido ascórbico, agindo como agente redutor. As absorvâncias medidas estão relacionadas na Tabela 12 e a concentração de fósforo foi determinada a partir da equação da reta obtida na curva analítica e com o emprego do fator de diluição.

Tabela 12 – Absorbâncias e teor de fósforo para as amostras de biocompostos fosforilados.

Amostra	Absorbância	Concentração [ppm]	% P
Lig P	0,24	5666,7	0,6
Lig A	0,15	3666,7	0,4
Tan P	0,16	3666,7	0,4

<b>Tan A</b>	0,45	3000,0	0,3
--------------	------	--------	-----

As baixas concentrações de fósforo nas amostras fosforiladas estão de acordo com dados da literatura para biocompostos sem tratamento prévio para aumento da disponibilidade de grupos hidroxila [49,51,77]. No entanto, a versatilidade química e os diferentes mecanismos de retardância de chama atribuídos ao fósforo o torna eficiente mesmo em baixas quantidades.

#### 5.1.4. Estabilidade Térmica dos Biocompostos

O perfil de degradação térmica das amostras e a influência do processo de fosforilação foram avaliados utilizando TGA. Os termogramas e as curvas DTG das amostras de lignina e tanino estão apresentados na Figura 27 e as informações obtidas a partir delas estão presentes na Tabela 13.

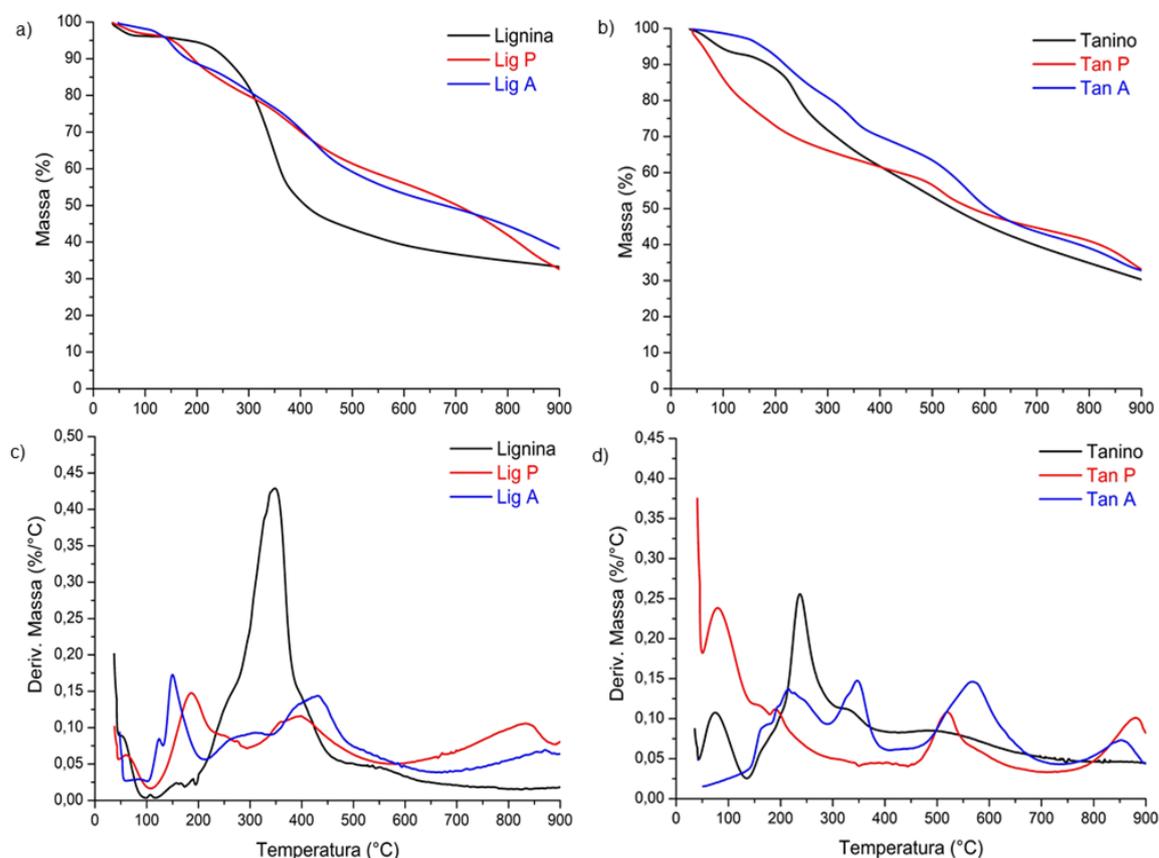


Figura 27 - Termogramas e curvas DTG dos compostos sem modificação e fosforilados. Lignina (a e c) e tanino (b e d).

Segundo Lu *et al.*, a temperatura em que ocorre 5% de perda de massa ( $T_{5\%}$ ) é um importante indicador do efeito da inserção de grupos de fósforo nos

biocompostos [78], denotando a liberação precoce destes grupos retardantes de chama quando esta apresenta redução de valores.

Tabela 13 – Informações obtidas a partir da análise termogravimétrica das amostras sob atmosfera inerte.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>5%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>40%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>60%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b>DTG<sub>máx</sub> (%/°C)</b>	<b>Resíduo a 900°C (%)</b>
<b>Lignina</b>	182,0	360,4	579,4	348,9	0,43	33
<b>Lig P</b>	152,0	523,8	818,9	186,6	0,15	33
<b>Lig A</b>	144,7	498,3	871,5	149,8	0,17	38
<b>Tanino</b>	92,5	420,7	694,3	237,2	0,26	30
<b>Tan P</b>	61,1	436,6	819,2	79,7	0,24	38
<b>Tan A</b>	174,4	532,3	780,6	566,6	0,15	33

A degradação térmica da lignina é um processo complexo, incluindo etapas competitivas e/ou consecutivas de reação devido à multiplicidade da sua estrutura. A primeira etapa de degradação da lignina é referente à liberação de produtos de baixo peso molecular presentes nas cadeias laterais de sua estrutura [31,33]. No caso do tanino, sua decomposição ocorre de forma mais lenta e a sua primeira etapa de degradação é atribuída à evaporação da água adsorvida, uma vez que o grande número de grupos polares deste composto pode levar à retenção de água.

Ambos os biocompostos se decompõem em uma ampla faixa de temperatura, com 60% de perda de massa em temperaturas superiores a 550°C e formação de aproximadamente 30% em peso de resíduo ao final do ensaio. A perda de massa da lignina na ampla faixa de temperatura, de 200°C a 480°C, é resultante da decomposição da sua estrutura e leva à formação de estruturas carbonáceas altamente estáveis [25]. Segundo Sebestyén *et al.*, no caso do tanino condensado, durante a decomposição térmica das suas estruturas altamente aromáticas, as reações de reticulação são dominantes, o que leva à formação intensiva de resíduos carbonáceos [58].

Os biocompostos fosforilados apresentam, inicialmente, uma ligeira decomposição térmica, resultado da desidratação catalisada por grupos contendo fósforo, com alterações conforme o grupo funcional inserido, comum quando combinados com produtos de origem vegetal [50], comportamento diferente do que ocorre em temperaturas superiores, em que há uma estabilização térmica significativa. Este pode ser atribuído à adição de fósforo nos biocompostos, mesmo em pequenas

quantidades. O aumento da estabilidade térmica é ilustrado pelas temperaturas em que ocorrem a perda de 60% da massa dos biocompostos fosforilados, em temperaturas próximas a 800°C, e pela redução das taxas de decomposição máxima (DTG<sub>máx</sub>). Há, também, um pequeno acréscimo no resíduo gerado, se comparado com os biocompostos puros.

#### 5.1.5. Calor Liberado Pelos Biocompostos

As amostras foram analisadas por meio da técnica de MCC, uma vez que a taxa de liberação de calor (HRR) pela combustão de um material tem se mostrado um dos parâmetros mais importantes para avaliar seu comportamento durante a queima [79]. A Figura 28 mostra as curvas dos valores de HRR em função da temperatura e a Tabela 14 apresenta os demais dados obtidos a partir delas.

O valor máximo da taxa de liberação de calor (pHRR) diminui significativamente para as moléculas de lignina e tanino fosforilados, indicando que a presença do fósforo promove uma redução no potencial máximo de liberação de calor em destes materiais em caso de incêndios.

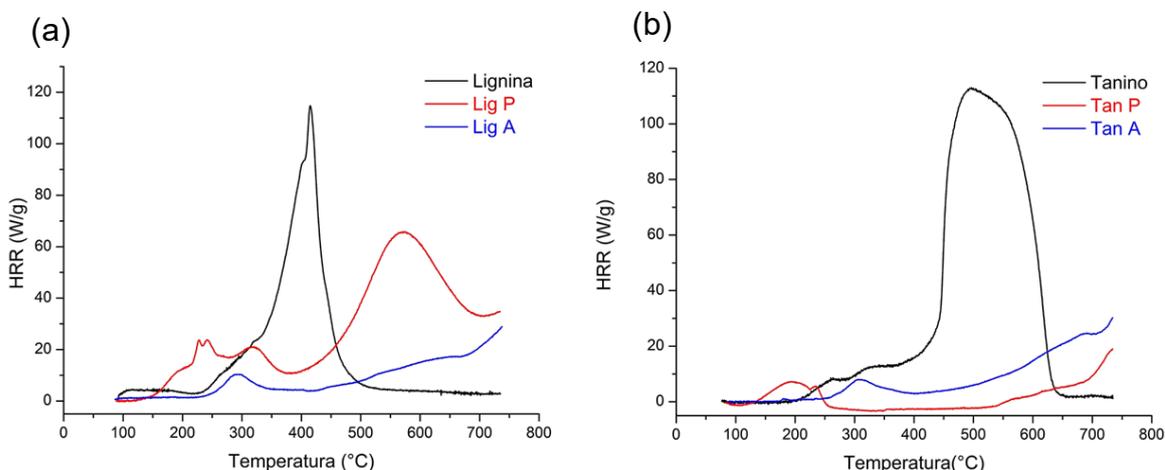


Figura 28 - Taxa de calor liberado *versus* temperatura das amostras de Ligninas (a) e Taninos (b).

A presença do fósforo também promove a redução de outros índices determinados pela técnica de MCC, como por exemplo a capacidade de liberação de calor (HRC) e a liberação total de calor (THR). Ambos têm se mostrado como bons indicadores da resistência à ignição do material. Segundo Lyon e Walters, polímeros com valores de HRC abaixo 200 J/g.K tendem a ser autoextinguíveis, pois a liberação de calor não é o suficiente para manter a combustão do material. Além disso, a THR

baixa indica que uma fração dos produtos de pirólise não foi oxidada durante o teste, como por exemplo resíduo carbonáceo [79].

Tabela 14 - Dados de combustão das amostras de Lignina e Tanino obtidos por MCC.

<b>Amostra</b>	<b>T (°C)</b>	<b>HRC (J/g.K)</b>	<b>pHRR (W/g)</b>	<b>THR (kJ/g)</b>
<b>Lignina</b>	507	161	146,3	23,2
<b>Lig P</b>	571	64	65,8	6,2
<b>Lig A</b>	292	8	10,3	0,5
<b>Tanino</b>	481	115	108,6	17,7
<b>Tan P</b>	195	15	9,2	0,8
<b>Tan A</b>	313	5	5,6	0,3

## 5.2. Caracterização dos Compósitos

### 5.2.1. Estabilidade Térmica dos Compósitos

O efeito dos biocompostos, puros e fosforilados sobre a estabilidade térmica da resina epóxi foi avaliado a partir de análises de TGA em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). As temperaturas correspondentes a 5 e 10% de perda de massa, T<sub>5%</sub> e T<sub>10%</sub>, respectivamente, são essenciais para avaliar a degradação termofixa [80], bem como a taxa de degradação máxima, DTG<sub>máx</sub>.

Na Figura 29 estão demonstrados os termogramas e as curvas DTG das amostras de compósitos com biocompostos sem modificação, além da resina epóxi, e na Tabela 15 estão listados os parâmetros obtidos a partir destas curvas.

Em todas as amostras ocorre apenas um estágio de perda de massa acentuada, indicando que a adição dos biocompostos na resina não altera o seu mecanismo de degradação térmica. No entanto, a redução dos picos da curva DTG se apresenta como indício de alteração da estabilidade térmica da resina epóxi. A temperatura inicial de degradação também apresenta alterações com a adição dos

biocompostos. Conforme Van De Pas e Torr, este fato pode ser atribuído à presença de grupos metóxi no anel aromático [81], grupos presentes tanto na lignina quanto no tanino.

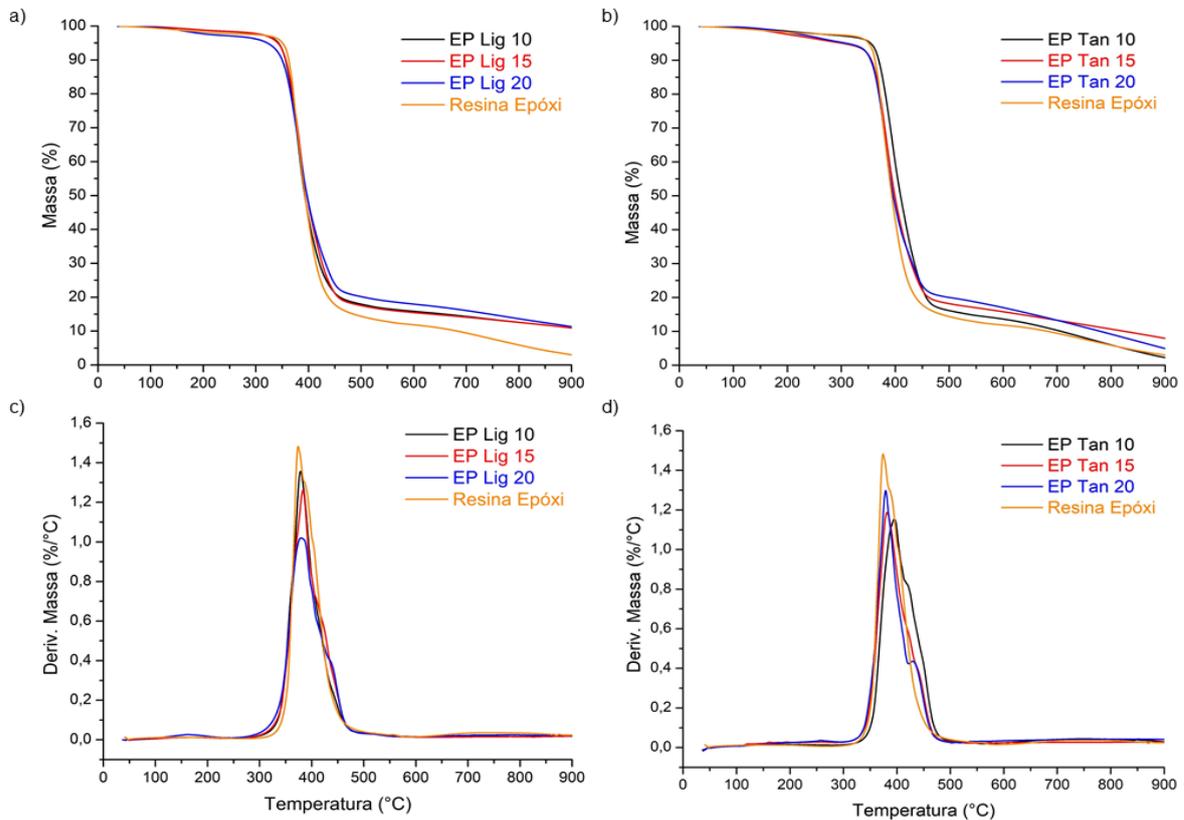


Figura 29 – Termogramas e curvas DTG dos compósitos formados com a Lignina (a e c) e Tanino (b e d) sem modificação.

O aumento significativo do resíduo carbonoso, a redução na taxa de decomposição máxima ( $DTG_{máx}$ ) e o aumento da temperatura em que ela ocorre ( $T_{máx}$ ) para os compósitos formulados com lignina, são indicativos de que a estabilidade térmica da resina sob alta temperatura pode ser melhorada com a sua aditivação. Já para as amostras formuladas com tanino, a redução na taxa de decomposição máxima e o aumento da temperatura em que ela ocorre é notada em todas as proporções, mas o aumento do resíduo carbonoso se dá apenas para as formulações contendo 15 e 20% de tanino. Ou seja, a estabilidade térmica da resina epóxi sob alta temperatura só apresenta melhora com a adição de quantidades superiores à 15% de tanino. Além disso, a redução do valor da  $DTG_{máx}$  não acompanha o aumento do percentual de tanino nas amostras, ao contrário do que ocorre para as amostras com lignina.

Tabela 15 – Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG dos compósitos formados com lignina e tanino sem modificações sob atmosfera inerte.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>5%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>10%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b>DTG<sub>máx</sub> (%/°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
<b>Resina Epóxi</b>	350,7	362,4	373,9	1,48	3
<b>EP Lig 10</b>	343,2	356,3	378,7	1,36	11
<b>EP Lig 15</b>	341,7	356,9	383,2	1,26	11
<b>EP Lig 20</b>	321,9	349,9	379,6	1,02	11
<b>EP Tan 10</b>	354,4	369,3	395,3	1,15	2
<b>EP Tan 15</b>	302,1	355,9	381,3	1,19	8
<b>EP Tan 20</b>	309,6	354,4	378,7	1,30	5

A estabilidade térmica dos compósitos formulados com os biocompostos fosforilados foi avaliada da mesma forma que os compósitos contendo lignina e tanino sem modificações. Na Figura 30 estão demonstrados os termogramas e curvas DTG das amostras contendo lignina e tanino modificados com pentóxido de fósforo, Lig P e Tan P, respectivamente. Na Figura 31 estão os termogramas e curvas DTG das amostras modificadas com ácido fítico, Lig A e Tan A, que estão ilustradas. Nas Tabela 16 Tabela 17 estão listados os parâmetros obtidos a partir destas curvas para ambos conjuntos de amostras.

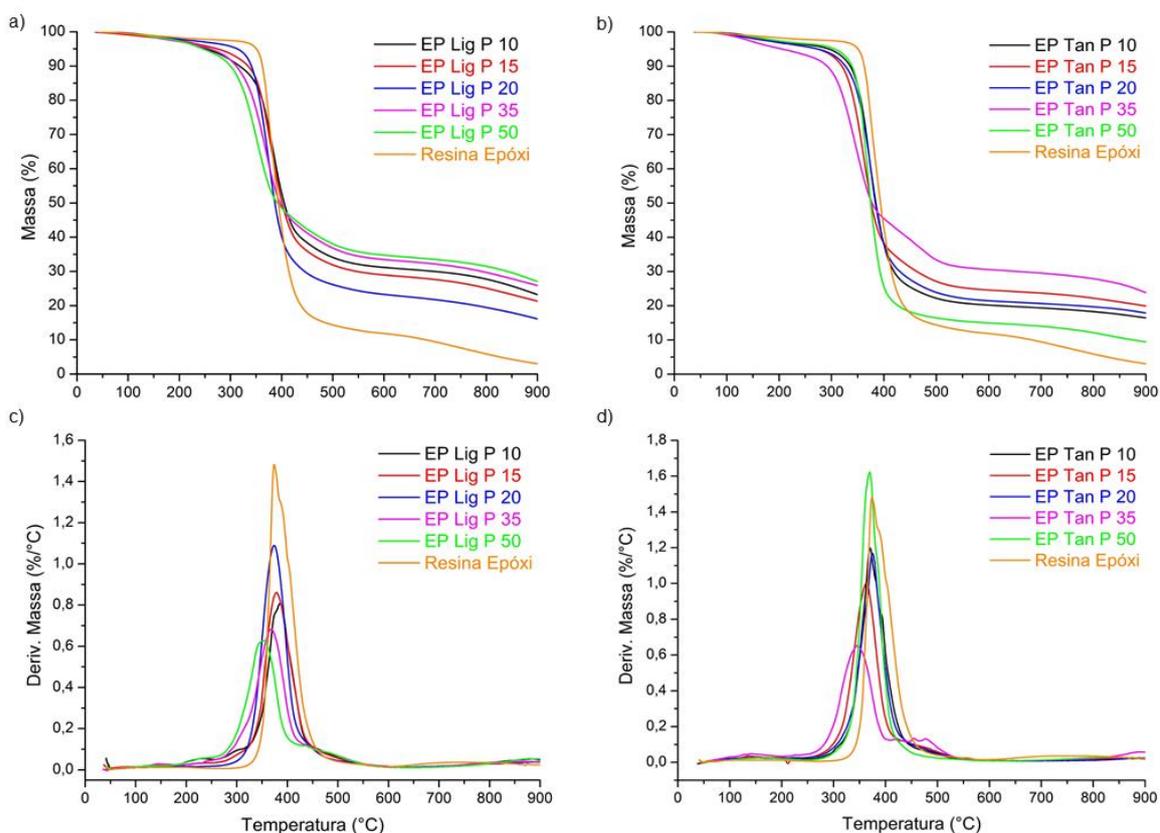


Figura 30 - Termogramas e curvas DTG dos compostos formados com a Lig P (a e c) e Tan P (b e d).

Os retardantes de chama contendo fósforo apresentam uma variedade de influências na decomposição térmica da resina epóxi [82]. No caso da adição de Lig P e Tan P à resina, a decomposição térmica ocorre em uma faixa de temperatura mais baixa e há o aumento da quantidade de resíduo gerado. A diminuição da temperatura de início de decomposição ( $T_{5\%}$ ) resulta em uma redução da resistência à ignição do material, por outro lado, o aumento no rendimento de resíduo carbonoso e a possível liberação de compostos contendo fósforo tendem a melhorar significativamente a inflamabilidade e as propriedades ao fogo do material.

Tabela 16 - Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG dos compósitos formados com Lig P e Tan P sob atmosfera inerte.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>5%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>10%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b>DTG<sub>máx</sub> (%/°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
<b>Resina Epóxi</b>	350,7	362,4	373,9	1,48	3
<b>EP Lig P 10</b>	251,6	317,8	385,4	0,81	23
<b>EP Lig P 15</b>	274,7	334,4	378,3	0,86	21
<b>EP Lig P 20</b>	313,7	340,9	373,9	1,09	16
<b>EP Lig P 35</b>	259,8	311,2	368,3	0,68	26
<b>EP Lig P 50</b>	246,2	300,0	352,0	0,63	27
<b>EP Tan P 10</b>	295,5	335,8	370,4	1,20	16
<b>EP Tan P 15</b>	273,6	319,9	362,8	1,00	20
<b>EP Tan P 20</b>	274,2	326,6	374,6	1,17	18
<b>EP Tan P 35</b>	206,2	291,8	345,2	0,65	24
<b>EP Tan P 50</b>	306,2	339,2	369,4	1,62	9

O comportamento térmico dos compósitos pode ser avaliado ao comparar-se os dados presentes na Tabela 16. É possível notar que há uma boa linearidade no comportamento dos compósitos formulados com Lig P, com a redução da DTG<sub>máx</sub> e o incremento na quantidade de resíduo acompanhando o aumento do percentual de biocomposto fosforilado, à exceção da amostra Lig P 20%. Para as amostras formuladas com Tan P, observa-se, além do comportamento mais irregular, um acréscimo no valor da DTG<sub>máx</sub> para a amostra Tan P 50%.

As mesmas alterações observadas no comportamento térmico das amostras formuladas com Lig P e Tan P são observadas nas amostras com Lig A e Tan A a partir da Figura 31. Os compósitos formulados com Tan A apresentam decomposição térmica em uma faixa de temperatura mais baixa, comparando-se aos formulados com Lig A.

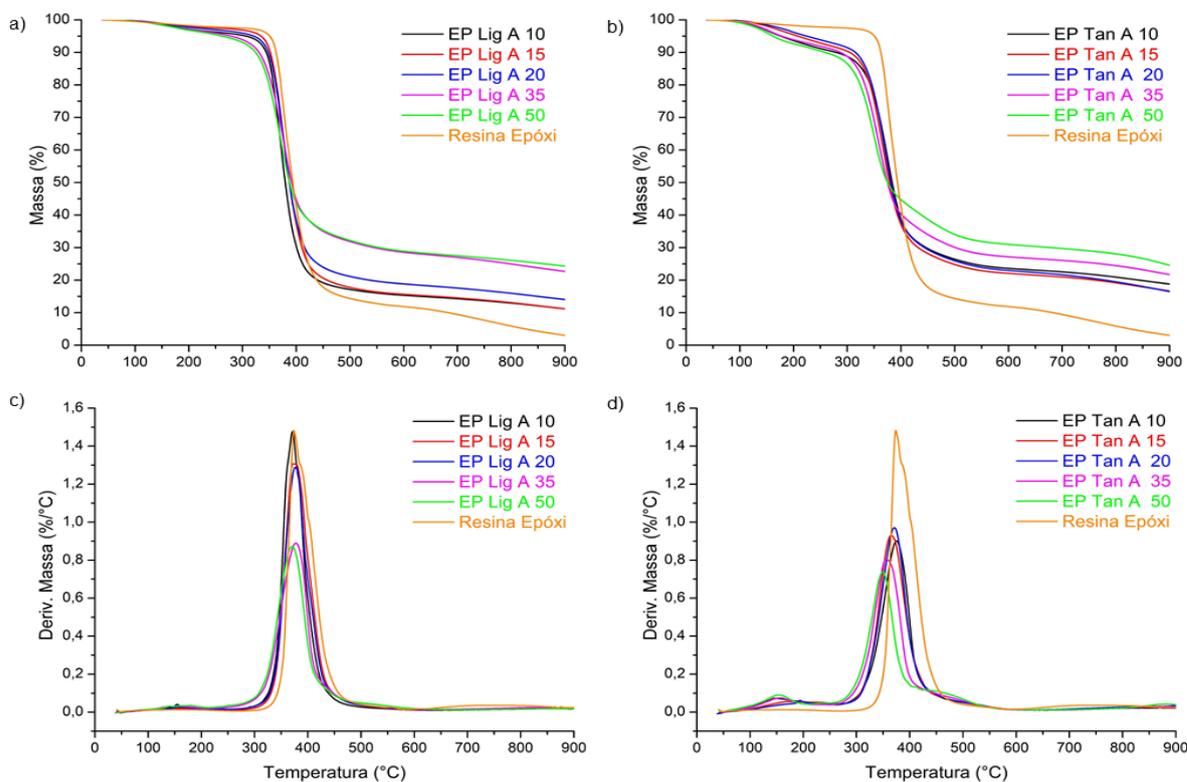


Figura 31 - Termogramas e curvas DTG dos compósitos formados com a Lig A (a e c) e Tan A (b e d).

Comparando os dados apresentados na Tabela 17, observa-se que a adição dos biocompostos fosforilados com ácido fítico provocou de aumento da quantidade de resíduo carbonoso e redução dos valores de  $DTG_{m\acute{a}x}$  para todas as formulações. Além disso, há uma redução das temperaturas iniciais de decomposição para todas as amostras, mais pronunciada nas amostras formuladas com Tan A. O comportamento térmico para ambas famílias de amostras (Lig A e Tan A) se apresenta mais linear se comparado com os compósitos de Lig P e Tan P.

Tabela 17 - Informações obtidas a partir dos termogramas TGA e curvas DTG dos compósitos formados com Lig A e Tan A sob atmosfera inerte.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>5%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>10%</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b>DTG<sub>máx</sub> (%/°C)</b>	<b>Resíduo (%)</b>
<b>Resina Epóxi</b>	350,7	362,4	373,9	1,48	3
<b>EP Lig A 10</b>	306,6	344,1	371,7	1,48	11
<b>EP Lig A 15</b>	334,5	351,7	372,2	1,31	11
<b>EP Lig A 20</b>	320,5	347,9	376,4	1,29	14
<b>EP Lig A 35</b>	278,7	330,7	377,5	0,89	23
<b>EP Lig A 50</b>	262,2	324,3	370,5	0,87	24
<b>EP Tan A 10</b>	176,2	279,2	375,2	0,90	19
<b>EP Tan A 15</b>	208,1	304,6	365,2	0,93	17
<b>EP Tan A 20</b>	224,6	315,2	371,1	0,97	16
<b>EP Tan A 35</b>	178,3	287,4	356,4	0,80	22
<b>EP Tan A 50</b>	162,1	258,9	348,8	0,74	25

A adição dos biocompostos à resina epóxi, fosforilados ou não, promove a redução da estabilidade térmica em baixas temperaturas, com o decréscimo da temperatura de decomposição inicial (T<sub>5%</sub>). Entretanto, em altas temperaturas o comportamento se torna o inverso. Além disso, a quantidade de resíduo carbonoso se torna maior, especialmente no caso dos biocompostos fosforilados. De modo geral, o acréscimo na quantidade de resíduo se dá conforme o teor de biocomposto fosforilado adicionado é aumentado, refletindo o efeito da adição de fósforo sobre o comportamento térmico da resina epóxi. Segundo Liu, Varley e Simon, a adição de fósforo acelera o processo de reticulação a baixas temperaturas, fixando o carbono no resíduo carbonáceo, formando uma camada carbonosa mais resistente termicamente [83].

### 5.2.2. Calor Liberado Pelos Compósitos

Como ferramenta para prever o comportamento dos compósitos ao fogo, a partir de algumas propriedades importantes da combustão térmica de um polímero, e avaliar a influência da adição dos biocompostos, puros e modificados à resina, foi utilizada a técnica de MCC. Os resultados obtidos para as amostras formuladas com Lignina e Tanino não modificados e em diferentes proporções estão demonstrados na Figura 32 e os demais dados obtidos a partir da curva de HRR em função da temperatura na Tabela 18.

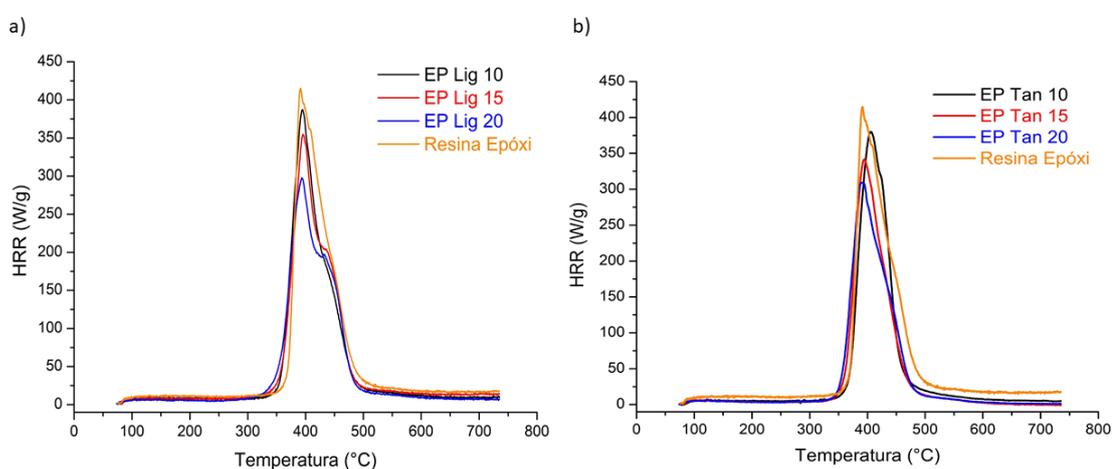


Figura 32 - Calor liberado pelos compósitos formulados com lignina (a) e tanino (b) determinados por MCC.

Comparando-se com a amostra de resina epóxi sem aditivos, é possível notar que a adição dos biocompostos provoca a redução progressiva dos valores de capacidade de liberação de calor (HRC), de liberação total de calor (THR) e do pico da taxa de liberação de calor (pHRR). A redução destes valores indica que a presença de lignina e tanino reduzem o poder calorífico dos combustíveis liberados durante a decomposição da resina [84].

Tabela 18 - Dados de combustão dos compósitos formulados com Lignina e Tanino obtidos por MCC.

Amostra	HRC (J/g.K)	THR (kJ/g)	pHRR (J/g.K)	T <sub>máx</sub> (°C)
Resina Epóxi	404	25	401,8	391,7
EP Lig 10	378	23,4	378	394,7
EP Lig 15	346	22,6	344,5	395,7
EP Lig 20	290	22	256,7	384,3
EP Tan 10	378	22,4	374,9	405,3
EP Tan 15	341	20,9	338,5	393,4
EP Tan 20	307	20,9	306,1	390,1

Assim como os compósitos formulados com lignina e tanino, a liberação de calor das formulações com Lig P e Tan P também foram avaliadas por MCC. As curvas de taxa de calor liberado *versus* temperatura estão apresentadas na Figura 33 e os dados obtidos a partir destas são listados na Tabela 19.

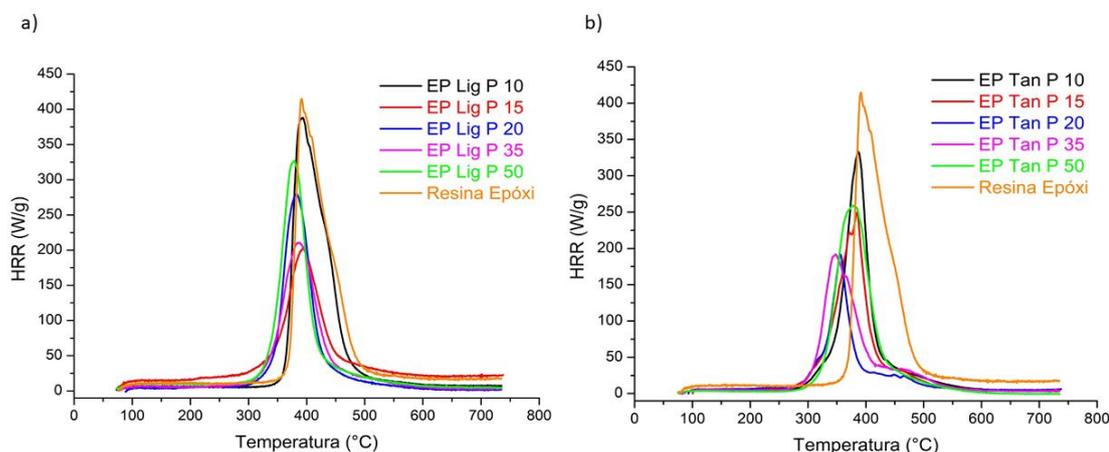


Figura 33 - Calor liberado pelos compósitos formulados com Lig P (a) e Tan P (b) determinados por MCC.

Grupos fosfatos são conhecidos por apresentar baixo calor de combustão [85], ou seja, são capazes de reduzir a fração de combustíveis gerados durante a decomposição térmica da resina. Dessa forma, a presença dos compostos fosforilados promove a redução dos valores de HRC, THR e pHRR de maneira

significativa ao comparar com a amostra de resina epóxi. No entanto essa redução não ocorre de maneira progressiva, como observado nas formulações com os biocompostos não modificados.

Tabela 19 - Dados de combustão dos compósitos formulados com Lig P e Tan P obtidos por MCC.

<b>Amostra</b>	<b>HRC (J/g.K)</b>	<b>THR (kJ/g)</b>	<b>pHRR (J/g.K)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>
<b>Resina Epóxi</b>	404	25	401,8	391,7
<b>EP Lig P 10</b>	381	24,9	379,5	389,6
<b>EP Lig P 15</b>	185	15,1	183,6	390,9
<b>EP Lig P 20</b>	283	17,5	276,1	380,4
<b>EP Lig P 35</b>	205	16,3	191,5	376
<b>EP Lig P 50</b>	319	19,2	319,2	378,2
<b>EP Tan P 10</b>	330	19,2	329,2	386,7
<b>EP Tan P 15</b>	267	18,2	220,3	371,6
<b>EP Tan P 20</b>	191	10,5	187,2	355,6
<b>EP Tan P 35</b>	190	15,5	187,8	347,7
<b>EP Tan P 50</b>	258	19,7	256,7	375,5

As curvas de taxa de calor liberado *versus* temperatura para as amostras formuladas com Lig A e Tan A estão apresentadas na Figura 34 e os dados obtidos a partir destas são listados na Tabela 20.

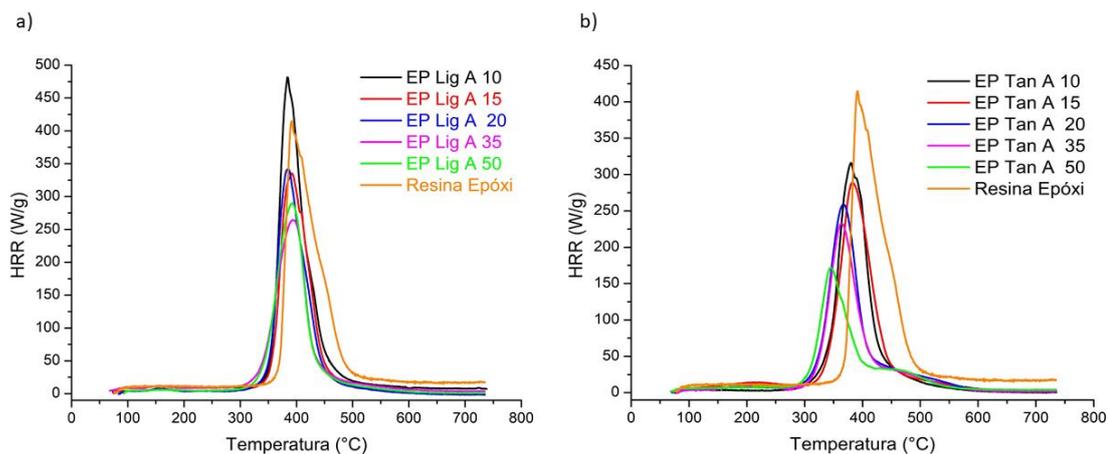


Figura 34 - Calor liberado pelos compósitos formulados com Lig A (a) e Tan A (b) determinados por MCC.

As propriedades de combustão térmica dos compósitos formulados com Lig A e Tan A se assemelham com aqueles formulados com Lig P e Tan P, apresentando igualmente redução significativa dos valores de HRC, THR e pHRR. Para as amostras com Tan A, é possível notar que a redução se dá de maneira progressiva. Já as amostras contendo Lig A exibem um comportamento aleatório com relação a estas propriedades, não apresentando a mesma proporcionalidade. Destaca-se a amostra EP Lig A 10 que é a única a apresentar valores superiores ao da amostra controle.

Tabela 20 - Dados de combustão dos compósitos formulados com Lig A e Tan A obtidos por MCC.

<b>Amostra</b>	<b>HRC (J/g.K)</b>	<b>THR (kJ/g)</b>	<b>pHRR (J/g.K)</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>
<b>Resina Epóxi</b>	404	25	401,8	391,7
<b>EP Lig A 10</b>	472	25,5	472,8	384,2
<b>EP Lig A 15</b>	334	21,1	333,3	391,5
<b>EP Lig A 20</b>	342	20,7	340,2	384
<b>EP Lig A 35</b>	258	18	258,2	392,5
<b>EP Lig A 50</b>	293	18,8	286,6	390,6
<b>EP Tan A 10</b>	315	20,7	313,9	379,8
<b>EP Tan A 15</b>	285	20,7	284,2	381,6
<b>EP Tan A 20</b>	254	17,7	254,3	367,5
<b>EP Tan A 35</b>	229	16,6	229,8	364
<b>EP Tan A 50</b>	167	12,4	166,4	343,9

Os valores de T<sub>máx</sub> para todas as amostras de compósitos formulados com os biocompostos modificados apresentaram redução comparativamente com a amostra controle. Segundo Lin, Cogen e Lyon, a T<sub>máx</sub> tem sido relacionada à temperatura de ignição do polímero [86]. A redução destes valores corrobora com a redução das temperaturas iniciais de degradação térmica encontradas nas análises por TGA e com os estudos de Levchik e Weil, os quais indicam que a presença de grupos contendo fósforo promovem a redução da temperatura inicial de decomposição da resina epóxi [21].

As propriedades de combustão térmica e a inflamabilidade dos polímeros não podem ser relacionadas de maneira direta. Lyon *et al.* afirmam que processos macroscópicos, físicos e químicos, os quais afetam os resultados de testes de chama, não são contabilizados nas propriedades de combustão térmica [87]. Apesar disso, a relação teórica entre a capacidade de liberação de calor e a inflamabilidade do polímero é objeto de muitas pesquisas, com dados empíricos demonstrando que a

baixa HRC é um preditor da resistência à ignição e baixa taxa de liberação de calor na combustão em chamas [79].

### 5.2.3. Ensaio de Inflamabilidade – UL94

A influência da adição na resina epóxi, em diferentes proporções, de lignina e tanino na inflamabilidade, segundo critérios da norma UL94 – método B, está demonstrado na Tabela 21.

Tabela 21 – Classificação da inflamabilidade dos compósitos formulados com lignina e tanino segundo a norma UL94 – método B.

<b>Amostra</b>	<b>Maior tempo da 1ª queima</b>	<b>Tempo total de queima dos 5 CPs</b>	<b>Queima total do CP</b>	<b>Queima do algodão</b>	<b>Classificação</b>
<b>Resina Epóxi</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Lig 10</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Lig 15</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Lig 20</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Tan 10</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Tan 15</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Tan 20</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC

NC = Não Classificado.

A adição dos biocompostos sem modificação não foi capaz de tornar a resina epóxi autoextinguível em condições de incêndio, ocorrendo a queima total dos corpos de prova (CPs) e eliminação de partículas incandescentes, o suficiente para iniciar a queima do algodão.

Já o comportamento observado para os compósitos com resina epóxi formulados com Lig P e Tan P, cujos resultados do teste de inflamabilidade estão demonstrados na Tabela 22, demonstra que a modificação dos biocompostos altera a resposta da resina ao fogo.

Tabela 22 - Classificação da inflamabilidade dos compósitos formulados com Lig P e Tan P segundo a norma UL94 – método B.

<b>Amostra</b>	<b>Maior tempo da 1ª queima</b>	<b>Tempo total de queima dos 5 CPs</b>	<b>Queima total do CP</b>	<b>Queima do algodão</b>	<b>Classificação</b>
<b>Resina Epóxi</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Lig P 10</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Lig P 15</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Lig P 20</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Lig P 35</b>	8 s	49 s	Não	Não	V1
<b>EP Lig P 50</b>	1 s	14,4 s	Não	Não	V0
<b>EP Tan P 10</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Tan P 15</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Tan P 20</b>	12,9 s	46,7	Não	Não	V1
<b>EP Tan P 35</b>	1,25 s	10,79	Não	Não	V0
<b>EP Tan P 50</b>	1,59	11,47	Não	Não	V0

NC = Não Classificado.

A presença de grupos fosfato nos biocompostos modificados com pentóxido de fósforo provocou alteração na inflamabilidade da resina epóxi. No caso da Lig P, a partir da adição de 35% em peso essa mudança de comportamento já pode ser notada, com o compósito sendo classificado como V1 e com a adição de 50% sendo classificado como V0. No caso de Tan P, a mudança de comportamento se dá a partir da adição de 20% em peso, quando o compósito passa a ser classificado como V1 e em quantidades superiores, 35 e 50%, classifica-se como V0.

No caso dos biocompostos modificados com ácido fítico, Lig A e Tan A, a mesma mudança de comportamento ao fogo não foi alcançada para a resina epóxi. Os resultados estão demonstrados na Tabela 23.

Tabela 23 - Classificação da inflamabilidade dos compósitos formulados com Lig A e Tan A segundo a norma UL94 – método B.

<b>Amostra</b>	<b>Maior tempo da 1ª queima</b>	<b>Tempo total de queima dos 5 CPs</b>	<b>Queima total do CP</b>	<b>Queima do algodão</b>	<b>Classificação</b>
<b>Resina Epóxi</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Lig A 10</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Lig A 15</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Lig A 20</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Lig A 35</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Lig A 50</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Tan A 10</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Tan A 15</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Tan A 20</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Tan A 35</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC
<b>EP Tan A 50</b>	>30 s	>250 s	Sim	Sim	NC

A reação ao fogo dos compósitos formulados com Lig A e Tan A não foi a esperada, considerando os resultados das análises de TGA e MCC. Os biocompostos modificados por esta rota não foram capazes de reduzir a inflamabilidade da resina para nenhuma quantidade adicionada. Ao ser exposto a chama, o compósito apresentou uma reação semelhante ao fenômeno de intumescência, mas sem promover uma camada carbonosa estável.

O comportamento divergente observado para os compósitos com Lig A e Tan A podem estar relacionados à reações competitivas de reticulação entre o agente de cura (TETA) e o agente modificador (ácido fítico) dos biocompostos, já que, este último apresenta seis grupos fosfato por molécula os quais são passíveis de reação com os grupos epóxidos da resina [88].

#### 5.2.4. *Propriedades Termodinâmico-Mecânicas dos Compósitos*

Em geral, a introdução de componentes retardantes de chama em resinas epóxi diminui outras propriedades (termomecânicas e mecânicas) [89]. Dessa forma, a influência da adição de lignina e tanino sobre as propriedades termodinâmico-mecânicas da resina epóxi foi investigada a partir da análise de DMA. A mudança no módulo de armazenamento ( $E'$ ) e tan delta *versus* a temperatura estão apresentados na Figura 35 e os valores relacionados na Tabela 24.

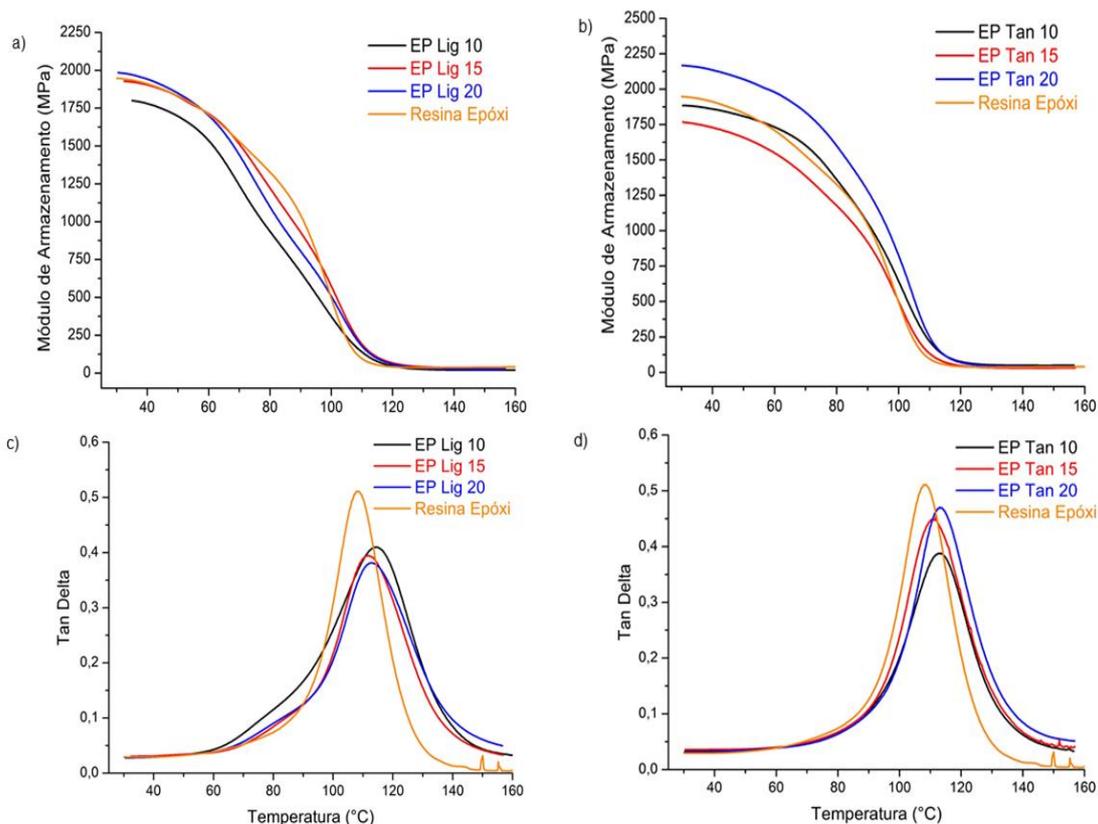


Figura 35 – Curvas de DMA dos compósitos formulados com Lignina e Tanino: (a e b) módulo de armazenamento ( $E'$ ) vs. temperatura e (c e d) tan delta vs. temperatura.

O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica [90]. A partir da Figura 35, observa-se que a adição de lignina à resina epóxi pouco modifica o seu módulo de armazenamento máximo, que ocorre a temperatura ambiente. A exceção é a amostra contendo 10% de lignina, que apresenta a variação mais significativa com redução de 7,5% no valor do módulo de armazenamento máximo. Para as amostras contendo tanino, há uma variedade maior no comportamento, com a amostra contendo 15% de tanino apresentando um

decrécimo de 9,2% no valor de módulo de armazenamento máximo enquanto a amostra tanino 20% apresenta um acréscimo deste valor em 9,8%.

A inserção de unidades volumosas à estrutura da resina, como a lignina e o tanino, deveria promover o aumento da sua rigidez, como consequência, do seu módulo de armazenamento máximo. No entanto, a variação de comportamento observada pode estar relacionada à dificuldade de dispersão destes biocompostos em baixa quantidade na matriz polimérica, tendo em vista que as amostras com maior quantidade adicionada apresentam o comportamento esperado.

Tabela 24 - Dados de Módulo de armazenamento máximo e na Tg e valores de Tg para os compósitos formulados com lignina e tanino.

<b>Amostra</b>	<b>Módulo de armazenamento máximo (MPa)</b>	<b>Módulo de armazenamento na Tg (MPa)</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>Resina Epóxi</b>	1947	121	108,5
<b>EP Lig 10</b>	1800	82	114,5
<b>EP Lig 15</b>	1928	159	111,4
<b>EP Lig 20</b>	1985	123	112,9
<b>EP Tan 10</b>	1885	143	113,3
<b>EP Tan 15</b>	1767	103	111,7
<b>EP Tan 20</b>	2167	152	113,2

As temperaturas de transição vítrea (Tg) dos compósitos podem ser determinadas a partir da curva tan delta, onde estas serão a temperatura correspondente ao pico de tan delta. A Tg delimita o limite superior de uso do material e, em geral, é determinada principalmente pela densidade de reticulação e pela a rigidez do polímero.

Os dados relacionados na Tabela 24 demonstram que a adição dos biocompostos promove um pequeno aumento da Tg dos compósitos, além do alargamento do pico de tan delta. Segundo Xie *et al.*, o pico tan delta mais amplo está relacionado com interações intermoleculares mais fortes, que restringem os

movimentos dos seguimentos da cadeia e, portanto, requerem uma faixa de temperatura mais ampla para desencadear a mobilidade da cadeia [89].

Os compósitos formulados Lig P e Tan P também foram caracterizados por DMA e as curvas de módulo de armazenamento e tan delta *versus* temperatura estão demonstradas na Figura 36 e os valores relacionados na Tabela 25.

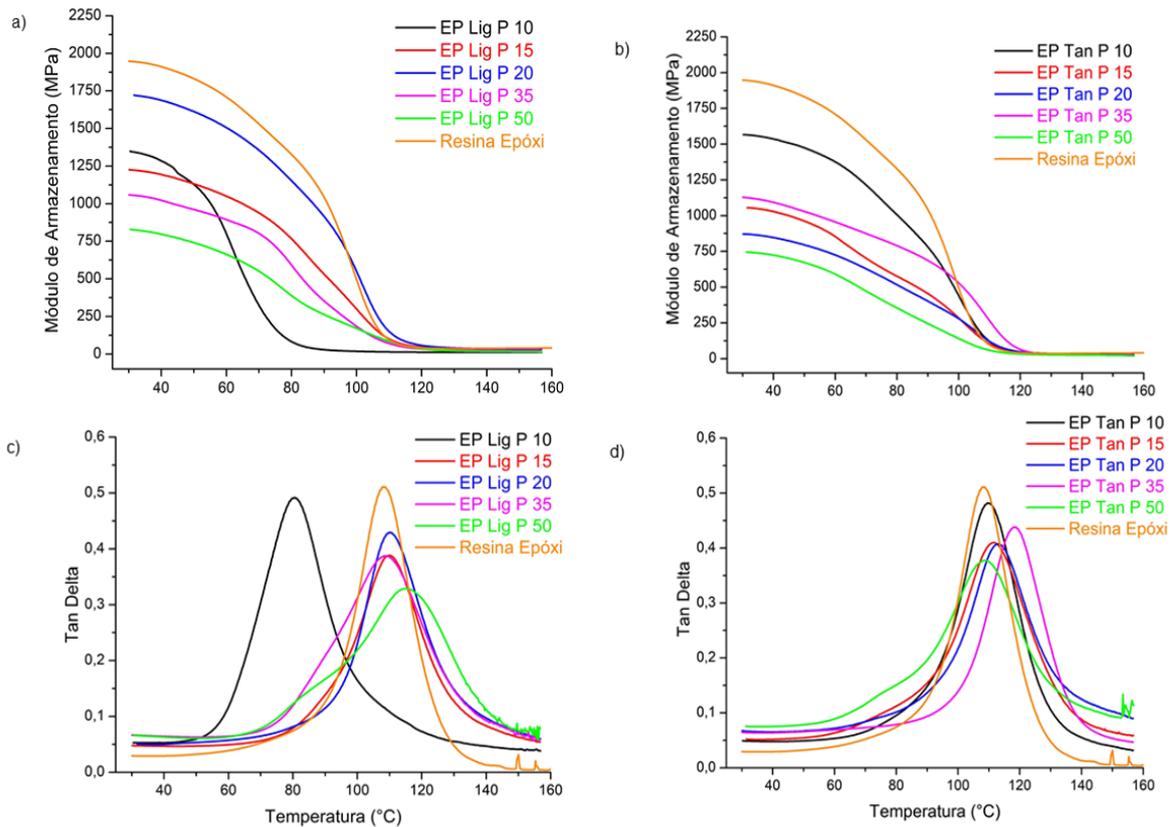


Figura 36 – Curvas de DMA dos compósitos formulados com Lig P e Tan P: (a e b) módulo de armazenamento ( $E'$ ) vs. temperatura e (c e d) tan delta vs. temperatura.

A adição dos biocompostos fosforilados promove alterações significativas nos valores de módulo de armazenamento máximo. Aditivos de fósforo geralmente se comportam como plastificantes [91], alterando a rigidez da cadeia polimérica, e por conseguinte, reduzem os valores de módulo de armazenamento máximo. Estas alterações não se apresentaram de maneira progressiva, no entanto são as amostras EP Lig P 50 e EP Tan P 50 que possuem as maiores reduções dos valores de módulo de armazenamento, 57,4 % e 61,7%, respectivamente.

Tabela 25 - Dados de Módulo de armazenamento máximo e na Tg e valores de Tg para os compósitos formulados com Lig P e Tan P.

<b>Amostra</b>	<b>Módulo de armazenamento máximo (MPa)</b>	<b>Módulo de armazenamento na Tg (MPa)</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>Resina Epóxi</b>	1947	121	108,5
<b>EP Lig P 10</b>	1348	75	80,6
<b>EP Lig P 15</b>	1225	100	109,9
<b>EP Lig P 20</b>	1720	148	110
<b>EP Lig P 35</b>	1057	80	108,6
<b>EP Lig P 50</b>	828	52	115,3
<b>EP Tan P 10</b>	1566	128	109,6
<b>EP Tan P 15</b>	1055	87	111,5
<b>EP Tan P 20</b>	871	86	112,9
<b>EP Tan P 35</b>	1128	86	118
<b>EP Tan P 50</b>	745	64	108,9

Com relação às temperaturas de transição vítrea, a adição de Lig P e Tan P promove poucas alterações, aumentando em poucos graus os valores de Tg, a exceção da amostra EP Lig P 10 que apresenta redução deste valor. Os picos de tan delta também são modificados com a presença de Lig P e Tan P, apresentando alargamento do pico para todas as amostras, mas menos pronunciado nas amostras EP Lig P 20, EP Tan P 10 e EP Tan P 35.

As amostras formuladas com Lig A e Tan A não foram avaliadas a partir do ensaio de DMA por não apresentarem integridade física suficiente.

Os dados obtidos a partir do ensaio de DMA indicam que as propriedades termodinâmico-mecânicas da resina epóxi são alteradas com a adição dos biocompostos, em especial com a adição dos biocompostos fosforilados. A redução do módulo de armazenamento para os compósitos formulados com Lig P e Tan P

pode ser traduzida como um efeito negativo, mas esperado em função das características dos compostos de fósforo que podem atuar como plastificantes [91], mesmo havendo, no geral, um pequeno aumento da Tg.

## 6. CONCLUSÕES

A estrutura complexa e a alta capacidade de formação de camada carbonosa da lignina e do tanino, polifenóis utilizados no presente trabalho, são bons indicadores para a aplicação como precursores para sistemas retardantes de chama em polímeros. A adição destes biocompostos à resina epóxi promoveu redução da capacidade de liberação de calor (HRC) da resina e o aumento do resíduo carbonoso nas análises térmicas, apesar de não a tornar autoextinguível.

A abundância de grupos reativos presentes nestes biocompostos favorecem a modificação química, sendo possível desta forma melhorar sua capacidade retardante de chama. Adotando duas rotas diferentes de fosforilação (pentóxido de fósforo e ácido fítico) da lignina e do tanino foi possível adicionar entre 0,3 e 0,6% de fósforo e obter compostos com resultados promissores a partir das análises térmicas.

Quando adicionados à resina epóxi, os biocompostos modificados com pentóxido de fósforo (Lig P e Tan P) foram capazes de levar os compósitos a uma classificação como V0 no ensaio de chama (UL94). Para a família de compósitos formulados com Tan P, a classificação V0 foi alcançada com a adição de 35% à resina, já no caso de Lig P esta classificação foi alcançada com a adição de 50% em peso.

A adição dos biocompostos sem modificação resulta em poucas alterações nas propriedades termodinâmico-mecânicas da resina epóxi, ocorrendo um pequeno acréscimo dessas propriedades das formulações contendo 20% de biocomposto. Já a adição dos biocompostos modificados promovem o decréscimo nas propriedades termodinâmico-mecânicas da resina, sendo a rota de modificação utilizando o ácido fítico apresentando um decréscimo mais pronunciado.

Por fim, ao considerar o desempenho global dos aditivos abordados para aplicação como retardantes de chama, a modificação química com pentóxido de fósforo demonstrou ser a mais promissora e a adição do tanino modificado por esta rota à resina epóxi, a mais eficaz.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a toxicidade dos voláteis liberados pelos compósitos formulados com a resina epóxi e os biocompostos puros e modificados;
- Avaliar a ação retardante de chama dos sistemas desenvolvidos em outros materiais poliméricos;
- Avaliar a ação retardante de chama dos sistemas desenvolvidos em comparação com um contratipo comercial;
- Avaliar a capacidade de ação como antioxidantes da lignina e do tanino após o processo de fosforilação;
- Testar a efetividade do processo de fosforilação em outros compostos vegetais e biomassas na aplicação como retardantes de chama;
- Estudar de maneira mais abrangente a interação dos biocompostos modificados com ácido fítico com a resina epóxi;
- Avaliar se ocorre a migração dos sistemas retardantes de chama desenvolvidos na resina epóxi.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M.M. Velencoso, A. Battig, J.C. Markwart, B. Scharrel, F.R. Wurm, Molecular Firefighting—How Modern Phosphorus Chemistry Can Help Solve the Challenge of Flame Retardancy, *Angewandte Chemie - International Edition*. (2018). <https://doi.org/10.1002/anie.201711735>.
- [2] 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>.
- [3] R. Sonnier, A. Taguet, L. Ferry, J.-M. Lopez-Cuesta, Towards Bio-based Flame Retardant Polymers, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-67083-6>.
- [4] D.A.V. Watson, D.A. Schiraldi, Biomolecules as flame retardant additives for polymers: A review, *Polymers*. (2020). <https://doi.org/10.3390/POLYM12040849>.
- [5] D. Liang, X. Zhu, P. Dai, X. Lu, H. Guo, H. Que, D. Wang, T. He, C. Xu, H.M. Robin, Z. Luo, X. Gu, Preparation of a novel lignin-based flame retardant for epoxy resin, *Materials Chemistry and Physics*. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124101>.
- [6] M.A.A. AlMaadeed, D. Ponnamma, A.A. El-Samak, Polymers to improve the world and lifestyle: physical, mechanical, and chemical needs, in: *Polymer Science and Innovative Applications*, Elsevier, 2020: pp. 1–19. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816808-0.00001-9>.
- [7] V. Canevarolo Jr, S, *Ciência dos Polímeros*, 2006.
- [8] P. Europe, *Plastics – the Facts 2020*, PlasticEurope. (2020) 16.
- [9] A. Brooks, J. Jambeck, E. Mozo-reyes, *Plastic Waste Management and Leakage in Latin America and the Caribbean*, (2020).
- [10] H. Zhang, *Fire-Safe Polymers and Polymer Composites*, National Technical Information Service (NTIS). (2004) 1–209. <https://doi.org/10.1002/9783527629848.ch1>.
- [11] A.B. Morgan, C.A. Wilkie, G.L. Nelson, *Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science*, 2012.
- [12] *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Second Edition, 2009. <https://doi.org/10.1201/9781420084009>.
- [13] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, *New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites*, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.002>.
- [14] C.D. Papaspyrides, P. Kiliaris, *Polymer Green Flame Retardants*, 2014. <https://doi.org/10.1016/C2010-0-66406-6>.
- [15] N.F.P. Association, S. of F.P. Engineers., *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, Third Edit, n.d.
- [16] A.P. MOURITZ, A. G. GIBSON, *Fire Properties of Polymer Composite Materials*, Springer, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5356-6>.
- [17] P. Shieh, W. Zhang, K.E.L. Husted, S.L. Kristufek, B. Xiong, D.J. Lundberg, J. Lem, D. Veysset, Y. Sun, K.A. Nelson, D.L. Plata, J.A. Johnson, *Cleavable comonomers enable degradable*,

- recyclable thermoset plastics, *Nature*. 583 (2020) 542–547. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2495-2>.
- [18] M. Biron, *Thermosets and Composites: Material Selection, Applications, Manufacturing, and Cost Analysis: Second Edition*, Elsevier Ltd, 2013. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-00454-1>.
- [19] Ken L. Forsdyke and Trevor F. Starr, *Thermoset Resins Market Report*, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, United Kingdom, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0034-3617\(05\)70627-5](https://doi.org/10.1016/S0034-3617(05)70627-5).
- [20] D. Ratna, *Handbook of Thermoset Resins*, 2009.
- [21] S. v. Levchik, E.D. Weil, Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins - A review of the recent literature, *Polymer International*. 53 (2004) 1901–1929. <https://doi.org/10.1002/pi.1473>.
- [22] Qipeng Guo, *Thermosets: Structure, Properties and Applications*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK., 2012.
- [23] P.W. Dufton, *Flame Retardants for Plastics: Market Report*, 2003.
- [24] The flame retardants market | FLAMERETARDANTS-ONLINE, (n.d.). <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/market> (accessed June 8, 2021).
- [25] L. Costes, F. Laoutid, S. Brohez, P. Dubois, Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection, *Materials Science and Engineering R: Reports*. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.04.001>.
- [26] V.K. Thakur, M.K. Thakur, P. Raghavan, M.R. Kessler, Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2 (2014). <https://doi.org/10.1021/sc500087z>.
- [27] M. Fraga-Corral, P. García-Oliveira, A.G. Pereira, C. Lourenço-Lopes, C. Jimenez-Lopez, M.A. Prieto, J. Simal-Gandara, Technological application of tannin-based extracts, *Molecules*. 25 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25030614>.
- [28] L. Agostinis, M. Fernández, B. Redondo, J.V. Izquierdo, B. Galindo, Bio-based synergist compound for flame-retardant solutions, *Reinforced Plastics*. (2021). <https://doi.org/10.1016/J.REPL.2021.04.012>.
- [29] J.J. Liao, N.H.A. Latif, D. Trache, N. Brosse, M.H. Hussin, Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin, *International Journal of Biological Macromolecules*. 162 (2020) 985–1024. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.168>.
- [30] Y. Guo, C. Cheng, T. Huo, Y. Ren, X. Liu, Highly effective flame retardant lignin/polyacrylonitrile composite prepared via solution blending and phosphorylation, *Polymer Degradation and Stability*. 181 (2020) 109362. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2020.109362>.
- [31] S. Laurichesse, L. Avérous, Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers, *Progress in Polymer Science*. (2014). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.
- [32] L. Cao, I.K.M. Yu, Y. Liu, X. Ruan, D.C.W. Tsang, A.J. Hunt, Y.S. Ok, H. Song, S. Zhang, Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects, *Bioresource Technology*. 269 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.065>.

- [33] L. Costes, F. Laoutid, S. Brohez, C. Delvosalle, P. Dubois, Phytic acid–lignin combination: A simple and efficient route for enhancing thermal and flame retardant properties of polylactide, *European Polymer Journal*. (2017). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.07.018>.
- [34] G. Gellerstedt, Softwood kraft lignin: Raw material for the future, *Industrial Crops and Products*. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.040>.
- [35] H.L. Hintz, Paper: Pulping and Bleaching, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. (2001) 6707–6711. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01187-6>.
- [36] H. Yang, B. Yu, X. Xu, S. Bourbigot, H. Wang, P. Song, Lignin-derived bio-based flame retardants toward high-performance sustainable polymeric materials, *Green Chemistry*. 22 (2020). <https://doi.org/10.1039/d0gc00449a>.
- [37] Y. Yu, S. Fu, P. Song, X. Luo, Y. Jin, F. Lu, Q. Wu, J. Ye, Functionalized lignin by grafting phosphorus-nitrogen improves the thermal stability and flame retardancy of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*. 97 (2012) 541–546. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.020>.
- [38] L. Liu, M. Qian, P. Song, G. Huang, Y. Yu, S. Fu, Fabrication of Green Lignin-based Flame Retardants for Enhancing the Thermal and Fire Retardancy Properties of Polypropylene/Wood Composites, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 4 (2016). <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00112>.
- [39] F. Laoutid, V. Duriez, L. Brison, S. Aouadi, H. Vahabi, P. Dubois, Synergistic flame-retardant effect between lignin and magnesium hydroxide in poly(ethylene-co-vinyl acetate), *Flame Retardancy and Thermal Stability of Materials*. 2 (2019). <https://doi.org/10.1515/flret-2019-0002>.
- [40] A. Arbenz, L. Avérous, Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures, *Green Chemistry*. 17 (2015). <https://doi.org/10.1039/c5gc00282f>.
- [41] S. Basak, A.S.M. Raja, S. Saxena, P.G. Patil, Tannin based polyphenolic bio-macromolecules: Creating a new era towards sustainable flame retardancy of polymers, *Polymer Degradation and Stability*. 189 (2021) 109603. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2021.109603>.
- [42] P.L. de Hoyos-Martínez, J. Merle, J. Labidi, F. Charrier – El Bouhtoury, Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production, *Journal of Cleaner Production*. 206 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.243>.
- [43] A. Hagerman, *Tannin Chemistry Handbook*, Livro. (2002).
- [44] *Food Waste Recovery*, 2021. <https://doi.org/10.1016/c2019-0-01446-x>.
- [45] M.R. Da Silveira, R.S. Peres, V.F. Moritz, C.A. Ferreira, Intumescent coatings based on tannins for fire protection, *Materials Research*. (2019). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0433>.

- [46] M.R. da S. Silveira, C.A. Ferreira, R.S. Peres, Processo de produção de revestimento intumescente compreendendo tanino vegetal, método de revestimento de superfícies, superfícies revestidas por tinta intumescente e produto obtido, 2017.
- [47] F. Laoutid, V. Karaseva, L. Costes, S. Brohez, R. Mincheva, P. Dubois, Novel bio-based flame retardant systems derived from tannic acid, *Journal of Renewable Materials*. 6 (2018). <https://doi.org/10.32604/JRM.2018.00004>.
- [48] C.E. Hobbs, Recent advances in bio-based flame retardant additives for synthetic polymeric materials, *Polymers*. (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11020224>.
- [49] N. Illy, M. Fache, R. Ménard, C. Negrell, S. Caillol, G. David, Phosphorylation of bio-based compounds: The state of the art, *Polymer Chemistry*. (2015). <https://doi.org/10.1039/c5py00812c>.
- [50] B. Prieur, M. Meub, M. Wittemann, R. Klein, S. Bellayer, G. Fontaine, S. Bourbigot, Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS), *Polymer Degradation and Stability*. (2016). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.015>.
- [51] B. Prieur, M. Meub, M. Wittemann, R. Klein, S. Bellayer, G. Fontaine, S. Bourbigot, Phosphorylation of lignin: characterization and investigation of the thermal decomposition, (2017). <https://doi.org/10.1039/c7ra00295e>.
- [52] L. Shechter, J. Wynstra, Glycidyl Ether Reactions with Alcohols, Phenols, Carboxylic Acids, and Acid Anhydrides, *Industrial & Engineering Chemistry*. 48 (1956) 86–93. <https://doi.org/10.1021/ie50553a028>.
- [53] G. Tesoro, Epoxy resins-chemistry and technology, 2nd Edition, Clayton A. May, Ed., Marcel Dekker, New York, 1988, 1,288 pp. Price: \$195.00, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. 26 (1988) 539–539. <https://doi.org/10.1002/pol.1988.140261212>.
- [54] P.C. Teixeira, D.V.B. de Campos, M.F.C. Saldanha, Fósforo disponível (Parte II - Análises Químicas), *Manual de Métodos de Análise de Solo (Portuguese)*. (2017) 573.
- [55] C. Huggett, Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements, *Fire and Materials*. 4 (1980) 61–65. <https://doi.org/10.1002/fam.810040202>.
- [56] American National Standards Institute., Underwriters' Laboratories., Standard for tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances., 2001.
- [57] V.L. Silva, Caracterização de Ligninas de Eucalyptus spp. Pela Técnica de Pirólise Associada à Cromatografia Gasosa e à Espectrometria de Massas, 2006.
- [58] Z. Sebestyén, E. Jakab, E. Badea, E. Barta-Rajnai, C. Şendrea, Z. Czégény, Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.022>.
- [59] J. Kaal, K.G.J. Nierop, P. Kraal, C.M. Preston, A first step towards identification of tannin-derived black carbon: Conventional pyrolysis (Py-GC-MS) and thermally assisted hydrolysis and methylation (THM-GC-MS) of charred condensed tannins, *Organic Geochemistry*. 47 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.03.009>.

- [60] F. Monteil-Rivera, M. Phuong, M. Ye, A. Halasz, J. Hawari, Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials, *Industrial Crops and Products*. 41 (2013) 356–364. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.049>.
- [61] L. Chen, X. Wang, H. Yang, Q. Lu, D. Li, Q. Yang, H. Chen, Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 113 (2015) 499–507. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.018>.
- [62] J.A. Dean, *Lange's Handbook of CHEMISTRY*, 1999.
- [63] T.T. Yang, J.P. Guan, R.C. Tang, G. Chen, Condensed tannin from *Dioscorea cirrhosa* tuber as an eco-friendly and durable flame retardant for silk textile, *Industrial Crops and Products*. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.02.018>.
- [64] L. Ping, A. Pizzi, Z.D. Guo, N. Brosse, Condensed tannins from grape pomace: Characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive, *Industrial Crops and Products*. 40 (2012) 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.02.039>.
- [65] L. Laghi, G.P. Parpinello, D. Del Rio, L. Calani, A.U. Mattioli, A. Versari, Fingerprint of enological tannins by multiple techniques approach, *Food Chemistry*. (2010). <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.002>.
- [66] G. Tondi, A. Petutschnigg, Middle infrared (ATR FT-MIR) characterization of industrial tannin extracts, *Industrial Crops and Products*. (2015). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.005>.
- [67] P. V. Campos, A.R.L. Albuquerque, R.S. Angélica, S.P.A. Paz, FTIR spectral signatures of amazon inorganic phosphates: Igneous, weathering, and biogenetic origin, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 251 (2021) 119476. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119476>.
- [68] M.C. Basso, A. Pizzi, J. Polesel Maris, L. Delmotte, B. Colin, Y. Rogauame, MALDI-TOF, <sup>13</sup>C NMR and FTIR analysis of the cross-linking reaction of condensed tannins by triethyl phosphate, *Industrial Crops and Products*. 95 (2017) 621–631. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.031>.
- [69] H.N. Cheng, L.H. Wartelle, K.T. Klasson, J.C. Edwards, Solid-state NMR and ESR studies of activated carbons produced from pecan shells, *Carbon*. 48 (2010) 2455–2469. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.03.016>.
- [70] A.T. Martínez, G. Almendros, F.J. González-Vila, R. Fründ, Solid-state spectroscopic analysis of lignins from several Austral hardwoods, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 15 (1999) 41–48. [https://doi.org/10.1016/S0926-2040\(99\)00045-4](https://doi.org/10.1016/S0926-2040(99)00045-4).
- [71] C.W. Oo, M.J. Kassim, A. Pizzi, Characterization and performance of *Rhizophora apiculata* mangrove polyflavonoid tannins in the adsorption of copper (II) and lead (II), *Industrial Crops and Products*. 30 (2009) 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.03.002>.
- [72] M.B. Ucar, G. Ucar, A. Pizzi, O. Gonultas, Characterization of *Pinus brutia* bark tannin by MALDI-TOF MS and <sup>13</sup>C NMR, *Industrial Crops and Products*. 49 (2013) 697–704. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.06.010>.

- [73] M.C. Basso, A. Pizzi, L. Delmotte, S. Abdalla, Analysis of the Cross-Linking Reaction of Lignin with Triethyl Phosphate by MALDI-TOF and <sup>13</sup>C NMR, *Polymers*. 9 (2017). <https://doi.org/10.3390/POLYM9060206>.
- [74] P. Navarrete, A. Pizzi, F. Bertaud, S. Rigolet, Condensed tannin reactivity inhibition by internal rearrangements: Detection by cp-mas <sup>13</sup>C NMR, *Maderas: Ciencia y Tecnologia*. 13 (2011) 59–68. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2011000100006>.
- [75] N. Gospodinova, A. Grelard, M. Jeannin, G.C. Chitanu, A. Carpov, V. Thiéry, T. Besson, Efficient solvent-free microwave phosphorylation of microcrystalline cellulose, *Green Chemistry*. 4 (2002) 220–222. <https://doi.org/10.1039/b200295g>.
- [76] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, R.P. Socha, J. Gurgul, M. Wisniewski, XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons, *Carbon*. 46 (2008) 2113–2123. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.010>.
- [77] L. Costes, F. Laoutid, F. Khelifa, G. Rose, S. Brohez, C. Delvosalle, P. Dubois, Cellulose/phosphorus combinations for sustainable fire retarded polylactide, *European Polymer Journal*. 74 (2016) 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.030>.
- [78] X. Lu, P. Dai, X. Zhu, H. Guo, H. Que, D. Wang, D. Liang, T. He, Y. Dong, L. Li, C. Hu, C. Xu, Z. Luo, X. Gu, Thermal behavior and kinetics of enzymatic hydrolysis lignin modified products, *Thermochimica Acta*. 688 (2020) 178593. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2020.178593>.
- [79] R.E. Lyon, R.N. Walters, Pyrolysis combustion flow calorimetry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 71 (2004) 27–46. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00096-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00096-2).
- [80] C. Zhang, M. Pan, L. Qu, G. Sun, Effect of phosphorus-containing flame retardants on flame retardancy and thermal stability of tetrafunctional epoxy resin, *Polymers for Advanced Technologies*. 26 (2015) 1531–1536. <https://doi.org/10.1002/pat.3576>.
- [81] D.J. Van De Pas, K.M. Torr, Biobased Epoxy Resins from Deconstructed Native Softwood Lignin, (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00767>.
- [82] B. Scharte, Phosphorus-based flame retardancy mechanisms-old hat or a starting point for future development?, *Materials*. (2010). <https://doi.org/10.3390/ma3104710>.
- [83] W. Liu, R.J. Varley, G.P. Simon, Phosphorus-containing diamine for flame retardancy of high functionality epoxy resins. Part II. the thermal and mechanical properties of mixed amine systems, *Polymer*. 47 (2006) 2091–2098. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.12.083>.
- [84] R. Ménard, C. Negrell, M. Fache, L. Ferry, R. Sonnier, G. David, From a bio-based phosphorus-containing epoxy monomer to fully bio-based flame-retardant thermosets, *RSC Advances*. 5 (2015) 70856–70867. <https://doi.org/10.1039/c5ra12859e>.
- [85] R. Sonnier, C. Negrell-Guirao, H. Vahabi, B. Otazaghine, G. David, J.M. Lopez-Cuesta, Relationships between the molecular structure and the flammability of polymers: Study of phosphonate functions using microscale combustion calorimeter, *Polymer*. 53 (2012) 1258–1266. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.01.055>.
- [86] T.S. Lin, J.M. Cogen, R.E. Lyon, Correlations between microscale combustion calorimetry and conventional flammability tests for flame retardant wire and cable compounds, in: 56th IWCS

Conference - Proceedings of the International Wire and Cable Symposium, Inc., IWCS 2007, 2007.

- [87] R.E. Lyon, M.T. Takemori, N. Safronava, S.I. Stoliarov, R.N. Walters, A molecular basis for polymer flammability, *Polymer*. 50 (2009) 2608–2617. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.03.047>.
- [88] Q. Guo, J. Cao, Y. Han, Y. Tang, X. Zhang, C. Lu, Biological phytic acid as a multifunctional curing agent for elastomers: Towards skin-touchable and flame retardant electronic sensors, *Green Chemistry*. 19 (2017) 3418–3427. <https://doi.org/10.1039/C7GC01138E>.
- [89] W. Xie, S. Huang, D. Tang, S. Liu, J. Zhao, Biomass-derived Schiff base compound enabled fire-safe epoxy thermoset with excellent mechanical properties and high glass transition temperature, *Chemical Engineering Journal*. 394 (2020) 123667. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123667>.
- [90] B.J.J.I. Hunt, *Polymer Characterisation*, Springer Netherlands, 1993. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2160-6>.
- [91] R. Sonnier, B. Otazaghine, C. Vagner, F. Bier, J.L. Six, A. Durand, H. Vahabi, Exploring the contribution of two phosphorus-based groups to polymer flammability via pyrolysis-combustion flow calorimetry, *Materials*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12182961>.