



AVALIAÇÃO DO USO DE COMPOSTOS NÃO HALOGENADOS NA FLAMABILIDADE DO POLIPROPILENO

Daiane Zugno¹, Matheus Poletto²

¹Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil (mpolett1@ucs.br)

Resumo: Desenvolveram-se compósitos de polipropileno (PP), lignosulfonato de sódio (LGNa) e TiO_2 , utilizando-se um reômetro de torque e moldagem por compressão. Os compósitos foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), densidade, análise termogravimétrica (TGA) e reação ao fogo. A adição das cargas acarretou na modificação da estabilidade térmica das amostras. As amostras com 50% TiO_2 e com 25% TiO_2 /25%LGNa, apresentaram retardância a chama em comparação ao PP.

Palavras-chave: retardante de chama; lignosulfonato de sódio; dióxido de titânio; polipropileno; termogravimetria.

INTRODUÇÃO

A busca pela redução da flamabilidade dos polímeros é um desafio constante devido às perdas financeiras e os problemas ecológicos que sua queima acarreta (Raslan e Awad, 2022). Desta forma, são utilizados aditivos retardantes de chama para conceder características antichamas aos polímeros.

Os retardantes de chama mais utilizados são compostos que contêm fósforo, nitrogênio, silício e halogênios. Apesar de serem excelentes retardantes de chama, os compostos halogenados quando inflamados são classificados de alto risco para o meio ambiente e também para os seres humanos, seu uso em alguns casos pode ser restrito ou proibido (Pieroni et al., 2017).



Em 2006 a união europeia criou a lei 1907/2006 que tem como objetivo a autorização, regulamentação e restrição de produtos químicos. Esta lei busca reduzir o consumo de produtos químicos que são capazes de causar doenças aos seres humanos e poluir o meio ambiente.

Com esta lei, ficaram restritos alguns retardantes de chama que contém bromo na sua formulação (European Union, 2006). Porém, um dos maiores problemas na utilização de compostos não halogenados como retardantes de chama é a grande quantidade que deve ser incorporada aos polímeros (Troitzsch, 2004). Assim, as pesquisas sobre retardantes de chama que não possuem halogênios vêm crescendo.

Prieur et al.(2016) incorporaram a lignina em acrilonitrila butadieno-estireno (ABS) e verificaram a capacidade da lignina como retardante de chama. Liu et al. (2016) desenvolveram um retardante de chama a base de lignina. A lignina foi modificada com a incorporação de fósforo, nitrogênio e cobre. A presença de fósforo e nitrogênio e o efeito catalítico do cobre promoveram retârdancia a chama.

Schneider et al. (2021) avaliaram as propriedades morfológicas, físicas, térmicas e de condutividade térmica de misturas de PP e lignosulfonato. O estudo concluiu que o lignosulfonato pode ser uma adição promissora para melhorar as propriedades térmicas e de condutividade térmica do polipropileno, mas pode comprometer as propriedades mecânicas.

Afzal (2019) adicionou TiO_2 em compósitos de polietileno de baixa densidade e observou que no compósito desenvolvido ocorre maior resistência ao fogo, devido possivelmente a formação de uma camada protetora na superfície do material exposto a chama. A película protetora formada impede a passagem do oxigênio e extingue a chama pela ausência do comburente.

Com base neste cenário, o presente trabalho traz como proposta a utilização do lignosulfonato de sódio e do dióxido de titânio como possíveis retardantes de chama em PP. O estudo avalia também se ambos os compostos são capazes de promover um efeito sinérgico como retardantes de chama em compósitos de PP. As propriedades térmicas e físicas dos compósitos também foram avaliadas.

MATERIAL E MÉTODOS

O polipropileno utilizado, grade H103, foi fornecido pela empresa Braskem. Possui índice de fluidez igual a 40 g/10 min (230 °C/2,16 kg). O lignosulfonato de sódio (LGNa) Ultrazine NA foi cedido pela empresa Borregaard Lignotech Brasil sob forma de pó, com granulometria média de 5 µm. O dióxido de titânio da DuPont, sob o nome Ti-Pure® R-902, que possui pureza de 91%, tamanho médio de partícula de 0,42 µm e densidade de 4,23 g.cm⁻³.

A Tabela 1 apresenta a nomenclatura e as formulações dos compósitos sintetizados.

Tabela 1. Compósitos termoplásticos desenvolvidos, com percentuais em massa.

Amostra	PP (%)	TiO₂ (%)	LGNa (%)
PP	100	0	0
PP /50TiO ₂	50	50	0
PP/50LGNa	50	0	50
PP/37,5TiO ₂ /12,5LGNa	50	37,5	12,5
PP/25TiO ₂ /25LGNa	50	25	25
PP/12,5TiO ₂ /37,5LGNa	50	12,5	37,5

Os materiais foram previamente secos em estufa a 80 °C por 4 h. O reômetro de torque do tipo Haake foi utilizado para realizar a mistura. O equipamento operou com uma rotação de 60 rpm e uma temperatura de processamento de 180 °C. O tempo de mistura foi de 3 min. Após a mistura foram moldadas placas de 3,2 mm de espessura, com o auxílio de uma prensa aquecida a 180 °C, pressão de 5 bar por 5 min, via moldagem por compressão. Os corpos de prova foram obtidos por meio do corte das placas, que posteriormente foram caracterizados.

A microscopia eletrônica de varredura das amostras foi conduzida utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) Mira Tescan 3, operando a uma tensão de aceleração de 10 kV. A determinação da densidade foi

realizada com base na norma ASTM D792-13. As amostras foram pesadas em balança analítica e após, mergulhadas em etanol e pesadas novamente. A densidade foi obtida através da média de três medições para cada uma das amostras. A análise termogravimétrica foi executada com um equipamento Shimadzu TGA-50. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, de 25 a 800 °C, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL.min⁻¹. A flamabilidade foi avaliada conforme a norma UL-94. Cinco corpos de prova foram preparados com espessura de 3,2 mm, largura de 13 mm e comprimento de 127 mm. As amostras foram posicionadas verticalmente usando uma garra e suporte universal, e expostas a uma chama controlada por duas vezes, durante 10 segundos cada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização morfológica das amostras está apresentada na Figura 1.

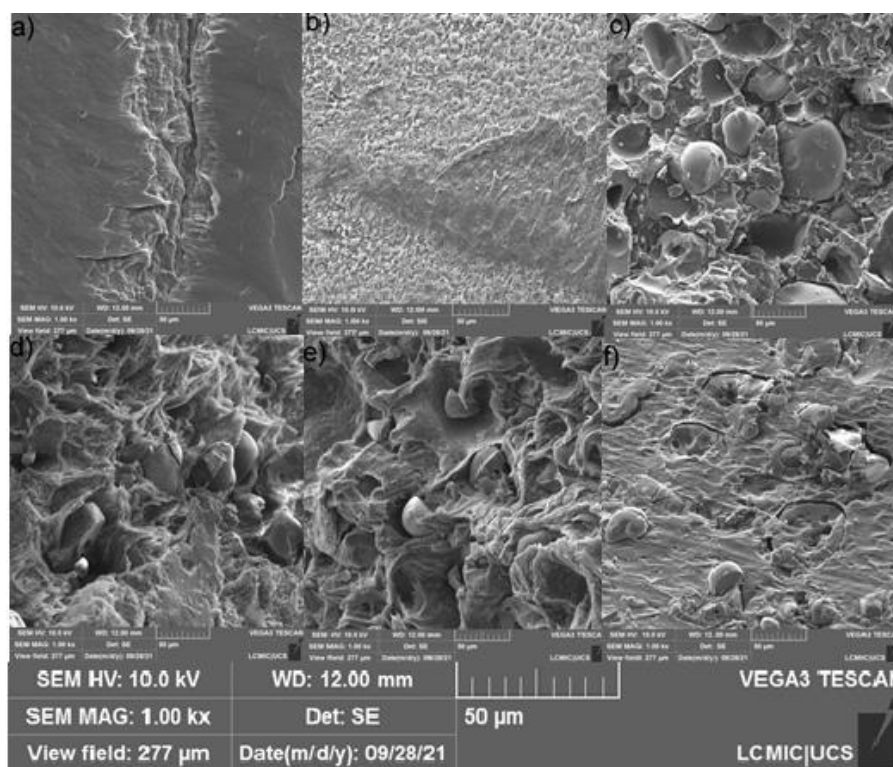


Figura 1. Micrografias (1000x) do PP (a), PP/50TiO₂ (b), PP/50LGNa (c), PP/37,5TiO₂/12,5LGNa (d), PP/25TiO₂/25LGNa (e) e PP/12,5TiO₂/37,5LGNa (f).

Na micrografia Figura 1(b) é possível verificar que a dispersão da carga na matriz ocorreu de forma homogênea. A morfologia da amostra PP/50LGNa pode ser observada na Figura 1(c). O LGNa, em sua maioria, é composto por partículas de

formato esférico, ocorrendo uma variação entre o diâmetro destas partículas. De modo geral, as partículas de LGNa estão bem dispersas na matriz polimérica, mas sem ocorrer adesão, visto que é possível verificar na Figura 1(c) o arrancamento de partículas da superfície da matriz. Esse comportamento pode estar associando na natureza polar do LGNa que contrasta com a natureza apolar do PP. Na Figura 1(d) é possível verificar que ambas as cargas estão dispersas na matriz, contudo não ocorre adesão. Comportamento semelhante pode ser observado para as demais amostras.

A Tabela 2 apresenta os resultados de densidade para cada uma das amostras estudadas.

Tabela 2. Densidade do PP e das amostras com adição das cargas.

Amostras	Densidade (g.cm⁻³)
PP	0,909 ± 0,001
PP /50 TiO ₂	1,426 ± 0,009
PP/ 50LGNa	1,060 ± 0,003
PP/37,5 TiO ₂ /12,5LGNa	1,341± 0,002
PP/25TiO ₂ /25LGNa	1,232 ± 0,002
PP/12,5TiO ₂ /37,5LGNa	1,132 ± 0,001

Para a amostra na qual 50% em massa de TiO₂ foi adicionado a densidade foi de 1,426 g.cm⁻³. Quando comparado com a densidade do PP houve um aumento de 57%. Já a amostra com a adição de 50% em massa de LGNa apresentou um aumento da densidade de aproximadamente 17% em relação ao PP. O maior aumento da densidade das amostras frente a matriz com a adição de TiO₂ está relacionado a maior densidade desta carga quando comparada a densidade do LGNa. A densidade do TiO₂ é 3,88 g.cm⁻³ (Santos et al., 2017), enquanto que a densidade do LGNa é igual a 1,14 g.cm⁻³ (Schneider et al., 2021). As demais amostras apresentaram comportamento intermediário conforme a adição de diferentes quantidades de carga.

Uma vez que é possível a aplicação deste material na construção civil como placas divisórias, por exemplo, foi realizada uma comparação com materiais amplamente

utilizados por este setor. O gesso, de acordo com a Material Property Data (2019), um material bastante utilizado em placas divisórias, possui densidade de $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$. A madeira, utilizada em construção civil, tem densidade média entre $0,6$ e $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$ (Padilha et al., 2018). Conforme a norma NBR 14.810, os materiais aglomerados possuem densidade variável entre $0,551$ e $0,750 \text{ g.cm}^{-3}$. Em comparação com as amostras produzidas, a densidade obtida para as amostras com menor teor de TiO_2 está próxima àquela verificada para o gesso. Assim, com base somente na densidade, as amostras têm potencial para aplicação como placas divisórias na construção civil.

As curvas termogravimétricas do PP e das amostras com diferentes teores de LGNa e TiO_2 são mostradas na Figura 2.

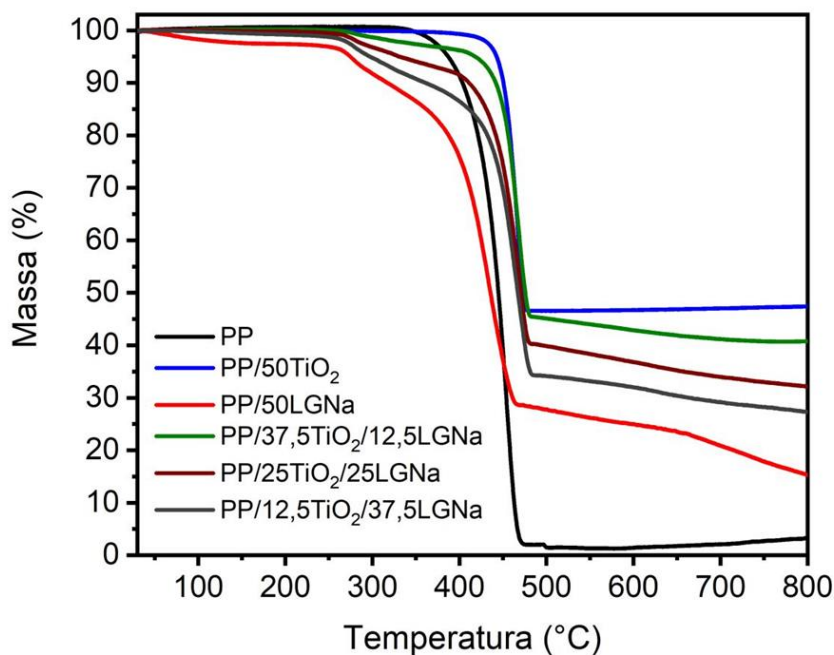


Figura 2. Curvas termogravimétricas do PP e dos compósitos. Fonte: O autor (2026).

A Tabela 3 apresenta os dados obtidos através da análise das curvas termogravimétricas, sendo apresentada a temperatura em que ocorre 3% de perda de massa, as temperaturas de pico 1 e pico 2 e por fim o teor de cinzas a 800 °C . O PP a temperatura de 378 °C possui uma perda de massa igual a 3%. O início do processo de degradação do PP ocorre por volta de 350 °C , como pode-se observar na Figura 2. Em temperaturas próximas a 300 °C ocorre a cisão das cadeias do PP e o processo

de degradação térmica tem início (Nunes, 2010). A temperatura de degradação máxima do PP ocorre em 454 °C.

Tabela 3. Dados obtidos a partir da termogravimetria: temperatura 3% de perda de massa (PD); temperaturas pico 1, pico 2 e cinzas a 800 °C. Fonte: O autor (2026).

Amostras	T_{3%PD} (°C)	T_{pico 1} (°C)	T_{pico 2} (°C)	Cinzas 800°C (%)
PP	378	---	454	3,3
PP /50 TiO ₂	436	---	466	47,4
PP/ 50LGNa	245	281	435	15,3
PP/37,5 TiO ₂ /12,5LGNa	367	367	469	40,8
PP/25TiO ₂ /25LGNa	296	281	468	32,1
PP/12,5TiO ₂ /37,5LGNa	278	281	468	27,3

A adição de 50% em massa de TiO₂ acarreta em um aumento da temperatura de 3% de perda de massa, quando comparado ao PP. O TiO₂ pode provocar um efeito de barreira retardando a degradação da matriz polimérica. Este efeito também pode ser observado na T_{pico2}, visto que ocorreu um aumento de 12°C na estabilidade térmica da amostra PP/50TiO₂ quando comparado ao PP. Os elevados teores de cinza encontrados para as amostras contendo TiO₂ podem ser atribuídos à carga inorgânica inserida que não foi degradada no intervalo de temperatura utilizado na análise termogravimétrica. A amostra PP/50LGNa apresentou redução na T_{3 % PD} e também na T_{Pico2} quando comparada ao PP e a amostra PP/50TiO₂. A presença de grupos oxigenados na estrutura do lignosulfonato, bem como sua estrutura a base de carbono contribuem para essa redução (Tosin et al., 2025). Observa-se também um evento de perda de massa próximo a 280°C, possivelmente associado com a degradação do lignosulfonato (Tosin et al., 2025). O aumento da adição de LGNa nas amostras PP/25TiO₂/25LGNa e PP/12,5TiO₂/37,5LGNa ocasionou redução da T_{3%PD}, sem alterar a temperatura dos dois eventos de perda de massa a 281°C e 468°C, respectivamente. Esse resultado indica que maiores teores de incorporação de LGNa

reduzem a estabilidade térmica do material, uma vez que o lignosulfonato possui menor estabilidade térmica que o TiO_2 . A Tabela 4 apresenta os dados coletados a partir do ensaio de flamabilidade. Os testes mostraram que nenhum dos materiais propostos obteve classificação segundo a UL-94.

Tabela 4. Resultados obtidos no teste de chama vertical, conforme a UL-94.

Amostras	$t1^a$ / $t2^b$ (s)	Queima total	Gotejamento	Classificação
PP	$16,2 \pm 0,8$ / $90,8 \pm 12,6$	Sim	Sim	NC*
PP /50 TiO_2	130 ± 5 / ---	Sim	Sim	NC*
PP/ 50LGNa	$108 \pm 3,8$ / ---	Sim	Sim	NC*
PP/37,5 TiO_2 /12,5LGNa	$102,2 \pm 9,5$ / ---	Sim	Sim	NC*
PP/25 TiO_2 /25LGNa	$21 \pm 3,7$ / $103 \pm 2,1$	Sim	Sim	NC*
PP/12,5 TiO_2 /37,5LGNa	$100,6 \pm 4,3$ / ---	Sim	Sim	NC*

a: tempo máximo de combustão em 5 amostras depois da primeira ignição de 10 s;

b: tempo máximo de combustão em 5 amostras depois da segunda ignição de 10 s;

* NC: não se aplica.

A adição de 50% em massa dos retardantes de chama testados alterou a velocidade de queima dos corpos de prova, como pode-se observar na Tabela 4. O TiO_2 gerou um aumento no tempo de queima quando comparado ao PP, enquanto que a adição do LGNa não proporcionou uma variação expressiva considerando o desvio-padrão obtido. Durante o ensaio observou-se a formação de fuligem e de uma camada de char na superfície da amostra PP/50 TiO_2 . A formação de uma camada de char pode retardar a propagação da chama impedindo a entrada do comburente (O_2) na amostra (Gilioli Tosin et al., 2025). Cheng et al. (2017) também observaram comportamento semelhante para o TiO_2 quando o mesmo foi utilizado para retardar a chama em tecidos.



Nas amostras onde a adição de TiO_2 e LGNa foi combinada observou-se um comportamento similar aquelas com 50% em massa de cada retardante. No entanto, para a amostra PP/25 TiO_2 /25LGNa o fogo extingue-se após o primeiro contato com a chama, mesmo que após a segunda ignição o corpo de prova tenha incendiado por completo. Este comportamento demonstra o potencial de uso combinado dos dois retardantes de chama. Considerando o comprimento do corpo de prova, que é de 127 mm, a velocidade de queima para as amostras PP/50 TiO_2 e PP/25 TiO_2 /25LGNa foi de 0,98 mm/s e 1,02 mm/s, respectivamente. Para a amostra de PP a velocidade de queima foi 1,20 mm/s. Este resultado indica que o uso combinado de TiO_2 e LGNa pode contribuir para aumentar a propriedade de retardância a chama, possivelmente devido a um efeito sinérgico entre a formação da camada protetora gerada pela queima do TiO_2 e a formação de compostos aromáticos densos gerados da queima do LGNa.

CONCLUSÃO

Neste estudo foi possível analisar o efeito da adição de LGNa e o TiO_2 nas propriedades de morfológicas, físicas, térmicas e de retardância a chama do PP. As análises morfológicas mostraram dispersão das cargas na matriz, sem contudo, observar-se adesão. A adição de TiO_2 causou maior impacto na densidade dos compósitos, quando comparado a inserção de LGNa. A termogravimetria permitiu observar que a adição de TiO_2 proporciona um aumento na estabilidade térmica dos compósitos, enquanto as amostras com a adição LGNa reduzem sua estabilidade térmica. No ensaio de reação ao fogo, todas as amostras testadas não foram classificadas, ou seja, não apresentaram comportamento antichama. Contudo, observou-se que a adição de TiO_2 acarreta na redução da velocidade da queima do compósito PP/50 TiO_2 , quando comparado ao PP. Possivelmente o TiO_2 gera efeito de barreira a degradação térmica, como observado na termogravimetria, contribuindo para a formação de char reduzindo, assim, a entrada de oxigênio retardando a queima. A amostra PP/25 TiO_2 /25LGNa foi a única que apresentou efeito sinérgico entre TiO_2 e LGNa, com uma velocidade de queima muito similar a amostra PP/50 TiO_2 .

AGRADECIMENTOS



Poletto, M. agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (auxílio 304647/2022-5) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) (auxílio 24/2551-0001244-3) pelo auxílio financeiro para a pesquisa.

REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 14.810:Terminologia, Requisitos e Métodos de Ensaio. Rio de Janeiro, 2006.

Afzal, A. Effect of MgOH/TiO₂ on flame retardancy and mechanical behavior of composite, 2019. Mater. Res. Express 6 125352: p. 2- 7.

Cheng, Xian-wei et al. Improvement of flame retardancy of silk fabric by bio-based phytic acid, nano-TiO₂, and polycarboxylic acid. Progress In Organic Coatings, [s.l.], v. 112, p.18-26, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.06.025>.

European Union. Lei nº 1907/2006, de 18 de dezembro de 2006. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH). European Union, 18 dez. 2006. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02006R1907-20140410>>. Acesso em: 14 abr. 2021.

Gilioli Tosin, K., Piroli Tonello, A., Poletto, M. (2025). Assessment of the addition of mineral fillers on the flammability, morphological and thermal properties of polypropylene. Scientia Cum Industria, 14(2), e251423. <https://doi.org/10.18226/23185279.e251423>.

Li, P.; Liu, C.; Xu, Y. J.; Jiang, Z. M.; Liu, Y; Zhu, P. Novel and eco-friendly flame-retardant cotton fabrics with lignosulfonate and chitosan through LbL: Flame retardancy, smoke suppression and flame-retardant mechanism. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, v. 181, p. 109302, 2020. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109302.

Material Property Data. Disponível em: <<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=a882a1c603374e278d062f106dfda95b>>. Acesso em: 20 set. 2021.



Nunes, Salvelino Aparecido. Influência do uso de retardantes de chama halogenados e não halogenados em poliolefinas. 112f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010.

Padilha, D. L.; Júnior, P. de M. Forest Ecology and Management A gap in the woods : Wood density knowledge as impediment to develop sustainable use in Atlantic Forest. Forest Ecology and Management, [s. l.], v. 424, p. 448–457, set. 2018.

Pieroni, Michelle C. *et al.* Retardantes de chama bromados: uma revisão. Química Nova, v. 40, n. 3, p. 317-326, Abril 2017.

Prieur, B.; Meub, M.; Wittemann, M.; Klein, R.; Bellayer, S.; Fontaine, G.; Bourbigot, S. Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS). POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, v. 127, p. 32-43, 2016. doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.015.

Raslan, H. A.; Awad, E. H. Physico–mechanical and thermal stability of wood flour / waste polypropylene nanocomposites: Impact of flame retardant fillers and gamma irradiation. POLYMER BULLETIN, v. 79, n. 2, p. 1133-1149, 2022. doi.org/10.1007/s00289-021-03562-8.

Santos, A.G.; Apati, G.P.; Silveira, M.L.L.; Pezzin, A.P.T. Estudo e caracterização de compósitos de resina epóxi em gel coat com diferentes teores de cargas inorgânicas. Revista Matéria, Suplemento, 2017.

Schneider, M.; Finimundi, N.; Podzorova, M.; Pantyukhov, P.; Poletto, M. Assessment of Morphological, Physical, Thermal, and Thermal Conductivity Properties of Polypropylene/Lignosulfonate Blends. MATERIALS, v. 14, n. 3, p. 543, 2021. doi.org/10.3390/ma14030543.

Tosin, K.G.; Finimundi, N.; Poletto, M. A Systematic Study of the Structural Properties of Technical Lignins. Polymers 2025, 17, 214. <https://doi.org/10.3390/polym17020214>.

Troitzsch. J. Rigidez nas normas de segurança impulsiona o desenvolvimento dos agentes antichama [Artigo] \ Plástico Industrial. – [s.l.]: Aranda, novembro de 2004. – n. 75: Vol. 7. - pp. 30-37.