



AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DE FOSFATO DE AMÔNIA E ZIRCÔNIO COMO RETARDANTES DE CHAMA EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO

Keiti Gilioli Tosin¹, Matheus Poletto¹

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Brasil (mpolett1@ucs.br)

Resumo: O estudo avalia o uso de fosfato de amônio (AP), lignossulfonato de sódio (LG), óxido de zircônio (ZrO_2) e fosfato de zircônio (ZrP) como retardantes de chama em polipropileno (PP). O processamento ocorreu em reômetro de torque e moldagem por compressão, com 18% AP, 8% LG e 5% ZrO_2 ou ZrP, em massa. Todos os compósitos demonstraram retardância à chama. A amostra PP/18AP foi a única classificada como V2. Os compósitos avaliados demonstraram ser materiais promissores como retardadores de chama.

Palavras-chave: polipropileno; retardante de chama; lignossulfonato; zircônio.

INTRODUÇÃO

Os retardantes de chama, componentes essenciais na indústria de polímeros, desempenham um papel fundamental na proteção contra incêndios ao modificar as propriedades de inflamabilidade dos materiais. Esses compostos podem ser classificados como halogenados ou não-halogenados, dependendo da presença ou ausência de halogênios em sua composição, como cloro ou bromo. A seleção do retardante de chama a ser incorporado no polímero, é determinada por uma série de fatores, incluindo o tipo de polímero, a geometria da peça e a aplicação final do produto. Esses aditivos desempenham um papel crucial no controle da propagação



do fogo, atuando durante ou após a ignição do polímero, impedindo que a chama se desenvolva e se espalhe durante o processo de combustão (Raslan e Awad, 2022).

Alguns países desenvolvidos restringiram o uso de compostos retardadores de chama halogenados, devido aos seus malefícios, motivando os pesquisadores na área de ciência dos materiais a se dedicarem à criação de retardadores de chama não halogenados. Desde então, esse campo de estudo tem se desenvolvido de maneira progressiva. Os retardadores de chama não halogenados são categorizados pelos que contêm fósforo, os que possuem elementos diversos, os que possuem boro, os que apresentam sílica e aqueles que incluem hidróxidos de metal, como magnésio e alumínio (Sykam et al., 2022).

Ao utilizar aditivos retardantes de chama em polímeros para aplicações que requerem níveis mais altos de segurança, é essencial que estes atendam a uma série de requisitos básicos. Esses aditivos devem fornecer um efeito durável com quantidades adicionadas mínimas, ser facilmente incorporáveis e não causar corrosão em equipamentos de mistura e processamento. Além disso, eles não devem afetar as propriedades mecânicas do polímero, nem decompor ou reagir com o material durante o processamento; não devem alterar a estabilidade do polímero e devem ser atóxicos, produzindo pouca fumaça. Muitas vezes, um único aditivo retardante de chama não é capaz de atender a todos esses requisitos para todos os tipos de polímeros e aplicações, sendo comum a utilização de combinações de aditivos retardantes de chama (Rabello e De Paoli, 2013).

O fosfato de amônia, bem como o polifosfato de amônia, quando aquecidos são decompostos em ácido polifosfórico e amônia, formando uma camada de char protetora e liberando gases não combustíveis que diluem o oxigênio, impedindo a propagação do fogo por intumescência. Os lignosulfonatos, por sua vez, são compostos poliméricos aniônicos complexos que são obtidos em conjunto com a celulose durante sua polpação. O lignosulfonato tem potencial para atuar como retardante de chama devido à sua estrutura aromática inerente, grupos sulfonila, hidroxila, fenólicos e carboxilas, que possuem propriedades que favorecem a formação de ligações químicas e interações com a superfície do material (Schneider et al., 2021). Essas interações originam uma camada protetora que atua retardando a

propagação do fogo, além de favorecer a liberação de gases que ajudam a eliminar as chamas (Li et al., 2020). Diversos íons metálicos têm sido explorados para aumentar a eficiência de retardantes de chama intumescentes. O zircônio é um deles. Tanto o ZrO_2 , quanto o ZrP podem ser empregados como aditivos retardantes de chama (Khanal et al., 2020; Wang et al., 2010).

Desta forma, o presente estudo tem como objetivo desenvolver materiais retardantes de chama sem a utilização de halogênios utilizando como aditivos fosfato de amônio (AP) combinado com lignossulfonato de sódio (LG), óxido de zircônio (ZrO_2) ou fosfato de zircônio (ZrP) buscando desenvolver materiais compósitos com melhor resistência ao fogo, o que pode ter aplicações em diversas áreas da indústria.

MATERIAL E MÉTODOS

O PP utilizado foi um copolímero fornecido pela Braskem, grade CP 442 XP, com índice de fluidez igual a 6 g/10 min (230 °C/2,16 kg). O AP, ZrO_2 e ZrP foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, todos com pureza analítica. O LG, de nome comercial de Ultrazine NA, na forma de pó, foi fornecido pela Borregaard Linotech Brasil.

Preparação das amostras

A Tabela 1 apresenta a nomenclatura e as formulações dos compósitos sintetizados. O teor de AP adicionado foi de 18% em massa, o teor de LG foi fixado em 8% em massa e o teor tanto de ZrO_2 quanto de ZrP foi de 5% em massa (Tosin et al., 2024).

Tabela 1. Compósitos termoplásticos desenvolvidos.

Amostra	PP*	AP*	LG*	ZrO_2 *	ZrP*
PP	100	---	---	---	---
PP/18AP	82	18	---	---	---
PP/18AP/8LG/5 ZrO_2	64	18	8	5	5
PP/18AP/8LG/5ZrP	64	18	8	5	5

* % m/m.



Os materiais necessários para a produção dos compósitos foram previamente secos em uma estufa à 80°C por cerca de 8h. Para a mistura dos materiais foi utilizado um reômetro de torque do tipo Haake. Os materiais foram processados com uma velocidade de rotação de 60 rpm a 180 °C por 6 min. Os compósitos foram moldados em forma de placas por um processo de moldagem por compressão à uma temperatura de 180 °C e pressão de 10 toneladas por 5 minutos com 3 degasagens a cada 10 segundos. Após, os compósitos foram submetidos a uma prensa fria com pressão de 6 toneladas e 180°C por cerca de 5 minutos. Os corpos de prova foram obtidos por meio do corte das placas, que posteriormente foram caracterizados.

Caracterização

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 15 kV. As amostras foram submetidas a fratura criogênica e recobertas com uma camada de ouro. Já a análise termogravimétrica foi executada com um equipamento Shimadzu TGA-50. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, cobrindo uma faixa de temperatura de 25 a 600 °C. A análise foi realizada sob uma atmosfera de oxigênio para simular as condições reais em que os compósitos serão aplicados posteriormente, utilizando um fluxo de 63 mL/min.

A partir dos resultados obtidos na termogravimetria foi determinada a taxa de perda de massa e as diferentes fases de degradação, visando analisar os parâmetros de combustão das amostras. Entre os parâmetros considerados estão a temperatura de ignição (T_i), a temperatura de queima completa (T_B), o índice de combustão (S), o índice de ignição (D_i), o tempo correspondente à taxa máxima de degradação (t_m), o tempo de ignição (t_{ig}), a taxa máxima de degradação e a taxa média de degradação.

A temperatura de ignição é definida como o ponto em que a taxa de degradação térmica aumenta em 1% por minuto, indicando o início da degradação térmica primária. Por outro lado, a temperatura de queima completa é o ponto em que a taxa de degradação térmica diminui em 1% por minuto, sinalizando o final do processo de degradação térmica. Além disso, o tempo correspondente à taxa máxima de

degradação e o tempo de ignição são determinados pelas respectivas temperaturas de máxima degradação e ignição (Protássio et al., 2019).

Com a Equação 1 foi calculado o índice de combustão (S). Já o índice de ignição (D_i) foi determinado seguindo a Equação 2. Os parâmetros $(\frac{dm}{dt})$ correspondem à variação de massa com o tempo no ponto máximo de degradação (max) e a média da variação da massa com o tempo (médio) durante todo processo de degradação térmica (Xiang-Guo et al., 2006).

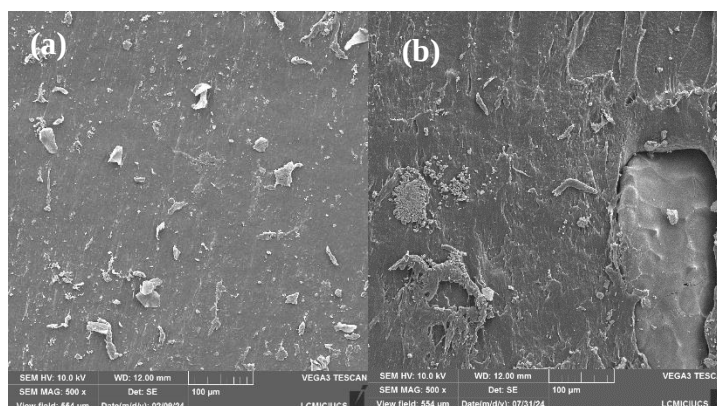
$$S = \frac{(\frac{dm}{dt})_{max} (\frac{dm}{dt})_{médio}}{T_i^2 \times T_B} \quad (1)$$

$$D_i = \frac{(\frac{dm}{dt})_{max}}{t_m \times t_{ig}} \quad (2)$$

Já o comportamento de flamabilidade dos materiais foi avaliado conforme a norma UL-94. Três corpos de prova foram preparados com espessura de 3,2 mm, largura de 13 mm e comprimento de 125 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. A avaliação considerou se a queima se estendeu até a garra e se houve gotejamento ou fagulhas que incendiassem o algodão colocado na base do suporte.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias dos compósitos avaliados estão apresentadas na Figura 1. São apresentadas as micrografias com aumento de 500x para o PP e os compósitos PP/18AP, PP/18AP/8LG/5ZrO₂ e PP/18AP/8LG/5ZrP.



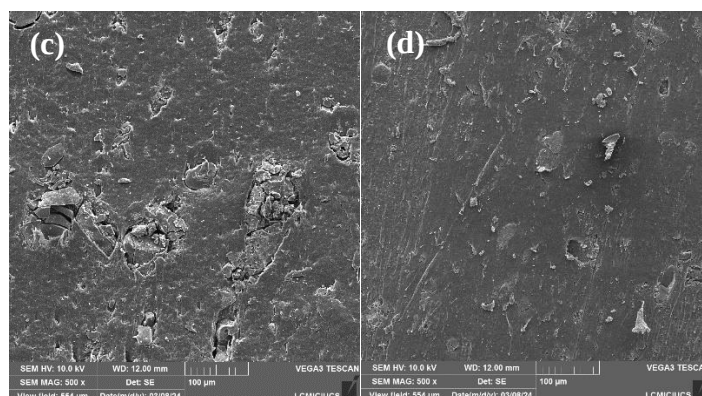


Figura 1. Micrografias (500x) para (a) PP, (b) PP/18AP, (c) PP/18AP/8LG/5ZrO₂ e PP/18AP/8LG/5ZrP.

Ao analisar as micrografias é possível perceber na Figura 1 (b) pontos de aglomeração de fosfato de amônio ao longo da extensão do compósito, indicando que esse composto não se dispersou de forma uniforme nem interagiu completamente com a matriz de PP. Isso pode sugerir limitações na compatibilidade entre os materiais ou na técnica de mistura utilizada (Fischer et al., 2022). Observa-se que o processo de mistura conduzido demonstrou eficácia na dispersão de ZrO₂ e ZrP dentro da matriz polimérica, como pode ser observado nas Figuras 1 (c) e (d). Embora alguns compostos tenham exibido menor afinidade com o polímero devido a divergências de polaridades, foi constatada a efetiva incorporação dos aditivos. Além disso, a adição das cargas no PP afetará sua estabilidade térmica, que posteriormente será avaliada.

As curvas termogravimétricas e as curvas derivadas do PP e dos compósitos estão apresentadas na Figura 2. A redução de massa corresponde à decomposição de compostos voláteis provenientes da degradação térmica. O PP possui apenas um evento de perda de massa, podendo estar relacionado a cisão das cadeias carbono-carbono (Verheyen et al., 2004).

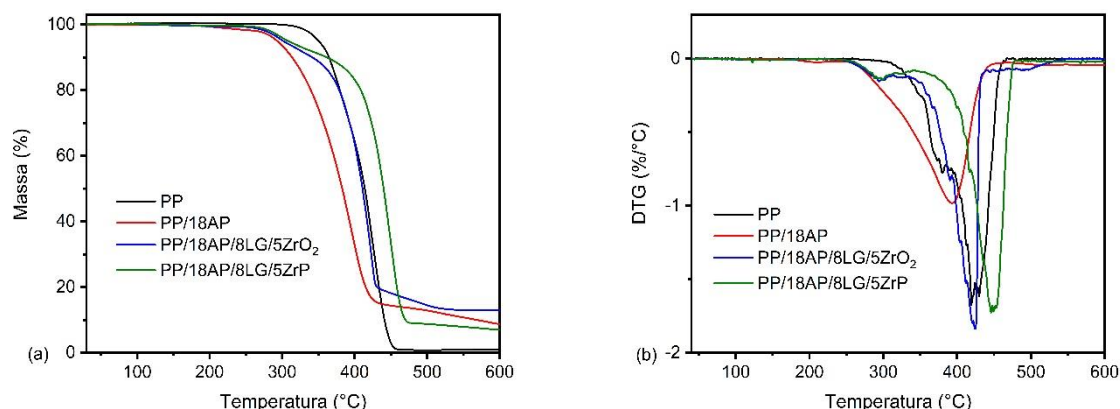


Figura 2. (a) TG e (b) DTG do PP e dos compósitos.

A Tabela 2 apresenta os resultados da temperatura em que ocorre a perda de massa de 3%, as temperaturas de degradação máxima ($T_{\text{pico 1}}$ e $T_{\text{pico 2}}$) e o teor de cinzas a 600°C para o PP e os compósitos. Segundo Cavdar et al. (2019), a temperatura máxima de perda de massa para os compósitos com AP pode ser atribuída à liberação de água e amônia. A $T_{3\% \text{ PD}}$ dos compósitos é inferior ao PP, o que está de acordo com a literatura para retardantes de chama sem halogênios (Dong et al., 2014). Entretanto, o teor de cinzas remanescentes dos compósitos foi o mais elevado que o do PP, podendo estar associado a presença dos aditivos. Prieur et al. (2016), observou que materiais que apresentaram teor de cinzas remanescentes mais elevado na termogravimetria também apresentaram melhores resultados de retardância a chama.

Tabela 2. Dados obtidos a partir das análises térmicas para o PP e os compósitos.

Amostras	$T_{3\% \text{ PD}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{pico 1}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{pico2}} (^{\circ}\text{C})$	Teor de cinzas (600 °C) (%)
PP	341	---	430	0,8
PP/18AP	253	---	396	8,3
PP/18AP/8LG/5ZrO ₂	287	330	423	13,0
PP/18AP/8LG/5ZrP	292	311	450	6,9

A Tabela 3 apresenta os parâmetros de combustão calculados para o PP e os compósitos. O comportamento dos compósitos, de maneira geral, difere do comportamento observado para a matriz de PP.

Tabela 3. Parâmetros de combustão.

Amostras	T_i (°C)	T_B (°C)	t_{ig} (min)	t_m (min)	($\frac{dm}{dt}$)_{max} (%/min)	($\frac{dm}{dt}$)_{médio} (%/min)	Sx10⁻⁷ (%²min⁻² °C⁻³)	D_ix10⁻² (%min⁻³)
PP	329,4	457,0	31,5	41,2	15,4	1,7	5,28	1,19
PP/18AP	251,2	434,2	22,8	37,3	8,8	1,4	4,49	1,03
PP/18AP/8LG/5ZrO ₂	288,8	434,4	26,5	40,7	19,2	1,5	5,65	1,45
PP/18AP/8LG/5ZrP	290,3	418,8	27,8	37,5	12,5	1,5	5,31	1,19

Ao analisar a temperatura de ignição (T_i), observa-se que todos os compósitos apresentaram temperaturas mais baixas que a matriz, indicando maior suscetibilidade ao fogo em condições normais de uso. Além disso, todos os materiais também mostraram tempos de ignição (t_{ig}) e tempos médios (t_m) menores em comparação ao PP. No entanto, os compósitos PP/18AP e PP/25AP/8LG/5ZrP destacaram-se por apresentarem os menores índices de combustão (S) e de ignição (D_i), provavelmente devido a adição de AP para a amostra PP/18AP (Tosin et al., 2024) e possivelmente um efeito sinérgico com a adição de ZrP. Em relação ao PP, houve uma redução nesses índices de 22% e 13%, respectivamente, para a amostra PP/18AP.

Os resultados obtidos para o PP e os compósitos no teste de queima vertical conforme a UL-94 estão representados na Tabela 4.

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

Amostras	t1^a / t2^b (s)	Queima total	Gotejamento	Classificação
PP	14,2 / 110,6	Sim	Sim	NC*
PP/18AP	1,0 / 0,8	Não	Sim	V2
PP/18AP/8LG/5ZrO ₂	145,3 / 45,4	Sim	Sim	NC*
PP/18AP/8LG/5ZrP	145,4 / 140,4	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.

Observou-se que os compósitos tenderam a apresentar um maior tempo de queima em relação ao PP, indicando que esses materiais apresentam melhor retardância à chama. A amostra PP/18AP apresentou tempos de queima muito inferiores as demais amostras e também extinguiu a chama, mesmo depois da segunda ignição. Este comportamento pode estar associado com a formação de uma camada protetora (char) na superfície da amostra, devido a presença do AP, gerando intumescência e provavelmente restringindo a entrada de O₂, o que limita a continuidade da combustão. Contudo, durante a queima houve gotejamento e consequente queima do algodão, o que classifica a amostra como V2 frente a UL-94.

As amostras PP/18AP/8LG/5ZrO₂ e PP/18AP/8LG/5ZrP apresentaram maiores tempos de combustão, em relação ao PP, após a primeira ignição. Considerando o comprimento do corpo de prova, que é de 125 mm, a velocidade de queima para as amostras PP/18AP/8LG/5ZrO₂ e PP/18AP/8LG/5ZrP foi de 0,66 mm/s e 0,44 mm/s, respectivamente. Para a amostra de PP a velocidade de queima foi 1,00 mm/s. Este resultado indica que o uso de LG e derivados de zircônio 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 AP, presença do Zr e a formação de compostos aromáticos densos gerados da queima do LG.



CONCLUSÃO

A análise por MEV confirmou a incorporação dos aditivos no PP. Por meio da termogravimetria foram avaliados os índices de combustão e ignição, constatando-se que os compósitos com os menores valores destes parâmetros, PP/18AP e PP/18AP/8LG/5ZrP, também apresentaram os melhores desempenhos no teste de queima vertical UL-94. No entanto, somente a amostra PP/18AP atingiu a classificação V2. De maneira geral, os resultados indicam que os compósitos desenvolvidos têm potencial para aplicação como materiais retardantes de chama, oferecendo uma solução promissora em detrimento a utilização de aditivos halogenados.

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 aporte para a pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Cavdar, A. et al. Ammonium zeolite and ammonium phosphate applied as fire retardants for microcrystalline cellulose filled thermoplastic composites. *Fire Safety Journal*, [S.L.], v. 107, p. 202-209, 2019. DOI: 10.1016/j.firesaf.2018.11.008.
- Dong, Y.; Lisco, B.; Wu, H.; Koo, J. H.; Krifa, M. Flame retardancy and mechanical properties of ferrum ammonium phosphate–halloysite/epoxy polymer nanocomposites. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, v. 132, n. 13, 2014. doi.org/10.1002/app.41681.
- Fischer, J.; Cable, K.; Dadmun, M. Identifying optimal dispersant aids for flame retardant additives in tetramethyl cyclobutanediol-based copolyesters. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, v. 139, n. 34, 2022. doi.org/10.1002/app.52811.
- Khanal, S.; Lu, Y.; Dang, L.; Ali, M. Xu, S. Effects of α -zirconium phosphate and zirconium organophosphonate on the thermal, mechanical and flame retardant properties of intumescent flame retardant high density polyethylene composites. *RSC ADVANCES*, v. 10, n. 51, p. 30990-31002, 2020. doi.org/10.1039/d0ra04929h.



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.

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.

Protássio, P.; Scatolino, M.; Caxito, A.; Oliveira, A.; Figueiredo, I.; Assis, M.; Trugilho, P. Assessing Proximate Composition, Extractive Concentration and Lignin Quality to Determine Appropriate Parameters for Selection of Superior Eucalyptus Firewood. *BIOENERGY RESEARCH*, v. 12, p. 626–641, 2019. doi.org/10.1007/s12155-019-10004-x.

Rabello, M.; De Paoli, M. A. Aditivação de Termoplásticos. 1ª ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2013.

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.

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.

Sykam, K. et al. 1,2, 3-Triazole rich polymers for flame retardant application: a review. *Journal Of Applied Polymer Science*, [S.L.], v. 139, n. 32, 2022. DOI: 10.1002/app.52771.

Tosin, K.G.; Aguzzoli, C.; Poletto, M. Morphological, Thermal, and Mechanical Assessment of Polypropylene and Ammonium Phosphate Composites Enhanced with



Lignosulfonate and Zirconium. Polymers 2024, 16, 2727. DOI: 10.3390/polym16192727

Verheyen, S. et al. Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, [S.L.], v. 76, n. 2, p.395-404, 2004.

Wang, X. et al. A Study on the Performance of Intumescent Flame-retarded Polypropylene with Nano-ZrO₂. Journal Of Fire Sciences, [S.L.], v. 29, n. 3, p. 227-242, 2010. DOI: 10.1177/0734904110388923.

Xiang-Guo, L; Bao-Guo, M.; Li, X.; Zhen-Wu, H.; Xin-Gang, W. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres. THERMOCHIMICA ACTA, v. 441, p. 79-83, 2006. doi.org/10.1016/j.tca.2005.11.044.