



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Romão, Wanderson; Spinacé, Márcia A. S.; De Paoli, Marco-A.
Poli (Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de
Degradação e sua Reciclagem
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, núm. 2, 2009, pp. 1-12
Associação Brasileira de Polímeros
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47012029003>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Poli (Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem

Wanderson Romão, Márcia A. S. Spinacé, Marco-A. De Paoli
Instituto de Química, Unicamp

Resumo: Apresentamos uma revisão sobre o poli (Tereftalato de etileno) enfatizando os processos de síntese e os mecanismos de degradação. Atualmente o Brasil apresenta um dos maiores índices mundiais de reciclagem mecânica deste polímero, correspondendo a um percentual de 53%. O sucesso desse termoplástico na indústria de reciclagem deve-se à sua ampla diversidade de aplicações, desde a indústria têxtil (multifilamento) até as indústrias de alimentos, onde as embalagens recicladas grau alimentício poderão ser misturadas com a resina virgem em diversas proporções e reprocessadas para o uso. Uma abordagem sobre a atual legislação do uso de PET reciclado em contato com alimentos também é mostrada neste trabalho. No processo de síntese do PET realizado em duas ou três etapas, são usados comonômeros e aditivos para otimizar as condições de processamento do material. Entretanto, tanto durante a síntese como no processo de reciclagem, ocorrem reações de degradação (termomecânica e termo-oxidativa) e reações secundárias, formando acetaldeído, oligômeros, e o dietileno glicol. A presença desses “contaminantes” acelera o processo de degradação do polímero, afetando a qualidade do produto final.

Palavra-chave: *Poli (tereftalato de etileno), degradação termomecânica, degradação termo-oxidativa, acetaldeído, oligômeros, dietileno glicol.*

Poly(Ethylene Terephthalate), PET: A Review on the Synthesis Processes and Degradation Mechanisms

Abstract: We present a review on poly(ethylene terephthalate), emphasizing the synthesis processes and the degradation mechanisms. Brazil is currently among the countries that most recycle PET, with 53% of this polymer being mechanically recycled. The success of this thermoplastic in the recycling industry is due to its large diversity of applications, from the textile industry to food packaging, where the food grade recycled packages will be mixed with the pristine resin for reprocessing and use. We also discuss the present legal aspects concerning PET recycling and its use in contact with food. In the synthesis of PET, usually done in two or three steps, several co-monomers and additives are used to optimize the final properties and processing conditions. Additionally, during the synthesis, processing and recycling, several degradation (thermomechanical and thermo-oxidation) and secondary reactions occur, producing acetaldehydes, oligomers and diethylene glycol. The presence of these “contaminants” accelerates the degradation process of the polymer affecting the final product characteristics.

Keywords: *Acetaldehyde, diethylene glycol, oligomers, poly(ethylene terephthalate), thermomechanical degradation, thermo-oxidation degradation.*

Introdução

Wallace H. Carothers sintetizou em 1930 o primeiro poliéster linear a partir de monômeros a base de trimetileno glicol e do ácido dicarboxílico hexadecametíleno. Isto originou a primeira fibra sintética. Entretanto, sua baixa temperatura de fusão e baixa estabilidade hidrolítica comprometiam a qualidade do produto final. Em 1946, Whinfield e Dickson descobriram o poli (tereftalato de etileno) (PET), o qual apresenta alta temperatura de fusão (~265 °C) e alta

estabilidade hidrolítica devido a presença de anéis aromáticos na cadeia principal^[1]. Atualmente, o PET 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 biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%). O sucesso deste material deve-se à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o custo de produção^[2].

Autor para correspondência: Marco-A. De Paoli, Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem, Instituto de Química, Unicamp, Caixa Postal 6154, CEP: 13084-971, Campinas, SP, Brasil. E-mail: mdepaoli@iqm.unicamp.br

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^[3]. Essa é a explicação sobre a diferença observada entre o cenário mundial e o nacional em relação à produção e reciclagem de PET.

Nos últimos anos, os polímeros têm aumentado sua participação na composição do resíduo sólido urbano, RSU. Na década de 60 eles não faziam parte significativa da sua composição, mas em 2005 eles contribuíram com cerca de 20 wt. (%) (porcentagem em massa) dos RSU coletados no Brasil^[4]. Os principais polímeros produzidos no Brasil e encontrados no RSU são: o polietileno de alta, baixa densidade e baixa densidade linear (PEAD, PEBD e PELBD), o polipropileno (PP), o poli (cloreto de vinila) (PVC), o poli (terefalato de etileno) (PET) e o poliestireno (PS) (Figura 1)^[3,4].

A produção de PET corresponde a 9 wt. (%) da produção total de polímeros no Brasil, entretanto, a fração de PET no RSU correspondente aos polímeros é em média de 20 wt. (%)^[4], Figura 1. Isto se deve ao fato do PP e do PVC serem utilizados como matéria-prima na fabricação de produtos acabados com longa vida útil nas indústrias de bens de consumo e construção civil; o PET é usado em produtos com curta vida útil como as embalagens^[3]. Devido à grande quantidade e variedade das aplicações dos polímeros e o seu tempo de degradação relativamente longo, eles são considerados os grandes vilões ambientais por ocuparem uma boa parte do volume dos aterros^[5]. No entanto, os problemas ambientais não são causados pelos polímeros e sim pelo seu descarte de forma inadequada. A reciclagem sistemática dos polímeros é a solução para minimizar esse impacto ambiental.

A reciclagem de polímeros é classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. Tanto a reciclagem primária como a secundária também são conhecidas como reciclagem mecânica, o que diferencia uma da outra é que na primária utilizam-se polímeros pré-consumo e na secundária, polímeros pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética. No Brasil a principal reciclagem praticada é a mecânica.

Atualmente o índice de reciclagem mecânica (IRM) de polímeros no Brasil é de 20% wt., inferior a apenas cinco países Europeus: Alemanha (32 wt. %), Bélgica (25 wt. %), Suíça (23 wt. %), Suécia (22 wt. %) e Áustria (20 wt. %)^[4]. Em 2005 o PET foi o segundo polímero mais encontrado no RSU (perdendo apenas para os polietilenos: PEAD, PEBD e PELBD) e apresentou o maior IRM (53 wt. %) entre os termoplásticos^[4,6], Figura 1. No ano seguinte o Brasil alcançou o segundo lugar na reciclagem mundial de PET, perdendo apenas para o Japão (IRM de 62 wt. %)^[6]. A indústria de reciclagem de polímeros no Brasil é constituída por cerca de 490 empresas recicadoras, 80% delas concentradas na região Sudeste com faturamento de R\$ 1,22 bilhão/ano, gerando 11.500 empregos diretos^[7]. O maior impedimento para o crescimento da reciclagem no Brasil é a alta carga tributária que incide sobre a matéria-prima reciclada, onde o imposto sobre os produtos industrializados (IPI) reciclados (12%) é superior ao cobrados sobre a resina virgem (10%)^[8].

A aplicação do PET pós-consumo na indústria têxtil (43 wt. %) impulsiona o crescimento na sua reciclagem. No Brasil não é encontrada uma aplicação mais nobre para esse material, que apresente propriedades de engenharia e preço de *commodity*^[9]. Na indústria têxtil, o PET é usado na fabricação de fios para tecelagem, forrações, tapetes, carpetes e mantas de TNT (tecido não tecido), 34 wt. (%). Outra parte é destinada a fabricação de cordas (7 wt. %) e cerdas de vassouras e escovas (monofilamento), 2 wt. (%). Um outro mercado em ascenção para aplicação de PET é a fabricação de resinas alquídicas, usadas na produção de tintas e também resinas insaturadas para produção de adesivos e resinas poliéster, 16 wt. (%). O restante é destinado à produção de laminados, fitas de arquear, tubos, termoformados, e fabricação de novas embalagens para produtos não alimentícios^[6,10]. Apesar deste amplo mercado consumidor, a indústria de reciclagem de PET está no limiar de uma nova fase, onde o PET pós-consumo poderá ser aplicado para a fabricação de novas embalagens de alimentos e bebidas, ampliando ainda mais o mercado consumidor deste material.

Legislação relacionada ao uso de PET reciclado em contato com alimentos

Dois fatores, o econômico e o social impulsionam o recente interesse dos fabricantes em ampliar o uso de materiais reciclados na indústria alimentícia. O fator econômico se relaciona à redução do custo da reciclagem enquanto o custo para fabricação dos monômeros aumenta. O fator social se relaciona à combinação de pressões por parte de órgãos legislativos e da sociedade em benefício à prática da reciclagem.

No Brasil, com a publicação da portaria nº 987 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde,

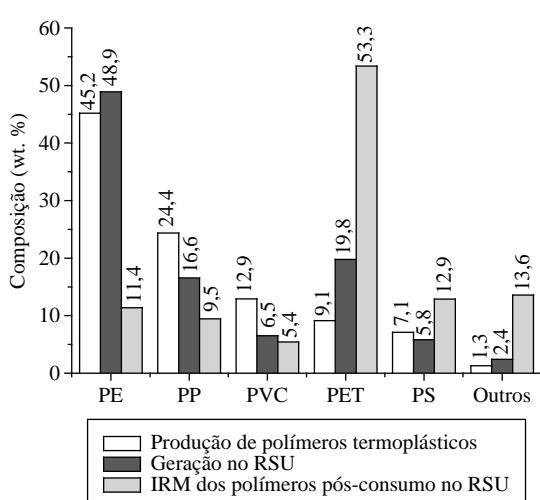


Figura 1. Composição relativa da produção nacional de polímeros termoplásticos, geração e variação relativa do IRM dos polímeros pós-consumo encontrados no RSU Brasileiro em 2005^[3,4].

em dezembro de 1998, tornou-se possível à utilização de resina pós-consumo em embalagens multicamada destinadas ao acondicionamento de bebidas carbonatadas não alcoólicas. Entretanto, uma questão bastante discutida atualmente é o risco que envolve a utilização de polímeros reciclados pós-consumo para embalar alimentos, bebidas e fármacos, devido à possível contaminação dos produtos. Para esta finalidade, embalagens de PET co-injetadas poderiam ser utilizadas com três camadas fazendo-se um “sanduíche” de PET virgem com recheio de PET reciclado^[11]. Em 26 de março de 2008 foi publicada uma nova resolução (RDC N.20/2008) a respeito da utilização de PET pós-consumo reciclado grau alimentício, destinado a entrar em contato com alimentos. Este regulamento tem como objetivo estabelecer requisitos gerais e critérios de avaliação/autorização visando consolidar a utilização de embalagens PET fabricadas com composições variáveis de PET virgem e pós-consumo reciclado descontaminado (ambos, grau alimentício) destinados a entrar em contato com alimentos^[12].

Este novo regulamento prevê que as empresas recicadoras operem com as tecnologias denominadas *superclean*[®] e *bottle-to-bottle*[®] para a produção do PET reciclado grau alimentício. Essas tecnologias são aprovadas pela agência norte-americana *Food and Drug Administration* (FDA) e pelo Instituto Fraunhofer, da Alemanha. No processo *bottle-to-bottle*[®], por exemplo, a única diferença em relação ao processo de reciclagem, é adição da etapa de policondensação visando aumentar a massa molar do polímero^[13].

Além do Brasil, nos países integrantes do MERCOSUL, EUA, Europa e Austrália, é permitido o uso de PET reciclado. Um problema apontado pelos fabricantes de embalagens é a falta de homogeneidade na cor do PET reciclado, consequentemente, as embalagens são fabricadas com 10% wt. de PET reciclado para não afetar o padrão de cor^[13].

Limite permitido de contaminantes

A FDA estabeleceu um nível de tolerância (*threshold of regulation*) para contaminantes presentes no PET reciclado, visando assegurar que esses contaminantes não induzam efeitos tóxicos aos consumidores. Para se calcular o nível máximo de tolerância de um determinado contaminante em uma embalagem reciclada, o contaminante presente não deve exceder uma concentração dietética (CD) de 0,5 µg.kg⁻¹^[12,14]. A partir dessa condição, a concentração máxima permitida, C_r, pode ser estimada pela Equação 1, onde R_{MA} = razão da massa/área superficial das embalagens (698 g.m⁻²); e FC = fator de consumo para o polímero, ou seja, é a fração da dieta diária esperada para os alimentos embalados (0,05). A Tabela 1 mostra os valores de C_r para os principais polímeros produzidos mundialmente.

$$C_r = [CD \times 10 \text{ g alimento} / 6,45 \times 10^4 \text{ m}^2] / [R_{MA} \times FC] \quad (1)$$

Tabela 1. Concentração máxima permitida e limite de migração específica de contaminantes permitidos para alguns polímeros^[15].

Polímero	Concentração máxima permitida de contaminantes (µg.kg ⁻¹)	Limite de migração específica de contaminantes (µg.kg ⁻¹)
PET	220	10
PS	180	6
PVC	90	5
PEAD	123	4
PP	778	25
PEBD	92	3
PC	256	10

Validação do processo de reciclagem - “the challenge test”

Como os níveis e tipos de contaminantes podem variar significativamente a cada lote, a FDA desenvolveu o “challenge test”. Nele, a análise não é realizada com os contaminantes “reais” presentes no PET, mas sim sobre a eficiência de limpeza, examinando os vários estágios do processo de reciclagem. O “challenge test” baseia-se na contaminação controlada do PET usando excesso de contaminantes modelo (*surro Gates*). Os tipos de contaminantes são divididos em 5 categorias (volátil e não polar; volátil e polar; não-volátil e não-polar; não-volátil e polar; organometálicos e metais) em função das variações dos grupos funcionais, bem como da massa molar. Os contaminantes modelos recomendados pela FDA^[12,15] são listados na Tabela 2. As categorias metal e organometálico não são recomendadas para o PET.

O processo *challenge test* envolve a exposição do polímero (ou de uma garrafa) a um coquetel de contaminantes por 2 semanas a 40 °C. A mistura é drenada e o polímero é sujeito ao processo de reciclagem, com avaliações a cada estágio. Nesse teste, 0,01% de garrafas contaminadas (1 em cada 10.000 embalagens) entram em um mesmo lote de reciclagem. Assim um fator segurança de 10.000 é incorporado para a estimativa dos níveis reais de contaminação.

Em alguns países, como a Austrália, este teste já é empregado, e os resultados obtidos mostraram que os níveis de contaminantes presentes diminuem em função dos estágios do processo de reciclagem. Os níveis obtidos (incluindo o fator de segurança 10.000) a partir das embalagens recicladas não excederam 2 µg.kg⁻¹, dentro do limite tolerável que é de 220 µg.kg⁻¹. Trabalhos da literatura descrevem que a benzofenona vem apresentando um nível residual maior do que os demais compostos, pois ela é não-volátil e apresenta parâmetro de solubilidade similar ao PET^[15].

Durante a fabricação do PET, compostos de baixa massa molar, podem ser adicionados (aditivos e catalisadores) com o objetivo de auxiliar a formação ou otimizar a qualidade do produto final. Eles, juntamente com outros compostos resultantes do processo de síntese do PET (monômeros, oligômeros e subprodutos como acetaldeído) podem apresentar um grande potencial de migração.

Tabela 2. Contaminantes modelo usados no *challenge test*^[15].

Compostos	Massa molar g.mol ⁻¹	Grupo funcional	Propriedades
Acetona	58,1	Cetona alifática	Volátil, polar, solúvel em água
Tolueno	92,1	Hidrocarbonetos aromáticos	Volátil, não polar
Clorobenzeno	112,6	Hidrocarboneto aromático halogenado	Volátil, médio polar, muito agressivo ao PET
Fenilciclohexano	160,3	Hidrocarboneto aromático	Não-volátil, não polar
Benzofenona	182,2	Cetona aromática	Não-volátil, polar
Estearato de metila	298,5	Éster alifático	Não-volátil, polar

Processos de Síntese do PET

A produção industrial do PET pode ser realizada em duas ou três etapas, dependendo de sua aplicação: (I) pré-polimerização, (II) policondensação e (III) polimerização no estado sólido.

Pré-polimerização

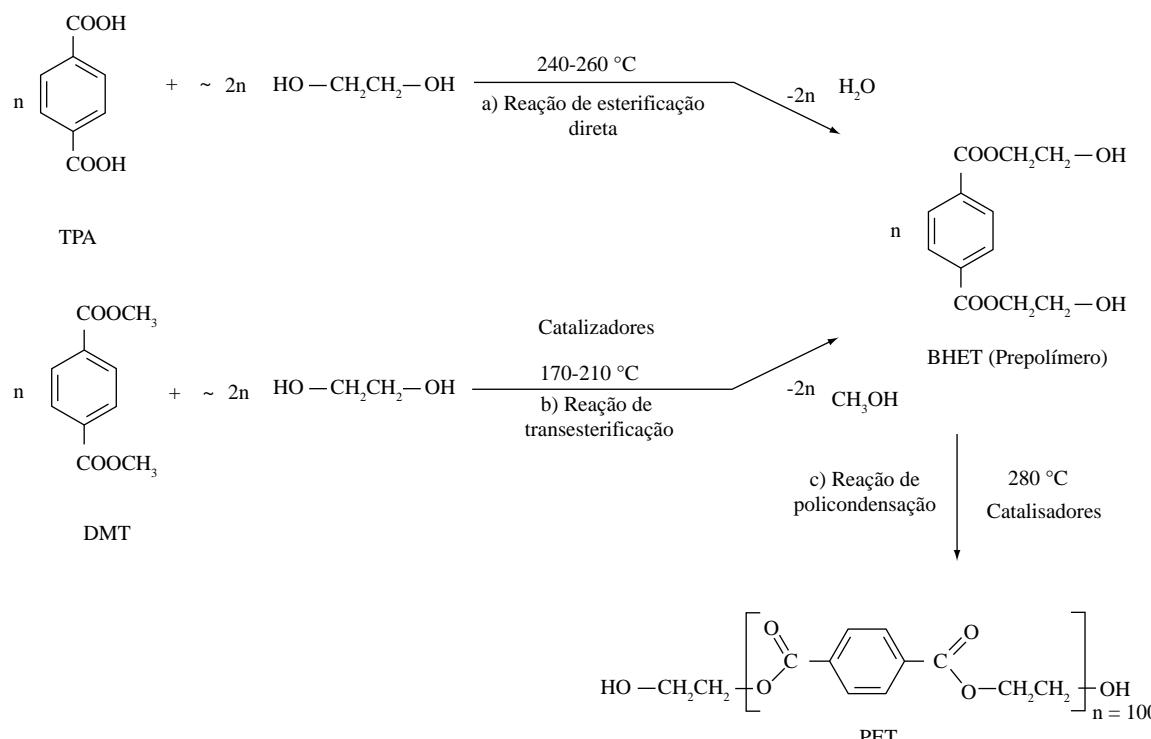
Essa etapa consiste na fabricação do oligômero tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET. Nela, o poliéster pode ser fabricado por duas rotas distintas: a) esterificação direta; e b) transesterificação. A esterificação direta é obtida pela reação do ácido tereftálico (TPA) com etileno glicol (EG). Uma das principais diferenças da transesterificação é a substituição do monômero ácido tereftálico pelo éster tereftalato de dimetileno (DMT).

Reação de esterificação direta

Recentemente, o processo esterificação direta vem sendo o preferido para produção industrial do PET devido ao desenvolvimento de um novo método de purificação do monômero

TPA^[16-17]. O TPA é produzido a partir da oxidação do *p*-xileno com ácido acético. Entretanto, o rendimento desta reação não é alto e são formadas impurezas como 4-carboxibenzoaldeído (4-CBA). Como consequência, o grupo aldeído presente no 4-CBA, age como um terminador de cadeia na polimerização do PET, o que dificulta a obtenção do grau de polimerização (DP = 150) desejável para fabricação de embalagens^[18]. Devido às similaridades entre as estruturas do TPA e do 4-CBA, o processo de separação é complexo. A partir da dissolução do TPA em água e posterior hidrogenação com um catalisador de Pd/C, esse problema foi totalmente contornado^[17]. Como prova disso, a empresa do Grupo Mossi & Ghisolfi (M&G), produz PET exclusivamente a partir do processo de esterificação direta. Líder do mercado Sul-americano de produção de PET para embalagens e fibras para indústria têxtil, ela é a empresa que possui a maior quantidade de operações industriais no Brasil (cinco)^[19].

A esterificação direta é uma reação heterogênea e autocatalítica, dispensando a adição de catalisadores, Figura 2a. A razão molar do TPA:EG e a faixa de temperatura reacional usadas são 1:1,5-3 e 240-260 °C, respectivamente. A utiliza-

**Figura 2.** Métodos de preparação do PET.

ção de uma menor razão entre os monômeros e uma maior temperatura, em comparação com o método de transesterificação, é imprescindível para alcançar uma excelente solubilidade do monômero TPA em EG^[20-24].

Reação de transesterificação

Na transesterificação o reator é carregado com DMT:EG (razão molar = 1: 2,1 - 2,3) e catalisadores na temperatura entre 170-210 °C^[2,18]. Durante a reação, o metanol liberado é coletado em um receptor, permitindo estimar a extensão da reação, Figura 2b. Quando a destilação do metanol cessa, considera-se que a reação foi completada e o BHET é obtido com um grau de polimerização entre 25 e 30. Por um longo período, esse processo, foi preferido devido à facilidade de obtenção do monômero DMT que apresentava um maior grau de pureza^[18,25].

Policondensação

Neste método, o BHET é gradualmente aquecido a 280 °C após a sua síntese na etapa de pré-polimerização, Figura 2c. Durante o aquecimento a pressão interna do reator é reduzida para valores abaixo de $1,3 \times 10^2$ Pa e, consequentemente, o grau de polimerização é elevado para 100. O tempo reacional total (2 etapas preliminares) pode variar de 5 a 10 horas e o EG é obtido como subproduto^[23,26]. Para alguns produtos, como as fibras têxteis, que não requerem elevados esforços mecânicos e propriedades reológicas intermediárias, essas duas etapas de síntese (pré-polimerização e policondensação) são suficientes^[26]. Portanto, como o PET grau têxtil é obtido pelo processo que consiste de uma etapa a menos que na produção de PET grau garrafa, esse “grade” tem custo inferior^[9].

Na policondensação se obtém polímeros com massa molar em torno de 33.000 g.mol⁻¹, pois o aumento da viscosidade do material dificulta a difusão do EG e, consequentemente, reduz a taxa de reação. Nessas condições podem ocorrer reações de degradação que competem com a polimerização^[2,27]. Para se obter um polímero com elevada massa molar, é necessário realizar uma outra etapa, conhecida como polimerização no estado sólido.

Polimerização no estado-sólido

A reação de policondensação ou polimerização no estado sólido (SSP) é feita a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão. Ela é utilizada para a produção de PET com alta massa molar (>30.000 g.mol⁻¹). O PET produzido por SSP, é utilizado em artefatos processados por injeção-sopro, como as embalagens para bebidas carbonatadas. A SSP é realizada a 220-230 °C por um período entre 10 e 30 horas. O aspecto mais importante da SSP, é aumentar o grau de cristalinidade do material em um intervalo de tempo curto sob alto vácuo ou com um sistema de atmosfera inerte sob agitação, evitando assim o processo de sinterização, no qual as partículas começam a aderir umas as outras. Quando isso acontece, os *flakes* grudam nas paredes do reator podendo danificá-lo^[27-30].

Aditivação

Os aditivos mais comuns para polímeros, são: plastificantes, estabilizantes térmicos, anti-UV e antioxidantes. Embora alguns trabalhos mencionem o PET como sendo um material livre de aditivos, alguns pesquisadores têm identificado e, em alguns casos, quantificado a presença desses aditivos em PET grau-alimentício.

Kim et al.^[31] analisaram os extratos de embalagens PET através da técnica acoplada de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS) e identificaram a presença de: ácidos graxos, o antioxidante di-terc-butil-4-hidroxitolueno, ftalato de di-2-etylhexil, dietila, dibutila, diisoctila e plastificantes como adipato de bis-2-etylhexil. Outros aditivos como estabilizantes de UV, Tinuvin P (2-(2-hidroxi-5-metil-fenil) benzotriazol) e o antioxidante 4-(1-metil-1-feniletil)-fenol também foram encontrados por Monteiro et al.^[32] nos extratos de embalagens de PET.

Coltro et al.^[33] avaliaram as propriedades de barreira à luz de embalagens PET disponíveis no mercado brasileiro utilizadas para o acondicionamento de óleo comestível. Eles observaram que 50% das marcas avaliadas apresentaram barreira ao UV através da utilização do aditivo, UV-2, 2-(2'-hidroxi-3'-terc-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol.

Estabilizantes secundários a base de fósforo são normalmente adicionados com os catalisadores durante o processamento e reprocessamento do PET. Eles previnem reações de degradação termo-oxidativa, inibindo a etapa de propagação e transformando o grupo hidroperóxido em produtos não radicalares^[34]. Desses estabilizantes secundários, os principais utilizados na fabricação de poliésteres são: trimetilfosfato, trietilfosfato e trifenilfosfato^[25].

Catalisadores

Uma grande variedade de compostos inorgânicos apresenta atividade catalítica para a produção do PET em ambas as etapas: reações de transesterificação e policondensação^[2,35,36]. O óxido de antimônio (Sb_2O_3) é o catalisador mais usado, por demonstrar um bom balanço de suas atividades catalíticas, tais como: estabilidade química na presença de estabilizantes a base de fósforo, cor do produto final e baixo custo. O óxido de germânio é também usado; embora ele apresente uma atividade catalítica superior ao do antimônio, o seu alto custo inabilita a disseminação do mesmo na produção comercial do PET.

O uso de catalisadores a base de antimônio, na fabricação do PET para embalagens vem sendo analisado minuciosamente no continente Europeu e Asiático^[2]. Em alguns produtos finais de embalagens de alimentos ou bebidas carbonatadas, foram encontrados resíduos a base de antimônio, colocando em risco a saúde pública. Devido à demanda de aumento de produção e que cumpra as regulamentações alimentícias exigidas, são crescentes as pesquisas em busca de catalisadores alternativos para a produção de PET^[37-39].

Os catalisadores a base de titânio apresentam atividade superior aos convencionalmente utilizados. A primeira

geração era principalmente composta de ligantes quelantes ou alcóxidos, porém eram propensos às reações hidrolíticas decompondo-se em oxoalcóxidos, afetando assim, a transparência do produto final devido à formação de bruma. Outra desvantagem era a desativação do catalisador na presença de estabilizantes a base de fósforo, comumente presentes na matriz polimérica^[2]. Entretanto, com o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos a base de titânio tais como tetrabutóxido de titânio ($Ti(OCH_3)_4$), C 94 (mistura de TiO_2/SiO_2 , a uma razão de 9/1 wt. %) e complexos de Ti-P, várias propriedades do produto final foram otimizadas, como: transparência, taxa reacional, aumento da atividade catalítica, melhor coloração e, principalmente, uma redução na quantidade de catalisador necessária (de 250-300 $\mu g \cdot kg^{-1}$ para catalisadores a base de antimônio para 10-30 $\mu g \cdot kg^{-1}$ em catalisadores a base de titânio)^[36,37,39,40].

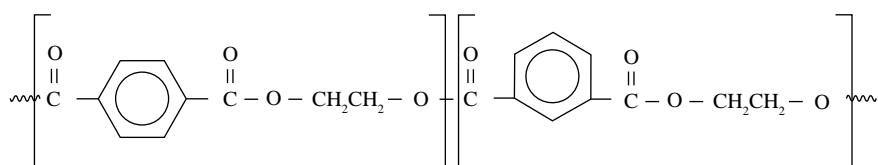
Copolimerização

Quando os polímeros são obtidos usando dois ou mais *co*-monômeros, eles são denominados de *co*-polímeros^[34]. A *co*-polimerização é uma técnica bastante empregada para minimizar algumas propriedades indesejáveis, mas que são intrínsecas do material. No caso do PET, elas são: carga estática, baixa adesão a metais e baixa capacidade de tingimento.

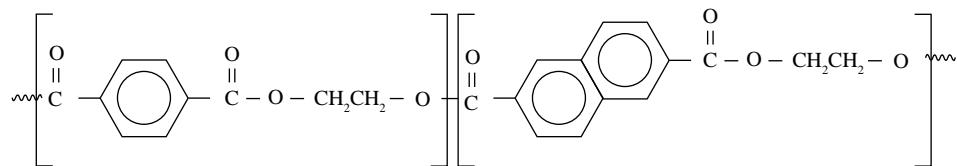
Consequentemente, uma variedade de *co*-monômeros são usados na síntese do PET: 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ciclohexanodimetanol e dietileno glicol^[25,27,41-45]. A Figura 3 ilustra a estrutura de alguns *co*-polímeros do PET.

Atualmente a grande aplicação da *co*-polimerização do PET está sendo destinada ao processamento por injeção-sopro, principalmente para a fabricação de embalagens para bebidas carbonatadas. Propriedades mecânicas, ópticas e de barreira das embalagens PET dependem de muitos fatores relacionados com a condição de trabalho, massa molar, cristalinidade e condições de cristalização. O aumento da cristalinidade otimiza as propriedades de barreira a gás e a resistência mecânica^[46]. Em contrapartida, uma baixa taxa de cristalização e baixo grau de cristalinidade, favorecem a obtenção de embalagens transparentes e com baixo índice de acetaldeído (produto de reações de degradação)^[1,18].

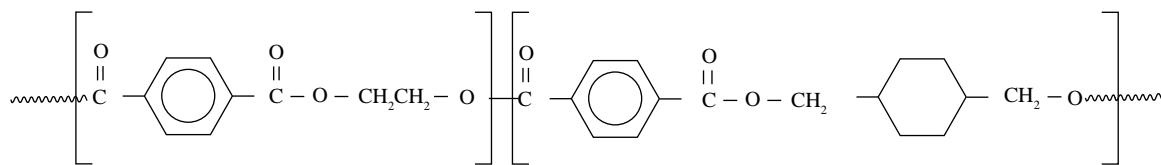
A *co*-polimerização do PET é realizada com dois objetivos: retardar a taxa de cristalização durante a etapa de estiramento-sopro e aumentar as propriedades mecânicas e de barreira a gás do material. Em alguns trabalhos, por exemplo, é encontrado que a adição de isoftalato de etileno e ciclohexanodimetanol diminuem a temperatura de transição vítreia e a temperatura de fusão (de 4 a 12 °C) reduzindo a cristali-



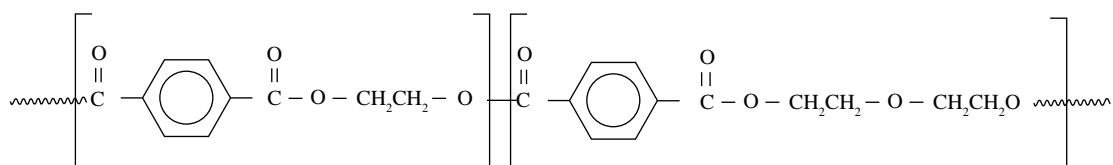
Poli (tereftalato de etila)-*co*-(isofthalato de etileno) [PET/PEI]



Poli (tereftalato de etila)-*co*-(2,6-naftalato de etileno) [PET/PEN]



Poli (tereftalato de etila)-*co*-(ciclohexanodimetanol) [PET/CHDM]



Poli (tereftalato de etila)-*co*-(tereftalato de dietileno) [PET/PDEGT]

Figura 3. Alguns dos mais importantes copolímeros do PET.

nidade sem afetar as demais propriedades. Esses co-monômeros também reduzem a permeabilidade a gases, o que é importante para as indústrias de embalagens alimentícias^[47].

Processos de Degradação do PET

Os mecanismos e a cinética de degradação do PET são fortemente afetados pela presença e pelo tipo de co-monômero. A degradação também é importante para os processos de reciclagem, pois ela afeta as propriedades finais dos produtos reciclados. Por exemplo, na reciclagem mecânica, é desejável manter as propriedades intrínsecas do material original. A degradação pode ser iniciada por cisalhamento, calor, oxigênio, resíduos de catalisador, etc., conduzindo a degradação mecânica, térmica, química, etc., ou ainda a uma combinação destas^[34].

Degradação termomecânica

A degradação termomecânica ocorre durante o processamento, quando o polímero sob aquecimento é submetido ao cisalhamento. A Figura 4 ilustra este tipo de reação de degradação para o PET, onde as reações de cisão β , ocasiona a formação de grupos terminais vinílicos e carboxílicos. Entretanto, como a temperatura de processamento normalmente é superior à temperatura de fusão do PET (~280 °C), as degradações térmicas podem ocorrer pela eliminação dos grupos terminais lábeis (hidroxílicos e vinílicos)^[48].

Samperi et al.^[49] estudaram a degradação térmica do PET sob atmosfera inerte a altas temperaturas (270-370 °C). Eles atribuíram a perda dos grupos finais hidroxílicos e vinílicos à formação de compostos de baixa massa molar, como o acetaldeído. Basicamente, existem três rotas distintas para formação de acetaldeído: a partir de grupos hidroxila terminais, de grupos vinílicos terminais e de reações de quebra da cadeia principal, gerando acetaldeído via formação de novos grupos vinílicos terminais, Figura 4. Khemani^[48] mostrou que a quantidade de acetaldeído gerado a 280 °C diminui em função do tempo e, eventualmente, aproxima-se de um valor

assimptótico. Isso se deve ao fato das duas fontes de geração de acetaldeído diminuírem com o tempo, conduzindo à cisão da cadeia principal e não gerando diretamente acetaldeído. Posteriormente, ocorre a formação de monômeros e oligômeros, como produtos de degradação não-voláteis, aumentando principalmente a concentração de grupos terminais ácidos, que podem catalisar o processo de degradação química.

A medida da viscosidade intrínseca é a mais difundida para monitorar o comportamento da massa molar do PET em função dos processos de degradação. Mancini et al.^[50] estudaram a variação da viscosidade intrínseca em embalagens PET para bebidas carbonatadas em função da marca e volume da embalagem. Eles observaram que a viscosidade intrínseca (VI) variou de 0,79 a 0,70 dL.g⁻¹, ou seja, cerca de 10%. Como o valor de VI de PET aceito para o processo de injeção-sopro é em torno de 0,73 dL.g⁻¹, os resultados mostram que todas as amostras podem enquadrar-se numa faixa ainda aceitável para fabricação de embalagens recicladas.

Alguns trabalhos sobre reciclagem mecânica por extrusão convencional mostraram que existe um limite de ciclos de reprocessamento onde as propriedades do PET são mantidas^[51,52]. Depois de três ciclos de processamento ocorre uma variação drástica nas propriedades mecânicas tornando-o duro e quebradiço, impossibilitando sua utilização para as mesmas aplicações do polímero virgem. A VI, nesse caso, sofre uma redução de 23%, variando de 0,78 a 0,60 dL.g⁻¹.

Degradação termo-oxidativa

A degradação termo-oxidativa ocorre na presença de calor e oxigênio, resultando na formação de grupos cromóforos os quais são responsáveis por variações de cor^[53]. O PET reprocessado varia de cor tornando-se amarelo escuro e marrom, conforme o tempo de aquecimento. A degradação termo-oxidativa do PET durante o seu reprocessamento é um fenômeno indesejável e deve ser evitada quando boas propriedades ópticas são exigidas, como por exemplo, em embalagens transparentes de bebidas. Edge et al.^[54] estudaram a degradação termo-oxidativa do PET a uma temperatura de

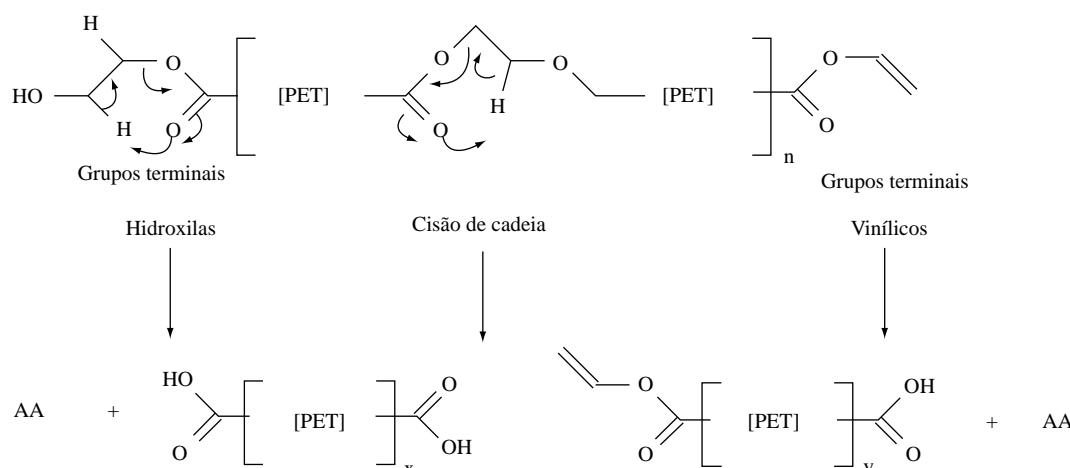


Figura 4. Degradação termomecânica do PET^[48]. Onde, etileno glicol, Nu = nucleófilo e AA = acetaldeído, sendo x e y < n.

300 °C durante o período de 24 horas. Através de técnicas de UV-visível, infravermelho e fosforescência, eles observaram a formação de espécies quinonas e ésteres insaturados a partir da hidroxilação do anel aromático. Estilbenoquinonas (1,2-difenilenoquinona) também podem ser formadas pela descarboxilação direta, seguido por recombinação e oxidação radicalar.

Reações secundárias presentes na fabricação e no processo de degradação do PET

Compostos com um grande potencial de migração não incluem apenas os monômeros e catalisadores envolvidos diretamente na fabricação do PET. Usualmente, existe na polimerização por condensação ou durante o reprocessamento do PET, a ocorrência de reações laterais como reações hidrolíticas, de ciclização (formação de oligômeros), formação de acetaldeído e de dietileno glicol.

Acetaldeído

A elevada temperatura de tratamento térmico durante a síntese do PET resulta na formação de grupos finais carbonílicos e ésteres vinílicos. A combinação entre esses grupos gera como subproduto álcoois vinílicos, que podem existir na sua forma tautomérica, ou seja, como acetaldeído. O limite de detecção organoléptica para o acetaldeído é muito baixo, variando de 4 a 65 µg.kg⁻¹^[55]. Portanto, sua presença em contato com os alimentos é mais uma preocupação que deve ser averiguada.

Oligômeros

Nas reações de ciclizações são formadas pequenas quantidades de oligômeros cíclicos que afetam as propriedades físicas dos poliésteres e causam alguns problemas no processo de

fiação e tingimento na indústria de fibras têxteis. Eles podem ser extraídos do PET usando o extrator Soxhlet em conjunto com solventes como, clorofórmio^[56-59], dioxano^[57,60], diclorometano e xileno^[61]. Entretanto, no processo de síntese, a remoção desses compostos cíclicos não é feita pela indústria^[25], pois não é econômica e nem ambientalmente viável.

Goodman et al.^[62] isolaram vários tipos de compostos de baixa massa molar a partir do *chip* e da fibra de PET e verificaram que a quantidade dos compostos extraídos foi de 1,3-1,7 wt. (%). Foram identificados 4 compostos cíclicos com unidades trímeras (1,4%), tetrâmeras (0,11%), pentâmeras (0,03%) e compostos com uma unidade de dietileno glicol (0,07%) na estrutura.

Eles sugerem três possíveis mecanismos para formação de oligômeros cíclicos: 1) ciclização de cadeia curta de oligômeros lineares; 2) ataque dos grupos terminais hidroxila no grupo éster da própria cadeia (*back-biting*); ou 3) reações de intertroca dos grupos ésteres ou entre as cadeias poliméricas, Figura 5. Dentre essas possibilidades, a última seria a mais plausível. Entretanto, se esses compostos fossem aquecidos (275-310 °C) na presença de catalisadores (Sb₂O₃), eles seriam convertidos a PET pois, esse tipo de reação é reversível, sendo o equilíbrio afetado diretamente por fatores termodinâmicos e cinéticos^[62].

A presença de oligômeros lineares também tem sido relatada^[63]. Embora a proporção relativa entre os oligômeros cíclicos e lineares não seja comumente mencionada, é observado, a partir de medidas cromatográficas, que as áreas dos picos que representam os oligômeros cíclicos são maiores do que dos lineares^[64].

Quando tentamos relacionar a formação de oligômeros cíclicos com o processo de reciclagem do PET, poucos trabalhos são encontrados na literatura. Scheirs observou o au-

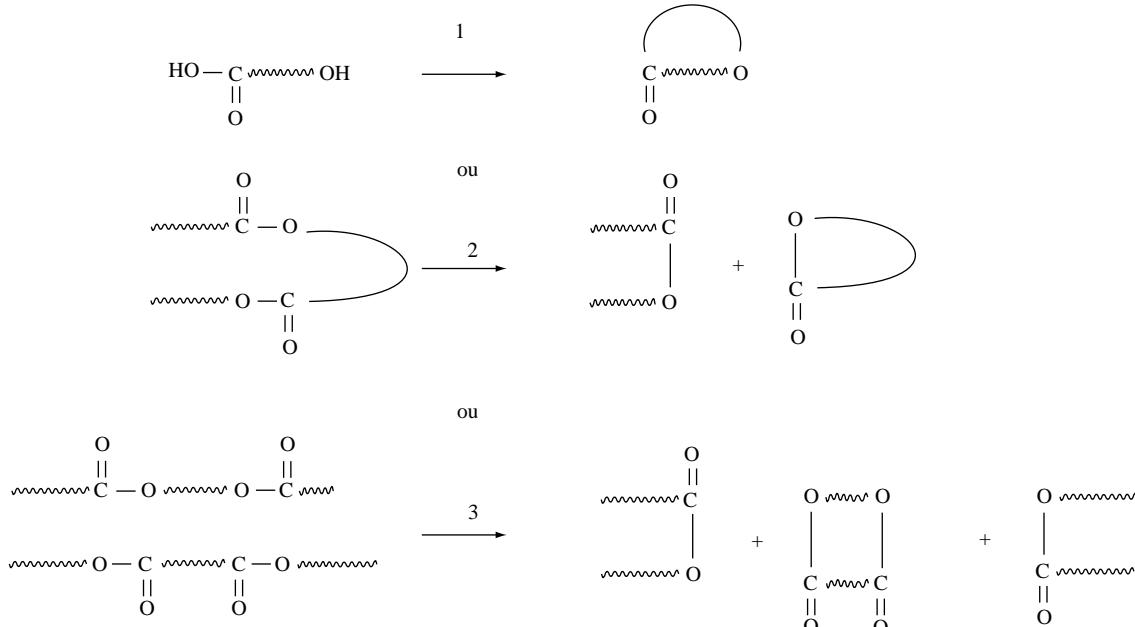


Figura 5. Possíveis mecanismos responsáveis pela formação de oligômeros cíclicos, onde ~~~~~ representa a cadeia polimérica^[25].

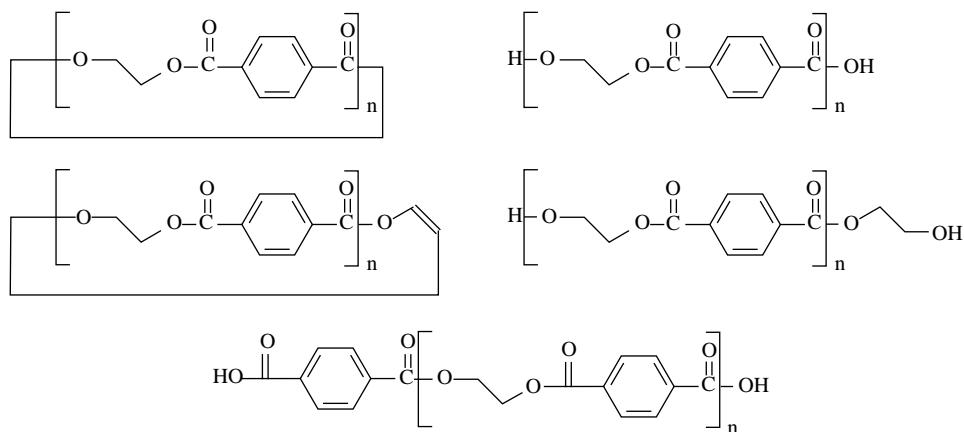


Figura 6. Principais oligômeros encontrados no PET reprocessado^[18].

mento da concentração (de 0,9 para 1,8-3,0 wt. %) de oligômeros cílicos e lineares após o reprocessamento do PET^[65]. A preocupação da indústria se relaciona ao fato desses produtos poderem catalisar o processo de degradação, pois a formação deles é intrínseca ao processamento. Isso se deve ao fato de alguns oligômeros apresentarem grupos carboxílicos finais, o que afeta diretamente a estabilidade térmica do PET. A Figura 6 ilustra alguns dos principais oligômeros encontrados em polímeros reprocessadas^[18].

Uma outra preocupação é o fato desses oligômeros apresentarem massas molares inferiores a 2500 g.mol⁻¹^[66] e poderem migrar para o alimento embalado. É de se esperar que a sua concentração aumente quando o polímero virgem for misturado com o reciclado. Hollifield et al.^[67] estudaram por cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC, a migração de oligômeros em embalagens PET utilizadas para embalar óleo de milho. Através de um processo de extração de oligômeros com o próprio óleo vegetal, eles observaram a presença majoritária (60 wt. %) do oligômero cílico trímero de PET, onde sua concentração era de 100 mg.kg⁻¹. Este valor supera o permitido pela FDA e a Anvisa. Portanto, futuramente será importante averiguar qual a possível migração desses oligômeros em embalagens de bebidas carbonatadas que ocupam, por exemplo, o maior mercado consumidor de garrafas PET no Brasil.

Unidades de dietileno Glicol (DEG)

Os oligômeros cílicos, o acetaldeído e o DEG são subprodutos do processo de síntese do PET^[2]. A formação de DEG pode ser explicada pela reação de desidratação das cadeias contendo grupos terminais éster 2-hidroxietila, forman-

do assim uma nova ligação éter, Figura 7^[1]. Entretanto, na literatura existem outros mecanismos propostos^[68]. Normalmente o produto acabado contém unidades de dietileno glicol distribuídas de forma aleatória em sua cadeia polimérica (de 1 a 3,6 mol %). Uma forma de reduzir a formação dessas unidades é através da adição de substâncias alcalinas, que atuariam como supressores de próton. Entretanto, devido à combinação de fatores como temperatura e tempo, a formação de DEG é favorecida, não podendo ser totalmente evitada^[1].

Assim como nos co-polímeros mencionados acima, a presença de tereftalato de dietileno na cadeia do PET também é responsável por alterar as propriedades físico-químicas do material durante o processamento do PET “grau-garrafa”. Os grupos éter aumentam o grau de flexibilidade das cadeias, retardando o processo de cristalização e reduzindo o grau de cristalinidade. Através desta propriedade é possível reduzir a “bruma” formada durante o resfriamento das garrafas PET no processo de injeção-sopro^[44,69,70]. Por outro lado, as unidades de DEG são conhecidas por induzirem a degradação térmica e termo-oxidativa do PET^[2,45,69], consequentemente, as unidades de DEG influenciam negativamente no processo de reciclagem de PET.

Durante o reprocessamento também pode ocorrer a degradação termo-oxidativa. Alguns trabalhos relatam que este tipo de degradação ocorre preferencialmente nas unidades de DEG, independente do fato dele estar em baixa concentração na matriz polimérica^[2,66,69,71]. A Figura 8 ilustra um possível mecanismo responsável pela catálise do processo de formação de cor no PET. As ligações éter são afetadas pela oxidação térmica, resultando na formação de radicais peróxidos, (OO····PET) que são convertidos a grupos hidroperóxido

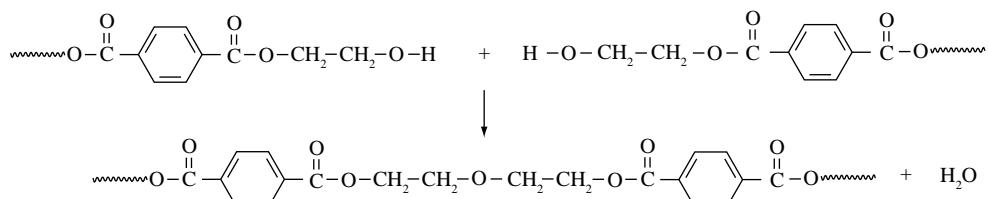


Figura 7. Formação das unidades de dietileno glicol na síntese do PET.

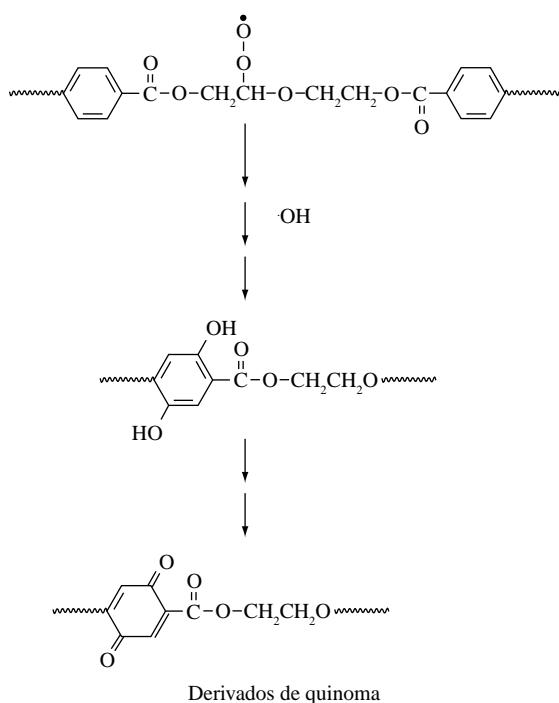


Figura 8. Mecanismo proposto para formação de cor no PET a partir da degradação termo-oxidativa das unidades de DEG^[2].

através da abstração de hidrogênio do grupo éter (etapa de propagação). O hidroperóxido decompõe gerando radicais hidroxila, ·OH que substituem os hidrogênios do anel aromático, resultando na formação de compostos dihidroxilados. Esses compostos conduzem à formação de estruturas tipo quinona incorporadas na cadeia do PET, sendo responsáveis pela rápida mudança de cor.

Lecomte et al.^[69] propuseram outro mecanismo envolvendo as unidades de DEG, Figura 9, baseado na degradação

térmica do polímero modelo poli (tereftalato de dietilenoglicol), PDEGT. Inicialmente ocorrem ataques nucleofílicos intramoleculares dos grupos éter presentes na cadeia. Esta hipótese é justificada pela alta mobilidade dos grupos éter combinada com a elevada temperatura de reprocessamento e densidade eletrônica maior do que os grupos hidroxílicos presentes no polímero. Como consequência, o índice de EG presente na cadeia do PDEGT remanescente aumenta e são formados compostos de baixa massa molar, tais como: oligômeros cíclicos e éteres cíclicos (epóxidos). Esse mecanismo também pode explicar o comportamento observado pelas indústrias de processamento de PET, que relatam o desaparecimento das unidades de DEG na cadeia polimérica^[2].

Outros polímeros

A separação adequada dos polímeros é muito importante para assegurar a qualidade dos produtos da reciclagem mecânica. Idealmente deve-se limitar as impurezas a níveis inferiores a 1 wt. (%). A presença de macrocontaminantes, como vidro, papel, metal ou outros polímeros, mesmo em concentrações pequenas pode alterar as propriedades do reciclado. A identificação dos polímeros é uma medida importante para facilitar a separação dos mesmos e pode ser utilizada por todos os ramos da indústria de reciclagem de polímeros^[72].

Um exemplo da importância da etapa de separação é o caso do PET, que pode sofrer cisão da cadeia principal por hidrólise na presença de traços de ácidos gerados por impurezas como PVC (Poli (cloreto de vinila)) e PVAc (Poli (acetato de vinila)). Na temperatura de processamento do PET, o PVC e PVAc sofrem degradação liberando ácido clorídrico e o ácido acético, respectivamente^[34]. Esses ácidos catalisam à hidrólise do PET, que é 10⁴ vezes mais rápida, do que a degradação térmica^[34,73]. Torres et al.^[74] estudaram as propriedades químicas, térmicas e mecânicas de três diferentes tipos de resinas PET submetidas

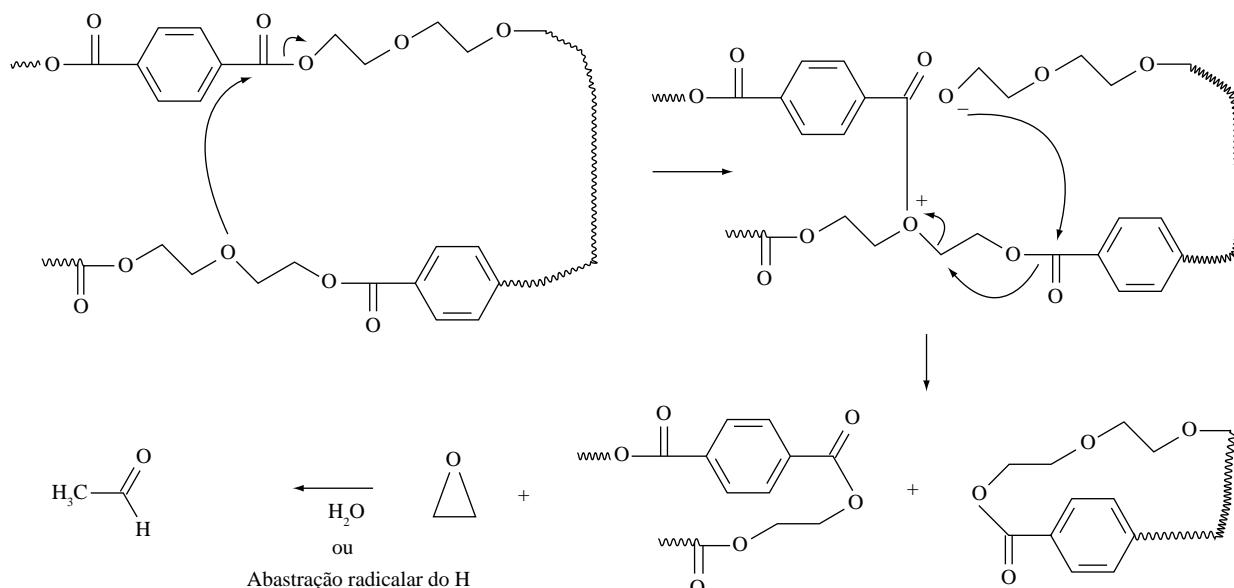


Figura 9. Mecanismo de degradação proposto para as unidades DEG do polímero modelo poli (tereftalato de dietilenoglicol), onde ~~~~~ representa a cadeia polimérica^[69].

ao processo de injeção: virgem e pós-consumo contaminadas com 20 e 6000 mg.kg⁻¹ de PVC. Eles mostraram que, ao contrário da resina virgem, o PET reciclado tem suas propriedades mecânicas afetadas. A presença de PVC estimula a produção de oligômeros cílicos e lineares, que agem como agente nucleante, aumentando o grau de cristalinidade^[75]. Eles também observaram uma drástica diminuição na viscosidade intrínseca (0,77 para 0,69 em amostras com 20 mg.kg⁻¹ e 0,80 para 0,61 em amostras com 6000 mg.kg⁻¹).

Conclusões

Durante a síntese e a reciclagem do PET reações secundárias podem ocorrer formando: acetaldeído, oligômeros e dietíleno glicol. Esses “subprodutos”, como os oligômeros, por exemplo, possuem potencial para migrarem e contaminar o alimento embalado. Existem poucos relatos na literatura destinados a entender a formação e a possível migração destes compostos, já que são intrinsecos ao processo de síntese e, na maioria das vezes, são otimizados pelo processo de reciclagem do PET (onde ocorrem degradações termomecânicas e termooxidativas). Um outro subproduto da síntese é o comonômero dietíleno glicol que é o precursor para a variação de cor no PET grau alimentício. Portanto na síntese do PET é importante controlar o teor de DEG presente na cadeia polimérica.

Futuramente novas tecnologias de limpeza do PET reciclado serão implementadas no cenário comercial brasileiro. Com o aval da legislação, existe uma grande expectativa que o Brasil atinja o maior índice de reciclagem mecânica no cenário mundial devido à expansão do mercado consumidor do PET pós-consumo. Isso se deve ao fato do Brasil possuir um grande segmento do mercado de plásticos destinado à indústria de embalagens e de alimentos.

Em conclusão, nesta revisão procuramos mostrar diversos aspectos relacionados com a degradação e reciclagem do PET dando ênfase ao efeito dos co-monômeros e da forma de processamento. Apesar do PET já ser conhecido e usado há muitas décadas, ainda há muito para se entender no que se refere à interação dos sub-produtos de degradação e os alimentos embalados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e a FAPESP por uma bolsa para WR (2007/54023-0) e por um auxílio à pesquisa (2004/15084-6). MAP agradece a bolsa de pesquisador do CNPq.

Referências Bibliográficas

1. Paul, D.; Goodman, I. & Kroschwitz, J. I. - “Polyesters to Polypeptide Synthesis” – “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, 2nd Ed., vol. 12, J.I. Kroschwitz Ed., New York (1985).
2. MacDonald, W. A. - Polym. Int. **51**, p.923 (2002).
3. <<http://www.abiplast.org.br>>, acessado em setembro (2008).
4. <<http://www.plastivida.org.br>>, acessado em julho (2008).
5. Hendricksin, C.; Lave, L. & McMichael, F. - Chemtech, **25**, p.56 (1995).
6. <<http://www.cempre.org.br>>, acessado em julho (2008).
7. Brognoli, R. - Dossiê técnico, SENAI/RS, Junho (2006).
8. <<http://indexet.gazetamercantil.com.br>>, acessado em dezembro (2008).
9. Pacheco, E. B. & Hemais, C. A. - Polímeros: Ciência e Tecnologia, **9**, p.59 (1999).
10. <<http://www.advancesincleanerproduction.net>>, acessado em setembro (2008).
11. Regulamento técnico Mercosul: Embalagens descartáveis de Poli(tereftalato de etileno) – PET – multicamada destinadas ao acondicionamento de bebidas não alcólicas carbonatadas, MERCOSUL/GMC/RES Nº 25/99.
12. Regulamento técnico Mercosul: Embalagens de poli(tereftalato de etileno), (PET), pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinadas a entrar em contato com alimentos. MERCOSUL/GMC/RES. Nº 30/07.
13. Zamparolli, D. & Jorge, C. - Revista Plástico Moderno: PET reciclado grau alimento promete revolução. p.33-40, julho, 2008.
14. Begley, T. H. - Food Addit. Contam., **14**, p.545 (1997).
15. Konkol, L. - “Contaminant Levels in Recycled PET Plastic”. PhD Thesis. Swinburne University of Technology, Australia (2004).
16. Partenheimer, W. & Graziano, D. J. - Patent US 5081290, 1992.
17. Pernicone, N.; Cerboni, M.; Prelazzi, G.; Pinna, F. & Faherazzi, G. - Catal Today, **44**, p.129 (1998).
18. Awaja, F. & Pavel, D. - Eur. Polym. J., **41**, p.1453 (2005).
19. <<http://www.gruppomg.com.br/home.asp>>, acessado em julho (2008).
20. Samanta, K. D. & Ng, K. M. - AIChE J., **45**, p.1808 (1999).
21. Yang, K. S.; An, K. H.; Choi, C. N.; Jin, S. R. & Kim, C. Y. - J. Appl. Polym. Sci., **60**, p.1033 (1996).
22. Ravindranath, K. & Mashelkar, R. A. - Polym. Eng. Sci., **22**, p.610 (1998).
23. Chegolya, A. S.; Shevchenko, V. V. & Mikhailov, G. D. J. - J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem., **17**, p.889 (1979).
24. Kemkes, J. F. - US Patent 3497473, (1970).
25. Pang, K.; Kotek, R. & Tonelli, A. - Prog. Polym. Sci., **31**, p.1009 (2006).
26. Ravindranath, K. & Mashelkar, R. A. - Chem. Eng. Sci., **41**, p.2197 (1986).
27. Pó, R.; Occhiello, E.; Giannotta, G.; Pelosini, L. & Abis L. - Polym. Adv. Technol., **7**, p.365 (1996).

28. Duh, B. - *Polymer*, **43**, p.3147 (2002).
29. Duh, B. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, p.1748 (2001).
30. Zhi-Lian, T.; Gao, Q.; Nan-Zun, H. & Sironi, C. - *J. Appl. Polym. Sci.* **57**, p.473 (1995).
31. Kim, H.; Gilbert, S. G. & Johnson, J. B. - *Pharm Res* **7**, p.176 (1990).
32. Monteiro, M.; Nerin, C. & Reyes, F. G. R. - *Food Addit. Contam.* **13**, p. 575 (1996).
33. Coltro, L. & Buratin, A. E. P. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **14**, p. 206 (2004).
34. De Paoli, M-A. - "Degradação e Estabilização de Polímeros", p.2,31-33 e 162 (2008), <<http://www.chemkeys.com>>, acessado em julho de 2008.
35. Shah, T. H.; Bhatty, J. I. & Gamlen, G. A. - *Polymer*, **25**, p.1333 (1984).
36. Karayannidis, G. P.; Roupakias, C. P.; Bikaris, D. N. & Achilias, D. S. - *Polymer* **44**, p.931 (2003).
37. Thier-Grebe, R.; Rabe, M. - *Property Acordis*, October 1 (2000).
38. Thiele, U. K. - *Chem. Fibers Int.* **54**, p.162 (2004).
39. Finelli, L.; Lorenzetti, C.; Messori, M.; Sisti, L. & Vannini, M. - *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, p.1887 (2004).
40. Synetix – World patent WO 9 928 033 (1999).
41. Li, B.; Yu, J.; Lee, S. & Ree, M. - *Eur. Polym. J.* **35**, p.1607 (1999).
42. Kint, D. P. R.; Ilarduya, A. M. D. & Munoz-Guerra, S. - *J. Polym. Sci.: Part. A: Polym. Chem.* **39**, p.1994 (2001).
43. McDowell, C. C.; Freeman, B. D.; McNeely, G. W.; Haider, M. I. & Hill, A. J. - *J. Polym. Sci.: Part. B Polym. Phys.* **36**, p.2981 (1998).
44. Yu, T.; Bu, H. & Chen, J. - *Makromol. Chem.*, **187**, p.2697 (1986).
45. Hergenrother, W. L. - *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **12**, p.875 (1974).
46. Hartwig K. - "Modeling and optimization of barrier properties for stretch blow molded bottles". *in: Conference Proceedings, SPE. ANTEC, Atlanta, USA* (1998).
47. Polyakova, A.; Liu, R. Y. F.; Shiraldi, A.; Hiltner, A. & Baer, E. - *J. Polym. Sci.: Part. B Polym. Phys.* **39**, p.1889 (2001).
48. Khemani, K. C. - *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, p.91 (2000).
49. Samperi, F.; Puglisi, C.; Alicata, R. & Montaudo, G. - *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, p.3 (2004).
50. Mancini, S. D.; Matos, I. G. & Almeida, R. F. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **14**, p. 69 (2004).
51. Spinacé, M. A. - "Poli (tereftalato de etileno): reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização", Teste de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, (2000).
52. Spinace, M. A. & De Paoli, M-A - *J. Appl. Polym. Sci.*, **78** p.20 (2001).
53. Ciolacu, F. C. L.; Choudhury, N. R.; Dutta, N. & Voelcker, N. H. - *Macromolecules*, **39**, p.7872 (2006).
54. Edge, M.; Wiles, R.; Allen, N. S.; McDonald, W. A. & Mortlock, S. V. - *Polym. Degrad. Stab.* **53**, p.141 (1996).
55. Lorusso, S.; Gramiccioni, L.; Marzio, S. Di; Milana, M. R. & Prospero, P. Di & Papetta, A. - *Annali di Chimica*, **75** p.403 (1985).
56. Bryant, J. J. L. & Semlyen, J. A. - *Polymer*, **38**, p.2475 (1997).
57. Shukla, S. R. & Kulkarni, K. S. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, p.1987 (1999).
58. Cimicioglu, A. L.; Zeronian, S. H.; Alger, K. W. & Collins, M. J. - *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, p.4719 (1986).
59. Holland, B. J. & Hay, J. N. - *Polymer*, **43**, p.1797 (2002).
60. Vermylen, V.; Lodefier, P. & DeVaux, J. - *J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.*, **38**, p.416 (2000).
61. Costley, C. T.; Dean, J. R.; Newton, I. & Carroll, J. - *Anal. Commun.*, **34**, p.89 (1997).
62. Goodman, I. & Nesbitt, B. F. - *Polymer*, **1**, p.384 (1960).
63. Hudgins, W. R.; Theurer, K. & Mariani, T. - *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **34**, p.145 (1978).
64. Begley, T. H. & Hollifield, H. C. - *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, p.468 (1989).
65. Scheirs, J. - "Polymer recycling, science, technology and application", John Wiley, London (1998).
66. Romão, W.; Franco, M. F.; Corilo, Y. E.; Eberlin, M. N. & De Paoli, M-A - "Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms", *in: The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting*, June 15-19, Salerno, Itália (2008).
67. Begley, T. H. & Hollifield, H. C. - *J. Agric. Food. Chem.*, **38**, p.145 (1990).
68. Hovenkamp, S. G. & Munting, J. P. - *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **8**, p.679 (1970).
69. Lecomte, H. A. & Ligget, J. J. - *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, p.681 (2006).
70. Patkar, M. & Jabarin, S. A. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, p.1749 (1993).
71. Ciolacu, C. F. L.; Choudhury, N. R. & Dutta, N. K. - *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, p.875 (2006).
72. Spinacé, M. A. & De Paoli, M-A. - *Quim. Nova*, **28**, p.65 (2005).
73. Mancini, S. D. & Zanin, M. - *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **12**, p.34 (2002).
74. Torres, N.; Robin, J. J. & Boutevin, B. - *Eur. Polym. J.*, **36**, p.2075 (2000).
75. Dullo, V.; Pó, R.; Borrelli, R.; Guarini, A. & Santini, C. D. - *Angew Makromol. Chem.*, **225**, p.109 (1995).

Enviado: 04/11/08

Reenviado: 16/12/08

Aceito: 08/01/09