



DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM RETARDANTES DE CHAMA NÃO HALOGENADOS

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: Avaliou-se o uso de sulfonol (SULF), lignossulfonato de sódio (LG), ZrO₂ ou ZrP como retardantes de chama em PP. Utilizou-se mistura e moldagem por compressão, com 15%SULF, 8%LG e 5%ZrO₂ ou ZrP, em massa. Os compósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), termogravimetria (TGA) e queima vertical. A amostra PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ foi classificada como V2. A adição dos compostos testados demonstra potencial na busca de aditivos retardantes de chama não halogenados.

Palavras-chave: polipropileno; retardante de chama; lignosulfonato; zircônio; UL-94.

INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de produtos que são encontrados no dia-a-dia fazem uso de aditivos retardantes de chama, com o intuito de protegê-los da ação do fogo. Retardantes de chama convencionais possuem compostos halogenados, que podem conter, por exemplo, o bromo que apresenta características tóxicas e nocivas para o ser humano e para o meio ambiente (Martins, 2013). Os compostos bromados permanecem na natureza por tempo indeterminado, podendo ser encontrados na água e no solo (Cristale et al., 2019; Skinner, 2011). Além disso, estes retardantes de chama são considerados bioacumulativos e podem causar inúmeras doenças aos seres humanos e animais (Zhang et al., 2018).



O campo de retardantes de chama para polímeros é bastante complexo. Esta complexidade se deve a vasta gama de produtos encontrados no mercado e suas diversas aplicações. Os retardantes de chama possuem nove grandes categorias. São elas: compostos halogenados, compostos fosforados, sistemas protetores intumescentes, enchimentos minerais, silicones, óxidos inorgânicos, compostos borados, sistemas de nanocompósitos poliméricos e sistemas interfaciais de multicomponentes para gerar efeitos retardantes de chama (Morgan e Wilkie, 2010).

Tendo em vista a vasta utilização de polímeros pela indústria e a crescente preocupação com o combate a incêndios, se faz necessário o estudo aprofundado por formas de diminuir a flamabilidade de polímeros. Outra preocupação está relacionada com a utilização de compostos halogenados como retardantes de chama. Esses compostos apresentam características que podem ser nocivas à saúde e ao bem-estar dos seres humanos. Para reduzir sua flamabilidade, é necessário que sejam realizadas pesquisas sobre a retardância de chama nestes materiais e que se busquem alternativas sustentáveis, mesmo este sendo um grande desafio (Visakh, 2015).

Xu et al. (2017), aprimoraram as propriedades térmicas e de retardância de chama do PP por meio do desenvolvimento de um sistema retardante de chama intumescente. Esse sistema foi baseado em partículas compostas de fosfato de zircônio. O estudo avaliou os efeitos dessa incorporação no PP, analisando sua resistência ao fogo e características térmicas. Os resultados obtidos revelaram que uma carga com 24% em massa de retardante de chama intumescente alcançou a classificação UL-94 V-0. Já Chen et al. (2021), utilizaram nanofolhas de ZrP decoradas com um retardante de chama macromolecular contendo N-alcoxiamina para investigar o efeito sinérgico na retardância à chama do PP. Os resultados obtidos demonstraram melhorias na resistência ao fogo do polímero, sendo que com a adição de 6,3% em massa da carga e 18,7% de polifosfato de amônio, o material também atingiu a classificação UL-94 V0. Schneider et al. (2021) avaliaram as propriedades morfológicas, físicas e térmicas de misturas de PP e lignosulfonato. Os resultados mostraram que a adição de lignosulfonato ao PP melhorou a resistência térmica, mas reduziu a resistência à tração dos compósitos. No entanto, o estudo concluiu que o lignosulfonato pode ser

uma adição promissora para melhorar as propriedades térmicas do polipropileno, mas também pode comprometer as propriedades mecânicas.

Desta forma, este trabalho tem como intuito a busca de um retardante de chama eficiente e de baixa toxicidade quando comparado a retardantes de chama halogenados. Assim, as propriedades morfológicas, térmicas e de flamabilidade de compósitos de PP com sulfonol (SULF), lignossulfonato de sódio (LG), óxido de zircônio (ZrO_2) ou fosfato de zircônio (ZrP) serão avaliadas.

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 ZrO_2 e ZrP foram fornecidos pela Sigma-Aldrich, todos com pureza analítica. Já a melamina sulfonada comercialmente chamada de Sulfonol-Mel é oriunda da QGP Tanquímica. 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 desenvolvidos. O teor de SULF adicionado foi de 15% em massa, o teor de LG foi fixado em 8% em massa e o teor de ZrO_2 e de ZrP foi de 5% em massa (Tosin et al, 2024).

Tabela 1. Compósitos termoplásticos desenvolvidos.

Amostra	PP*	SULF*	LG*	ZrO_2*	ZrP*
PP	100	---	---	---	---
PP/15SULF	85	15	---	---	---
PP/15SULF/8LG/5 ZrO_2	67	15	8	5	5
PP/15SULF/8LG/5ZrP	67	15	8	5	5

* % m/m.

Os materiais necessários para a produção dos compósitos foram previamente secos em uma estufa à 80°C por 8h. Para a mistura dos materiais foi utilizado um reômetro



de torque do tipo Haake. Os materiais foram processados com velocidade de rotação de 60 rpm a 180 °C por 6 min. Os compósitos foram moldados em forma de placas via moldagem por compressão a 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. A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento Shimadzu TGA-50. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, 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).

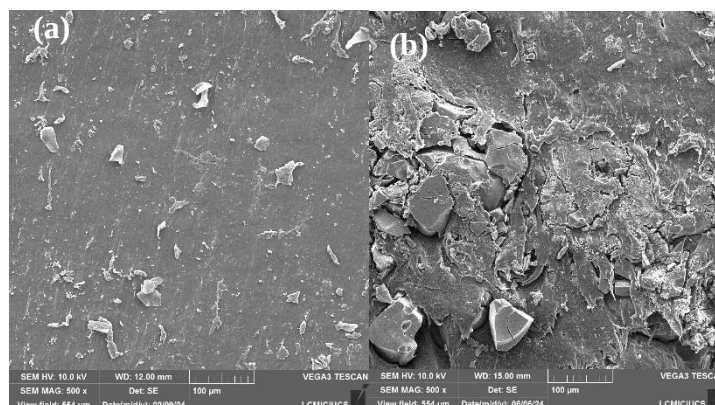
$$S = \frac{(\frac{dm}{dt})_{max}(\frac{dm}{dt})_{médio}}{T_i^2 \times T_B} \quad (1)$$

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

A flamabilidade dos materiais foi avaliada 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.

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/15SULF, PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ e PP/15SULF/8LG/5ZrP.



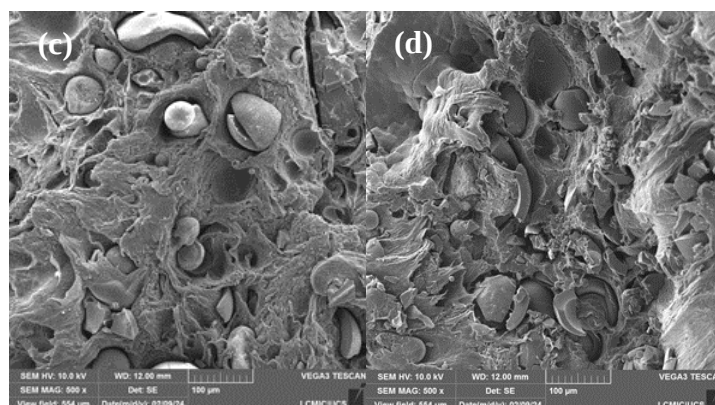


Figura 1. Micrografias (500x) para (a) PP, (b) PP/15SULF, (c) PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ e PP/15SULF/8LG/5ZrP.

Ao analisar a atuação do SULF na matriz de PP, na Figura 1(b), percebe-se sua dispersão, porém com fraca adesão. Como o PP é um polímero apolar, devido à natureza das ligações carbono-carbono, a adesão de substâncias polares como a melamina sulfonada (SULF) pode acabar sendo limitada. Entretanto, são visualizados os pontos de ancoragem do SULF na matriz polimérica em ambos os compósitos, indicando que o composto foi incorporado. Quando o ZrO₂ e o ZrP foram adicionados, Figura 1(c) e Figura 1 (d), também observou-se sua dispersão na matriz, mas sem ocorrer adesão. Conforme Liu et al. (2013), o ZrP pode ser visualizado como sendo uma estrutura lamelar. Já o ZrO₂ pode apresentar uma característica mais esférica com certa tendência de aglomeração ao ser associado com determinados compostos (Arvand, 2019).

As curvas termogravimétricas e as curvas referentes a primeira derivada de perda de massa do PP e dos compósitos estão apresentadas na Figura 2. O PP apresentou apenas um evento de perda de massa, possivelmente associado a cisão das cadeias carbono-carbono (Verheyen et al., 2004).

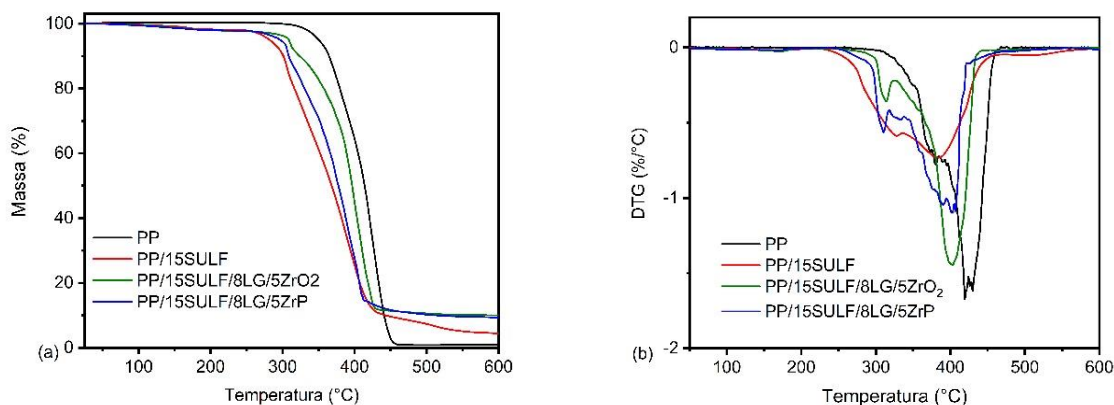


Figura 2. (a) TG e (b) DTG do PP e dos compósitos.

Os compósitos apresentaram redução na estabilidade térmica em relação ao PP. O compósito com SULF possui a menor estabilidade térmica. A adição de ZrO_2 e ZrP causou acarretou no aumento da estabilidade térmica, possivelmente devido ao caráter inorgânico de ambas as cargas. A Tabela 2 apresenta os resultados da temperatura em que ocorre a perda de massa de 3%, as temperaturas de degradação máxima ($T_{pico\ 1}$ e $T_{pico\ 2}$) e o teor de cinzas a $600^\circ C$ para o PP e os compósitos.

A $T_{3\% PD}$ dos compósitos é inferior ao PP. As temperaturas de degradação máxima também foram reduzidas com a adição das cargas. Segundo Dong et al. (2014), geralmente a temperatura de decomposição dos retardantes de chama livres de halogênios é próxima ou inferior à dos polímeros puros.

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

Amostras	$T_{3\% PD}$ ($^\circ C$)	$T_{pico\ 1}$ ($^\circ C$)	$T_{pico\ 2}$ ($^\circ C$)	Teor de cinzas ($600\ ^\circ C$) (%)
PP	341	---	430	0,8
PP/15SULF	264	305	390	4,4
PP/15SULF/8LG/5ZrO ₂	285	310	398	10,5
PP/15SULF/8LG/5ZrP	274	---	410	9,2

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 (% ² min ⁻² °C ⁻³)	D _i x10 ⁻² (%min ⁻³)
PP	329,4	457,0	31,5	41,2	15,4	1,7	5,28	1,19
PP/15SULF	251,1	432,7	22,7	36,5	8,2	1,6	4,80	0,98
PP/15SULF/8LG/5ZrO ₂	304,1	452,6	32,5	40,9	13,9	1,5	3,98	1,00
PP/15SULF/8LG/5ZrP	289,7	422,6	27,5	39,2	12,8	1,5	5,41	1,19

O índice de combustão (S) e de ignição (Di) são parâmetros fundamentais para avaliar a capacidade de um material de resistir à combustão, bem como a sua propensão à inflamação. Uma diminuição desses índices indica uma maior eficácia do material como retardante de chama, reduzindo o risco de ignição e a propagação do fogo. Os resultados obtidos revelam que o compósito PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ apresentou uma diminuição nos índices de combustão (S) e de ignição (Di) em relação ao PP de 25% e de 19%, respectivamente. Isso indica que esse material é mais resistente à propagação do fogo e menos propenso a inflamar-se quando exposto a fontes de calor. Os grupos sulfonato (-SO₃H) da melamina podem ter favorecido interações com o óxido de zircônio. Em contrapartida, a presença de ZrP no compósito PP/15SULF/8LG/5ZrP pode ter interferido nas propriedades de decomposição da melamina durante a exposição ao calor, formando produtos de decomposição indesejados que contribuiriam para a combustão. Dessa forma, esse outro compósito apresentou índices de combustão (S) e de ignição (Di) similar ao do PP. O tempo de ignição (tig) também é um parâmetro importante, pois indica o tempo que o material leva para iniciar a combustão após ser exposto a uma fonte de calor. Nesse caso, o compósito PP/15SULF/8LG/5ZrO₂ teve um aumento no tempo de ignição cerca de 1 min em relação ao PP.

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/15SULF	86,3 / 66,6	Sim	Sim	NC*
PP/15SULF/8LG/5ZrO ₂	4,9 / 1,5	Não	Sim	V2
PP/15SULF/8LG/5ZrP	10,4 / 113,4	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/15SULF/8LG/5ZrO₂ apresentou tempos de queima muito inferiores as demais amostras e também extinguiu a chama, mesmo depois da segunda ignição, reduzindo o tempo de queima até apagar a chama em 95% em relação ao PP. Este comportamento pode estar associado com a formação de uma camada protetora (char) na superfície da amostra 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.

A amostra PP/15SULF apresentou maior tempo 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/15SULF e PP/15SULF/8LG/5ZrP foi de 0,82 mm/s e 1,01 mm/s, respectivamente. Para a amostra de PP a velocidade de queima foi 1,00 mm/s. Este resultado indica que o uso combinado de SULF, LG e ZrO₂ pode contribuir para aumentar a propriedade de retardância a chama dos compósitos estudados, possivelmente devido a um efeito



sinérgico entre a formação da camada protetora gerada pela queima do SULF, a formação de compostos aromáticos densos com a queima do LG e a presença do ZrO_2 .

CONCLUSÃO

A utilização de compostos não halogenados como possíveis retardantes de chama em PP foi avaliada. Com base na termogravimetria, observou-se que os compósitos com os menores valores dos índices de combustão e ignição, associados a um aumento do tempo de ignição, PP/15SULF e PP/15SULF/8LG/5 ZrO_2 , também apresentaram os melhores desempenhos no teste de queima vertical UL-94. No entanto, somente a amostra PP/15SULF/8LG/5 ZrO_2 atingiu a classificação V2. De maneira geral, os resultados indicam que os compostos utilizados têm potencial para serem utilizados como retardantes de chama em PP, principalmente a combinação SULF, LG e ZrO_2 , 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 auxílio financeiro à pesquisa.

REFERÊNCIAS

Arvand, M. et al. Facile one-pot electrochemical synthesis of zirconium oxide decorated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposite for the electrocatalytic oxidation and detection of progesterone. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [S.L.], v. 281, p. 157-167, 2019. DOI: 10.1016/j.snb.2018.10.084.

Chen, Y. et al. N -alkoxyamine-containing macromolecular intumescent flame-retardant-decorated ZrP nanosheet and their synergism in flame-retarding polypropylene. **Polymers for Advanced Technologies**, [S.L.], v. 32, n. 9, p. 3804-3816, 2021. DOI: 10.1002/pat.5402.

Cristale, J. et al. Occurrence of flame retardants in landfills: A case study in Brazil. **Environmental Research**, [s. l.], v. 168, p. 420–427, jan. 2019.



Dong, Y. et al. Flame retardancy and mechanical properties of ferrum ammonium phosphate–halloysite/epoxy polymer nanocomposites. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 132, n. 13, 2014. DOI: 10.1002/app.41681.

Liu, X. et al. Synthesis of functionalized α -zirconium phosphate modified with intumescent flame retardant and its application in poly(lactic acid). **Polymer Degradation And Stability**, [S.L.], v. 98, n. 9, p. 1731-1737, 2013. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.001.

Martins, P. A. **Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS**. 2013. 152 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

Morgan, A. B.; Wilkie, C. A. **Fire Retardancy of Polymeric Materials**. 2. ed. [s.l.] :CRC Press, 2010.

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.

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.

Skinnnner, L. C. Distributions of polyhalogenated compounds in Hudson River (New York, USA) fish in relation to human uses along the river. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 159, n. 10, p. 2565–2574, out. 2011.

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.



Visakh, P. M. Advances in Flame Retardant of Different Types of Nanocomposites. In: Visakh, P. M.; Arao, Y. (Eds.). **Flame Retardants: Polymer Blends, Composites and Nanocomposites**. [s.l.] : Springer, 2015. p. 1–14.

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.

Xu, Lingfeng et al. Intumescent flame retardant of polypropylene system with enhanced thermal properties and flame retardancy based on α -zirconium phosphate composite particles. **Polymer Bulletin**, [S.L.], v. 75, n. 6, p. 2707-2727, 2017. DOI: 10.1007/s00289-017-2177-x.

Zhang, Y. et al. Biomagnification of Hexabromocyclododecane (HBCD) in a coastal ecosystem near a large producer in China: Human exposure implication through food web transfer. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 624, p. 1213–1220, maio 2018.