

Artigo

Retardância de Chama em Poliestireno: Efeito da Adição de Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio por Solubilização em Clorofórmio

Dominguini, L.;* Pizzolo, J. P.; Polla, M. B.; Martinello, K.; Fiori, M. A.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (4), 1121-1129. Data de publicação na Web: 18 de maio de 2014

<http://www.uff.br/rvq>

Polystyrene Flame Retardant: Effect of Addition of Layered Double Hydroxides of Magnesium and Aluminum by Solubilization in Chloroform

Abstract: In this work it was possible to evaluate flame retardant properties of the composite polystyrene PS- layered double hydroxide (LDH) $[Mg_4Al_2(OH)_{14}.3H_2O]$, prepared by addition of the inorganic material via solubilization of polystyrene with chloroform. LDH Mg-Al was synthesized by coprecipitation method and characterized by XRD and laser granulometer. The PS-LDH composite obtained was characterized by FTIR and TGA. The flame retardant effect was determined by comparing the horizontal burning rate of the composite at different concentrations of LDH with pure PS. The results demonstrate that the horizontal burning rate decreases with increasing PS inorganic filler. With about 20 % by weight of layered double hydroxide, the combustion rate halved. Therefore, the technique of PS solubilization in chloroform to addition of the inorganic filler was effective for the production of a composite PS-LDH $[Mg_4Al_2(OH)_{14}.3H_2O]$, with better thermal stability than pure polystyrene.

Keywords: Polystyrene; horizontal burning rate; flame retardancy.

Resumo

Neste trabalho avaliou-se as propriedades retardantes de chama do compósito poliestireno (PS) e hidróxido duplo lamelar (HDL) $[Mg_4Al_2(OH)_{14}.3H_2O]$, preparado por adição do material inorgânico através de solubilização de poliestireno com clorofórmio. O HDL Mg-Al foi sintetizado pelo método de coprecipitação e caracterizado por Difração de Raios-X (DRX) e determinação de tamanho partícula média por granulometria à laser. O compósito PS-HDL foi caracterizado por Espectrofotometria de Infravermelho (FTIR) e Análise Termogravimétrica (TGA). O efeito retardante de chama foi avaliado pelo comparativo da taxa de queima horizontal do compósito em diferentes concentrações de HDL com o PS puro. Os resultados demonstraram que a taxa de combustão horizontal diminui com o aumento da carga inorgânica no PS. Com 20 % em massa de HDL, a taxa de combustão diminui pela metade. Portanto, a técnica de solubilização PS em clorofórmio com adição da carga inorgânica é eficaz para a produção de um compósito PS-HDL $[Mg_4Al_2(OH)_{14}.3H_2O]$, com maior estabilidade térmica que o poliestireno puro.

Palavras-chave: Poliestireno; velocidade de queima horizontal; retardante de chama.

* Instituto Federal de Santa Catarina, Câmpus Criciúma. Rod. SC 443, km 1, CEP 88813-600, Vila Rica, Criciúma-SC, Brasil.

✉ lucas.dominguini@ifsc.edu.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140071](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140071)

Retardância de Chama em Poliestireno: Efeito da Adição de Hidróxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio por Solubilização em Clorofórmio

Lucas Domingui, ^{a,*} Juliana P. Pizzolo, ^b Mariana B. Polla, ^b Karina Martinello, ^b Márcio Antônio Fiori ^{c,d}

^aInstituto Federal de Santa Catarina, Campus Criciúma, CEP 88813-600, Criciúma-SC, Brasil.

^bUniversidade do Extremo Sul Catarinense, Departamento de Engenharia Química, CEP 88806-000, Criciúma, Brasil.

^c Universidade Comunitária da Região de Chapecó, Post-Graduate Program in Environmental Science, Chapecó-SC, CEP 89809-000, Brasil.

^d Universidade Comunitária da Região de Chapecó, Post-Graduate Program in Technology and Management of the Innovation, Chapecó-SC, CEP 89809-000, Brasil.

* lucas.domingui@ifsc.edu.br

Recebido em 16 de abril de 2014. Aceito para publicação em 18 de maio de 2014

1. Introdução
2. Materiais e Método
3. Resultados e Discussão
4. Conclusões

1. Introdução

Nos últimos anos, houve um considerável aumento do interesse em estudos de polímero híbridos orgânico-inorgânico, em camada, devido as suas melhores propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, e físico-químicas, que raramente estão presentes em um polímero puro convencional, utilizando hidróxidos duplos lamelares (HDL).¹

Os HDL's são estruturalmente descritos como o empilhamento de lamelas positivamente carregadas com ânion hidratados intercalados. Estes materiais

apresentam como composição química $[M^{2+}_x M^{3+}_x (OH)_2] \cdot [A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O]$, onde M^{2+} representa um cátion divalente, M^{3+} um cátion trivalente, A^{n-} um ânion n - valente (por exemplo Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- , etc.) e m o número de moléculas de água.²

A intercalação dos ânions é conseguida através de quatro métodos: (i) coprecipitação, que requer a adição de uma solução de íon M^{2+} e M^{3+} em um meio alcalino, (ii) troca aniônica direta, em uma solução contendo os ânions desejados sob condições adequadas, (iii) re-hidratação do precursor calcinado numa solução de desejados ânions, e (iv) por reações térmicas.³

Adicionados em polímeros, os HDL's melhoram a condutividade térmica e promovem o reforço mecânico, além de agregarem maior estabilidade térmica no híbrido quando comparado ao polímero puro.⁴ Essa estabilidade térmica se deve ao seu alto teor de água e decomposição endotérmica semelhante a hidróxidos de metal.⁵ Com isso, sua aplicação como retardante de chama em materiais poliméricos é um campo em estudo, pois é mais eficiente que o $Mg(OH)_2$ e $Al(OH)_3$, por liberar maior quantidade de água durante sua decomposição endotérmica, tanto pela perda de água intercalar como pela decomposição dos grupos hidroxilas.⁶ Além disso, o resíduo de óxido de metal formado pela decomposição do HDL dificulta o contato da matriz polimérica com o oxigênio, interferindo no mecanismo químico da oxidação térmica.⁷

Aplicado ao poliestireno (PS), o HDL age como retardante de chama, pois sua decomposição térmica ocorre na temperatura de ignição do polímero quando exposto a uma condição de flamabilidade.

Nesse caso, uma melhor propriedade retardante de chama para o compósito PS-HDL será obtida a partir de uma boa dispersão das partículas ao longo da matriz do polímero. Quanto melhor for a dispersão de partículas de HDL, melhores serão as propriedades dos compósitos. Assim, é extremamente importante a técnica de mistura.⁸

São encontrados relatos sobre a inserção do HDL em PS de diferentes formas: durante a polimerização do monômero, via emulsão,^{9,10} síntese *in situ* com mistura dos monômeros e do HDL,¹¹⁻¹³ preparação via intercalação de poliestireno em solução de xileno para formar PS-HDL,¹ inserção no polímero via extrusão ou fusão.^{3,8} Em todos os casos, com resultados promissores para aplicação de HDL como retardante de chama em PS. Porém, técnicas que envolvam aquecimento, como extrusão ou fusão, podem produzir a decomposição parcial do HDL, inibindo o seu efeito retardante de chama e requerendo altas concentrações

mássicas, acima de 20 %.¹⁴

Nesse contexto, este trabalho analisou as propriedades térmicas de um compósito PS-HDL MgAl, obtido via solubilização em clorofórmio com mistura mecânica e comparou os resultados com as demais técnicas tradicionais.

2. Materiais e Método

Para a síntese do HDL, os materiais utilizados foram nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (Vetec, 98 % de pureza), nitrato de alumínio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (Vetec, 98 % de pureza) e hidróxido de sódio (NaOH) (Vetec, 99,6 % de pureza). Para produção do híbrido orgânico-inorgânico, utilizou-se poliestireno (Videolar) e clorofórmio (Fmaia, 99,8 % de pureza).

O HDL MgAl foi preparado pelo método de coprecipitação pela adição de uma solução de íon Mg^{2+} e Al^{3+} em um meio alcalino. Para isso, adicionou-se em uma solução diluída de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, na razão molar 1:3 (Mg:Al), uma solução de NaOH, 0,5 mol/L. A mistura foi realizada, de forma lenta e em constante agitação até a obtenção de partículas dispersas com o menor diâmetro possível.

A mistura foi mantida em agitação durante duas horas a temperatura ambiente e posteriormente deixada em repouso para a decantação das partículas sólidas. A suspensão formada foi lavada com água deionizada repetidamente até a remoção do excesso dos reagentes e dos subprodutos solúveis. O processo de lavagem do precipitado foi realizado durante cinco dias para remoção das impurezas e excessos da reação, com água destilada. O produto obtido foi um gel, posteriormente seco em estufa a 60 °C, até evaporação total da água. O sólido obtido foi macerado em um moinho tipo planetário (Servitech CT-242), por duas horas, a 200 rpm, até se obter partículas com tamanhos inferiores a 0,074 mm. A distribuição granulométrica foi obtida em um sistema CILAS (1064 líquido), numa faixa de

0,04 μm a 500,00 $\mu\text{m}/100$ classes.

O HDL obtido foi caracterizado por difratometria de Raios-X (DRX), num difratômetro Shimadzu, tipo XRD-6000, com fonte de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) corrente de 25 mA e tensão de 25 kV, em um intervalo de 2θ entre 10 a 80 e com velocidade de leitura de $2 \theta/\text{min}$.

As amostras de HDL MgAl foram submetidas a análise termogravimétrica (TGA), em um sistema Shimadzu, tipo TGA 50 e com o intervalo de temperatura de 25 a 900 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com atmosfera de nitrogênio, com taxa de fluxo em 50 mg/mim, em cadinho de platina.

O HDL MgAl foi incorporado ao PS, que foi solubilizado em clorofórmio, na proporção de 1:10, com auxílio de um agitador mecânico, em agitação constante e temperatura ambiente. As partículas de HDL MgAl foram adicionadas a matriz de poliestireno durante o processo de agitação mecânica dos constituintes. Foram preparadas amostras de PS/HDL MgAl com diferentes concentrações de HDL, 10, 20 e 30 %, em massa, afim de se analisar a taxa de queima horizontal do compósito em função do percentual de HDL.

Após o processo de mistura das partículas de HDL no PS, o solvente foi evaporado em ambiente fechado, acoplado a um sistema de condensação para recuperação do solvente utilizado. O filme obtido foi cortado nas dimensões de $0,40 \times 0,15 \times 7,00 \text{ cm}^3$, de acordo com a norma UL 94-HB.¹⁵

Os filmes de PS/HDL MgAl foram submetidos a análises de FTIR em um espectrofotômetro Shimadzu (IR Prestige-21), no intervalo de 4.000 a 400 cm^{-1} . Foram avaliadas as bandas de absorção características do HDL MgAl e do PS puros e do compósito PS-HDL MgAl.

Os filmes de PS/HDL MgAl também foram submetidos a análise termogravimétrica (TGA) no equipamento Shimadzu, tipo TGA 50, no intervalo de temperatura de 25 a 750 $^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio, com taxa de fluxo de 50 mg/mim, em um cadinho de platina, para o compósito contendo 20 % de HDL a fim de se comparar os resultados com o HDL e o PS na forma individual.

O ensaio de flamabilidade foi realizado de acordo com a norma UL 94-HB.¹⁵ As amostras foram dispostas horizontalmente e em contato com uma chama de 2,0 cm de altura, produzido por um bico de Bunsen, durante 10 s.⁶ Foi obtido o tempo de combustão total e determinada a taxa de combustão do compósito nestas condições (mm/s). Os experimentos foram realizados em triplicata.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra o difratograma obtido para o HDL MgAl sintetizado. A técnica de DRX mostrou-se eficaz na caracterização da estrutura cristalina do HDL MgAl e indicou a presença de picos de difração característicos de HDL. De acordo com o padrão JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) (Figura 2), ocorreu a formação de partículas de fórmula $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Os picos que não são previstos pelo padrão refere-se a vestígios do subproduto da reação, o NaNO_3 .

A distribuição granulométrica mostra que mais de 90 % das partículas de HDL MgAl apresentam diâmetro abaixo de $44,52 \mu\text{m}$ (Figura 3), não sendo nanométricos. Estas características são utilizadas para quantificar o efeito da granulometria da carga HDL MgAl nas propriedades finais do compósito PS-HDL [$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$].

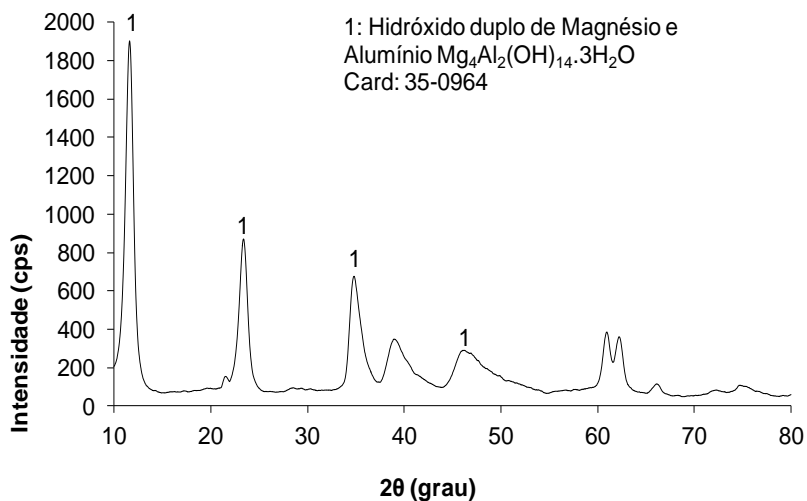


Figura 1. Difratoograma de Raios-X do HDL sintetizado

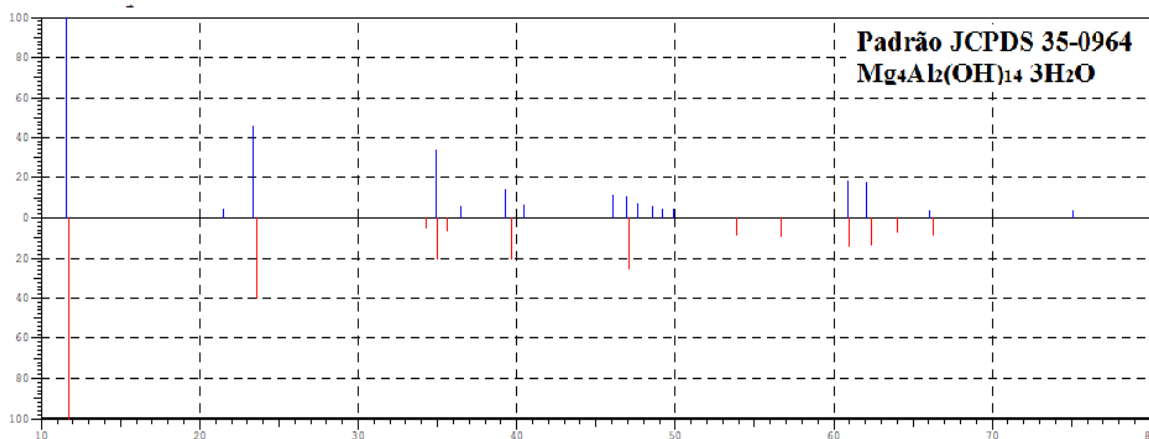


Figura 2. Padrão JCPDS 35-0964 versus DRX HDL sintetizado

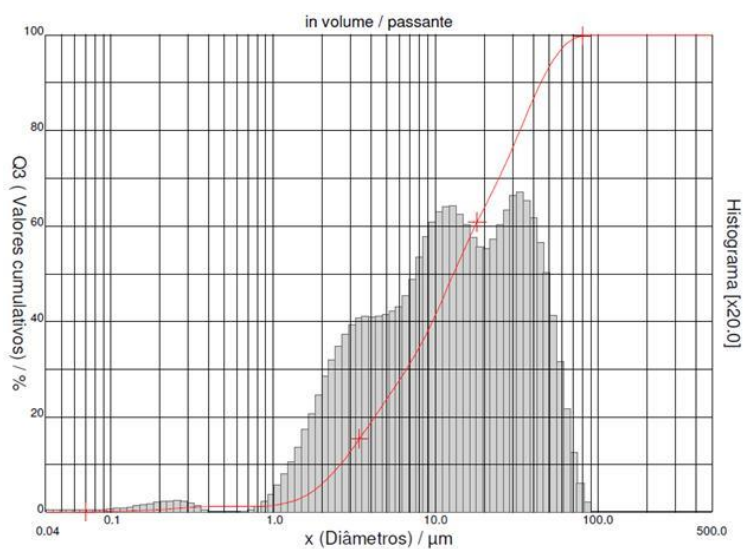


Figura 3. Histograma da distribuição de tamanhos de partículas do HDL obtido

Os espectros de FTIR para o HDL MgAl, PS e PS-HDL MgAl são apresentados na Figura 4. No espectro do HDL MgAl ocorre a formação de bandas em números de ondas próximos a 3500 e 1650 cm^{-1} , correspondentes às bandas de deformação axial e angular, respectivamente, presentes nas moléculas de água ligadas as partículas do HDL. Estas bandas são características da presença de íon OH^- e moléculas de água referentes à hidratação do composto HDL, que podem e estão presentes no espaçamento interlamelar da estrutura do HDL MgAl.⁹

Na região de 820 e 450 cm^{-1} são observadas bandas de vibrações referentes a ligações Me-O ou O-Me-O do composto

$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, onde Me representa os metais magnésio e alumínio, caracterizando as ligações entre o cátion e oxigênio.⁵ Ocorre a formação de uma banda característica de grupos CO_3^{2-} próximos de 1400 cm^{-1} , referente ao ânion utilizando como dispersante durante a síntese do HDL. A presença deste ânion indica a presença de espécies residuais do processo de síntese.

No espectro do poliestireno puro são observadas bandas de 2847 e 2854 cm^{-1} características da deformação axial do grupo C-H.⁹ As bandas de 3062, 1598 e 1491 cm^{-1} referem-se deformação axial do grupo C=C do anel aromático do PS e em 1452 e 1367 cm^{-1} , referente às vibrações C-H.^{1,16}

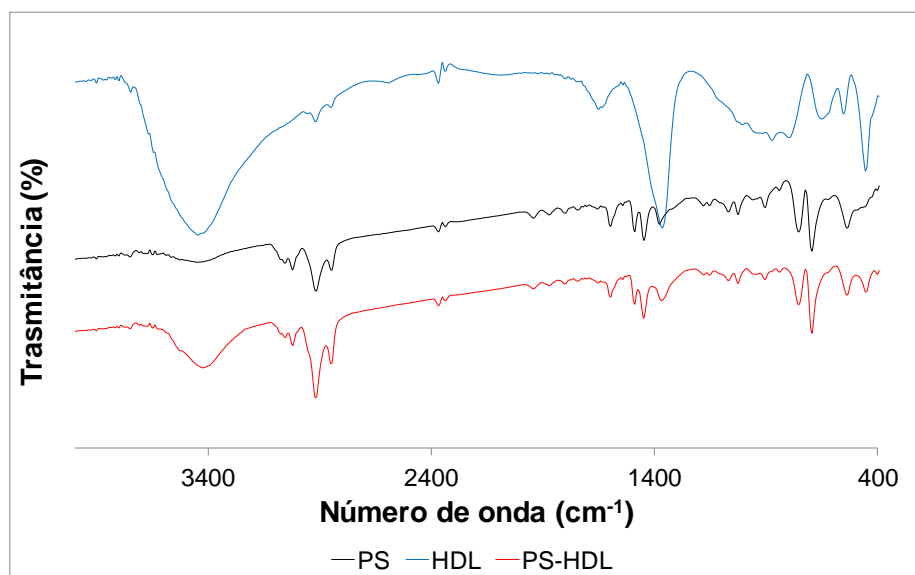


Figura 4. Espectroscopia de infravermelho para o PS, HDL e PS- HDL

Em relação ao comportamento térmico dos compostos PS-HDL MgAl, a Figura 5 mostra a curva termogravimétrica para o PS, HDL e do compósito obtido contendo, 20 % em massa de HDL MgAl.

Observa-se que durante o aquecimento as partículas de HDL MgAl apresentam reações de decomposição em alguns patamares de temperatura. Até valores de temperatura próximos de 200 °C, ocorre a perda de aproximadamente 15 % em massa de água de hidratação. O HDL MgAl mantém sua

estrutura cristalina até temperaturas próximas a 270 °C, passando a coexistir como hidróxido de magnésio e de alumínio individualmente, até 450 °C. De 300 °C até de 450 °C ocorre a decomposição de parte das hidroxilas, formando um oxi-hidróxido duplo. Nesse ponto, observa-se o grande aumento na área superficial e no volume dos poros das partículas do produto. Entre 450 °C e 600 °C ocorre a decomposição do restante das hidroxilas formando um óxido duplo de magnésio e alumínio, com colapso da estrutura lamelar.¹⁸⁻¹⁹

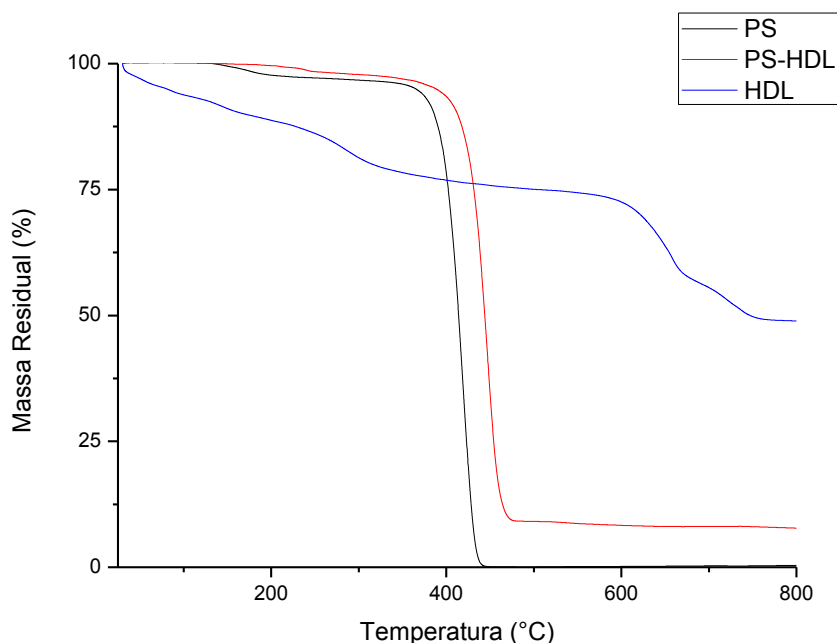


Figura 5. Curva termogravimétrica para o PS, HDL MgAl e compósito PS- HDL MgAl

Os termogramas evidenciam um retardo na temperatura de decomposição do compósito PS-HDL MgAl em relação ao PS puro em 35 °C. Além disso, é possível afirmar que há formação de uma camada de, aproximadamente, 10 % de massa de óxidos residuais do processo de degradação, o que não é observado no PS puro. Estes resultados são indicativos da formação dos óxidos metálicos oriundos da decomposição do compósito PS-HDL MgAl, com indicativo favorável para a aplicação do HDL MgAl sintetizado com um aditivo retardante de chamas em poliestireno.

Comparando-se o resultado obtido com uma inserção de HDL realizada via polimerização *in situ*, compósitos PS-ZnAl com 5 % tiveram temperatura de média de degradação em 435 °C.¹⁸ Os resultados obtidos por inserção via solubilização em clorofórmio foram mais promissores.

A Figura 6 mostra a taxa de combustão determinada a partir de ensaios de flamabilidade, norma UL-94 HB, de amostras do compósito PS-HDL MgAl contendo diferentes percentuais de HDL MgAl. Os ensaios preveem a determinação da taxa de

combustão dos corpos de prova quando submetidos à queima horizontal.

Comparando as taxas de combustão dos compósitos contendo 10, 20 e 30 % de HDL MgAl na matriz de PS, com os resultados obtidos do PS puro, verifica-se que há um retardamento da propagação da chama entre 40 e 50 %, a partir de percentuais de 10 % em massa, de HDL MgAl no compósito. Portanto, a taxa de queima tende a diminuir com o aumento do percentual de HDL MgAl no PS. Este comportamento está de acordo com os resultados de termogravimetria e evidencia que a adição do HDL MgAl altera significativamente as características do processo de combustão da matriz poliestireno, diminuindo a velocidade de propagação de queima do PS.

Este comportamento é esperado devido a interação entre a matriz polimérica e as lamelas do HDL MgAl. As monolamelas criam uma grande área superficial de contato entre HDL MgAl e as moléculas de PS, o que acarreta a formação de ligações mais fortes e em maior número, possibilitando que ocorra um completo sinergismo entre matriz e reforço. Com esta interação entre reforço e

matriz, este material apresenta uma maior resistência à difusão de oxigênio e compostos

voláteis, outro fato de extrema importância para a degradação mais lenta do material.²⁰

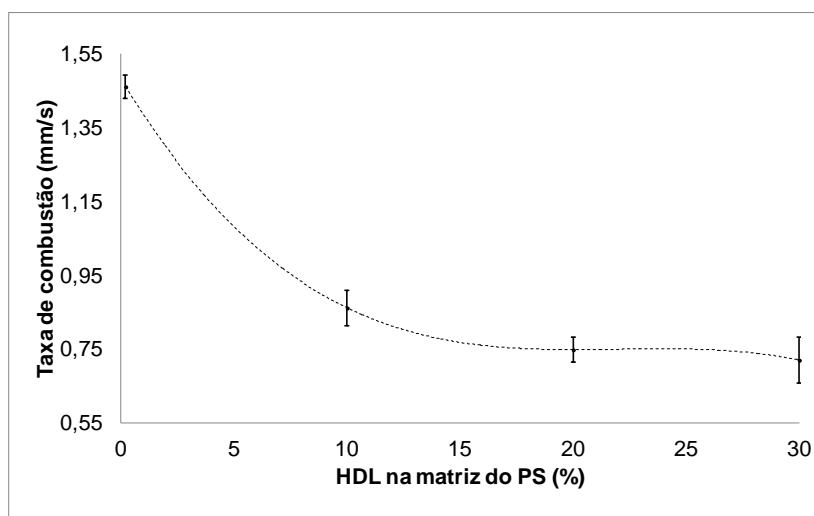


Figura 6. Taxa de combustão para o compósito de PS puro e acrescido de HDL MgAl

4. Conclusões

Mesmo sendo altamente polar, o HDL MgAl foi inserido na matriz polimérica sem sofrer alteração em sua estrutura, conforme mostra o espectro de infravermelho dos compósitos. Isso demonstra que a técnica de adição de HDL MgAl em PS, via solubilização em clorofórmio, foi eficaz para tal fim. Os compósitos apresentaram, em todas as composições sintetizadas, estabilidade térmica maior que a do PS puro. Verificou-se que há um retardamento da velocidade de propagação da chama em torno de 50 %, para concentrações acima de 20 %, em massa de HDL MgAl inseridos no PS por essa técnica de solubilização. Isso demonstra que a reação endotérmica de decomposição do HDL $Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$ liberou água, oriunda da decomposição das hidroxilas e produziu camadas de óxidos metálicos, que atuam tanto como inibidores de O_2 na superfície do material polimérico quanto como retardantes da propagação da chama.

Agradecimentos

Ao Programa de Iniciação Científica do Estado de Santa Catarina (PIC 170) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da pesquisa.

Referências Bibliográficas

- ¹ Qiu, L.; Chen, W.; Qu, B. Structural characterisation and thermal properties of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites prepared via solution intercalation. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *87*, 433. [CrossRef]
- ² Zammarano, M.; Franceschib, M.; Bellayera, S.; Gilmana, J. W.; Merianic, S. Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polymer* **2005**, *46*, 9314. [CrossRef]
- ³ Nyambo, C.; Kandare, E.; Wang, D.; Wilkie, C.A. Preparation and flame resistance properties of revolutionary self-extinguishing

- epoxy nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93*, 1656. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Wang, Z.; Han, E.; Ke, W. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating. *Progress Organic Coat* **2005**, *53*, 29. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Costa, F.R.; Satapathy, B.K.; Wagenknecht, U.; Weidisch, R.; Heinrich, G. Influence of nano-LDHs on char formation and fire-resistant properties of flame-retardant coating. *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 2140. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Wang, L.; Su, S.; Chen, D.; Wilkie, C. A. Variation of anions in layered double hydroxides: Effects on dispersion and fire properties. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 770. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Matusinovic, Z.; Lu, H.; Wilkie, C. A. Variation of anions in layered double hydroxides: Effects on dispersion and fire properties. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97*, 1563. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Costa, F.R.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. LDPE/Mg–Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties. *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 1813. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Ding, P.; Qu, B. LDPE/Mg–Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties. *Journal Colloid Interfacial Science* **2005**, *291*, 13. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰ Bujdosó, T.; Hornok, V.; Dékány, I. Thin films of layered double hydroxide and silver-doped polystyrene particles. *Applied Clay Science* **2011**, *51*, 241. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Zhao, C.; Qin, H.; Gong, F.; Feng, M.; Zhang, S.; Yang, M. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, *87*, 183. [[CrossRef](#)]
- ¹² Esteves, A. C. C.; Barros-Timmons, A.; Trindade, T. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. *Química Nova* **2004**, *27*, 798. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Nogueira, T.; Botan, R.; Wypych, F.; Lona, L. Synthesis and characterization of LDHs/PMMA nanocomposites: effect of two different intercalated anions on the mechanical and thermal properties. *Journal Applied Polymer Science* **2012**, *124*, 1764. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Horn, W. E. Em *Fire retardancy of polymeric materials*; Grand A.F.; Wilkie, C.A. eds. New York: Marcel Dekker, 2000.
- ¹⁵ UL. Underwriters Laboratories Inc. *UL-94: Tests for flammability of plastic materials for parts in devices*. Washington, 2006.
- ¹⁶ Yang, J.; Liang, J. Z.; Tang, C. Y. Studies on melt flow properties during capillary extrusion of PP/Al(OH)₃/Mg(OH)₂ flame retardant composites. *Polymer Testing* **2009**, *28*, 907. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Nogueira, T.; Botan, R.; Neto, J. C. M.; Wypych, F.; Lona, L. Effect of layered double hydroxides on the mechanical, thermal, and fire properties of poly(methyl methacrylate) nanocomposites. *Advances Polymer Technology* **2013**, *32*, 660. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Botan, R.; Nogueira, T. R.; Lona, L. M. F.; Wypych, F. Síntese e caracterização de nanocompósitos esfoliados de poliestireno - hidróxido duplo lamelar via polimerização *in situ*. *Polímeros* **2011**, *21*, 34. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Camino G, Maffezzoli A, Braglia M. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability* **2001**, *74*, 457. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Veen, I. V. D.; De Boer, J. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* **2012**, *88*, 1119. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]