

Despolimerização do Poli (Tereftalato de Etileno) - PET: Efeitos de Tensoativos e Excesso de Solução Alcalina

Luiz Di Souza, Maria Conceição M. Torres, Adhemar C. Ruvolo Filho
Departamento de Química, UFSCar

Resumo: A despolimerização do poli (tereftalato de etileno) - PET pós-consumo, em solução aquosa 7,5 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio foi testado a 100 °C e a 1 atm, com objetivo de obter o ácido tereftálico. O efeito de tensoativos e da concentração da solução sobre o rendimento da despolimerização foi estudado quantitativamente via gravimetria e análises térmica. Excesso de solução alcalina aumenta a velocidade de reação dobrando o rendimento em reações com partículas grosseiras. Os tensoativos DDS e Tween são eficientes na catálise das reações equimolares com partículas grosseiras, mas não afetam as reações com solução alcalina em excesso.

Palavras-chave: Despolimerização, PET, reciclagem, tensoativos.

Depolymerization of Waste Polyethylene Terephthalate - PET: Effects of Surfactants and Excess of Alkaline Solutions

Abstract: The depolymerization of waste polyethylene terephthalate (PET) in aqueous solutions 7.5 M of sodium hydroxide was tested at 100 °C and 1 atm, in order to obtain the terephthalic acid monomers (TPA). The effect from surfactants and concentration of sodium hydroxide (NaOH) on the reaction extent of depolymerization was studied quantitatively by gravimetric and thermal measurements. Excess of alkaline solution catalyze the reaction and doubled the reaction rate with larger particle size PET. The surfactants DDS and Tween are efficient in catalyzing larger particle size PET under equimolar conditions, but do not affect the reactions under excess of alkaline solution.

Keywords: Recycling, PET, depolymerization, tensoatives.

Introdução

O resíduo sólido gerado pelos centros urbanos é constituído basicamente por papel, papelão, plástico, vidro, resíduos orgânicos, metal e resíduos químicos. A quantidade desses componentes varia de cidade para cidade, sendo que o percentual de material plástico tem aumentado de forma significativa em relação aos outros, principalmente, devido à substituição das embalagens de papel e vidro pelas embalagens plásticas^[1].

O poli (tereftalato de etileno) - PET tem como características básicas a leveza, a resistência e a transparência, propriedades ideais para satisfazer a demanda do consumo doméstico de bebidas carbonatadas (refrigerantes) e produtos que necessitem de embalagens transparentes e resistentes. A demanda por estes plásticos tem crescido de forma significativa nos últimos anos. O seu índice de reciclagem também é muito alto superando a taxa de reciclagem dos USA e Europa^[1,2].

A introdução do PET no setor de embalagens plásticas deu origem a um novo problema ambiental: os grandes volumes deste plástico que são descartados diariamente. Além da poluição visual provocada por esta disposição ao longo das ruas, com as chuvas essas garrafas são arrastadas pela enxurrada até a entrada de galerias pluviais causando o entupimento destas e sérios problemas de inundações.

O problema da poluição tem despertado grande preocupação e junto com fatores econômicos (preço do petróleo) estimulam o desenvolvimento da reciclagem destes plásticos. Os esforços são no sentido de, não só reciclar peças defeituosas (reciclagem primária), como também aquelas descartadas após o uso (reciclagem secundária, terciária, ou quaternária), crescem vertiginosamente estimulando as indústrias de reciclagem e a pesquisa científica na área.

A decomposição química do PET (reciclagem terciária) se fundamenta na reversibilidade da reação de polimerização^[3] e pode ser feita pelos processos químicos de hidrólise, glicólise, metanólise e aminólise podendo ser catalisada por ácidos, bases, ou catalisadores neutros. Sendo em meio alcalino, a ausência de íons hidrogênios para estabilizar a carbonila é compensada pela presença de um reagente mais nucleófilo, normalmente um hidróxido (OH⁻), ao invés da água^[4]. O cátion da base, mais forte que os poucos íons hidrogênio gerados pela ionização da água, completa a reação. Dessa forma, na hidrólise básica não é regra, como na hidrólise ácida e neutra, a quantidade iguais de finais carboxílicos e hidroxílicos, podendo gerar no limite da degradação, um sal do ácido tereftálico.

Assim, por meio de hidrólise, o PET é despolimerizado em seus monômeros, sendo o de maior importância comer-

cial o ácido tereftálico (TPA), que purificado, pode ser repolimerizado. Isto possibilitaria a economia de 130 milhões de dólares por ano em importações desse produto, propiciando economia e diminuindo a pressão por derivados de petróleo^[5]. Cabe destacar que o PET e o etilenoglicol (EG) também podem ser utilizados para outros fins, por exemplo em síntese de outros polímeros como resinas alquídicas.

Trabalhos mostram que a despolimerização do PET (reciclagem química) só atinge altos rendimentos em condições críticas como:

- a - uso de soluções concentradas^[6,7];
- b - uso de altas temperaturas^[8-10]; e
- c - altas pressões^[10,11].

Em trabalhos recentes Ruvolo Filho e colaboradores estudaram a despolimerização do PET^[12-15] e mostraram usando soluções de NaOH em etilenoglicol 1,1 mol.L⁻¹^[12] que a cinética de despolimerização abaixo da temperatura de fusão do PET é um processo heterogêneo que ocorre na superfície do PET e depende da velocidade de agitação em que é realizada a reação. Os autores também mostraram que a velocidade é maior em amostras de polímero saturadas com água, ou seja, a água age como catalisador da reação. Outros pesquisadores tem estudado a reciclagem do PET^[16-24] e encontrado resultados semelhantes usando solução aquosa de NaOH em proporções equimolares com PET em temperaturas e ou pressões menores mas, em maiores tempos de reação^[16-20]. Existem poucos trabalhos usando catalisadores^[9] para aumentar o rendimento da reação de despolimerização do PET.

O desenvolvimento químico no campo das reações interfaciais e superficiais com o desenvolvimento de novas moléculas tensoativas^[25] tem mostrado à eficiência destes materiais em catalisar reações heterogêneas que ocorrem nas interfaces, como é o caso da despolimerização do PET.

Nosso grupo de pesquisa tem estudado novas aplicações tecnológicas para os tensoativos^[26-31] e o fato da despolimerização ser uma reação heterogênea de superfície nos interessou em testar o uso de tensoativos para aumentar a velocidade de reação de despolimerização. Neste sentido Mancini e Zanin^[32] relatam uma tentativa de catálise usando tensoativos (umectante) que diminuíram o rendimento da reação não se encontrando outros trabalhos sobre o tema. Por outro lado à informação de que a taxa de reação aumenta na presença de água adsorvida no PET^[12] e trabalhos que tem usado com sucesso soluções aquosas de NaOH para fazer a despolimerização^[16-20] nos indicaram que seria interessante verificar a velocidade da reação usando esta solução em excesso como possível catalisador da reação.

Assim neste trabalho estudou-se despolimerização do PET pós consumo (proveniente de garrafas de refrigerantes Coca-Cola[®]) para recuperação do ácido tereftálico verificando a eficiência da reação realizada com solução aquosa de NaOH em condição equimolar com PET, com excesso de solução de hidróxido e com solução equimolar na presença de catalisadores tensoativos. O Objetivo foi a obtenção de TPA

de forma rápida, eficiente e barata visando sua futura aplicação na fabricação de garrafas, fibras e outras resinas em substituição ao ácido tereftálico de origem mineral (petróleo).

Experimental

As garrafas de PET pós-consumo incolores foram selecionadas de coleta seletiva e depois da retirada do bico e do fundo, lavadas manualmente com detergente e água destilada, secas e picadas em moinho de faca até o tamanho apropriado e em alguns casos iniciais foram cortadas manualmente com tesoura em tiras de 6 e 2 mm de comprimento por 5 e 1 de espessura, que resultaram em áreas de 30 e 2 mm² respectivamente.

Inicialmente, com a finalidade de avaliar a influência da área superficial na reação foram despolimerizados pedaços inferiores e superiores a 2 mm² de área superficial. Os pedaços do PET foram colocados numa solução básica (7,5 M de NaOH) em um balão de reação de duas bocas. Este estava colocado dentro de um sistema de aquecimento, ou seja, uma cuba com óleo de soja sobre um agitador magnético com aquecimento. Após a introdução dos reagentes, uma das bocas do balão foi conectada a um condensador de bolas resfriado com água para que a reação ocorresse com refluxo durante 6 horas. Na outra boca do balão adaptou-se um termômetro onde se controlou a temperatura da solução em 100 ± 3 °C.

Após o término da reação a mistura obtida foi resfriada e o ácido tereftálico precipitado com adição de solução a 10% V/V de ácido sulfúrico, filtrado e lavado com água em abundância, sendo em seguida seco a 75 °C em estufa e pesado para a obtenção da massa de ácido tereftálico recuperado. Nos casos em que se usou tensoativos a tensão das soluções era medida após a adição destes a solução de NaOH com um tensiometro de anel modelo TD1 marca Lauda.

A partir da massa recuperada de TPA e da fração de ácido tereftálico teoricamente presente no PET, obtida estequiometricamente pode-se calcular o rendimento da reação de despolimerização.

O TPA assim obtido foi caracterizado e analisado por Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a obtenção dos dados de eficiência de despolimerização (rendimento) e qualidade (grau de pureza) do produto obtido via comparação com um TPA comercial da Rhodia.

Todos os ensaios, exceto a Espectroscopia na região do infravermelho, foram realizados no laboratório de físico-química do departamento de química da Universidade do Estado do Rio grande do Norte – UERN. Na análise termogravimétrica (TGA) Foi usado um equipamento Shimadzu TG-50, por meio de aquecimento da amostra até 800 °C a 20 °C/min e sob fluxo de Nitrogênio de 50 mL/min. A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada no equipamento Shimadzu DSC-60 a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A Espectroscopia na região do infravermelho foi realizada na UFRN, após a preparação da amostra na forma de pastilhas com brometo de potássio, em um equipamento com transformada de Fourier.

Os tensoativos usados para se modificar o meio reacional e verificar a influência desta no rendimento foram o Dodecil sulfato de sódio (DDS) como tensoativo aniônico e o Tweens (ésteres de sorbitam polietoxilados derivados dos ácidos graxos Láurico, palmítico e esteárico que recebem o nome comercial de Tween 20, 40 e 60 respectivamente) como não-iônico. Os mesmos foram usados em função da sua disponibilidade no laboratório, já que não se encontrou referências sobre uso de tensoativos como aceleradores da reação de despolimerização. A concentração dos tensoativos foi variada e seu efeito analisado dentro da faixa de 0 a 1,5% (m/V).

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra um resultado típico do rendimento obtido via gravimetria com base na estequiometria da reação em função do tempo de reação.

Os dados mostram que o rendimento da reação é dependente do tempo, tendendo a um rendimento próximo de 100% em 6 horas de reação, sendo este o tempo máximo adotado para realizar todos os experimentos. O rendimento máximo da despolimerização neste tempo varia com as condições de reação e com a área superficial das amostras.

A Figura 2 apresenta os resultados das reações do PET para as duas áreas superficiais empregadas (grosseira aproximadamente 30 mm² e fina aproximadamente 2 mm²), em solução aquosa equimolar de NaOH 7,5 M a 100 °C e 1 atm. Nota-se que a área menor apresenta um rendimento superior à grosseira (aproximadamente 95% contra aproximadamente 45%), o que era esperado, dado a maior área superficial da primeira. Resultados, confirmando que a reação é superficial foram obtidos também por outros autores^[12,19].

O rendimento de 45% para as partículas grosseiras é muito baixo para que aplicações industriais tenham retorno financeiro. Com base nestes resultados optou-se por tentar melhorar o rendimento da reação via adição de tensoativos que alterassem a interface onde ocorre à reação de despolimerização.

A Figura 3 mostra um resultado inicial da variação no rendimento usando o tensoativo DDS em várias concentrações para as amostras com área superficial de 30 mm².

Percebe-se um efeito bem significativo no rendimento que passa de 45 ± 5% para rendimentos maiores que 80% de acor-

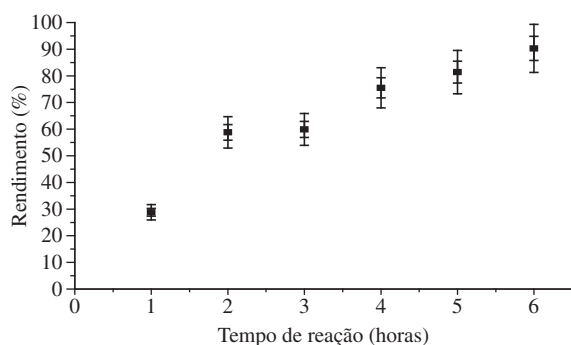


Figura 1. Resultado típico de rendimento em função do tempo de reação para a despolimerização do PET estudada.

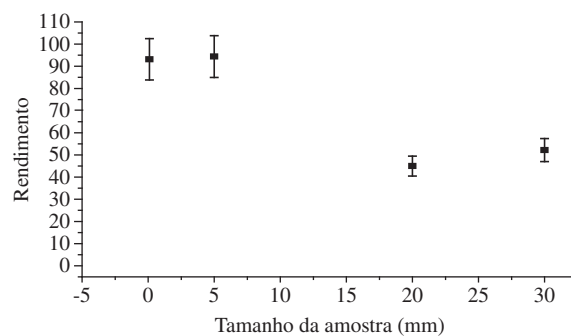


Figura 2. Efeito da área superficial das partículas no rendimento da reação.

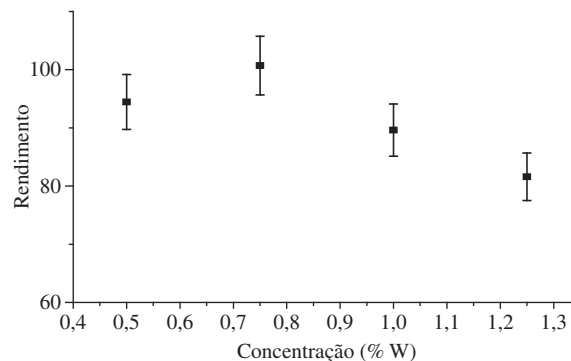


Figura 3. Rendimento da reação de despolimerização das amostras com 30 mm² de área superficial em condições equimolares em função da concentração de tensoativo DDS.

do com a concentração do tensoativo. Também se nota uma dependência do rendimento com a concentração de tensoativo usada, com a curva passando por um ponto de máximo. Este resultado provavelmente é devido à diminuição da eficiência do tensoativo em função da formação de grande quantidade de espuma o que impede o contato entre as moléculas e diminui a taxa de reação. Resultados semelhantes foram obtidos com os tensoativos comerciais Tweens 20, 40 e 60 o que indica que este fenômeno, provavelmente, não está relacionado com a concentração micelar crítica (CMC), a qual é diferente para os três tensoativos da classe tween, embora medidas de CMC não tenham sido feitas para confirmar isto.

Visando entender melhor o processo que está ocorrendo se fez uma série mais ampla de experimentos variando a concentração de tensoativo e medindo a tensão superficial da solução com o tensoativo para avaliar o resultado da modificação das tensões interfaciais nos resultados. As Figuras 4 e 5 mostram exemplos dos resultados obtidos nestes experimentos.

Observa-se uma correlação entre os valores de rendimento obtidos e as tensões superficiais das soluções usadas, com o rendimento diminuindo em pontos de maiores tensões superficiais. Estes resultados, no entanto, mostram que o método para averiguar o rendimento não está sendo eficiente com várias amostras apresentando rendimentos maiores que 100% e com o desvio padrão médio cobrindo todos os valores encontrados. Isto acontece devido à recuperação junto com o TPA de impurezas sólidas vindas dos tensoativos, reagentes ou garrafas iniciais.

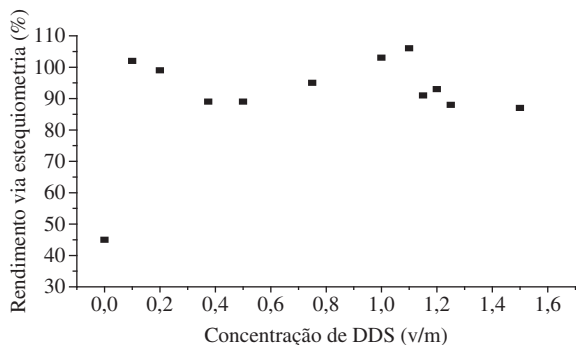


Figura 4. Rendimento da reação de despolimerização das amostras com 30 mm² de área em condições equimolares em função da concentração de tensoativo DDS.

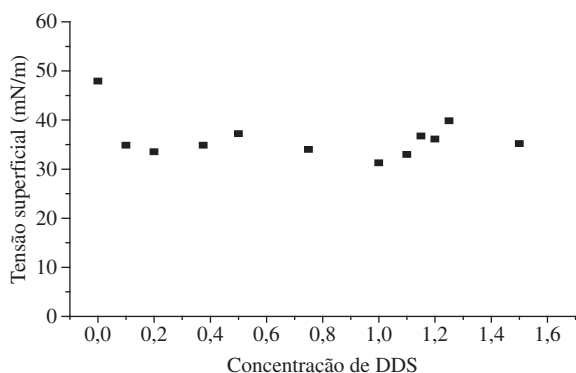


Figura 5. Tensão superficial das soluções equimolares usadas na reação de despolimerização das amostras com 30 mm² de área superficial em função da concentração de tensoativo DDS.

Considerando que a reação é superficial se usou também uma relação de solução hidrolítica/polímeros em excesso o que resultou em rendimentos da ordem de $99 \pm 3\%$ (Figura 10) quando calculado por estequiometria, evidenciando que o uso em excesso de NaOH tem o mesmo efeito de aumentar a velocidade de despolimerização. A utilização do hidróxido apresenta ainda a vantagem de ser barata e fácil de encontrar no mercado.

A caracterização do TPA recuperado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e comparação com um TPA virgem usado como padrão mostrou os picos característicos do TPA, exceto a presença de picos correspondentes a ligações C-H na região entre aproximadamente 2800 e 2900 cm⁻¹ que indicam a possível presença de impurezas. No TPA padrão se notou a presença de ligações C-H (aromático) na região de aproximadamente 3010 a 3100 cm⁻¹, o que, provavelmente, se deve a resíduos de síntese. Estes resultados podem ser conferidos em trabalhos anteriores^[31] e são representados na Figura 6, sendo semelhantes aos obtidos por Mancini e Zanin para reações semelhantes^[18].

As Figuras 7 e 8 resumem os resultados da caracterização usando análise térmica. Na Figura 7 se mostram os resultados de Calorimetria diferencial de Varredura (DSC) para o TPA padrão (curva central), um TPA recuperado típico (curva superior) e para o DDS usado como catalisador (curva inferior). As curvas mostram que existe uma pequena quantidade de impureza de DDS (pico endotérmico próximo a 230 °C e pequeno

pico exotérmico próximo a 280 °C) no TPA recuperado. Por outro lado a Figura 7 mostra que o pico próximo a 395 °C corresponde unicamente ao TPA e a sua presença identifica este material, assim os valores correspondentes a sua área (energia gasta para fundir o material) poderiam ser utilizados para se calcular a pureza do material. O gráfico da energia em função da concentração de DDS usado mostrado na Figura 9 indica que não existe diferença significativa no rendimento das reações usando diferentes concentrações de DDS, com o valor da ordem 1,4 kJ.g⁻¹ de material usado se mantendo constante.

A caracterização dos materiais com análise termogravimétrica (Figura 8) mostra que o TPA puro e o recuperado praticamente se sobrepõem (curvas superiores) e apresentam uma pronunciada perda de massa na região entre 290 e 400 °C com o ponto de máximo se dando em 394 °C como é visto, pela derivada da curva incluída na figura (curva central). Na curva de baixo se mostra a perda de massa do DDS e pode-se ver que o mesmo não apresenta nenhuma perda de massa na região da perda correspondente ao TPA.

Estes resultados confirmam que o produto recuperado é o TPA. A comparação da perda total de massa entre os dois TPAs mostra que o TPA recuperado apresenta impurezas, sendo que no padrão a massa final se aproxima de zero e nos TPAs recuperados apresentam uma massa final (resíduo que não é TPA) bem maior que zero. Deve-se observar que essa massa residual é formada por substâncias inorgânicas que não são decompostas até a temperatura de 800 °C e que o seu conteúdo varia de amostra para amostra indo de 1 até 3%. Num único caso, a quantidade de resíduos encontrada foi de 17%, e este foi o escolhido para ser mostrado na figura, justamente, para chamar atenção e facilitar a visualização deste efeito, embora em todos os outros casos estudados essa quantidade estava entre 1 e 3%, com a maioria sendo próxima de 1% de impurezas. Provavelmente, estes materiais são restos de catalisadores metálicos e ou aditivos usados na fabricação das garrafas PET e DDS.

A presença dessas impurezas e o fato de permanecer algum material sem reagir nas paredes do reator (balão volumétrico) é que tornam os cálculos do rendimento usando a gravimetria a partir da estequiometria da reação de despolimerização imprecisos e em alguns casos maior que 100%. Descontando essas impurezas dos resultados, pode-se usar a massa de TPA perdida para calcular o rendimento da reação, já que todo o TPA presente se decomporia nesta temperatura como mostra a curva do padrão. A Figura 10 mostra um gráfico com estes resultados.

Pode-se perceber que feitas às correções se consegue rendimentos de reação bem próximos do máximo com o uso de solução de NaOH em excesso. Estes resultados mostram também que o uso de tensoativos nas condições estudadas (até 1,5% de tensoativo) não resulta em nenhum ganho de rendimento significativo (veja que o valor sem o uso de tensoativo na Figura 9 é praticamente igual a todos os valores usando tensoativos) da reação.

No entanto se nota um forte efeito catalisador do uso do NaOH em excesso como pode ser visto se comparamos com

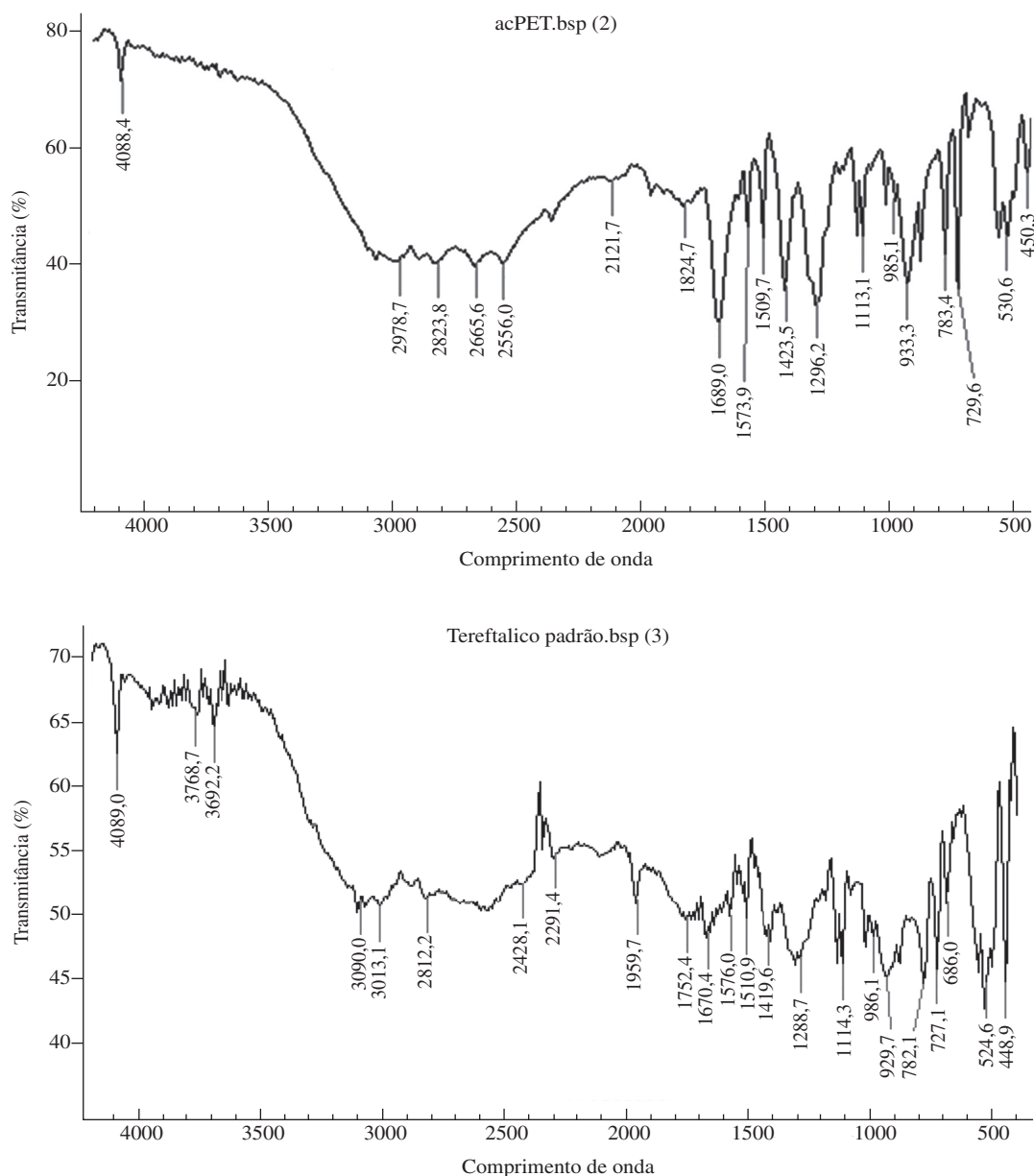


Figura 6. Espectros de FTIR do TPA recuperado do PET (espectro superior) e usado como padrão (espectro inferior).

o rendimento de 45% conseguido com o reação equimolar também mostrada na figura.

Não sabemos como o NaOH e os tensoativos atuam para propiciar o aumento da taxa de reação (catálise), sendo isto tema para trabalhos futuros. No entanto, livros textos padrões (33) indicam que na reação entre um éster e água a presença de íon hidróxido aumenta a velocidade de reação, ao mesmo tempo em que é consumido para a formação do ácido. Assim acreditamos que a reação deve ocorrer com a quebra das macromoléculas poliméricas para formação de moléculas de éster que são catalisadas pela presença em excesso de íons hidróxidos livres na solução. Neste caso a solução de NaOH atua, tanto como reagente, quanto como catalisador por estar em excesso e permitir a presença de íons hidróxidos livres no meio reacional. No caso dos tenso-

ativos, provavelmente, a catálise ocorre porque a diminuição da tensão superficial facilita o acesso das moléculas reagentes até a superfície das partículas de PET onde ocorre a reação.

Desta forma, como o uso de tensoativo não resulta em aumento da eficiência da reação realizada com solução em excesso e ainda adiciona impurezas no TPA recuperado concluiu-se que o uso de solução em excesso é melhor que o uso de tensoativos para se aumentar a velocidade de reação nas condições estudadas. Resultados semelhantes foram obtidos com o uso de tensoativos não iônicos da série Tween indicando que praticamente não existe diferença no uso do DDS ou Tween, nem da variação do tamanho da cadeia da série do Tween (20, 40 e 60).

Os resultados obtidos neste trabalho são semelhantes aos obtidos por Ruvolo Filho e Curti^[12] no que diz respeito a pure-

za e rendimento da reação, no entanto eles usam etilenoglicol como solvente e temperaturas e taxas de agitação mais altas (150 °C, 1360 rpm) sendo que, pode ser atribuído a estes fatores a enorme diferença de tempo (10 minutos contra 6 horas neste trabalho) para se atingir o ponto final de reação. Cabe

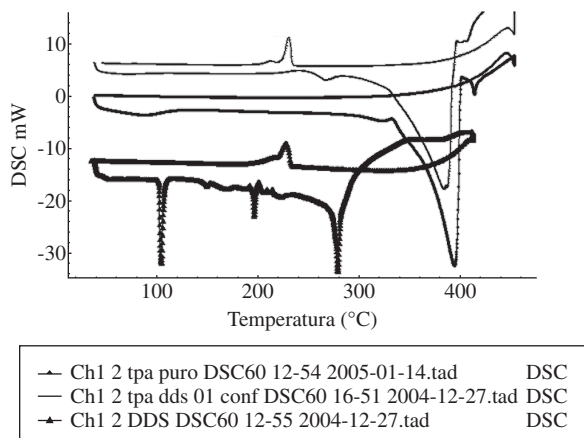


Figura 7. Resultados da caracterização dos TPAs e DDS usando DSC. [curva central (TPA puro), curva superior (TPA recuperado) e curva inferior (DDS)].

salientar que não medimos a taxa de agitação em nosso trabalho, mas o agitador usado na posição 6 do seletor garante uma agitação maior que 700 rpm, o que indica que o efeito mais significativo nestas diferenças deve ser a temperatura de reação.

Mancini e Zanin^[18] usando soluções aquosas de NaOH obtiveram rendimento um pouco inferior (90% em média) para partículas de até 2 mm contra partículas de 30 mm² deste trabalho e rendimento semelhante (97% em média) para partículas menores que 1,19 mm comparadas com partículas de 2 mm deste trabalho em tempos e condições de reação semelhantes (6 horas, 100 °C e 1 atm).

Com respeito ao uso de tensoativos conseguiram-se resultados significativos, aumento de 100% na taxa de reação em condições equimolares com os dois tensoativos usados enquanto Mancini e Zanin^[32] relatam perda de rendimento usando umectante, embora estes autores tenham usado o tensoativo para fazer tratamento superficial da amostra antes de proceder a reação. Estes resultados indicam um bom campo de estudo na busca de um tensoativo que seja eficiente na catálise desta reação em condições ainda menos drásticas que as empregadas e que não introduza impurezas no TPA, bem

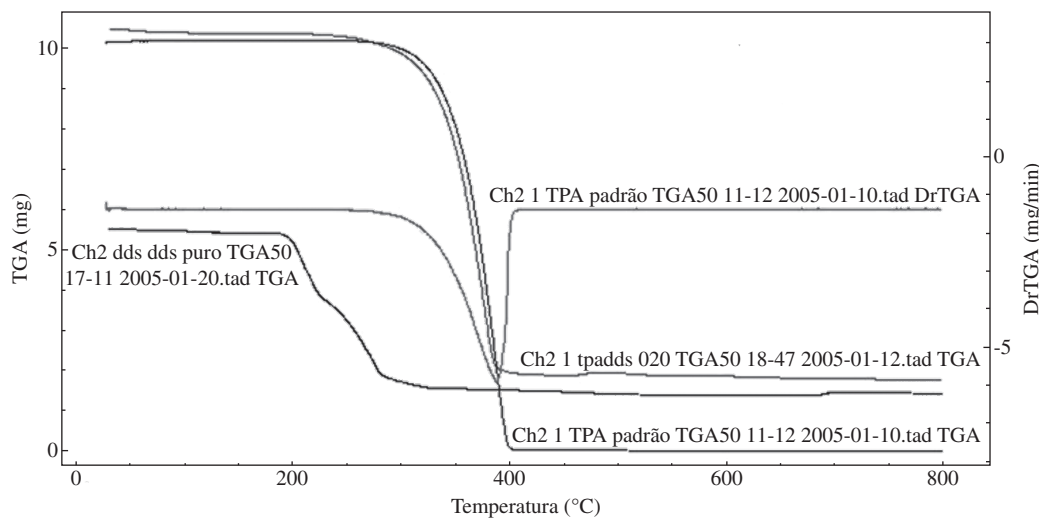


Figura 8. Resultados da caracterização dos TPAs e DDS usando análise termogravimétrica TGA.

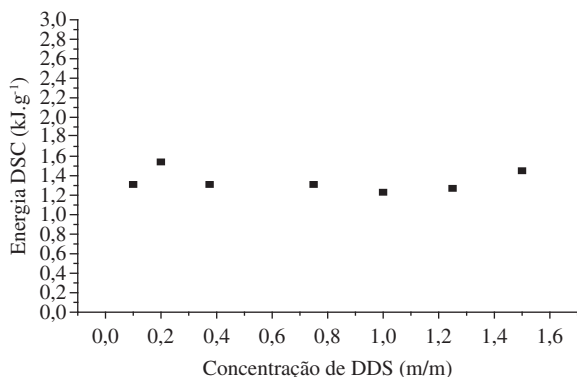


Figura 9. Entalpia de fusão do TPA em função da concentração de DDS usado para reações com solução de NaOH em excesso.

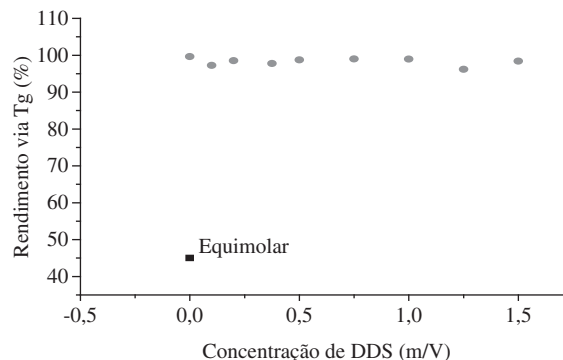


Figura 10. Rendimento da reação calculado a partir dos dados termogravimétricos em função da concentração de tensoativos usado e solução de NaOH em excesso.

como a viabilidade técnica, ambiental e econômica do desenvolvimento da reciclagem química deste material.

Conclusões

Os resultados obtidos permitem concluir que:

- a reação que ocorre é de superfície, o que é mostrado pela diferença de eficiência quando se usam partículas de PET diferentes áreas superficiais;
- é possível fazer a despolimerização do PET e recuperar o TPA inicial com um bom rendimento e grau de pureza (aproximadamente 98% em média);
- os tensoativos DDS e Tween têm forte efeito catalisador na reação com solução equimolar NaOH/PET, mas não catalisam reações com excesso de NaOH; e
- é tecnicamente viável fazer a reciclagem terciária do PET pós-consumo, pois, ajuda a retirar resíduo plástico dos aterros sanitários, contribuindo para diminuição da poluição nos centros urbanos e diminuindo a pressão sobre derivados de petróleo e ainda produz TPA que pode ser matéria prima para outros fins ou mesmo para a produção de novas garrafas. No entanto, deve-se ressaltar que para fabricação de garrafas que terão contato direto com alimentos são necessários estudos complementares para garantir a pureza do material.

Referências Bibliográficas

1. Site www.cempre.org.br, acessado em 10/4/2007.
2. Forlin, F. J. & Faria, J. A. F. - Polimeros: Cienc Tecnol, **12**, (1), p.112 (2002).
3. Mancini, S. D. & Zanin, M. - Polimeros: Cienc Tecnol, **12**, p.86 (2002).
4. Buxbaum, L. H. - Angew. Chem. Int. Ed., **7**, (3), p.182 (1968).
5. Site <http://www.abepet.com.br/reciclagem.php>, acessado em 11/4/2007.
6. Yoshioka, T; Okayama, N. & Okuwaki, A. - Ind. Eng. Chem. Res., **37**, p.336 (1998).
7. Yoshioka, T; Okayama, N. & Okuwaki, A. - Ind. Eng. Chem. Res., **40**, p.75 (2001).
8. Campanelli, J. R.; Kamal, M. R. & Cooper, D. G. - J. Appl. Polym. Sci., **48**, p.443 (1993).
9. Campanelli, J. R.; Kamal, M. R. & Cooper, D. G. - J. Appl. Polym. Sci., **54**, p.1731 (1994).
10. Kao, C. Y.; Wan, B. Z. & Cheng, W. H. - Ind. Eng. Chem. Res., **37**, p.1228 (1998).
11. Wan, B. Z.; Kao, C. Y. & Cheng, W. H. - Ind. Eng. Chem. Res., **37**, p.1228 (2001).
12. Ruvolo Filho, A. & Curti, P. S. - Polímeros - Cienc Tecnol, **16**, (4), p.276-285 (2006).
13. Ruvolo Filho, A. & Curti, P. S. - Pol. Eng. and Sci, **45**, p.7985-7996 (2006).
14. Soares, K. & Ruvolo Filho, A. - “Estudo da viabilidade de obtenção de ácido tereftálico (TPA) a partir da reação de hidrólise de poli (tereftalato de etileno) reciclado de garrafas de bebidas carbonatadas”, Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, Brasil (2002).
15. Sanhueza, A. E. C. & Ruvolo Filho, A. - “Influência do Reprocessamento nas Correlações Entre Morfologia e Propriedades do Poli (Etileno Tereftalato)”, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, Brasil (1996).
16. Mancini, S. D. & Zanin, M. - Polymer-plastics technology and engineering, **2**, p.314 (2006).
17. Mancini, S. D. & Zanin, M. - Plast. Ind., **70**, p.120 (2004).
18. Mancini, S. D. & Zanin, M. - Polimeros: Cienc Tecnol, **12**, (1), p.34-40 (2002).
19. Mancini, S. D. & Zanin, M. - Progress In Rubber Plastics And Recycling Techonology, **20**, p.117-132 (2003).
20. Mancini, S. D. & Zanin, M. - Journal of Appl. Pol. Sci., **76**, p.266-275 (2000).
21. Mancini, S. D. & Zanin, M. - Materials Research, **2**, (1), p.33-38 (1999).
22. Mancini, S. D. & Zanin, M. - Polymer Recycling, **3**, (3), p.239-245 (1999).
23. Mancini, S. D.; Zanin, M. & Bezerra, M. N. - Plast. Ind., **1**,(1), p.64-70 (1998).
24. Mancini, S. D.; Zanin, M. & Bezerra, M. N. - Polímeros, **8**, (2), p.68-75 (1998).
25. Voyutsky, S. - “Colloid Chemistry”, Mir Publishers, Moscou (1978).
26. Souza, L.; Rocha, M. K. & Carlos, B. T. L. - Plástico Industrial, **Ano VIII**, (86), p.120-129 (2005).
27. Souza, L. D.; Souza, M. C. M.; Rocha, M. K. & Carlos, B. C. L. - “Uso de tensoativos para a retirada de tinta de superfícies de embalagens de PEAD” in: Anais do VIII ENCOPE, p.38, Mossoró - RN, (2003).
28. Souza, L. D.; Souza, M. C. M.; Rocha, M. K. & Carlos, B. C. L. - “Uso de tensoativos para a retirada de tinta azul de superfícies de embalagens de PEAD” in: Anais do VIII ENCOPE, p.43, Mossoró - RN, (2003).
29. Souza, L. D.; Souza, M. C. M. & Rocha, M. K. - “Efeito de tensoativo e dispersante no desenvolvimento de giz para quadro branco” in: Anais do XLIII Congresso Brasileiro de Química, p.56, Ouro Preto - MG, (2003).
30. Souza, L. D.; Souza, M. C. M.; Rocha, M. K. & Carlos, B. C. L. - “Desimpressão de rótulos de PEAD usando solução tensoativa” in: CD dos Anais do XLIV Congresso Brasileiro de Química, Fortaleza - CE, (2004).
31. Souza, L. D. & Torres, M. C. M. - “Influência do tamanho das partículas e de tensoativos na reciclagem de PET” in: CD dos Anais do XLIV Congresso Brasileiro de Química, Fortaleza - CE, (2004).
32. Mancini, S. D. & Zanin, M. - “Tratamentos superficiais e sua influência na hidrólise do PET” in: CD dos Anais do CBCI-MAT, Natal - RN, (2002).
33. Mahan, B. H. - “Química um curso universitário”, Edgard Blucher Ltda, São Paulo (1978).

Enviado: 15/10/07

Reenviado: 19/05/08

Aceito: 12/06/08