

QUANTIFICAÇÃO DE ANTIMÔNIO EM GARRAFAS DE POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET) BRASILEIRAS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E AVALIAÇÃO QUIMIOMÉTRICA PARA VERIFICAR A PRESENÇA DE PET RECICLADO ATRAVÉS DO TEOR DE FERRO

Gustavo G. Shimamoto, Bianca Kazitoris, Luis F. R. de Lima, Nathassia D. de Abreu, Vitor T. Salvador e Maria Izabel M. S. Bueno*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP, Brasil

Eustáquio V. R. de Castro, Elói A. S. Filho e Wanderson Romão

Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, s/n, 29060-900 Vitória - ES, Brasil

Recebido em 17/12/10; aceito em 6/4/11; publicado na web em 10/6/11

QUANTIFICATION OF ANTIMONY IN BRAZILIAN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) BOTTLES BY X-RAY FLUORESCENCE AND CHEMOMETRIC EVALUATION TO VERIFY THE PRESENCE OF RECYCLED PET THROUGH IRON CONTENT. Antimony is a common catalyst in the synthesis of polyethylene terephthalate used for food-grade bottles manufacturing. However, antimony residues in final products are transferred to juices, soft drinks or water. The literature reports mentions of toxicity associated to antimony. In this work, a green, fast and direct method to quantify antimony, sulfur, iron and copper, in PET bottles by X-ray fluorescence spectrometry is presented. 2.4 to 11 mg Sb kg⁻¹ were found in 20 samples analyzed. The coupling of the multielemental technique to chemometric treatment provided also the possibility to classify PET samples between bottle-grade PET/ recycled PET blends by Fe content.

Keywords: antimony; PET bottles; X-ray fluorescence.

INTRODUÇÃO

O politereftalato de etileno, popularmente conhecido como PET (polyethylene terephthalate), é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo, alcançando no final da década de 90 uma produção mundial em torno de $2,4 \times 10^{10}$ kg. As aplicações do PET são: fibras têxteis (67%), embalagens processadas por injeção-sopro (24%), filmes bio-orientados (5%) e polímeros de engenharia (4%). O sucesso deste material deve-se à excelente relação entre suas propriedades mecânicas, térmicas e o custo de produção.¹

No Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%). O segmento do mercado nacional da indústria alimentícia e de embalagens corresponde a 32% do mercado brasileiro de polímeros envolvendo diretamente o uso do PET para embalagens de bebidas carbonatadas, como refrigerantes e cervejas, e bebidas não carbonatadas, como água potável, sucos e óleos.¹ Além da aplicação em alimentos, o PET também é utilizado como embalagens para as indústrias de cosméticos, farmacêutica, dentre outras.^{2,3}

A obtenção do PET é realizada a partir da policondensação do bis-2-hidroxi-etil-tereftalato (BHET). Para sintetizar o BHET, podem-se realizar dois procedimentos diferentes. O primeiro é uma transesterificação do dimetil tereftalato com etileno glicol, que pode ser catalisada por vários complexos metálicos. O outro procedimento envolve uma esterificação direta do ácido tereftálico com etileno glicol.^{3,4}

Nas reações de transesterificação e policondensação, uma grande variedade de compostos inorgânicos apresenta atividade catalítica para a produção do PET grau-garrafa. O óxido de antimônio (Sb₂O₃) é o catalisador mais usado, por demonstrar um bom balanço de suas atividades catalíticas, tais como, estabilidade química na presença de

estabilizantes à base de fósforo, cor do produto final e baixo custo. Outros catalisadores também podem ser usados, tais como óxido de germânio; entretanto, o seu alto custo inviabiliza a disseminação do mesmo na produção comercial do PET.^{3,5-7}

Apesar da eficácia do Sb₂O₃, há alguns inconvenientes devido ao uso deste catalisador, que incluem desde a formação de produtos secundários, assim como a decomposição do catalisador, o que gera depósito de antimônio, conferindo uma coloração acinzentada indesejável ao polímero. Dessa forma, pode ser encontrado antimônio residual nas embalagens feitas com PET. Este metal pode ser transferido aos alimentos, cosméticos ou fármacos armazenados, sendo possivelmente tóxico e causador de alterações da aparência, sabor ou qualidade do produto. A exposição humana ao Sb está aumentando e isso leva a uma preocupação com os efeitos a longo prazo dessa exposição, uma vez que os estudos da atividade biológica do Sb estão em desenvolvimento. Além disso, o Sb₂O₃ é um suposto carcinógeno humano.^{2,8,9}

Compostos de antimônio são conhecidos desde a Antiguidade. No Egito e em outras culturas antigas do Oriente, compostos com antimônio eram usados para fins medicinais e cosméticos.¹⁰ Atualmente, medicamentos com Sb são utilizados nos tratamentos de leishmaniose e esquistossomose; entretanto, podem causar diversos efeitos colaterais e até mesmo desenvolver problemas relacionados ao coração, rins e fígado. Todo este panorama justifica as pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de novas estratégias terapêuticas, com o objetivo de substituir a utilização de medicamentos com antimônio.¹¹

Shotyk e colaboradores^{9,12} estudaram a contaminação de águas acondicionadas em garrafas PET, quanto à presença de antimônio. Essa contaminação ocorre a partir da lixiviação desse metal do material polimérico para a água. Em um dos seus trabalhos, foi avaliada a influência do tempo de estocagem da água na sua contaminação com

*e-mail: bell@iqm.unicamp.br

antimônio, a temperatura ambiente. Os resultados indicaram que, em um período de 6 meses, a concentração de antimônio na água estocada pode aumentar em até 90%.¹² Esses dados corroboram a necessidade do desenvolvimento de estudos que quantifiquem antimônio em PET e que as autoridades sanitárias estabeleçam limites máximos toleráveis. Consequentemente, eles proporcionam também um alerta em relação a esse parâmetro estar contemplado no controle de qualidade do material, que hoje não é monitorado em rotina.

Nesse contexto, a quantificação de antimônio em PET grau-garrafa apresenta-se como uma importante avaliação do material para o controle de qualidade. As técnicas de espectrofotometria de emissão óptica em plasma induzido (ICP) e de espectrofotometria de absorção atômica são bastante utilizadas para a determinação e quantificação de metais em materiais poliméricos, mas apresentam a desvantagem da necessidade do preparo de amostra, já que o analito metálico deve estar em uma solução aquosa.^{2,9,13}

Neste trabalho, apresenta-se a proposta de quantificação de antimônio em PET a partir da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X. Essa técnica dispensa procedimentos de preparo de amostra, com o objetivo de transferir o analito para uma solução. Além disso, a análise é não destrutiva, ou seja, a amostra não precisa ser inutilizada para realizar a análise.⁴ Outras vantagens da fluorescência de raios-X são rapidez, baixo custo operacional, procedimentos limpos, sem consumo de reagentes e geração de resíduos.^{14,15}

A análise a partir da técnica de fluorescência de raios-X é multielementar e, portanto, permite a obtenção de maiores informações em relação à composição da amostra, como a quantificação simultânea de diversos outros elementos que possam estar presentes no PET, além de Sb. A aplicação de quimiometria extrai informações relevantes que diferenciam as amostras em relação às suas principais características. O Fe, por exemplo, é um elemento comumente presente nessa matriz e seu teor na amostra pode ser correlacionado, por tratamento quimiométrico, com a presença de PET reciclado, uma vez que esse metal se apresenta como um contaminante do processo de reciclagem.⁵

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Foram utilizadas 20 amostras comerciais de garrafas PET, obtidas em supermercados da região de Campinas/SP. Utilizaram-se garrafas PET de água e refrigerantes de diversas marcas. As garrafas foram cortadas em círculos de raio de aproximadamente 1 cm, com o auxílio de um cortador de rolha.

Método

Quantificação de antimônio

O espectrômetro utilizado foi o de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF), marca Shimadzu, modelo EDX-700, constituído por um tubo de raios-X com ânodo de Rh e um detector semicondutor de Si(Li).

Durante as irradiações, no tubo de raios X foi aplicada uma voltagem de 50 kV, com 25% de tempo morto do detector. Os espectros foram obtidos sequencialmente de 0 a 40 keV, com um passo de energia de 0,02 keV. As amostras cortadas na forma de círculos de 1 cm de raio foram irradiadas sem qualquer outro pré-tratamento. Para a irradiação, os círculos foram colocados em bandejas de 16 posições, apropriadas para fluorescência de raios-X e as leituras foram realizadas por 300 s para cada amostra.

Para realizar a quantificação, foi empregado o método dos parâmetros fundamentais,¹⁵ que leva em consideração, além das emissões elementares características, também a radiação espalhada de forma

coerente e incoerente, justificada pelo fato da matriz orgânica (PET) possuir elementos leves (número atômico $Z < 13$), que espalham essencialmente a radiação da fonte.^{5,14,15}

Para tratamento dos dados obtidos, empregaram-se as ferramentas de análise de componentes principais (PCA), disponível no software Pirouette®, versão 3.11. Como pré-processamentos dos dados, os espectros foram centrados na média. Neste processo, subtrai-se o elemento de cada coluna da matriz de espectros pelo valor médio de todos os elementos da mesma coluna, resultando numa matriz na qual todas as colunas apresentam o valor médio igual a zero.¹⁶ O tratamento quimiométrico através de PCA visou avaliar possíveis classificações não supervisionadas das amostras a partir dos espectros obtidos. Excelentes resultados foram obtidos após este tratamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos procedimentos realizados, obtiveram-se os espectros sobrepostos de raios-X de todas as amostras, que estão apresentados na Figura 1.

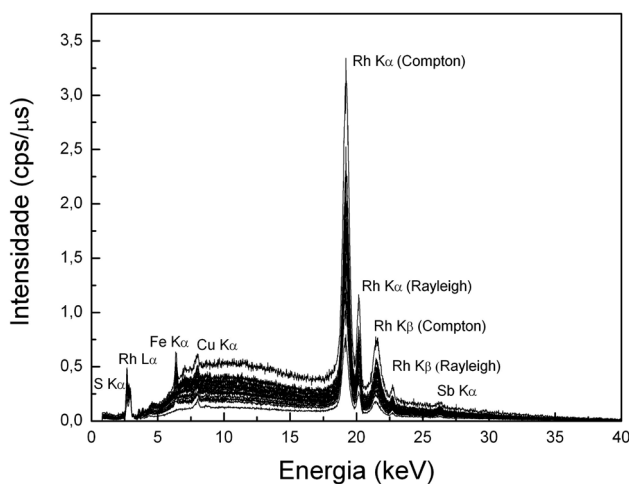


Figura 1. Espectros médios sobrepostos das amostras de PET analisadas

A região do espectro referente ao espalhamento de raios-X (17,5 a 23 keV) está associada principalmente à presença de elementos leves (C, H, O, entre outros) contidos na matriz, sendo que as linhas características para esses elementos não são visualizadas nos espectros EDXRF. No entanto, essas regiões podem ser correlacionadas com propriedades importantes para análise qualitativa ou mesmo quantitativa, quando os dados são tratados com quimiometria.^{5,17-19}

Obtidos os espectros, realizou-se a atribuição dos picos, utilizando-se principalmente as energias associadas às linhas $K\alpha$, características de cada elemento químico. De forma geral, foram detectados quatro elementos comumente encontrados na matriz de garrafas PET: S, Fe, Cu e Sb. A Tabela 1 apresenta esses elementos associados com suas energias de emissão $K\alpha$ e as respectivas faixas de concentração obtidas nas 20 amostras de garrafas PET analisadas.

Utilizou-se o método dos parâmetros fundamentais para a realização da quantificação desses elementos. Esse método permite calcular a composição analítica de uma amostra, a partir da medida de intensidade da linha de emissão do analito e de valores tabelados de três parâmetros fundamentais: distribuição espectral primária (fonte), coeficiente de absorção (fotoelétrico e de massa) e rendimento de fluorescência. Ao analisar uma amostra de matriz conhecida, submetendo-a a parâmetros instrumentais definidos, o método permite obter uma curva de sensibilidade do equipamento para cada analito.

Tabela 1. Faixas de concentração obtidas de S, Fe, Cu e Sb nas diversas garrafas PET

Elemento	Energia K α (keV)	Faixa (mg kg ⁻¹)
S	2,28	ND – 698
Fe	6,32	ND – 56
Cu	7,94	6,1 – 14
Sb	26,28	2,4 – 11

*ND = Não detectado

Dessa forma, a curva de sensibilidade do equipamento correlaciona a intensidade fluorescente teórica e a obtida experimentalmente para cada elemento.^{20,21}

As análises quantitativas realizadas por EDXRF são geralmente obtidas por curva de calibração, utilizando-se padrões. Entretanto, em algumas aplicações, a utilização de padrões se torna inviável. Nesse contexto, a utilização do método de parâmetros fundamentais para análise de rotina de inúmeras amostras pode fornecer resultados quantitativos, com precisão e exatidão adequadas, de forma muito rápida.²²

Dos quatro elementos detectados nas amostras de garrafa PET, o Cu e o Sb estavam presentes em 100% das amostras analisadas. Já o Fe esteve presente em 85% das amostras e o S, em apenas 30% delas.

A presença de altas concentrações de Fe pode estar associada à utilização de PET reciclado na produção da garrafa de PET, uma vez que esse metal se apresenta como um contaminante do processo de reciclagem.⁵ Já o enxofre pode ter sido adicionado aos materiais poliméricos para regular propriedades mecânicas, além da viscosidade. O enxofre tem a propriedade de ligar as cadeias poliméricas a partir das denominadas pontes de enxofre, o que causa um aumento da viscosidade e da rigidez do produto polimérico.²³

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para a quantificação de Sb nas 20 amostras de garrafas PET analisadas.

Tabela 2. Concentrações de antimônio obtidas nas amostras de garrafas PET

Amostra	Concentração (mg kg ⁻¹)	Amostra	Concentração (mg kg ⁻¹)
1	7,0 ± 0,6	11	3,3 ± 0,3
2	6,2 ± 0,5	12	3,9 ± 0,4
3	5,0 ± 0,6	13	6,3 ± 0,7
4	4,2 ± 0,5	14	5,8 ± 0,5
5	5,9 ± 0,7	15	3,2 ± 0,4
6	6,7 ± 0,7	16	5,0 ± 0,5
7	2,4 ± 0,2	17	7,7 ± 0,6
8	3,4 ± 0,4	18	11 ± 1
9	6,0 ± 0,6	19	4,3 ± 0,5
10	8,1 ± 0,8	20	6,0 ± 0,7

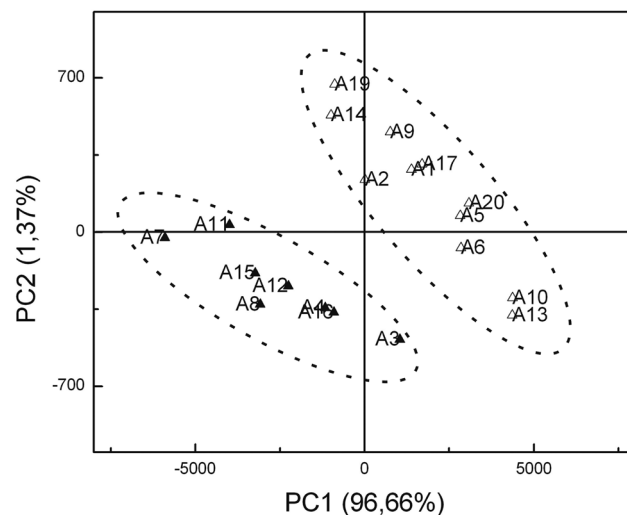
A literatura reporta que a faixa de concentração de Sb em amostras de garrafas PET pode variar desde 1-100 mg Sb kg⁻¹ até 100-300 mg Sb kg⁻¹, respectivamente, dependendo da utilização de Sb como catalisador em uma ou nas duas etapas da obtenção do polímero. Este elemento pode também ser adicionado para gerar propriedades mecânicas de interesse ao polímero.^{7,9,24-26} A partir da técnica de fluorescência de raios-X e do método de parâmetros fundamentais, a menor concentração de antimônio obtida foi de 2,4 mg Sb kg⁻¹,

já a amostra com a maior concentração apresentou 11 mg Sb kg⁻¹.

Embora não haja legislação a respeito dos teores máximos aceitáveis de Sb em PET utilizados para armazenar alimentos, sua migração para os alimentos, como sucos, água e óleo, apresenta-se como grande preocupação em relação à saúde humana e tem levado a muitas pesquisas a respeito desse assunto.^{12,24-27} O Conselho das Comunidades Europeias, assim como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) classificam o Sb e seus compostos como contaminantes graves.^{24,28,29} Para água potável, os níveis limites de Sb, estabelecidos como seguros, são de 5 µg L⁻¹ (Conselho das Comunidades Europeias), 6 µg L⁻¹ (US EPA) e 20 µg L⁻¹ (Organização Mundial de Saúde).²⁸⁻³⁰

A espectrometria de fluorescência de raios-X apresenta-se como uma técnica multielementar. Apesar do objetivo principal do trabalho ser a quantificação de antimônio, foi possível quantificar também Fe, Cu e S. Baseando-se na característica multielementar, o conjunto dos espectros de raios-X foi avaliado por análise de componentes principais para verificar tendências de classificação das amostras.

As Figuras 2 e 3 apresentam, respectivamente, o gráfico de escores e de *loadings* para PC1 x PC2 obtidos para as amostras de PET analisadas. Na Figura 2, notam-se 2 grupos. Essa PCA com 2 fatores explica 98,03% da variância total e apenas a PC1 consegue explicar 96,66%. O gráfico de *outliers* aponta ausência dos mesmos, considerando-se distância de Mahalanobis < 12,5 e resíduo de amostra < 10.¹⁶

**Figura 2.** Gráfico de escores para PC1 x PC2 das amostras de PET analisadas, proporcionado grupamentos distintos para os dois maiores fabricantes de refrigerantes do Brasil

A partir do gráfico de *loadings* (Figura 3), notam-se as regiões espectrais úteis para a classificação das amostras. Vale destacar as energias na faixa de 18,8-19,6 keV, que se relacionam com o espalhamento dos raios-X, provenientes da presença da matriz orgânica, ou seja, das cadeias poliméricas do PET. Dessa forma, a classificação das amostras ocorreu por diferenças nas características das cadeias carbônicas. A variação no grau de polimerização, ou na proporção das fases cristalina e amorfa do polímero, ou da concentração relativa de copolímeros são características relevantes que podem ter proporcionado essa separação.³¹⁻³³ Notadamente, os dois grupos separados pela PC1, no gráfico de escores da Figura 2, estão associados às duas maiores empresas de fabricação de refrigerantes do Brasil, mostrando que ambas usam embalagens produzidas por métodos muito distintos de fabricação do PET, conferindo às amostras estas propriedades diferenciadas.

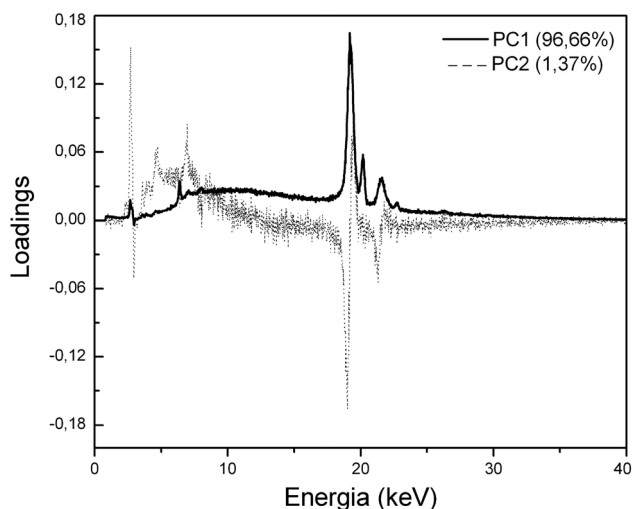


Figura 3. Gráfico de loadings para PC1 x PC2 das amostras de PET analisadas

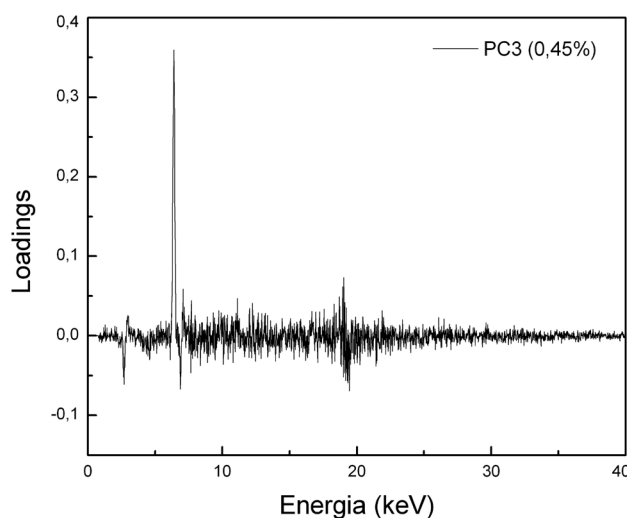


Figura 5. Gráfico de loadings para PC3 x PC4 das amostras de PET analisadas

As Figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, o gráfico de escores e de loadings para PC3 x PC4 obtidos para as amostras analisadas. Na Figura 4, notam-se outros 2 grupos. A separação ocorreu na PC3, sendo que, em conjunto com a PC1 e PC2, essa componente explica 98,48% da variância acumulada. A partir do gráfico de loadings (Figura 5), nota-se que a região espectral que proporcionou a separação está relacionada com a linha $K\alpha$ do Fe (6,32 keV). O grupo \diamond relaciona as amostras nas quais não foi detectado o elemento ferro, ou com concentração de até 16 mg Fe kg^{-1} . Já o grupo \blacklozenge representa as amostras com concentração de ferro de 22-56 mg Fe kg^{-1} . O ferro é um contaminante do processo de reprocessamento do PET, com isto, pode-se inferir e correlacionar a presença e a quantidade de ferro com a presença e a quantidade de PET reciclado na amostra de PET grau-garrafa.⁵

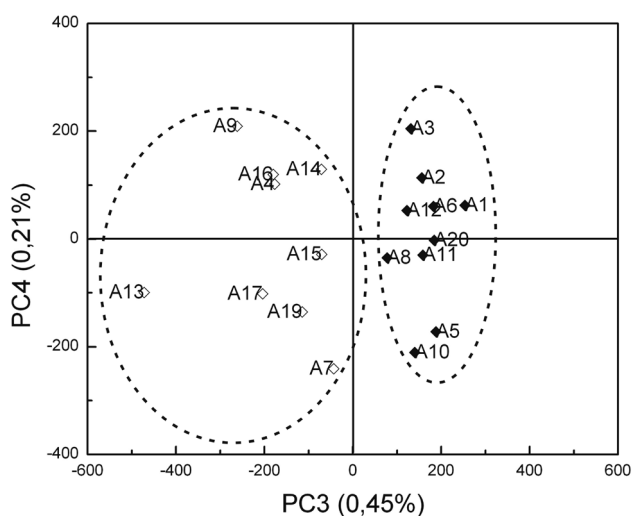


Figura 4. Gráfico de escores para PC3 x PC4 das amostras de PET analisadas

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem verificar a potencialidade da quantificação de Sb em PET grau-garrafa, a partir da técnica de fluorescência de raios-X. O tempo reduzido da análise, assim como a não utilização de solventes e o não preparo de amostra apresentam-se

como principais vantagens. Estas características podem ser exploradas principalmente em laboratórios de indústrias, em análises de rotina.

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X, por ser uma análise multielementar, proporcionou a obtenção de maiores informações em relação às características da amostra. A aplicação de quimiometria nos resultados obtidos permitiu extrair informações relevantes que diferenciam as amostras em relação às cadeias carbônicas do polímero e à quantidade de ferro, que possivelmente está associada à presença de PET reciclado em PET grau-garrafa.⁵

Finalmente, a análise multielementar de PET por EDXRF aliada à quimiometria pode proporcionar simultaneamente: a quantificação de Sb (dentro outros elementos), a avaliação do material em termos da presença ou ausência de polímeros reciclados e, características das cadeias poliméricas do material, com consequente identificação da empresa fabricante do produto.

REFERÊNCIAS

- Romão, W.; Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M-A.; *Polim.: Ciência e Tecnol.* **2009**, *19*, 121.
- Cadore, S.; Matoso, E.; Santos, M. C.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1533.
- Pereira, R. C. C.; Machado, A. H.; Silva, G. G.; *Química Nova na Escola* **2002**, n° 15, 3.
- Biros, S. M.; Bridgewater, B. M.; Villeges-Estrada, A.; Tanski, J. M.; Parkin, G.; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4051.
- Romão, W.; Franco, M. F.; Bueno, M. I. M. S.; Eberlin, M. N.; De Paoli, M-A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117*, 2993.
- Aharoni, S. M.; *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38*, 1039.
- Martin, R. R.; Shoty, W. S.; Naftel, S. J.; Ablett, J. M.; Northrup, P.; *X-Ray Spectrom.* **2010**, *39*, 257.
- Hansen, C.; Tzirigotaki, A.; Bak, S. A.; Pergantis, S. A.; Stürup, S.; Gammelgaard, B.; Hansena, H. R.; *J. Environ. Monit.* **2010**, *12*, 822.
- Shoty, W.; Krachler, M.; Chen, B.; *J. Environ. Monit.* **2006**, *8*, 288.
- Demicheli, C.; Frézard, F.; *Química Nova na Escola* **2005**, n° 6, 24.
- King, R. B.; *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Wiley: New York, 2005.
- Shoty, W.; Krachler, M.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 1560.
- Westerhoff, P.; Prapaipong, P.; Shock, E.; Hillaireau, A.; *Water Res.* **2008**, *42*, 551.
- Skoog, D.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed., Saunders College: Philadelphia, 1998.

15. Jenkins, R.; De-Vries, J. L.; *Practical X-Ray Spectrometry*, 2nd ed., Springer: New York, 1970.
16. Otto, M.; *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*, 1st ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
17. Pereira, F. M. V.; Bueno, M. I. M. S.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2008**, 92, 131.
18. Potts, P. J.; Ellis, A. T.; Kregsamer, P.; Strel, C.; Vanhoof, C.; West, M.; Wobrauschek, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 1076.
19. Tsuji, K.; Injuk, J.; Grieken, V.; *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*, 1st ed., Wiley: Chichester, 2004.
20. Bona, I. A. T.; Sarkis, J. E. S.; Salvador, V. L. R.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 785.
21. Wastowski, A. D.; da Rosa, G. M.; Cherubin, M. R.; Rigon, J. P. G.; *Quim. Nova* **2010**, 33, 1449.
22. Han, X. Y.; Zhuo, S. J.; Shen, R. X.; Wang, P. L.; Ji, A.; *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2006**, 97, 68.
23. Billmeyer, F. W.; *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed., Wiley: New York, 1984.
24. Keresztes, S.; Tatár, E.; Mihucz, V. G.; Virág, I.; Majdik, C.; Zárny, G.; *Sci. Total Environ.* **2009**, 407, 4731.
25. Takahashi, Y.; Sakuma, K.; Itai, T.; Zheng, G.; Mitsunobu, S.; *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 9045.
26. Lopez-Molinero, A.; Calatayud, P.; Sipiera, D.; Falcon, R.; Liñan, D.; Castillo, J. R.; *Microchim. Acta* **2007**, 158, 247.
27. Reimann, C.; Birke, M.; Filzmoser, P.; *Appl. Geochem.* **2010**, 25, 1030.
28. <http://ec.europa.eu>, acessada em Dezembro 2010.
29. <http://www.epa.gov>, acessada em Dezembro 2010.
30. <http://www.who.int>, acessada em Dezembro 2010.
31. Romão, W.; Franco, M. F.; Iglesias, A. H.; Sanvido, G. B.; Maretto, D. A.; Gozzo, F. C.; Poppi, R. J.; Eberlin, M. N.; De Paoli, M-A.; *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 666.
32. Romão, W.; Franco, M. F.; Corilo, Y. E.; Eberlin, M. N.; Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M-A.; *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94, 1849.
33. Romão, W.; Franco, M. F.; Bueno, M. I. M. S.; De Paoli, M-A.; *Polym. Test.* **2010**, 29, 879.