

Despolimerização Química de PET Grau Garrafa Pós-consumo na Presença de um Catalisador Catiônico, o Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB)

Gabriela Vanini, Eustáquio V. R. de Castro, Eloi Alves da Silva Filho, Wanderson Romão
Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, UFES

Resumo: Neste trabalho foi desenvolvida uma nova metodologia de reciclagem química do poli(tereftalato de etileno) grau garrafa pós-consumo, PET_{pc} , através da reação de despolimerização em meio alcalino (solução de hidróxido de sódio, NaOH, de $7,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$) e como catalisador o tensoativo catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio, CTAB ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). A presença de CTAB aumentou o rendimento da reação em cerca de 85% e reduziu o tempo reacional de 6 para 2 h, quando utilizado em mistura NaOH/CTAB na proporção de 4:1 (% v/v) com 2 g de PET_{pc} . O produto final, o monômero ácido tereftálico, TPA, foi caracterizado por análise termogravimétrica, calorimetria diferencial varredura, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e espectrometria de massas. Os resultados foram comparados com os da matéria-prima, PET_{pc} . Além disso, o catalisador CTAB permaneceu no meio reacional (fase aquosa), sem interferir no processo de purificação do TPA.

Palavras-chave: Brometo de hexadeciltrimetilamônio, reciclagem química, CTAB, poli(tereftalato de etileno), PET, ácido tereftálico.

Chemical Depolymerization of Post-Consumption Bottle-Grade Poly(ethylene terephthalate) in the Presence of the Cationic Catalyst Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB)

Abstract: In this work, a new analytical methodology has been developed for the chemical recycling of post-consumption bottle-grade poly(ethylene terephthalate), PET_{pc} through depolymerization reaction in alkaline solution (NaOH solution of 7.5 mol L^{-1} at $100 \text{ }^\circ\text{C}$), using the surfactant cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB, $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) as catalyst. The presence of CTAB increased the reaction performance by ca. 85%, while the reaction time was decreased from 6 to 2 h when the mixture NaOH/CTAB was used in a proportion of 4:1 (% v/v) with 2 g of PET_{pc} . The final product, the monomer terephthalic acid (TPA), was characterized by thermogravimetry analysis, differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy and mass spectrometry. The results were compared with those for the raw material, PET_{pc} . Furthermore, the catalyst CTAB remained in the alkaline environment (aqueous phase), without interfering with the TPA purification process.

Keywords: Cetyl trimethyl ammonium bromide, chemical recycling, CTAB, poly(ethylene terephthalate), PET, terephthalic acid.

Introdução

O polímero poli(tereftalato de etileno) (PET) é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo^[1], sendo desenvolvido na década de 40 pelos químicos Rex Whinfield e James Dickson^[2,3]. O PET é sintetizado a partir de duas reações de policondensação distintas: i) reação de esterificação direta, contendo o ácido tereftálico (TPA) e o etileno glicol (EG), ou ii) reação de transesterificação, no qual a principal diferença está relacionada com a substituição do TPA pelo éster tereftalato de dimetileno (DMT)^[4-7].

No Brasil a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%), destacando-se a Indústria de bebidas carbonatadas (refrigerantes). Propriedades como leveza, resistência e transparência fornecem ao

PET características desejadas para satisfazer este setor industrial^[7,8]. O PET grau garrafa pós-consumo, PET_{pc} , é o termoplástico mais reciclado no Brasil, colocando o nosso país em uma posição de destaque no cenário mundial de reciclagem mecânica (RM) do PET: o Brasil ocupa a segunda posição no cenário mundial de reciclagem de PET (53%), perdendo apenas para o Japão (RM de 62 wt. %)^[7,9].

Além da reciclagem secundária ou mecânica pelo processo de extrusão convencional,^[6-14] é importante o desenvolvimento de novas metodologias na reciclagem do PET_{pc} , na tentativa de minimizar os impactos ambientais e econômicos. Dentro dessa vertente, a reciclagem terciária ou química é uma alternativa para o fortalecimento do cenário mundial de reciclagem,

uma vez que a resina de PET virgem e outros produtos petroquímicos podem ser obtidos a partir de uma matéria-prima “verde”, ou seja, monômeros e/ou oligômeros recuperados e purificados via reação de despolimerização química^[15-23]. Logo, a necessidade da utilização de recursos não renováveis, neste caso o petróleo, pode ser reduzida.

Nas últimas décadas, o uso de tensoativos (ou surfactantes) teve um aumento significativo em praticamente todos os campos da Química. Eles são frequentemente empregados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou modificar a velocidade reacional^[24-26].

Na reação de despolimerização química do PET, alguns trabalhos são reportados usando catalisadores para aumentar o rendimento da reação de despolimerização do PET^[15,17,22,23,27]. Em 2007, Atta^[27] usando dietanolamina e acetato de manganês como catalisador a 170-210 °C em atmosfera de nitrogênio produziram oligômeros com massa molar numérica média variando de 900 a 9000 g mol⁻¹ durante um período de 3-4 hs de reação. Resultados similares também foram obtidos por Viana et al.^[18] usando EG e acetato de zinco como catalisadores. Para reduzir o tempo reacional (≈1h), Tawfik e Eskander^[22] usaram como catalisador óxido de dibutil estanho ao invés de acetato de manganês. O principal produto reacional obtido foi o oligômero bis (2-hidroxietileno) tereftalâmida. Em todos os casos, condições severas de temperatura (>170 °C) e catalisadores a base de compostos inorgânicos são usados na despolimerização química do PET_{pc}.

Em 2009, visando à substituição da hidrólise alcalina e ácida e do uso de catalisadores inorgânicos, Liu et al.^[23] usaram líquidos iônicos como solvente e catalisador na hidrólise do PET_{pc}. O rendimento na produção do monômero TPA foi de 88%. Entretanto, o tempo e a temperatura reacional continuaram semelhantes aos processos anteriores (4,5 h e 170 °C, respectivamente)^[23].

Neste trabalho, acredita-se que a utilização de moléculas tensoativas em reações interfaciais e superficiais representa uma boa alternativa para os processos de despolimerização química do PET_{pc} podendo otimizar o tempo e a temperatura reacional. Nessa vertente, Di Souza, Torres e Filho^[15] analisaram o efeito de dois tensoativos (dodecil sulfato de sódio, DDS, e monoleato de polioxietileno sorbitano, Tween) na despolimerização química do PET_{pc} em meio alcalino. Um rendimento de ≈100 % no processo de despolimerização é obtido após 6 h de reação em solução de hidróxido de sódio, NaOH, 7,5 mol L⁻¹ a 100 °C e 1 atm. Apesar da menor temperatura reacional, o processo de purificação e recuperação do TPA (a partir de uma solução de ácido sulfúrico) pode favorecer a migração de tensoativos aniônicos como foi mostrado por medidas de DSC, provocada pela presença de impureza de DDS no TPA recuperado^[15]. Uma alternativa seria o uso de tensoativos catiônicos^[17].

Spaseska e Civkaroska^[17] analisaram o uso do tensoativo catiônico brometo de trietilmetilamônio, TOMAB, na despolimerização alcalina do PET_{pc} a 80-120 °C. Um rendimento na produção do TPA maior que 80% foi obtido em um curto período de tempo reacional, 3 h. Portanto, neste trabalho é proposta uma nova metodologia de reciclagem química do PET_{pc} em meio alcalino (reação de hidrólise) usando um tensoativo

catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio, CTAB, para recuperação do ácido tereftálico (TPA) de forma rápida e eficiente, reduzindo assim, o custo reacional.

A escolha do CTAB se deve ao fato da sua utilização como um dos principais tensoativos catiônicos aplicados na catálise de reações^[24]. Alguns exemplos são: i) a determinação simultânea de misturas binárias de cianeto, sulfito e sulfato mediante a reação com o ácido 5,5 ditobis (2-nitrobenzóico);^[28] ii) determinação do íon cianeto baseado em reações com dissulfetos aromáticos;^[29] iii) determinação de compostos fenólicos;^[30] e iv) de drogas tais como a isoniazida^[31].

Experimental

Reciclagem química

A reciclagem química do PET_{pc} foi dividida em duas etapas: despolimerização sem a presença do tensoativo CTAB (Reação I, Figura 1) e despolimerização com a presença do tensoativo CTAB (Reação II, Figura 1). Todas as reações foram realizadas em meio alcalino (NaOH 7,5 mol L⁻¹) a uma temperatura de 100 °C. Antes da reação de despolimerização do PET, as garrafas de PET_{pc} (incolores ou verdes) foram submetidas a um processo de limpeza, sendo dividido em cinco etapas: i) as garrafas de PET_{pc} foram selecionadas a partir da coleta seletiva; ii) a boca e o fundo da garrafa foram retirados; iii) o restante foi lavado com água destilada, detergente e álcool isopropílico; posteriormente, foi feito iv) a secagem; e, finalmente, v) a pelletização com um furador de papel, diminuindo e uniformizando assim, a superfície de trabalho.

Reação de despolimerização sem CTAB

Para a reação de despolimerização sem CTAB, cerca de 2 g de PET_{pc} foi adicionado em um balão volumétrico de duas bocas contendo um volume de solução de NaOH de 50 mL, Reação I, Figura 1. A concentração de NaOH foi mantida constante (7,5 mol L⁻¹). O balão foi colocado em um sistema de aquecimento que inclui uma chapa aquecedora contendo uma cuba com óleo vegetal sobre um agitador magnético. Em uma das bocas do balão, conectou-se um condensador para que a reação pudesse ocorrer com refluxo, evitando assim, variação de volume do sistema reacional. Na outra boca do balão, adaptou-se um termômetro para controlar a temperatura da solução em 100 ± 3 °C. Após 6 h de aquecimento e agitação do sistema, a solução obtida foi transferida para um béquer, resfriada e deixada em repouso por 30 minutos. O produto final, TPA, era precipitado através da adição de ácido sulfúrico concentrado^[15]. Finalmente, uma filtração simples e um processo de secagem (60 °C por 24 h) foi realizado para purificação do TPA.

Reação de despolimerização com CTAB

Para a reação de despolimerização com CTAB, cerca de 2 g de PET contendo solução de hidróxido de sódio 7,5 mol L⁻¹ e solução de CTAB 1 × 10⁻² mol L⁻¹ foram adicionados em um balão volumétrico de duas bocas (Reação II, Figura 1). A razão de volumes de ambas as soluções foram variadas, Tabela 1. As condições de

temperatura e agitação são as mesmas do procedimento anterior¹⁵.

O rendimento reacional para as reações, X_{PET} , foi calculado no final de cada reação em função do tempo (Tabela 1) de acordo com a Equação 1. Este procedimento foi realizado em duplicata, logo, a média e o desvio padrão foram obtidos.

$$X_{PET} (\%) = [(m_{PETinicial} - m_{PETfinal}) / (m_{PETinicial})] \times 100 \quad (1)$$

sendo $m_{PETinicial}$ e $m_{PETfinal}$ a massa inicial e final do PET_{pc}, respectivamente.

Caracterização

O TPA foi caracterizado por medidas de termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectrometria de alta resolução e exatidão de massas

(ESI(-)-MS). Os resultados obtidos são comparados com o material de partida, PET_{pc}.

A análise de TGA foi realizada em um equipamento Shimadzu TG-50. Aproximadamente 10 mg da amostra foi usada. Os experimentos foram realizados a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera inerte (N₂) e oxidante (ar sintético) em um intervalo de temperatura de 30 a 450 °C.

Um DSC Q100 (TA Instruments) controlado pelo software Universal V4.7 (TA Instruments) foi utilizado na aquisição dos dados das curvas de DSC. Os experimentos foram realizados a taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C min⁻¹, com fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 260 °C. O primeiro ciclo de aquecimento foi realizado para destruir a história térmica do material e os dados do primeiro ciclo de resfriamento e segundo ciclo de aquecimento foram coletados para a determinação da temperatura de transição vítrea, T_g, temperatura de fusão, T_m, e temperatura de cristalização, T_c.

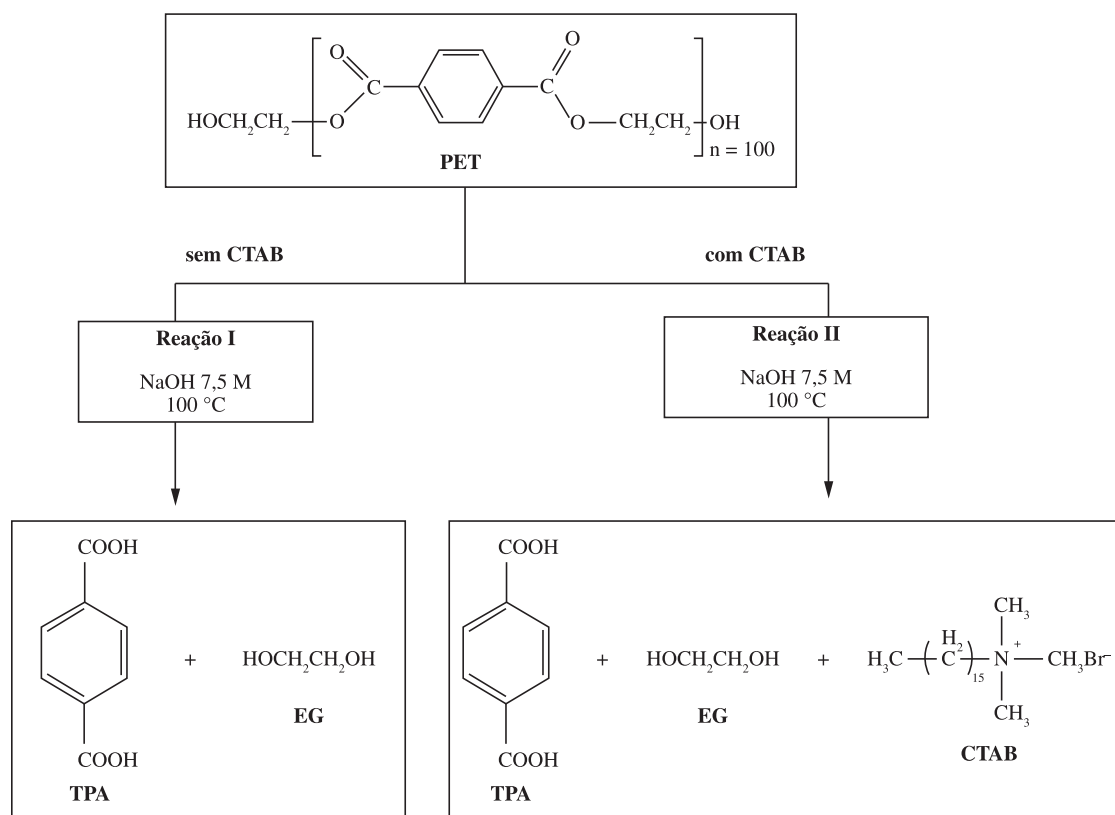


Figura 1. Reações químicas de despolimerização do PETpc: sem CTAB (Reação I) e com CTAB (Reação II).

Tabela 1. Estudo da cinética de despolimerização do PETpc variando o volume da solução de NaOH 7,5 mol L⁻¹ e CTAB 1 × 10⁻² mol L⁻¹.

| Experimento | Volume de NaOH 7,5 mol L ⁻¹ (mL) | Volume de CTAB 1 × 10 ⁻² mol L ⁻¹ (mL) | Tempo reacional (min) |
|-------------|---|--|-----------------------|
| 1 | 50 | 0 | 360 |
| 2 | 40 | 10 | 120 |
| 3 | 20 | 30 | 360 |
| 4 | 10 | 40 | 360 |
| 5 | 5 | 45 | 360 |

Um espectrômetro de FTIR, FTLA 2000-102 (ABB-BOMEM), adquirido no modo transmissão em pastilha de KBr foi utilizado. As análises foram feitas no modo *single*, com resolução de 4 cm^{-1} , em um intervalo de comprimento de onda de $4000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ e média de 32 varreduras.

Para confirmar a estrutura do TPA, medidas de espectrometria de alta resolução e exatidão de massas ($5.000\text{ e }50\text{ ppm}$) foram realizadas. Os espectros foram obtidos em um ESI-QTOF (*electrospray ionization quadrupole time-of-flight*) no modo negativo de aquisição de íons: experimentos de ESI(-)MS e ESI(-)MS/MS foram realizados. A amostra foi dissolvida em uma solução de metanol em meio básico ($0,1\%$ de NH_4OH) a uma concentração de $1\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. As condições de ionização usadas foram: (a) voltagem do capilar: 3 kV ; (b) voltagem do cone: 8 V ; (c) temperatura de dessolvatação do gás: $100\text{ }^\circ\text{C}$; e (d) *Collision-induced dissociation* (CID): $4\text{-}40\text{ eV}$.

Resultados e Discussão

O estudo da cinética de despolimerização química foi realizado para determinar a eficiência do CTAB como catalisador reacional. Visando entender melhor o processo de ação do tensoativo, o volume do CTAB em meio alcalino foi variado e os resultados são apresentados na Tabela 1. O experimento que apresentou a melhor eficiência foi o 2, no qual um X_{PET} de $\approx 85\%$ foi obtido em tempo reacional de 2 h. Esses valores foram obtidos quando se utiliza a solução de NaOH e CTAB em uma proporção de 4:1 (v/v %).

A Figura 2 mostra a curva de X_{PET} em função do tempo (min) para os experimentos 1 e 2. Note que além do CTAB reduzir o tempo reacional de 360 para 120 min, ele aumenta a cinética de despolimerização química do PET_{pc} e o rendimento da produção do TPA ($X_{\text{PET}} = 85\%$). Esse resultado é superior aos reportados na literatura^[15,17] em que outros tensoativos foram analisados na despolimerização química do PET_{pc} em meio alcalino.

A Figura 3a, b mostra os resultados de TGA em atmosfera inerte e oxidante para o material de partida, PET_{pc} e o produto final da reação de despolimerização, TPA, na presença de CTAB. Em ambos os casos

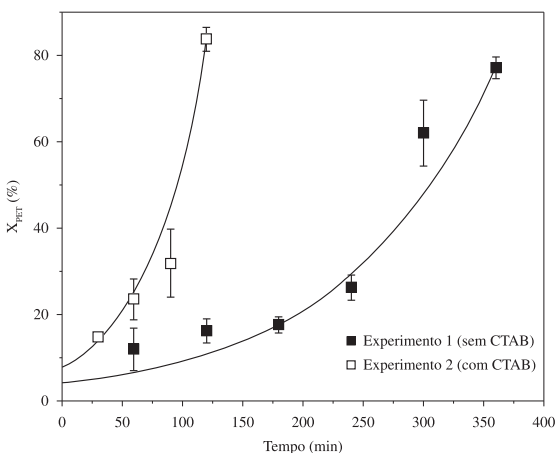


Figura 2. Cinética de despolimerização química do PET_{pc} para os experimentos 1 (sem CTAB) e 2 (com CTAB).

(N_2 e ar sintético), o TPA, Figura 3a, apresentou o mesmo mecanismo de decomposição térmica, variando em uma faixa de $250\text{ e }350\text{ }^\circ\text{C}$ ^[15]. Diferentemente, o PET_{pc} , Figura 3b, apresenta uma maior estabilidade térmica:

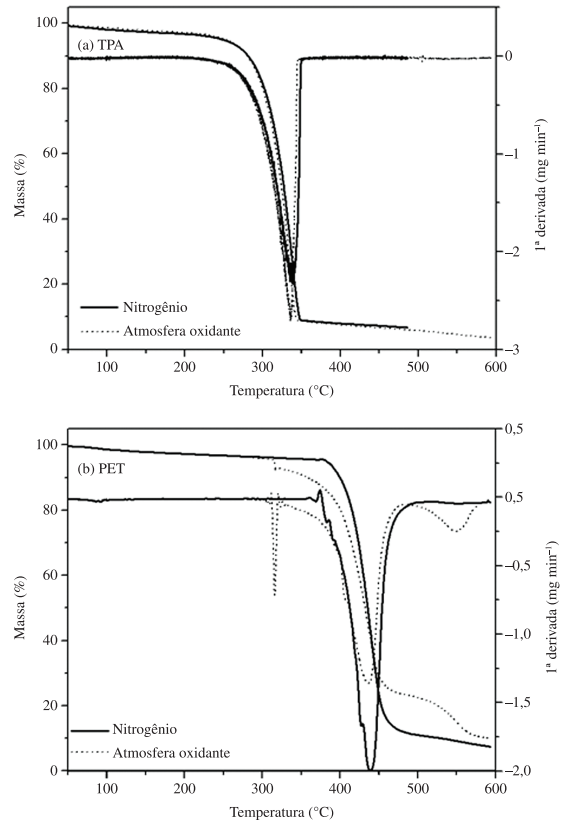


Figura 3. Curvas de TGA em atmosfera inerte e oxidante para o (a) TPA e o (b) PET_{pc} . O TPA foi obtido pela reação de despolimerização em meio alcalino na presença de CTAB.

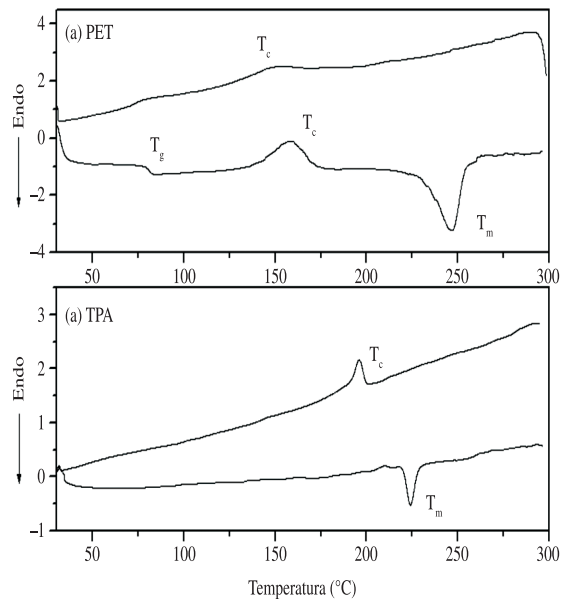


Figura 4. Curvas de DSC para a primeira e segunda rampas de resfriamento e aquecimento, respectivamente, para as amostras de (a) PET_{pc} e (b) TPA.

310-600 °C em atmosfera oxidante e 370-500 °C em atmosfera inerte. É importante observar também que o PET_{pc} em atmosfera oxidante apresenta três eventos de perda de massa: o primeiro inicia-se a 310 °C, o segundo a 350 °C e o terceiro a 490 °C^[20]. A primeira perda de massa se deve a presença de co-mônômeros como dietileno glicol, DEG, ou aditivos químicos. Já a segunda perda de massa é consequente da presença de EG na cadeia do PET_{pc}. Os grupos EG e DEG são mais lábeis e susceptíveis a degradação termooxidativa^[9,12,13,32]. Por fim, a terceira perda de massa corresponde aos grupos aromáticos.

Os termogramas de DSC para a primeira e segunda curvas de resfriamento e aquecimento, respectivamente,

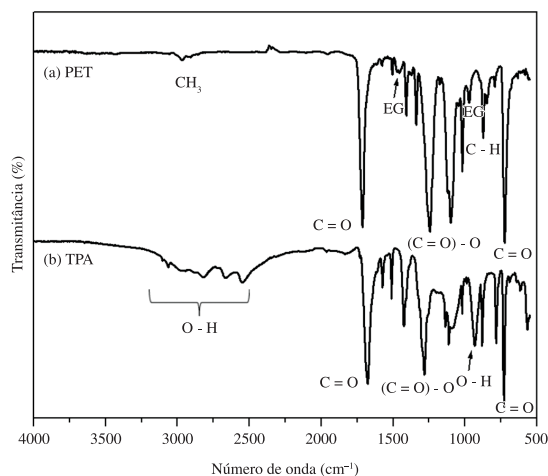


Figura 5. Espectros de FTIR para o (a) PET_{pc} e o (b) monômero TPA obtido pela reação de despolimerização em meio alcalino na presença de CTAB.

são mostradas na Figura 4a, b correspondendo as amostras de PET_{pc} (Figura 4a) e TPA (Figura 4b). Para o PET_{pc} a curva de resfriamento não apresenta um pico de cristalização (T_c) definido, logo, o material possui uma cinética de cristalização lenta, justificando a sua alta massa molar e a presença de copolímeros que retardam o processo de cristalização (propriedade que fornece ao PET a transparência desejada durante o processamento por injeção-sopro), Figura 4a^[10,20]. A cristalização do PET_{pc} só se completa quando a segunda curva de aquecimento é realizada, sendo observado um $T_c = 158$ °C, Figura 4a. A segunda curva de aquecimento mostra uma $T_g = 81$ °C e $T_m = 247$ °C para PET_{pc} concordando com os trabalhos publicados pelo grupo do prof. De Paoli^[10,11,13,14].

Para o TPA, Figura 4b, observa-se um pico de T_c definido em torno de 190 °C e $T_m = 225$ °C. Esses valores são similares aos encontrados para amostras de TPA recuperado^[15].

As Figuras 5a, b mostram os espectros de FTIR do PET_{pc} (Figura 5a) e do TPA (Figura 5b), respectivamente. Um espectro de FTIR para o PET_{pc} apresenta bandas de deformações axiais típicas nas regiões de 2900 cm^{-1} para grupo CH_2 ; 1715 e 730 cm^{-1} para grupo C=O ; 1460 e 977 cm^{-1} para o grupo EG; e 1250 cm^{-1} para o grupo $(\text{C=O})-\text{O}$ ^[33,34]. Quando se compara ao espectro de FTIR do monômero TPA (Figura 5b), as principais diferenças observadas são: i) desaparecimento das deformações referentes ao grupo alifático, EG; ii) deslocamento das bandas de C=O para menores frequências de absorção devido a ligações de hidrogênio intermoleculares da molécula de TPA (1660 e 725 cm^{-1} , respectivamente); iii) e o aparecimento de bandas de absorção intensas e largas na região de 2500-3300 cm^{-1} referentes ao grupo O-H ^[35].

A Figura 6a mostra o espectro de ESI(-)-MS para solução de TPA, obtido pela processo de

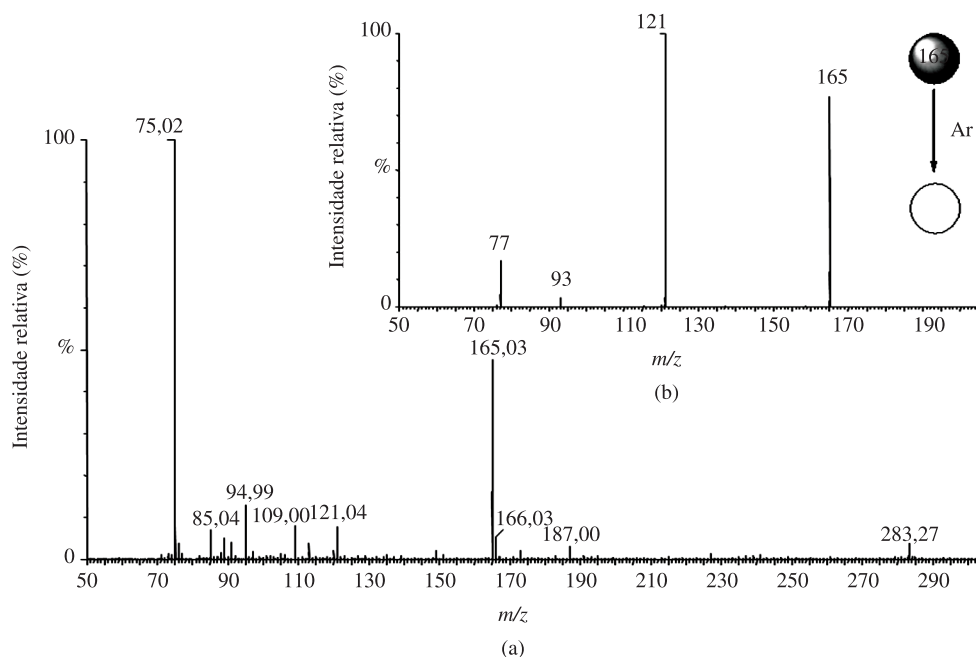


Figura 6. (a) ESI(-)-MS para TPA identificado como $[\text{TPA} - \text{H}]^-$: m/z 165 e $[\text{TPA} - 2\text{H} + \text{Na}]^-$: m/z 187; e (b) ESI(-)-MS/MS para o íon de m/z 165.

despolimerização química com CTAB. Uma mistura de metanol e NH_4OH , 0,1% v/v foi usada como solvente. O TPA é identificado como molécula desprotonada em duas formas: $[\text{TPA} - \text{H}]^-$: m/z 165 e $[\text{TPA} - 2\text{H} + \text{Na}]^+$: m/z 187. É importante notar que o CTAB permanece em solução alcalina durante toda a etapa reacional. Caso ele fosse uma impureza do processo de purificação do TPA, o íon $[\text{CTAB} - \text{Br}]^+$ de m/z 284 deveria ser obtido^[36,37]. Uma elucidação estrutural mais detalhada do TPA pode ser feita a partir dos resultados de $\text{ESI}(-)\text{-MS/MS}$, Figura 6b. A dissociação do íon de m/z 165 produz os fragmentos de m/z 121 e 77, ambos correspondentes a eliminação de CO_2 (44 Da) como molécula neutra a partir do TPA.

Conclusão

Foi possível desenvolver uma nova metodologia analítica para a reciclagem química do poli(tereftalato de etileno) pós-consumo, PET_{pc} . Após a reação de despolimerização química em meio alcalino, um maior rendimento é obtido (85%) quando se usa o tensoativo catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio, CTAB, como catalisador. A presença do tensoativo CTAB aumentou o rendimento da reação e reduziu o tempo reacional de 6 para 2 h, desde que uma proporção em volume de 4/1 da mistura NaOH/CTAB seja usada. As técnicas utilizadas nesse trabalho (análise termogravimétrica, calorimetria diferencial varredura, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier e espectrometria de massas) mostraram o perfil químico do TPA, em que o catalisador CTAB permanece no meio reacional, sem interferir no processo de purificação do TPA.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES por uma bolsa para WR e GV, ao CNPq, à FAPES e à Petrobras por auxílio à pesquisa; e ao Instituto de Química da Unicamp pelas medidas de DSC e espectrometria de massas (Laboratório Thomson de Espectrometria de Massas).

Referências Bibliográficas

1. Ferreira, C. T.; Fonseca, J. B. & Saron, C. - *Polímeros*, **21**, p.118 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000029>
2. Não Sou Descartável. Disponível em: <<http://reciclaveldescartavel.wordpress.com>>. Acesso em: 31 ago. 2011.
3. Callister, Jr. & William, D. - “Ciência e Engenharia dos Materiais - Uma Introdução”, LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A. ed., Rio de Janeiro (2002).
4. Canevarolo, S. V. - “Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros”, Artliber ed., São Paulo (2002).
5. Shimamoto, G. G.; Kazitoris, B.; Lima, L. F. R.; Abreu, N. D.; Salvador, V. T.; Bueno, M. I. M. S.; Castro, E. V. R.; Filho, E. A. & Romão, W. - *Quím. Nova*, **34**, p.1389 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000800017>
6. Romão, W.; Franco, M. F.; Bueno, M. I. M. S.; Eberlin, M. N. & De Paoli, M-A. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, p.2993 (2010).
7. Romão, W.; Spinacé, M. A. S. & De Paoli, M. A. - *Polímeros*, **19**, p.121 (2009).
8. MacDonald, W. A. - *Polym. Test.*, **51**, p.923 (2002).
9. 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.*, **95**, p.666 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.046>
10. Romão, W.; Franco, M. F.; Bueno, M. I. M. S. & De Paoli, M. A. - *Polym. Test.*, **29**, p.879 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.05.009>
11. Spinace, M. A. & De Paoli, M-A. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, p.20 (2001). [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628\(20010404\)80:1<20::AID-APP1069>3.0.CO;2-S](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628(20010404)80:1<20::AID-APP1069>3.0.CO;2-S)
12. Romão, W.; Franco, M. F.; Corilo, Y. E.; Eberlin, M. N.; Spinacé, M. A. S. & De Paoli, M-A. - *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, p.1849 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.017>
13. Romão, W. - “Metodologia para detectar a presença o PET reciclado em embalagens PET para alimentos”, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2009).
14. Spinacé, M. A. - “Poli (tereftalato de etileno): reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2000).
15. Di Souza, L.; Torres, M. C. M. & Filho, A. C. R. - *Polímeros*, **18**, p.334 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000400013>
16. Yoshioka, T.; Motoki, T. & Okuwaki, A. - *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, p.75 (2001). <http://dx.doi.org/10.1021/ie000592u>
17. Spaseska, D. & Civkaroska, M. - *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy*, **45**, p.379 (2010).
18. Viana, M. E.; Riul, A.; Carvalho, G. M.; Rubira, A. F. & Muniz, E. C. - *Chem. Eng. J.*, **173**, p.210 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.031>
19. Curti, P. S. & Ruvolo-Filho, A. - *Polímeros*, **16**, p.276 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000400006>
20. Ruvolo-Filho, A. & Curti, P. S. - *J. Mater. Sci.*, **43**, p.1406 (2008). <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-2282-6>
21. Ruvolo-Filho, A. & Curti, P. S. - *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, p.7985 (2006). <http://dx.doi.org/10.1021/ie060528y> <http://dx.doi.org/10.1021/ie060528y>
22. Tawfik, M. E. & Eskander, S. B. - *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, p.187 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.026>
23. Liu, F.; Cui, X.; Yu, S.; Li, Z. & Ge, X. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, p.3561 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/app.30981>
24. Maniasso, N. - *Quím. Nova*, **24**, p.87 (2001). <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422001000100015>
25. Porter, M. R. - “Recent developments in the analysis of surfactantes. Critical reports on applied chemistry”, vol. 32, Elsevier Science Ltda ed. (1978).
26. Pelizzetti, E. & Pramauro, E. - *Anal. Chim. Acta*, **1**, p.169 (1985).
27. Atta, A. M. - *Polym. Int.*, **56**, p.984 (2007). <http://dx.doi.org/10.1002/pi.2232>

28. Cabane, B. - *Nature*, **314**, p.385 (1985). <http://dx.doi.org/10.1038/314385a0>
29. González, V.; Moreno, B.; Sicilia, D.; Rubio, S. & Perez-Bendito, D. - *Anal. Chem.*, **65**, p.1897 (1993).
30. Athanasioumalaki, E. & Koupparis, M. A. - *Anal. Chim. Acta*, **219**, p.295 (1989).
31. Archontacki, H. A.; Koupparis, M. A. & Efstathiou, C. E. - *Analyst*, **114**, p.591, 1989.
32. Helene, A.; Lecomte, J. J. & Liggat. - *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, p.681 (2006).
33. Holland, B. J. & Hay, J. N. - *Polymer*, **43**, p.1835 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00775-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00775-3)
34. Holland, B. J. & Hay, J. N. - *Polymer*, **43**, p.1797 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00773-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00773-X)
35. Silverstein, R. M. & Webster, F. X. - "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 6. ed., LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A. ed., Rio de Janeiro (2002).
36. Eberlin, L. S.; Haddad, R.; Sarabia Neto, R. C.; Cosso, R. G.; Maia, D. R. J.; Maldaner, A. O.; Zacca, J. J.; Sanvido, G. B.; Romão, W.; Vaz, B. G.; Ifa, D. R.; Dill, A.; Cooks, R. G. & Eberlin, M. N. - *Analyst*, **135**, p.2533 (2010). PMID:20593076. <http://dx.doi.org/10.1039/c0an00243g>
37. Romão, W.; Schawb, N. V.; Bueno, M. I. M. S.; Sparrapan, R.; Eberlin, M. N.; Martyni, A. & Sabino, Bruno D. - *Quím. Nova*, **34**, p.1717 (2011).

Enviado: 17/10/11
Reenviado: 02/07/12
Aceito: 23/07/12