

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS
PARA A DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES EM
POLIETILENO TEREFTALATO E POLIETILENO DE ALTA
DENSIDADE PÓS-CONSUMO**

Camila Braga Dutra

Farmacêutica Bioquímica Tecnóloga de Alimentos

Mestre em Ciência de Alimentos

Prof. Dr. Félix G. Reyes Reyes

Orientador

Prof. Dra. Maria Teresa A. Freire

Co-orientadora

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos para a
obtenção do título de Doutor em Ciências de Alimentos.

Campinas – SP
2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

D953d Dutra, Camila Braga
Desenvolvimento e validação de métodos analíticos para a determinação de
contaminantes em polietileno tereftalato e polietileno de alta densidade pós-
consumo. / Camila Braga Dutra. -- Campinas, SP: [s.n], 2010.

Orientador: Felix Guillermo Reyes Reyes
Co-orientador: Maria Teresa de Alvarenga Freire
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia de Alimentos.

1. Polietileno tereftalato. 2. Polietileno de alta densidade. 3.
Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. 4. Plasma
indutivamente acoplado à espectrometria de massas. 5. Cromatografia líquida
acoplada à espectrometria de massas. I. Reyes Reyes, Felix Guillermo. II.
Freire, Maria Teresa de Alvarenga. III. Universidade Estadual de Campinas.
IV. Faculdade de Engenharia de Alimentos. V. Título.

(cars/fea)

Titulo em inglês: Development and validation of analytical methods for the determination of
contaminants in polyethylene terephthalate and high-density polyethylene post
consumer

Palavras-chave em inglês (Keywords): Polyethylene terephthalate, High-density polyethylene,
Gas chromatography-mass spectrometry, Inductively
coupled plasma mass spectrometry, Liquid
chromatography mass spectrometry

Titulação: Doutor em Ciência de Alimentos

Banca examinadora: Felix Guillermo Reyes Reyes
Marili Villa Nova Rodrigues
Mary Rosa Rodrigues de Marchi
Leda Coltro
Marcelo Morgano

Data da defesa: 18/11/2010

Programa de Pós Graduação: Programa em Ciência de Alimentos

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida em 18/11/2010 por
Camila Braga Dutra aprovado pela comissão julgadora em 18/11/2010.

BANCA EXAMINADORA

.....
Prof. Dr. Felix Guillermo Reyes Reyes
(Orientador)

.....
Dra. Leda Coltro
(Membro)

.....
Dr. Marcelo Morgano
(Membro)

.....
Dra. Marili Villa Nova Rodrigues
(Membro)

.....
Prof. Dra. Mary Rosa Rodrigues de Marchi
(Membro)

.....
Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
(Membro)

.....
Prof. Dra. Magali Conceição Monteiro da Silva
(Membro)

.....
Dra. Marisa Padula
(Membro)

Campinas – SP

Dedico e agradeço especialmente a minha família.

AGRADECIMENTOS

A *Deus* e a "*Mãe Rainha*" por mais esta conquista.

A *minha família* pelo amor, apoio, incentivo e compreensão.

Aos meus pais, *Santoniro e Eloisa Helena*, minha irmã, *Cláudia* pelo amor, incentivo, apoio e compreensão.

À *Faculdade de Engenharia de Alimentos*, especialmente ao *Departamento de Ciências de Alimentos*, pela oportunidade em realizar o curso.

Ao *CNPq* e a *CAPES* pela bolsa de estudo concedida.

Ao *Governo de Aragón, Grupo T-10, GUIA* pelo apoio financeiro nos trabalhos realizados em Zaragoza, Espanha.

Às *empresas fornecedoras* das amostras pela colaboração.

Ao professor *Felix* pela amizade, dedicação, ensinamentos e orientação durante o curso.

A professora *Maria Teresa* pela dedicação, colaboração e amizade.

A professora *Cristina Nerín* pela oportunidade em trabalhar em seu laboratório, pela sua dedicação, apoio e colaboração.

Aos membros da *Banca Examinadora* pelas sugestões apresentadas.

À *Silvia Amélia, Adriana e Regina* pela amizade, carinho, incentivo e apoio.

À *Samanta, Flávia, Elede, Patrícia, Juliana Hashimoto, Renata, Hellen e Mônica* eternas "companheiras de laboratório" pela amizade, carinho, incentivo e apoio.

À *Lísia e Fabiane* pela amizade, carinho, companheirismo, incentivo e apoio.

À *Raquel, Kátia e Rosana* pela amizade, parceria e incentivo.

À *Roberta, Cláudia e Juliana Pallone* pela amizade, carinho, incentivo e apoio.

Aos amigos do início desta longa caminhada *Cedenir, Roger, Cristiano, Silvane e Elizete* pela amizade e apoio.

À *Giovanna, Michele e Carol* pela amizade, apoio e companheirismo.

Aos amigos *Davinson e Karim* pela amizade, apoio, colaboração e incentivo.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Toxicologia, *Karen, Juliana Teles, Michele, Renata, Luciana, Jonas, Marcela e “Mazé”* pela amizade e incentivo.

À *Silvia Helena* pela amizade, carinho, colaboração, incentivo e apoio.

Aos membros do grupo *GVIA do Laboratório de Química Analítica da Universidad de Zaragoza, Ángel, Elena, Elena Mateos, Laura, Paula, Pablo, Pilar, Marga, Julio, Bea, Maria, Joaquin e Jesus* pelo apoio.

Aos *amigos distantes e aos novos amigos* que fiz ao longo desta caminhada pela amizade e incentivo.

À *alguém muito especial* pela amizade, compreensão, incentivo, e por me dar a esperança de que dias muito felizes virão.

A todas as pessoas que não foram mencionadas e que de alguma forma auxiliaram para a realização desse trabalho.

Muito obrigada!

Camila

*“É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar.
É melhor tentar, ainda que em vão que sentar-se, fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias frios em casa me esconder.
Prefiro ser feliz embora louco, que em conformidade viver.”*

Martin Luther King

ÍNDICE

RESUMO GERAL.....	xxi
SUMMARY.....	xxiii
INTRODUÇÃO GERAL.....	1

CAPÍTULO 1

POTENCIAL DE APLICAÇÃO DE PLÁSTICOS PÓS-CONSUMO RECICLADOS COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA CONTATO COM ALIMENTOS - REVISÃO

RESUMO.....	9
ABSTRACT.....	9
INTRODUÇÃO.....	10
IMPORTÂNCIA E MERCADO DAS EMBALAGENS PLÁSTICAS PARA CONTATO COM ALIMENTOS.....	11
PROCESSOS DE RECICLAGEM E POTENCIAL DE APLICAÇÃO PARA PLÁSTICOS PÓS-CONSUMO.....	12
INTERAÇÃO EMBALAGEM/PRODUTO.....	20
ASPECTOS DA SEGURANÇA ALIMENTAR RELACIONADOS À RECICLAGEM SECUNDÁRIA DE MATERIAIS DE EMBALAGEM.....	22
ESTADO DA ARTE EM TECNOLOGIAS PARA RECICLAGEM DE MATERIAIS PLÁSTICOS DESTINADOS AO CONTATO COM ALIMENTOS...	24
POLÍTICAS INTERNACIONAIS/REGULAMENTAÇÕES.....	30
CONCLUSÕES.....	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36

CAPÍTULO 2

PROCESSOS DE RECICLAGEM E PRESENÇA DE CONTAMINANTES EM PLÁSTICOS PÓS-CONSUMO RECICLADOS PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA CONTATO COM ALIMENTOS - REVISÃO

RESUMO.....	43
ABSTRACT.....	43
INTRODUÇÃO.....	44
AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DESCONTAMINAÇÃO DOS PROCESSOS DE RECICLAGEM.....	46
CONTAMINANTES.....	50
MÉTODOS ANALÍTICOS.....	56
CONCLUSÕES.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

CAPÍTULO 3

DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN RECYCLED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND HIGH-DENSITY POLYETHYLENE BY HEADSPACE SOLID PHASE MICROEXTRACTION GAS CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY TO EVALUATE THE EFFICIENCY OF RECYCLING PROCESSES

ABSTRACT.....	67
INTRODUCTION.....	67
EXPERIMENTAL.....	70
RESULTS AND DISCUSSION.....	76
CONCLUSIONS.....	101
REFERENCES	101

CAPÍTULO 4

MIGRATION STUDIES ON PLASTIC MATERIALS: EVALUATION OF RECYCLED HDPE AND EFFICIENCY OF PET WASHING PROCEDURES

ABSTRACT.....	107
INTRODUCTION.....	108
EXPERIMENTAL.....	111
RESULTS AND DISCUSSION.....	118
CONCLUSIONS.....	142
REFERENCES.....	143
 CONCLUSÕES GERAIS.....	 145

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 1. POTENCIAL DE APLICAÇÃO DE PLÁSTICOS PÓS-CONSUMO RECICLADOS COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA CONTATO COM ALIMENTOS – REVISÃO

Tabela 1. Contaminantes modelos (<i>surrogates</i>) recomendados pela US FDA	32
Tabela 2. Concentração máxima aceitável de contaminação residual na embalagem.....	35

CAPÍTULO 2. PROCESSOS DE RECICLAGEM E PRESENÇA DE CONTAMINANTES EM PLÁSTICOS PÓS-CONSUMO RECICLADOS PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA CONTATO COM ALIMENTOS - REVISÃO

Tabela 1. Métodos analíticos aplicados para PET reciclado pós-consumo....	58
Tabela 2. Métodos analíticos aplicados para poliolefinas recicladas pós-consumo.....	61

CAPÍTULO 3. DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN RECYCLED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND HIGH-DENSITY POLYETHYLENE BY HEADSPACE SOLID PHASE MICROEXTRACTION GAS CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY TO EVALUATE THE EFFICIENCY OF RECYCLING PROCESSES

Table 1. PET and HDPE samples.....	72
Table 2. Matrix of the experimental design.....	75
Table 3. Volatile organic compounds applied for the screening analytical method.....	77
Table 4. Parameters of validation HS-SPME-GC-MS.....	82
Table 5. List of volatile organic compounds identified in recycled PET and HDPE samples.....	87

Table 6.	Quantification of PET and HDPE samples by HS-SPME-GC-MS (n=3).....	99
----------	---	----

CAPÍTULO 4. MIGRATION STUDIES ON PLASTIC MATERIALS: EVALUATION OF RECYCLED HDPE AND EFFICIENCY OF PET WASHING PROCEDURES.

Table 1.	PET and HDPE samples.....	113
Table 2.	Ions and compounds identified in the extracts from simulant D (PET and HDPE) analyzed by UHPLC-QqQ using ESI and APCI in the positive mode.....	120
Table 3.	Ions in the analyses of extracts from simulant D (PET and HDPE) analyzed by LC-MS-QToF using ESI and APCI in the positive mode.....	127
Table 4.	Inorganic elements identified in the simulant B (n=3).....	137
Table 5.	Inorganic elements identified in the simulant C (n=3).....	138
Table 6.	Inorganic elements identified in the simulant D (n=3).....	139

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. POTENCIAL DE APLICAÇÃO DE PLÁSTICOS PÓS-CONSUMO RECICLADOS COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA CONTATO COM ALIMENTOS - REVISÃO.

Figura 1.	Valor da produção de embalagens no Brasil.....	13
Figura 2.	Uso final do PET reciclado no Brasil em 2008/2009.....	18
Figura 3.	Sistema de reciclagem <i>Vacurema Basic System</i> : (A) reator à vácuo e (B) extrusor; e <i>SML Inline Sheet System</i>	27

CAPÍTULO 3. DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN RECYCLED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND HIGH-DENSITY POLYETHYLENE BY HEADSPACE SOLID PHASE MICROEXTRACTION GAS CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY TO EVALUATE THE EFFICIENCY OF RECYCLING PROCESSES

Figure 1.	Summary of the fit obtained with Partial Least Square (PSL).....	79
Figure 2.	Surface contour plots from the optimisation experimental set-up: effect of time and temperature of extraction over the total area counts.....	80
Figure 3.	GC–MS chromatogram from a PET sample extracted by HS-SPME. Virgin (PET-V1, top) and recycled (PET-R1, bottom) PET samples. The peak numbers correspond to the compounds mentioned in Table 5.....	92
Figure 4.	GC–MS chromatogram from a PET sample extracted by HS-SPME. PET sample conventional cleaning (S7cc, top) and PET sample deep cleaning (S7dp, bottom). The peak numbers correspond to the compounds mentioned in Table 5.....	93

Figure 5.	GC-MS chromatogram from a PET sample extracted by HS-SPME. PET sample conventional (S1), deep (S2) and (S3) and super clean (S4). The peak numbers correspond to the compounds mentioned in Table 5.....	95
Figure 6.	GC-MS chromatogram from a HDPE sample extracted by HS-SPME. The recycled HDPE (top), packaging multilayer samples with either 3 layers (middle) or 5 layers (bottom). The peak numbers correspond to the compounds mentioned in Table 5.....	96
Figure 7.	GC-MS chromatogram from blank (top) and fortified (5000 ng g ⁻¹) PET amorphous pellet samples (bottom) extracted by HS-SPME. Peaks identity is as follows: (1) toluene, (2) hexamethyl cyclotrisiloxane, (3) chlorobenzene, (4) styrene, (5) benzaldehyde, (6) limonene, (7) naphthalene, (8) isobornyl acetate, (9) BHT, (10) 2,4-di-tert-butylphenol, (11) DEP, (12) benzophenone and (13) DBP.....	97
Figure 8.	GC-MS chromatogram from a blank sample (top) and HDPE packaging multilayer samples with either 3 layers (middle) or 5 layers (bottom). Peaks identity is as follows: (1) octane; (2) nonane; (3) 2,4-di-tert-butylphenol; (4) tritetracontane; (5) tetratriacontane; (6) butyl tetradecyl ester sulphurous acid; (7) docosane; (8) tetratriacontane; (9) tetratetracontane; (10) 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-ethyl-phenol, (11) 9-methyl nonadecane.....	100

CAPÍTULO 4. MIGRATION STUDIES ON PLASTIC MATERIALS: EVALUATION OF RECYCLED HDPE AND EFFICIENCY OF PET WASHING PROCEDURES.

Figure 1.	Flowchart of samples analyzed.....	112
Figure 2.	Direct infusion of blank simple analysis using simulant D with sample S6cc (A) and S6dc (B) as extraction solvents under the following conditions: infusion flow 20 $\mu\text{L min}^{-1}$ and cone voltage +40 V. Scan range was from 100 to 1500 amu. By UHPLC-QqQ....	124

Figure 3.	Direct infusion of simple analysis using simulant D with sample S1 (A), S2 (B), S3 (C) and S4 (D) as extraction solvents under the following conditions: infusion flow 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ and cone voltage +40 V. Scan range was from 100 to 1500 amu. By LC-MS-QToF....	133
Figure 4.	Score and loading plots using the principal components (PC) and the data obtained for all the samples using m/z and retention time by UHPLC-QqQ.....	140
Figure 5.	Score and loading plots using the principal components (PC) and the data obtained for all the samples using m/z and retention time by LC-MS-QToF.....	141
Figure 6.	Score and loading plots using the principal components (PC) and the data obtained for all the samples concentration and isotopes by ICP-MS.....	142

RESUMO GERAL

O polietileno tereftalato (PET) e polietileno de alta densidade (PEAD) têm sido amplamente usados na indústria de embalagem para contato com alimentos. Entretanto os impactos ambientais causados por estes materiais quando descartados geram preocupação, particularmente para o Brasil, onde o sistema de coleta seletiva é ineficiente, sendo grande parte do material pós-consumo direcionada aos aterros sanitários. Muito se tem discutido sobre o destino de materiais plásticos pós-consumo, com especial enfoque a procedimentos de reprocessamento, que permitam o uso na fabricação de embalagens para contato com alimentos. No entanto, questionamentos emergem sobre a segurança de uso de reciclados na confecção de embalagens para contato com alimentos, devido aos prováveis contaminantes residuais e sua transferência aos produtos acondicionados. Uma das primeiras iniciativas da introdução de reciclados na cadeia produtiva do setor de alimentos foi a constituição da barreira funcional para PET, sendo caracterizada por uma embalagem multicamada com PET reciclado na camada intermediária. Nesta constituição, o material reciclado não tem contato direto com o produto acondicionado. Esta tecnologia foi aprovada, por meio de regulamentações específicas, em muitos países, incluindo o Brasil. Recentemente, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu Regulamento específico referente ao uso de PET reciclado para transformação em embalagens para contato direto com alimentos. Dentre os vários procedimentos descritos nesta Regulamentação inclui-se o controle rígido da qualidade dos reciclados e das embalagens obtidas, por meio da determinação do nível de contaminantes residuais. Neste contexto, o objetivo desta pesquisa foi desenvolver, validar e aplicar

metodologia para a determinação de compostos em PET e PEAD pós-consumo, com ênfase aos compostos voláteis, não voláteis e compostos inorgânicos. Compostos voláteis foram determinados por HS-SPME-GC-MS tanto em PET pós-consumo antes e depois da aplicação de tecnologias de descontaminação (lavagem convencional, lavagem profunda e super lavagem) como em embalagens multicamadas de PEAD, estando o reciclado na camada intermediária. Efetuou-se *screening* de compostos não voláteis por meio de UHPLC-QqQ e LC-MS-QToF. Compostos inorgânicos foram determinados por ICP-MS. Os resultados obtidos para compostos orgânicos voláteis mostraram a eficiência do processo de lavagem profunda para as amostras de PET. Em relação às embalagens de PEAD, apesar de ter sido verificada a presença de compostos voláteis nas amostras de PEAD reciclado, esses contaminantes não apresentaram migração. Com relação aos compostos não voláteis foi observada uma diminuição no número destes compostos em amostras de PET, submetidas aos diferentes processos de lavagem e embalagens de PEAD. Contaminantes inorgânicos, como esperado, apresentaram-se em níveis baixos comprovando a eficiência da lavagem na remoção desses contaminantes.

Palavras-chaves: polietileno tereftalato; polietileno de alta densidade; cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa; plasma acoplado indutivamente à espectrometria de massas; cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas.

SUMMARY

Polyethylene terephthalate (PET) and high density polyethylene (HDPE) have been widely used in packaging industry for food contact. However, the environmental impacts caused by these materials when discarded generate concern, particularly in Brazil, where the selective collection system is inefficient, with many post-consumer material directed to landfills. The fate of post-consumer plastic has been discussed, special focus on procedures for reprocessing, which allow the use of this material in the manufacture of packaging material for food contact. However, questions arise about the safety of using recycled material for food contact, mainly due to residual contaminants and their transfer to the packaged products. The first initiatives to introduce recycled packaging material in the food sector was the establishment of packing with a functional barrier for PET, it is characterized by a multilayer packaging with recycled PET in the middle layer. In this model, the recycled material does not have direct contact with the product packaged. This technology was adopted by specific regulations in many countries, including Brazil. Recently, the National Agency for Sanitary Surveillance (Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA) established specific regulation regarding the use of recycled PET for processing into direct contact with food. Among the various procedures in this regulation include the rigid control of the quality of recycled packaging obtained by determining the level of residual contaminants. In this context, the objective of this research was to develop, validate and implement methodology for the determination of compounds in post-consumer PET and HDPE, with emphasis on volatile compounds, non-volatile and inorganic compounds. The established methods were applied to material from different cleaning processes of PET used in

Brazil, namely, conventional, deep and super clean. Volatile organic compounds were determined by HS-SPME-GC-MS in both post-consumer PET before and after application of decontamination technologies (conventional, deep and super cleaning), as well as multi-layer packaging of HDPE with recycled material in the middle layer. A screening of non-volatile compounds by UHPLC-QqQ and LC-MS-QToF was conducted. Inorganic elements were determined by ICP-MS. The results indicated the efficiency of deep cleaning for PET samples. For recycled HDPE samples were verified the presence of volatile compounds but these VOCs did not migrate to simulant. With respect to non-volatile compounds the analysis of PET samples showed that there is an important reduction on the amount of nonvolatile compounds as a consequence of the cleaning processes. The same reduction was observed for multilayer packaging HDPE. As expected, low levels of inorganic contaminants were observed, demonstrating the efficiency of cleaning procedure in the removal of these compounds.

Keywords: polyethylene terephthalate; high density polyethylene; gas chromatography-mass spectrometry; inductively coupled plasma-mass spectrometry; liquid chromatography-mass spectrometry.

INTRODUÇÃO GERAL

Os plásticos são amplamente usados na indústria de alimentos, dentre os quais se destacam o polietileno tereftalato (PET) e o polietileno de alta densidade (PEAD). No Brasil, no ano de 2008, as embalagens no setor alimentício apresentaram um valor de produção de R\$ 9450,27 milhões (DATAMARK, 2008). Segundo estudo realizado pela Fundação Getúlio Vargas (FGV/RJ) para a Associação Brasileira de Embalagem (ABRE), o valor da produção de embalagens manteve-se estável com um faturamento de R\$ 36,2 bilhões registrados em 2009, dos quais 37,1 % foram correspondentes ao setor de embalagens plásticas, o que equivale a cerca de R\$ 13,4 bilhões (ABRE, 2010). Aproximadamente, 21,2 % dos plásticos foram reciclados representando, cerca de, 556 mil toneladas no ano de 2008 (CEMPRE, 2010a).

Ao destino de materiais plásticos pós-consumo é dado enfoque aos procedimentos de reprocessamento e reutilização, abrindo oportunidades para o desenvolvimento de pesquisas científicas multidisciplinares capazes de contribuir para a introdução de recicláveis na cadeia produtiva. Com relação às embalagens de PET pós-consumo, aproximadamente, 54,8 % foram efetivamente recicladas em 2008, totalizando 253.000 toneladas das 462.000 toneladas de embalagens produzidas. Com esse resultado o Brasil aparece como segundo maior reciclador de PET do mundo, atrás apenas do Japão (CEMPRE, 2010b).

O principal destino deste PET reciclado, em 2008, no Brasil, segundo o Quinto Censo da Reciclagem de PET foi a indústria têxtil, correspondendo ao uso de 38 % do PET reciclado, sendo que, apenas 12 %, foram destinados para embalagens de alimentos. Dados do censo mostram que no Brasil há mais de 300 empresas diretamente ligadas ao ramo da reciclagem de PET (ABIPET, 2010).

Estudos realizados sobre a composição dos resíduos sólidos urbanos no Brasil mostraram que o PEAD representa em aproximadamente 30 % do total dos plásticos rígidos coletados (CRUZ, FARAH, & BRETAS, 2008). Segundo o Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plástico (IRM) no Brasil,

em 2007, o volume de material plástico reciclado pós-consumo produzido foi e 72 mil toneladas para PEAD (PLASTIVIDA, 2008).

Quando a finalidade do processo de reciclagem é direcionar o material obtido para o contato com alimentos, vários parâmetros devem ser considerados, dentre os quais se destacam a boa seleção dos materiais que serão reaproveitados e um processo eficiente de descontaminação, para redução da quantidade de contaminantes a um nível seguro. A necessidade da introdução de reciclados provenientes de embalagens pós-consumo na cadeia produtiva, com o objetivo de reduzir o volume dos resíduos sólidos gerados é um fato incontestável. Agir sustentavelmente visando o aproveitamento destes materiais não somente contribui para a preservação do meio ambiente, como também gera perspectivas economicamente interessantes ao setor industrial.

De forma a assegurar a qualidade das embalagens sob o ponto de vista da segurança alimentar e viabilizar a correta especificação e adequação de embalagens para os mercados interno e externo, critérios de controle do uso de materiais para contato com alimentos e seus constituintes são estabelecidos por órgãos regulamentadores.

No Brasil, com relação ao uso de PET reciclado, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou, em 26/03/2008, a Resolução nº 20 que dispõe sobre o “Regulamento Técnico sobre Embalagens de Polietileno Tereftalato (PET) Pós-Consumo Reciclado Grau Alimentício (PET-PCR Grau Alimentício) destinados a entrar em Contato com Alimentos”, estabelecendo normas para o uso de PET pós-consumo descontaminado (grau alimentício), junto com proporções variáveis de PET virgem (grau alimentício) na elaboração de embalagens alimentícias (BRASIL, 2008).

O principal questionamento para o aproveitamento do PET pós-consumo na fabricação de embalagens alimentícias, relaciona-se à capacidade do material polimérico em absorver compostos químicos. Estes podem ser originados dos alimentos acondicionados no primeiro uso, por exemplo, componentes de sucos de frutas (FRANZ et al., 2004, CAMACHO & KARLSSON, 2001), das más condições de armazenagem da embalagem pós-consumo (contaminação por

resíduos orgânicos) e do uso indevido da embalagem pelo consumidor antes do descarte (BAYER, 2002, KONKOL et al. 2003). Estudos anteriores realizados em nosso laboratório com material pós-consumo nacional mostraram que amostras de PET pós-consumo, submetidas à lavagem convencional, apresentaram níveis de contaminação residual acima dos considerados negligenciáveis pela US FDA (2006) (FABRIS, 2007).

Mesmo com um processo de reciclagem eficiente, e com procedimentos rigorosos de lavagem para a remoção de possíveis contaminantes, traços de substâncias indesejáveis podem estar presentes, causando exposição crônica do consumidor aos agentes químicos. Para o Brasil, o questionamento sobre a segurança de uso de reciclados na confecção de embalagens para contato com alimentos baseia-se também nas características do material pós-consumo, uma vez que não há neste país um sistema de coleta seletiva eficiente, sendo grande parte deste material direcionada aos aterros sanitários.

Pesquisas científicas, realizadas em países desenvolvidos, têm considerado que a maioria dos compostos que aparecem na análise de PET e PEAD reciclado não oferece risco à saúde dos consumidores (NERÍN et al.1998, NERÍN et al. 2003, WELLE, 2005, CRUZ et al. 2006, BENTAYEB et al. 2007, WELLE 2008), visto que a concentração de contaminantes é inferior a $220 \mu\text{g kg}^{-1}$ preconizada pela US FDA como nível limiar de segurança (US FDA, 2006).

O estabelecimento de limiares seguros de exposição a agentes químicos de potencial tóxico é dependente da efetiva determinação dos contaminantes tanto nos materiais de embalagem como nos alimentos. Portanto, desenvolvimento e validação de métodos analíticos de alta sensibilidade e especificidade são cruciais para que se alcance a segurança alimentar.

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver, validar e aplicar metodologia analítica para a determinação de contaminantes voláteis, não voláteis e inorgânicos em materiais de PET pós-consumo submetidos a diversos processos de lavagem (convencional, lavagem profunda e superlavagem), considerando a possibilidade de seu uso na fabricação de embalagens destinadas para contato direto com alimentos. Embalagens multicamadas de PEAD foram também

avaliadas quanto ao nível das mesmas classes de contaminantes. Para este estudo foram consideradas as seguintes técnicas analíticas: cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas e plasma acoplado indutivamente à espectrometria de massas. Em geral, os métodos analíticos usados apresentaram adequada especificidade e detectabilidade na determinação dos contaminantes nas amostras de PET e PEAD.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRE. **Associação Brasileira de Embalagens**. São Paulo. Disponível em: <http://www.abre.org.br/centro_dados.php>. Acesso em: 06 fevereiro 2010.

ABIPET. **Associação Brasileira da Indústria do PET**. São Paulo. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/reciclagem.php>>. Acesso em: 11 fev. 2010.

BAYER, F. L. Polyethylene terephthalate recycling for food-contact applications: testing, safety and technologies: a global perspective. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 19, Supplement, p. 111-134, 2002.

BENTAYEB, K.; Battle, R.; Romero, J.; Nerín, C. UPLC-MS as a powerful technique for screening the nonvolatile contaminants in recycled PET. **Analytical Bioanalysis Chemical**, Heidelberg, 388, p. 1031-1038, 2007.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 20, de 26 de março de 2008. Regulamento Técnico sobre embalagens de polietilenotereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinados a entrar em contato com alimentos. Brasília: Diário Oficial (da República Federal do Brasil. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=30225&word=:>>>. Acesso em: 26 março 2010.

CAMACHO, W.; KARLSSON, S. Quality-determination of recycled plastic packaging waste by identification of contaminants by GC-MS after microwave assisted extraction (MAE). **Polymer Degradation and Stability**, Heidelberg, 71, p. 123-134, 2001.

CEMPRE. **Compromisso Empresarial para Reciclagem**. São Paulo. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_pet.php>. Acesso em : 06 fevereiro 2010a.

—. **Compromisso Empresarial para Reciclagem**. São Paulo. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_plastico.php>. Acesso em: 11 fevereiro 2010b.

CRUZ, S. A.; FARAH, M.; BRETAS, M. Z. R. Study of barrier properties and chemical resistance of recycled PET coated with amorphous carbon through a plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) process. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 23, n. 1 , p. 100-106, 2006.

CRUZ, S. A.; FARAH, M.; BRETAS, M. Z. Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 18, n. 2 , p. 144-151, 2008.

DATAMARK. **Datamark: Market Intelligence Brazil**. São Paulo. Disponível em: <http://www.datamark.com.br/newdatamark/ASP/FS/FS_PK_P.ASP>. Acesso em 13 outubro 2010.

FABRIS, S. **Desenvolvimento e validação de método analítico para a determinação de contaminantes voláteis provenientes de embalagens de PET (polietileno tereftalato) e sua aplicação em PET pós-consumo**. 2007. 128f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

US FDA. US Food and Drug Administration - Center for Food Safety an Applied Nutrition. US FDA/CFSAN-Guidance: Recycled Plastics in Food Packaging.

Maryland: Agosto 2006. Disponível em:
<<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa2cg3b.html>>. Acesso em: 01 abril 2008.

FRANZ, R.; MAUER, A.; WELLE, F. European survey on post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 21, n. 3, p. 265-286, 2004.

KONKOL, L. M.; CROSS, R. F.; HARDING, I. H.; KOSIOR, E. Contaminants and levels of occurrence in washed and shredded poly(ethylene terephthalate) from curbside collection. Part 1: Extraction conditions. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 20, n. 9, p. 859-874, 2003.

NERÍN, C.; SALAFRANCA, J.; RUBIO, C.; CACHO, J. Multicomponent recycled plastics: considerations about their use in food contact applications. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 15, n. 7, p. 842-854, 1998.

NERÍN, C.; ALBIÑANA, J.; PHILO, M. R.; CASTLE, L.; RAFFAEL, B.; SIMONEAU, C. Evaluation of some screening methods for the analysis of contaminants in recycled polyethylene terephthalate flakes. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 20, n. 7, p. 668-677, 2003.

PLASTIVIDA. **Plastivida Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos**. São Paulo: novembro 2008. Disponível em:
<http://www.plastivida.org.br/2009/Reciclagem_IRMP.aspx>. Acesso em: 11 fevereiro 2010.

WELLE, F. Post-consumer contamination in high-density polyethylene (HDPE) milk bottles and the design of a bottle-to-bottle recycling process. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 22, p.999-1011, 2005.

WELLE, F. Decontamination efficiency of a new post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) recycling concept. **Food Additives and Contaminants**, London, v. 25, n. 1, p. 123-131, 2008.

Capítulo 1

POTENCIAL DE APLICAÇÃO DE PLÁSTICOS PÓS- CONSUMO RECICLADOS COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA CONTATO COM ALIMENTOS - REVISÃO

Este trabalho será submetido para publicação no periódico:

Polímeros: Ciência e Tecnologia

POTENCIAL DE APLICAÇÃO DE PLÁSTICOS PÓS-CONSUMO RECICLADOS COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA CONTATO COM ALIMENTOS- REVISÃO

Resumo: A crescente preocupação com o destino de materiais plásticos pós-consumo impulsiona a indústria na busca de soluções econômicas e vantajosas para o reprocessamento e reutilização deste material. A fabricação de embalagens para contato com alimentos surge como alternativa. Entretanto é necessário considerar aspectos de segurança alimentar associados a esta alternativa, tais como a presença de contaminantes, os processos de reciclagem e a qualidade das embalagens que será avaliada por meio da determinação do nível de contaminantes residuais. O foco deste artigo de revisão concentra-se na importância e possibilidades de mercado das embalagens plásticas recicladas para contato com alimentos em função dos prováveis contaminantes presentes, das tecnologias, e do estado da arte para desinfecção e transformação de materiais, políticas internacionais e regulamentações.

Palavras-chave: embalagem para alimentos, plásticos, reciclagem, alimentos.

Abstract: In recent years, the industry is seeking economic and beneficial solutions for the reprocessing and reuse of post consumer plastic material. The manufacture of packaging using recycled material for food contact is an alternative. However it is necessary to consider aspects of food safety, such as the presence of contaminants, the recycling processes and the quality of the packaging that will be assessed by the determination of the residual contaminant levels. In this review it was discussed the importance and possibilities of commercializing recycled plastic packaging material for food contact, taking into consideration the probably presence of contaminants, the state of the art of technologies for disinfection and processing, as well as international regulations.

Keywords: *food packaging, plastics, recycling, food.*

Introdução

As embalagens plásticas têm sido usadas amplamente na indústria de alimentos devido às suas boas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Nos últimos anos os problemas ambientais associados ao descarte de embalagens e plásticos em geral têm atraído uma grande atenção e interesse da população. A principal razão para esta preocupação deve-se ao aumento de consciência pública com relação ao meio ambiente e as novas leis ambientais implementadas pelas agências governamentais [1,2].

Entretanto, um dos principais questionamentos com relação ao aproveitamento de embalagens plásticas pós-consumo na fabricação de embalagens alimentícias relaciona-se à capacidade do material polimérico em absorver compostos químicos presentes nos alimentos acondicionados no primeiro uso, por exemplo, componentes de sucos de frutas [3], das más condições de armazenagem da embalagem pós-consumo (contaminação por resíduos orgânicos) e do uso indevido da embalagem pelo consumidor antes do descarte [4,5].

Mesmo com um processo de reciclagem eficiente, e com procedimentos rigorosos de lavagem para a remoção de possíveis contaminantes, traços de substâncias indesejáveis podem estar presentes, causando exposição crônica do consumidor a agentes químicos. Além da presença de contaminantes externos incorporados ao material pós-consumo, compostos com potencial de migração de embalagens provenientes do próprio processo de fabricação também estão presentes. Para o Brasil, o questionamento sobre a segurança de uso de reciclados na confecção de embalagens para contato com alimentos baseia-se também nas características do material pós-consumo, uma vez que não há neste país um sistema de coleta seletiva eficiente, sendo grande parte deste material direcionada aos aterros sanitários.

De forma a assegurar a qualidade das embalagens sob o ponto de vista da segurança alimentar e viabilizar a correta especificação e adequação de

embalagens para os mercados interno e externo, critérios de controle do uso de materiais para contato com alimentos e seus constituintes são estabelecidos por órgãos regulamentadores [6,7,8]. Tais critérios incluem o emprego de métodos analíticos capazes de determinar baixas concentrações de contaminantes tanto nos alimentos como no material de embalagem, permitindo, desta forma, avaliar os níveis de exposição humana a agentes químicos.

O foco deste artigo de revisão concentra-se na importância e possibilidades de mercado das embalagens plásticas recicladas para contato com alimentos em função dos prováveis contaminantes presentes, das tecnologias e do estado da arte para desinfecção e transformação de materiais, políticas internacionais e regulamentações.

Importância e mercado das embalagens plásticas para contato com alimentos

O papel da embalagem é manter a estabilidade do alimento por meio de suas propriedades de barreira tais como: umidade, oxigênio e luz. Algumas tecnologias permitem ainda controlar a composição gasosa no espaço livre da embalagem, como no caso de alimentos embalados em materiais plásticos com atmosfera modificada. As embalagens também impedem o contato do produto acondicionado com pragas, bem como, inibem a deterioração dos alimentos por microorganismos patogênicos presentes no ambiente, além de minimizar os danos mecânicos. O desenvolvimento de tecnologias para satisfazer estes objetivos a um custo mínimo de produção, mas que satisfaçam o consumidor e as exigências funcionais, resultou em um aumento da utilização de embalagens plásticas [1].

O sucesso do plástico justifica-se pela sua versatilidade para utilização em variedades de tipos e formas. Os polímeros sintéticos são fortes, resistentes e podem ser moldados quando submetidos a altas temperaturas. Este conjunto de propriedades, juntamente com o seu baixo custo, tem impulsionado a anual demanda mundial por matérias plásticas chegando atingir em 2007 a produção de

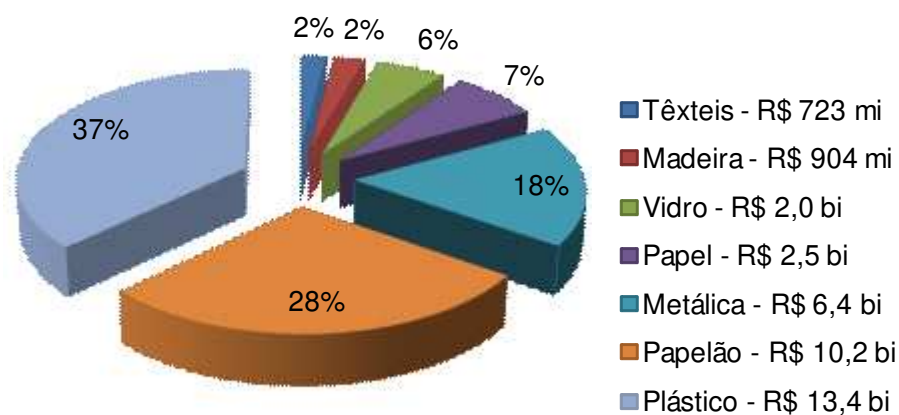
260 milhões de toneladas para todos os plásticos incluindo termoplásticos, rígidos, adesivos e recobrimentos, com exceção das fibras sintéticas [1,2].

Os principais termoplásticos encontrados no mercado, em termos de volume e preço, incluem o polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS) e polietileno tereftalato (PET), que participam com 90 % na produção mundial de resinas virgens [2].

No Brasil, no ano de 2008, as embalagens no setor alimentício apresentaram um valor de produção de R\$ 9450,27 milhões [9]. Segundo estudo realizado pela Fundação Getúlio Vargas (FGV/RJ) para a Associação Brasileira de Embalagem (ABRE) o valor da produção de embalagens manteve-se estável com um faturamento de R\$ 36,2 bilhões registrados em 2009, destes 37,1 % corresponde ao setor de embalagens plásticas, o que equivale a cerca de R\$ 13,4 bilhões (Figura 1) [10].

Processos de Reciclagem e Potencial de Aplicação para Plásticos Pós-consumo

Em comum com todos os materiais de consumo, o descarte de material plástico contribui para o crescimento da geração de resíduos municipais. O resíduo sólido urbano está aumentando e contém grandes quantidades de materiais descartados, incluindo materiais termoplásticos. Os termoplásticos não são biodegradados persistindo no meio ambiente por longos períodos de tempo. O tempo de vida exato do plástico descartado depende da natureza química do material, características do ambiente em que é colocado e também sobre como a "degradação" é definida ou medida, e por isso é muito variável [2].



Fonte: IBGE - PIA - Empresa (UL) – 2009.
Elaboração: FGV

Figura 1. Valor da produção de embalagens no Brasil.

A lenta degradabilidade no ambiente de materiais plásticos pós-consumo tem sido um dos fatores em que ambientalistas têm centrado suas campanhas em detrimento das vantagens e dos avanços obtidos na utilização de resinas plásticas para o desenvolvimento de embalagens para alimentos [11]. Por outro lado, a pesquisa e o planejamento de embalagens, com componentes que favoreçam a sua degradação ambiental, é um desafio e um dilema para estes setores, pois envolvem itens que se contrapõem à função primordial da embalagem de proteção e manutenção da estabilidade de alimentos [12].

Em virtude deste contexto, várias soluções têm sido propostas com o objetivo de minimizar os impactos ambientais, e a mais comumente aceita é a que compreende os quatro R's. O primeiro R significa Redução, reduzir a quantidade de polímeros na embalagem, o segundo R compreende a Reutilização, usar várias vezes a embalagem, o terceiro R corresponde à Reciclagem, empregar o polímero

para a formação de um novo produto plástico, e o quarto R sendo a Recuperação, possibilidade de recuperação de energia por meio da incineração [1].

A rentabilidade do mercado de reciclagem de embalagens plásticas mostra aspectos atraentes para iniciativas empresariais no setor, com reflexos sócio-econômicos diretos relacionados com a melhoria da qualidade de vida da população, geração de renda, economia de recursos naturais e atenuação de problemas ambientais [13].

Em 1991, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*US-Environmental Protection Agency-EPA*) introduziu a nomenclatura que descreve os três métodos distintos para reciclagem de matérias de embalagens plásticas: primária (reprocessamento mecânico em um produto com propriedades semelhantes); secundária (reprocessamento mecânico em um produto com propriedades inferiores) e terciária ou química (recuperação dos constituintes químicos) [1,7,14].

Alguns autores ainda relatam um quarto método, a reciclagem quaternária ou energética que se refere à recuperação de energia [1,14,15].

A reciclagem primária refere-se ao uso de sobras de material pré-consumo da indústria para formar uma nova embalagem. Esta forma de reciclagem é bastante praticada sendo considerada segura se forem usados materiais que foram aprovados para o contato com alimentos [7].

A reciclagem secundária é um reprocesso físico que envolve várias etapas importantes tais como coleta, classificação, limpeza, redução do tamanho e separação, e/ou compatibilização para reduzir a contaminação por polímeros incompatíveis [1]. A incompatibilidade de polímeros pode ser evitada através do uso de técnicas de separação, tais como a separação em água *sink/float*, que pode efetivamente separar poliolefinas (polipropileno (PP), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), PEBD, PEAD) de PVC, PET e PS [16]. Outras técnicas podem ser usadas para promover melhor separação entre resinas plásticas (por

exemplo, a separação entre PVC e *flakes* de PET) e incluem a flotação, FT-NIR (*Fourier Transform Near-Infrared*) ou detectores de espectroscopia Raman [1]. Etapas posteriores incluem moagem, fusão e moldagem do material pós-consumo. Antes da moagem e nova moldagem, o polímero picado, em *flakes* ou em *pellets* é lavado para a remoção de contaminantes [7].

A reciclagem terciária consiste em submeter embalagens de plástico pós-consumo ao tratamento químico pelo qual seus componentes são isolados e reprocessados para serem utilizados na produção de embalagens. O processo químico consiste em despolimerização do material com regeneração e purificação dos monômeros resultantes (ou oligômeros). Estes monômeros são submetidos à polimerização, regenerados ou reconstituídos e transformados em outro produto plástico [7]. A este processo podem ser adicionados antioxidantes e adjuvantes para assegurar a qualidade do polímero.

A reciclagem quaternária consiste na recuperação de energia através da transformação de resíduos em combustível ou combustão direta para geração de eletricidade. Este tipo de reciclagem reduz o volume de resíduos sólidos [1].

Dentre os processos mencionados, destacamos a reciclagem secundária, onde para obtenção de produtos de boa qualidade a partir de materiais pós-consumo, é preciso controlar a qualidade da matéria-prima, ou seja, dos *flakes* que chegam à indústria transformadora. Este controle dá-se por meio da otimização de processos de coleta seletiva, seleção e classificação de materiais, rejeição de materiais inadequados [1,12].

Dentre os polímeros de maior potencial para reciclagem, destacam-se o PET e o PE devido às suas propriedades e abundância no resíduo sólido urbano.

Para a obtenção de um produto final de boa qualidade, o polímero a ser reciclado deve ter uma pureza compatível com sua aplicação final [17]. Portanto, um grande desafio para a produção de resinas recicladas provenientes de resíduos plásticos encontra-se no fato de que os mais de diferentes tipos de

polímeros não são compatíveis entre si devido à inerente imiscibilidade em nível molecular e requerem diferentes processos em macro-escala. Por exemplo, uma pequena quantidade de PVC presente no fluxo de reciclagem do PET poderá degradar a resina reciclada de PET devido à formação do ácido clorídrico do PVC em alta temperatura empregada para a moldagem e reproprocessamento do PET [1]. Na reciclagem de PEAD o PP é um importante contaminante. Estes dois polímeros são mais leves que a água e o sistema de separação comumente empregado, baseado em propriedades físicas como a densidade, não separa as duas resinas. Felizmente, na maioria das aplicações um certo nível de contaminação de PP pode ser tolerado. No entanto, particularmente no fluxo de PEAD pigmentado, os níveis de contaminação do PP podem ser altos o suficiente para limitar a quantidade de material reciclado que pode ser usada, de forma que para viabilizar um novo processamento, faz-se o uso de misturas de materiais pós-consumo com outras aparas dos processos (*scraps*) livres de PP, ou com PEAD virgem [15].

Outro desafio de igual importância refere-se aos processos de lavagem para eliminação de contaminantes. Os principais processos aplicados para a desinfecção do PET incluem a lavagem convencional e a super lavagem. A lavagem convencional envolve somente a seleção, moagem, lavagem e secagem dos *flakes* [18]. O processo de super lavagem envolve o processo convencional seguido de etapas de limpeza profunda que incluem lavagem dos *flakes* a quente com agentes químicos, tais como hidróxido de sódio e detergentes, e secagem do material [17,19].

Algumas empresas fazem ainda a utilização de uma lavagem adicional por fricção, que consiste de um enxágüe do *flake* após etapa de lavagem a quente em que o material sofre grande atrito (*flake* com *flake*), eliminando grande parte da contaminação. Métodos modernos de super lavagem incluem uma etapa final de extrusão e pós-condensação no estado sólido (SSP) esta última aumenta a viscosidade intrínseca do polímero e também promove a descontaminação do

material, pois nesta etapa o material é submetido a vácuo e à alta temperatura (225 °C) [20].

Em função do desenvolvimento tecnológico alcançado, novas perspectivas emergem para a introdução de reciclados na cadeia produtiva. Aproximadamente, 21,2 % dos plásticos foram reciclados representando, cerca de, 556 mil toneladas no ano de 2008 [21].

Com relação às embalagens de PET pós-consumo, aproximadamente, 54,8 % foram efetivamente recicladas em 2008, totalizando 253.000 toneladas das 462.000 toneladas embalagens produzidas. Com esse resultado o Brasil aparece como segundo maior reciclador de PET do mundo, atrás apenas do Japão [19]. No Brasil há mais de 300 empresas diretamente ligadas ao ramo da reciclagem de PET [21].

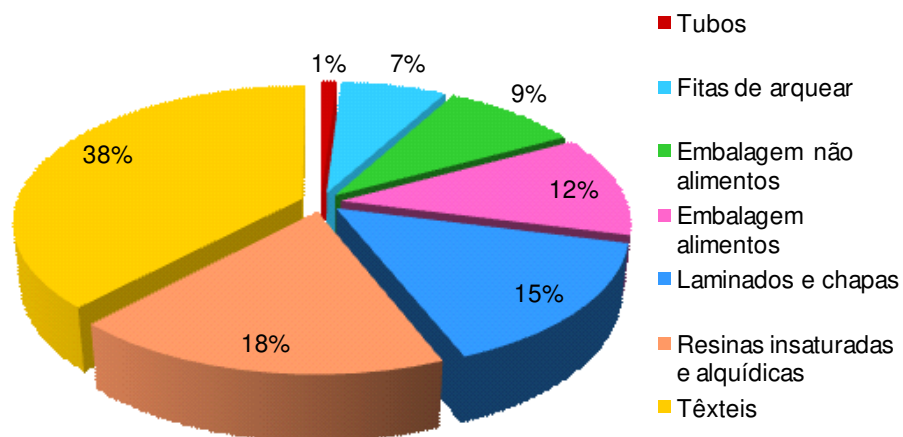
Atualmente, o maior mercado para o PET pós-consumo no Brasil é para produção de fibra de poliéster para indústria têxtil (multifilamento), onde é aplicada na fabricação de fios de costura, forrações, tapetes e carpetes, mantas de TNT (tecido não tecido), entre outras. Em 2008, no Brasil, o principal uso final do PET reciclado segundo o Quinto Censo da Reciclagem de PET foi a indústria têxtil, correspondendo ao uso de 38 % do PET reciclado, sendo que, apenas 12 % foram destinados para embalagens de alimentos (Figura 2) [21].

O segmento têxtil tem dividido a demanda com as novas áreas, como as de fabricação de piscinas, caixas d'água e bancadas de mármore sintético, assim como de cabines de caminhões [22].

Outra utilização muito frequente é na a fabricação de cordas e cerdas de vassouras e escovas (monofilamento). Outra parte é destinada à produção de filmes e chapas para boxes de banheiro, termo-formadores, formadores a vácuo, placas de trânsito e sinalização em geral. Também é crescente o uso das embalagens pós-consumo recicladas na fabricação de novas garrafas para produtos não alimentícios [20]. Como por exemplo, detergente líquido, pois quase

100 % das grandes marcas do produto estão em embalagens feitas de resina reciclada. Frascos de óleo trifásicos da linha Ekos da Natura, utilizam 30 % de PET reciclado na sua composição [22].

É possível utilizar os *flakes* da garrafa na fabricação de resinas alquídicas, usadas na produção de tintas e também resinas insaturadas, para produção de adesivos e resinas poliéster. A Johnson & Johnson (J&J) do Brasil, usa em alguns de seus produtos rótulos *sleeve* feitos 100 % com PET reciclado. As aplicações mais recentes estão na extrusão de tubos para esgoto predial, cabos de vassouras e na injeção para fabricação de torneiras [20,23].



Fonte: ABIPET, 2010.

Figura 2. Uso final do PET reciclado no Brasil em 2008/2009.

Segundo o Monitoramento dos Índices de Reciclagem Mecânica de Plástico (IRM), no Brasil, em 2007, o volume de material plástico reciclado pós-consumo produzido foi de 72 mil toneladas para PEAD [24]. As crescentes aplicações do PEAD, principalmente no setor de embalagens de rápido descarte, vêm tornando-o um dos plásticos mais consumidos no mercado mundial. Estudos realizados sobre a composição dos resíduos sólidos urbanos no Brasil mostraram

que o PEAD encontra-se em aproximadamente 30 % do total dos plásticos rígidos coletados [25]. O aumento do conhecimento acerca de inovação no desenvolvimento de tecnologias de reciclagem e descontaminação supõe que a reciclagem primária pode ser uma realidade para plásticos com maior capacidade de difusão que o PET (p.ex. PEAD) [27]. Nos EUA, Europa e na Austrália, os consumidores podem comprar refrigerantes em garrafas de PET produzidas com percentuais variados de material reciclado pós-consumo. Na Europa também é comercializado leite em garrafas de PEAD reciclado pós-consumo com percentuais variados de material reciclado [20,27].

Inicialmente o grande mercado para o PEAD reciclado eram tubos na drenagem agrícola, entretanto o PEAD reciclado teve o seu uso ampliado, como por exemplo, em garrafas coextrusadas contendo uma camada intermediária e PEAD reciclado. Quase todos os produtos de limpeza vendidos em garrafas de plástico nos Estados Unidos usam essa estrutura. O óleo de motor é geralmente vendido em garrafas de monocamadas feitas de uma mistura de PEAD virgem e reciclado [15].

No Brasil, o PEAD reciclado tem sido amplamente utilizado em aplicações como pavimentação (reciclado misturado com asfalto), madeira plástica, construção civil (eletrodutos, conduítes, etc.), plasticultura (lonas), embalagens flexíveis e rígidas, indústria automotiva entre outros [25]. A Johnson & Johnson (J&J) do Brasil usa 30 % de PEAD reciclado pós-consumo nas embalagens da linha Soothing Naturals [23].

Com relação ao comportamento do consumidor frente ao emprego de reciclados para diferentes produtos, verifica-se uma postura promissora, principalmente em países desenvolvidos. O WRAP (*Waste & Resources Action Programme*), programa que atua no Reino Unido auxiliando empresas e pessoas a se beneficiarem da redução dos resíduos, no desenvolvimento de produtos sustentáveis e na utilização dos recursos de forma eficiente, realizou, em 2005, uma pesquisa de mercado para investigar as atitudes dos consumidores na

compra de produtos domésticos e alimentos que utilizam embalagens de plástico reciclado. Segundo a pesquisa, 86 % dos consumidores consideram bom que a embalagem tenha plástico reciclado. Com a relação à intenção de compra de um produto com embalagem reciclada, 53% estariam dispostos a comprar produtos de limpeza, 47 % mais dispostos a comprar produtos de higiene pessoal e 45 % estariam dispostos a comprar alimentos e bebidas. Dos entrevistados, 65 % não saberiam dizer qual a diferença visual entre uma embalagem contendo plástico reciclado de uma que não contém plástico reciclado. Os resultados desta pesquisa mostraram que o consumidor está preparado para usar as embalagens recicladas [27].

Interação embalagem/produto

A embalagem tem como principal função reduzir ao mínimo a incidência dos fatores externos no alimento protegendo, portanto, a integridade do produto embalado e conservando a sua qualidade e características nutritivas, sensoriais e sanitárias. A escolha do tipo de material da embalagem é fundamental e está vinculada à adequada conservação e comercialização do produto embalado. Das diferentes interações que ocorrem no sistema alimento/embalagem/ambiente, a migração de resíduos e aditivos do material de embalagem alcança particular relevância prática por sua incidência na qualidade e segurança dos alimentos embalados [28].

Definida como a transferência de componentes do material para alimentos, devido aos fenômenos físicos e químicos, a migração pode ser classificada como total ou específica. A migração total ou global refere-se à quantidade de componentes transferida dos materiais em contato com alimentos ou seus simulantes, nas condições usuais de emprego, elaboração e armazenamento ou nas condições equivalentes de ensaio. No entanto, deve-se ressaltar que o limite de migração total mede a tendência do material em transferir componentes para o alimento e fornece informação sobre o potencial de interação alimento/material de embalagem [28,29]. A migração específica refere-se à

quantidade de um componente não polimérico de interesse toxicológico transferida dos materiais em contato para os alimentos ou seus simulantes, nas condições equivalentes de ensaio [28].

Processos de transferência de massa não ocorrem de maneira igual em todos os materiais. No material plástico tais mecanismos ocorrem através de uma matriz polimérica, envolvendo processos de permeação, sorção e migração. Os processos de permeação estão relacionados à capacidade do material polimérico em permitir a passagem de oxigênio, vapores e radiação. O mecanismo de sorção está relacionado à transferência de componentes do alimento ao polímero, enquanto que mecanismos de migração estão relacionados ao transporte de componentes da embalagem, tais como aditivos e resíduos presentes no material ao produto embalado [27]. Vários fatores, tais como, estrutura química e física dos alimentos, embalagens e migrantes, a concentração e mistura de migrantes, pH e o teor de gordura e água do alimento afetam a partição de migrantes entre alimentos e embalagens [11]. Cabe ressaltar que tempo e temperatura de contato entre o material de embalagem e o alimento têm forte influência sobre a cinética da transferência de massa. Desta forma, as propriedades de barreira do material indicam a sua resistência à difusão e sorção de moléculas estranhas, tendo um papel importante nos processos de permeação e migração. Um polímero de alta barreira tem valores baixos de ambos os coeficientes de difusão e solubilidade. O coeficiente de difusão indica a dinâmica do processo de migração, enquanto o coeficiente de solubilidade dá a quantidade de componentes absorvidos pelo polímero da fase de contato [12].

Compostos de baixo peso molecular que se encontram na matriz polimérica são os que podem migrar para o alimento. Alguns desses compostos quando incorporados ao produto acondicionado podem modificar sensivelmente suas propriedades sensoriais e em outros casos, compostos indesejáveis com potencialidade tóxica, podem tornar o produto impróprio para o consumo. Por essa razão a migração é objeto de especial atenção para avaliar a adequação do material polimérico para embalagens em contato direto com alimentos [28].

Aspectos de segurança alimentar relacionados à reciclagem secundária de materiais de embalagem

No contexto da reciclagem as interações entre embalagens plásticas e compostos químicos orgânicos são de grande importância. Tais interações começam na etapa de acondicionamento e continuam durante a fase de uso regular da embalagem e mais ainda, na ocorrência de práticas incorretas por parte de consumidores desinformados, tais como o emprego de embalagens de alimentos pós-consumo para produtos químicos, como detergentes domésticos, pesticidas, óleo mineral ou outros antes do descarte [17].

A interação dos plásticos com compostos químicos orgânicos depende da difusão e comportamento de sorção de cada polímero. A difusão de compostos químicos em plásticos geralmente aumenta na seqüência:

PVC rígido < poliéster < PET < PS < PP/PEAD < PEBD

A capacidade de sorção de compostos químicos orgânicos geralmente aumenta da mesma maneira, levando assim a necessidade de considerar o tipo de plástico [31]. No que se refere ao mercado de embalagens merecem destaque o PET e o PE. O PET é um plástico com difusividade baixa, ou seja, não permite a penetração intensa de compostos orgânicos, favorecendo a reintrodução do pós-consumo na cadeia produtiva. Já o PE apresenta maior susceptibilidade aos processos de sorção, portanto espera-se maior nível de contaminação química para este polímero [15,25].

O reprocessamento por meio da reciclagem secundária por si só pode também causar um acúmulo de aditivos ou produtos de degradação de aditivos. Além disso, pode haver a quebra de cadeias poliméricas, o que torna impossível analisar o conteúdo exato de cada lote de plástico reciclado. Por isso há uma preocupação de que os contaminantes possam migrar de embalagens feitas com plásticos reciclados para os alimentos [32].

Portanto, no que se refere à segurança do consumidor, é de grande importância o conhecimento sobre a composição e a concentração de substâncias típicas em plásticos pós-consumo e sobre a capacidade do processo de lavagem aplicado em remover todas as substâncias do plástico pós-consumo para concentrações similares ao material virgem [17].

Processos convencionais de lavagem aplicados no processo de reciclagem secundária podem ser algumas vezes, insuficientes para a remoção de contaminantes em níveis seguros para aplicação. Neste caso, outros métodos incluindo técnicas físicas de remoção mais sofisticadas que empregam aquecimento, vácuo e extração em fluido supercrítico com solventes já foram avaliadas e/ou usadas para a remoção de contaminantes em *flakes* de PET [33,34].

No tocante à aplicação de materiais reciclados para contato com alimentos se faz necessário o controle rígido da qualidade das embalagens, por meio da determinação do nível de contaminantes residuais bem como de estudos de migração, que gerem informações mensuráveis quanto às possíveis contaminações e alterações sensoriais causadas aos alimentos pelos contaminantes residuais presentes no material pós-consumo recuperado. Este controle torna-se mais evidente diante da possibilidade de uso de PEAD pós-consumo como embalagem para contato direto com alimentos uma vez que, a contaminação do PEAD com substâncias químicas que podem mais tarde migrar da embalagem reciclada para o produto pode causar um problema mais sério que o do PET, por duas razões. Primeiro, a solubilidade de substâncias estranhas de muitos tipos é maior no PEAD do que no PET, assim o nível de contaminação que pode estar presente é maior. Em segundo lugar, a difusão da maioria das substâncias é mais rápida no PEAD do que no PET. Combinados, esses fatores criam um potencial maior para a possibilidade de migração de contaminantes perigosos do PEAD reciclado para o conteúdo da embalagem. No entanto, o uso de alguns tipos de PEAD reciclado para aplicações de contato limitado com alimentos tem sido aprovado pela *US Food and Drug Administration* (FDA) [15,25].

Estudo realizado para avaliar o processo de reciclagem do PEAD pós-consumo, proveniente de garrafas de leite, demonstrou que é possível produzir polímero de alta qualidade e adequado para uso em aplicações de contato com alimentos. Compostos encontrados em amostras de PEAD reciclado em *flakes*, mas raramente nas amostras do polímero virgem incluem: limoneno, di-terc-butilfenol, produto de degradação de aditivo antioxidante, e pequenas quantidades de oligômeros saturados. A contaminação com outros compostos que não seriam normalmente encontrados em PEAD virgem na maioria dos casos estava relacionado com os compostos provenientes do uso normal das garrafas de PEAD em aplicações não lácteas, por exemplo, xampu. Os recipientes não lácteos representavam menos de 2,1 % do material de entrada para o processo de reciclagem. No entanto, a concentração total de todos os contaminantes nas amostras de reciclado pós-consumo foi similar ou menor que a encontrada em PEAD virgem. A contaminação com outros compostos que não seriam normalmente encontrados em PEAD virgem era rara e na maioria dos casos relacionados com os compostos provenientes do uso normal das garrafas de PEAD em aplicações não lácteas, por exemplo, xampu [35].

Estado da arte em tecnologias para reciclagem de materiais plásticos destinados ao contato com alimentos

Nos últimos anos a preocupação com relação à introdução de material reciclado no mercado provocou o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem capazes de produzir um material seguro e de alta qualidade.

Barreira Funcional

Uma das primeiras iniciativas para introdução do PET pós-consumo no mercado de embalagens para contato com alimentos foi a introdução da barreira funcional, constituída de uma estrutura multicamada tendo o reciclado na camada intermediária, sem contato direto com o produto alimentício.

O uso de material reciclado, como camada que não entra em contato com alimento de uma embalagem alimentícia, tem sido considerado uma opção de aplicação, uma vez que o risco de contaminantes migrarem da embalagem para o alimento pode ser minimizado [36].

A barreira funcional é uma camada na embalagem que protege o alimento de influências externas. Na maioria dos casos a barreira funcional é a camada de contato com o alimento ou, em complexo de estruturas multicamadas, muito próximo ao alimento [17]. Para algumas embalagens de plástico reciclado a barreira funcional é frequentemente uma camada de resina virgem do plástico do mesmo tipo do material reciclado. Isto permite que a embalagem seja reciclada várias vezes. Se a barreira funcional é feita de outro tipo de material, ou de outro tipo de resina plástica, a embalagem pode não ser facilmente reciclada. No entanto, uma camada de polímero virgem não é uma barreira absoluta, a migração será apenas adiada, já que os contaminantes se difundem através da camada virgem. Por isso, é importante garantir que o período de testes de uma barreira funcional para uso em embalagens de alimentos não seja menor do que a vida útil prevista para o alimento a ser embalado. O tempo necessário para os contaminantes passarem através da barreira funcional dependerá, por exemplo, da espessura da barreira e do tipo de plástico, do tipo de alimento em contato com a barreira, do tipo de contaminantes, bem como da temperatura de armazenamento [5]. Além disso, deve ser levado em conta que a migração dos contaminantes através da barreira funcional começa durante a produção da embalagem e não no momento do envase. As altas temperaturas durante o processamento podem acelerar a difusão de modo que parte da camada virgem torna-se contaminada, quando a embalagem é produzida [32].

A eficiência da barreira funcional está relacionada a uma série de parâmetros:

- Condições de fabricação da embalagem.
- Espessura da barreira funcional.
- Tipo de barreira funcional.
- Peso molecular e estrutura química dos contaminantes.

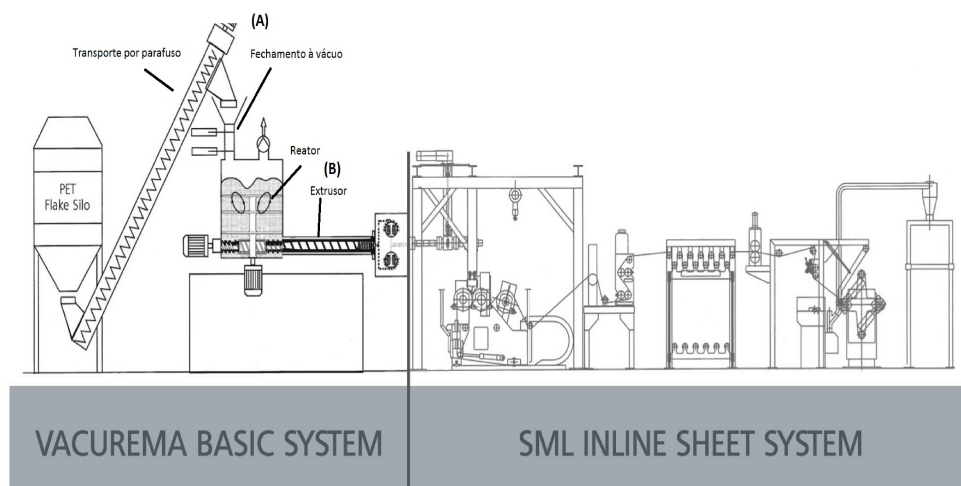
- Concentração e mobilidade dos contaminantes na matriz por trás da barreira funcional.
- Período de tempo entre a fabricação da embalagem e o envase.
- Tipo de produto alimentar, teor de gordura, ou seja, polaridade, etc.
- Condições de enchimento e armazenamento (tempo, temperatura) dos alimentos embalados.

O PEAD reciclado pode também ser usado como estrutura multicamada. Neste caso, as garrafas têm uma camada de polímero virgem na parte externa da garrafa, bem como no interior. Isso não só resolveu problemas na aparência, que também foram associados com o uso de plásticos reciclados, mas permitiu uma economia significativa na quantidade de corantes usados uma vez que estes são muito caros. A camada intermediária, em tais estruturas, é composta de uma mistura de PEAD reciclado [15].

Tecnologia para PET

Fundada em 1983 na Áustria, a EREMA (*Engineering Recycling Maschinen und Anlagen GmbH*) se especializou no desenvolvimento, construção e distribuição mundial de máquinas para processos de reciclagem e tecnologia para indústria do plástico. Em 1998, introduziu no mercado a tecnologia *Vacurema*® *Basic System* e, assim, estabeleceu-se como tecnologia mais usada no mundo para a reciclagem de garrafas pós-consumo através do processo *Bottle to Bottle*. Este sistema de reciclagem pode ser combinado com equipamentos de filmes planos comuns no mercado para criar uma linha de produção de filmes planos de PET monocamada. A EREMA também oferece o sistema completo, a partir do uso da tecnologia de SML *Maschinengesellschaft GmbH*, Lenzing, Áustria [35] que figura entre os líderes mundiais em sistemas de produção de filmes de PET. Possui várias certificações em diferentes países além da certificação da US FDA que demonstra a sua competência na produção de PET reciclado para o contato direto com alimentos. O *Vacurema*® *Basic System* está constituído de um reator a vácuo (A) acoplado diretamente a uma extrusora (B) (Figura 3). Os *flakes* de PET

amorfo são lavados, homogeneizados no reator a vácuo e aquecidos mediante atrito, são cristalizados, a umidade da superfície é eliminada através de secagem e os *flakes* são efetivamente descontaminados. Depois desta etapa o material passa sob alto vácuo para a zona de alimentação da extrusora para processamento final de uma massa de alta qualidade. Esta massa alimenta o sistema *SML Inline Sheet System* que converte *flakes* de garrafas PET em folhas de PET reciclado de alta qualidade. O material obtido estaria apto para produção de embalagens para contato direto com alimentos [38].



Fonte: EREMA, 2010.

Figura 3. Sistema de reciclagem *Vacurema Basic System*: (A) reator à vácuo e (B) extrusor; e *SML Inline Sheet System*.

Em 1999, *Phoenix Technologies LLC*, Ohio/EUA, tornou-se a primeira companhia a receber a aprovação da FDA para 100 % de uso de PET reciclado do resíduo sólido urbano em embalagens de alimentos [39].

A *United Resource Recovery Corporation* (URRC) de Spartanburg, Carolina do Sul/EUA, tornou-se a segunda companhia a conseguir a aprovação da FDA para PET reciclado grau alimentício proveniente de resíduo sólido urbano, em 2000 [38]. Este processo envolve reciclagem mecânica seguida de tratamento

térmico com hidróxido de sódio, e uma etapa final para remoção de contaminantes. O tratamento com hidróxido de sódio resulta na remoção da superfície externa dos *flakes* de PET, e os resíduos de etilenoglicol e ácido tereftálico são recuperados como subprodutos. Qualquer contaminação aderente à superfície externa é removida durante esta fase. Contaminantes residuais são removidos usando uma combinação de sopro de ar e temperatura controlada. A mistura resultante de sal e de grânulos de PET limpos é separada por filtração mecânica, seguida de lavagem, e depois partículas de metal são removidas usando um separador [15].

Em 2007, a Coca-Cola anunciou que seria parceira da URRRC para construção de uma planta de reciclagem: a *New United Resource Recovery Corporation LLC* [41]. Nesta planta, o processo de separação de materiais é efetuado por meio de equipamento de infravermelho próximo que faz 160 mil leituras por segundo e pode examinar cada *flake* para remover contaminantes. Outras tecnologias na NURRC incluem um sistema de reciclagem a seco, que elimina a necessidade de pré-lavagem das garrafas, desenvolvida pela *B+B de Tönisvorst Anlagenbau GmbH*, Alemanha, e a necessidade de utilizar a filtração para eliminar contaminantes [42].

Tecnologia para PEAD

O processo de reciclagem de garrafas de PEAD pós-consumo, provenientes do uso com leite e água, para contato direto com alimentos, tem apenas duas tecnologias aprovadas pela FDA [43].

Envision Plastics, em Reidsville, Carolina do Norte/EUA, possui processo patenteado para a reciclagem de PEAD desenvolvido originalmente pela *Union Carbide Corp*, em 1990, empresa esta adquirida pela *Dow Chemical*, que recebeu carta de não-objeção por parte da FDA em Janeiro de 1998 para uso do material reciclado em leite, água e garrafas de suco. O processo baseia-se em um leito fluido gaseificado com gás quente. Os voláteis são removidos por um sopro de ar quente através de *flakes* de PEAD em 0,30-1,22 m/s (1-4 ft / sec) em temperaturas

de até 120 °C por 1 a 10 h. O processo pode remover os compostos voláteis em níveis abaixo daquele preconizado pela FDA para a obtenção da Carta de Não Objeção ($< 320 \mu\text{g kg}^{-1}$ de voláteis) [43].

O primeiro processo comercialmente disponível para reciclagem de garrafas de PEAD grau alimentício foi desenvolvido no Reino Unido, em 2005, com financiamento do WRAP (Waste & Resources Action Programme), uma iniciativa do governo para reduzir resíduos. O processo foi desenvolvido por um consórcio com a *Nampak Plastics*, uma indústria produtora de garrafas de leite, da África do Sul, testado e qualificado na Alemanha pelo Instituto Fraunhofer. A unidade de descontaminação do PEAD reciclado é um sistema *Vacurema*®, da EREMA, parecido com o sistema usado na reciclagem de PET. Entretanto, os *flakes* de PEAD são aquecidos a 120 °C, sob vácuo, em duas câmaras, enquanto que os *flakes* de PET, no sistema *Vacurema*®, passam apenas por uma câmara de descontaminação a 230 °C [43].

Antes da reciclagem do PEAD contaminantes, como por exemplo, copolímeros, devem ser removidos. Os fardos de garrafas de PEAD incluem uma pequena, parcela de garrafas de detergente para lava-louças e outros detergentes líquidos, embalagens de perfumes e óleos constituídas de copolímero. Este material não é permitido durante a obtenção do PEAD reciclado pós-consumo grau alimentício. De acordo com o Instituto Fraunhofer, as garrafas de copolímero constituem menos de 2,1 % de todas as garrafas de PEAD na Europa [43].

A separação deste tipo de material pode ser feita através da identificação de diferentes espectros de infravermelho próximo em PEAD copolímero e homopolímero, usando o sistema mecânico automatizado *Unisort NIR*, este processo é usado pela *RTT Systemtechnik GmbH*, na Alemanha. A *Greenstar* remove 90 % das garrafas e tampas coloridas de PEAD com detecção automática de cor usando *Visionsort* de TITECH, Noruega [43].

Após o processo de reciclagem do PEAD, resultados de ensaios reológicos, testes de processamento e ensaios mecânicos mostram que o PEAD reciclado é tecnicamente muito semelhante à resina virgem [35].

Políticas internacionais/regulamentações

Grandes esforços e investimentos têm sido aplicados com o objetivo de favorecer o uso de materiais reciclados na obtenção de novas embalagens para contato com alimentos. Como mencionado anteriormente, diversas tecnologias vêm sendo desenvolvidas e aplicadas industrialmente com sucesso em vários países, principalmente nos mais desenvolvidos. Paralelamente, novas políticas internacionais e constantes atualizações relativas aos critérios de controle do uso destes materiais, por meio de regulamentação, têm contribuído para assegurar a qualidade de embalagens sob o ponto de vista da segurança alimentar, e para viabilizar a correta especificação e adequação de embalagens para os mercados interno e externo [17].

No Brasil, com relação à utilização de materiais reciclados, destaca-se a Resolução do MERCOSUL GMC 25/99, publicada como Portaria nº 987/98 pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que estabelece o Regulamento Técnico para Embalagens Descartáveis de Polietileno Tereftalato – PET – multicamada (barreiras funcionais) destinadas ao acondicionamento de bebidas não alcoólicas carbonatadas [44].

Em 2008, a ANVISA regulamentou o uso de PET reciclado pós-consumo para embalagens de alimentos através da Resolução nº 20 de 26 de março de 2008: “Regulamento Técnico sobre Embalagens de Polietileno Tereftalato (PET) Pós-Consumo Reciclado Grau Alimentício (PET-PCR Grau Alimentício) Destinadas a Entrar em Contato com Alimentos” [45].

Nos Estados Unidos, desde 1994, a FDA vem concedendo para uma grande variedade de processos, a carta de não-objeção da FDA para o uso da reciclagem primária do PET em embalagens para alimentos. Para o

consentimento destas cartas é necessário que sejam cumpridas as normas estabelecidas pela FDA. Em 1992 e 1995, a FDA publicou dois guias de orientação, em 2006 o guia lançado em 1995 foi substituído pelo: “*Guidelines for the safe use of recycled plastics for food packaging applications: Chemistry considerations*”. Este guia fornece recomendações sobre como testar a eficiência de limpeza do processo de reciclagem e o teor máximo de substâncias pós-consumo em embalagens contendo materiais reciclados, bem como os limites para a migração, e orientação para a indústria sobre a aplicação de plásticos pós-consumo para contato direto com alimentos [7].

A eficiência dos processos de lavagem e super lavagem é determinada através de *challenge test*, que é baseado na contaminação artificial do material que será submetido ao processo de reciclagem. O *challenge test* simula o pior cenário, isto é, assume que todo o material que passou pelo processo de reciclagem está contaminado [7,17].

A US FDA recomenda que os contaminantes modelo (*surrogates*) representem materiais “comuns” acessíveis ao consumidor, e que incluam compostos orgânicos voláteis polares e apolares, compostos orgânicos não voláteis polares e apolares e um sal de metal pesado (exceto para PET). A Tabela 1 apresenta contaminantes modelo recomendados pela US FDA.

Tabela 1. Contaminantes modelos (*surrogates*) recomendados pela US FDA.

Compostos	Propriedades
Clorofórmio	Volátil, polar
Clorobenzeno	Volátil, polar
1,1,1-tricloroetano	Volátil, polar
Dietilcetona	Volátil, polar
Tolueno	Volátil, apolar
Benzofenona	Não volátil, polar
Metilsalicilato	Não volátil, polar
Tetracosano	Não volátil, apolar
Lindano	Não volátil, apolar
Metilestearato	Não volátil, apolar
Fenilciclohexano	Não volátil, apolar
1-fenildecano	Não volátil, apolar
2,4,6-tricloroanisole	Não volátil, apolar
2-etilhexanoato de cobre (II)	Metal pesado

Fonte: US FDA, 2006.

Clorofórmio e tolueno são componentes de solventes de limpeza; benzofenona é um substituto adequado para pesticidas não-voláteis polares como Diazinon, e o tetracosano é um bom representante para os hidrocarbonetos de cadeia longa que compõem o óleo de motor. O 2-etilhexanoato de cobre (II) é um contaminante modelo para os sais tóxicos comumente utilizados em herbicidas. No caso do PET, a FDA não recomenda o uso de sal de metal como contaminante modelo uma vez que as petições para a aprovação de processos de reciclagem de PET analisados durante a última década, não relataram a migração de metais pesados para simulantes de alimentos [7].

O processo de *challenge test* envolve a exposição do polímero ou garrafa a um coquetel de contaminantes por duas 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 (uma em cada 10.000 embalagens) entram em um mesmo lote de reciclagem. Assim um fator de segurança de 10.000 é incorporado para a estimativa dos níveis reais de contaminação [14,31].

Depois do *challenge test* é necessário demonstrar que o material ou objeto reciclado cumpre as normas de segurança de migração para o alimento. É possível analisar a concentração de contaminantes no produto final e assumir 100% de migração, sem a necessidade de realizar muitos ensaios de migração. Também é possível realizar um teste de migração com o próprio alimento destinado a ser acondicionado na embalagem feita com material reciclado em condições reais de utilização. Embora este seja o teste mais realista, também é o procedimento mais difícil e demorado, no caso de produtos alimentícios com uma vida útil longa. O material reciclado ou artigo podem ser tratados de forma idêntica ao material virgem, e os testes podem ser realizados seguindo as regras de ensaios de migração de acordo com a legislação da União Européia, a Diretiva EC 82/711/EEC e suas alterações [31].

Para calcular a concentração diária máxima de exposição aos contaminantes a FDA espera que as concentrações de contaminantes em plástico reciclado sejam extremamente baixas, para que, não haja uma exposição aguda. A possibilidade de vestígios de substâncias carcinogênicas (ou quaisquer outras substâncias que possam constituir um risco para a saúde devido à exposição crônica) poderem ser reincorporadas em múltiplas reciclagens foi considerada pela FDA para estabelecer um nível mínimo de contaminação no material reciclado. Portanto, a possibilidade de que o consumidor possa ser exposto a baixas concentrações de uma substância carcinogênica durante um longo período de tempo foi solucionada através do estabelecimento de uma concentração diária mínima de exposição aos contaminantes [36].

De acordo com a US FDA, a ingestão diária máxima estimada (IDE) de contaminantes provenientes de artigos reciclados em contato com alimentos é 1,5

$\mu\text{g/pessoa/dia}$ ($0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ concentração dietética), o qual é considerado representar um risco negligenciável para a contaminação por migração de material reciclado. O cálculo do limite máximo aceitável de contaminantes no material plástico reciclado em contato com o alimento, feito pela US FDA, considera, por exemplo, para o PET reciclado, a combinação de sua densidade de $1,4 \text{ g/cm}^3$ com uma espessura de $0,50 \text{ mm}$ ($\approx 0,02 \text{ in}$) resultando em uma embalagem com área de superfície de 70 mg/cm^2 (450 mg/in^2). A FDA também considerou que uma pessoa consome 3 kg de alimento por dia, sendo que, 10 g deste alimento estarão em contato com 1 m^2 da embalagem, um fator de consumo (FC) de $0,05$ para o PET reciclado e um fator de distribuição (f_T) referente ao tipo de alimento de $1,0$ (para todos os tipos de alimentos). A relação estabelecida entre a IDE, a CD, o FC, o f_T , e o nível de migração da embalagem para o alimento é a seguinte:

$$CD = FC \cdot \langle M \rangle = FC \cdot \sum_{i=1}^4 (M \cdot f_T)_i$$

$$IDE = CD \cdot 3 \text{ kg alimento/pessoa/dia}$$

Onde CD é a concentração dietética, FC é fator de consumo, IDE é ingestão diária estimada, $\langle M \rangle$ é a concentração do migrante no simulante do alimento, f_T fator de distribuição e i representa os quatro tipos de simulantes usados para o alimento: aquoso, ácido, alcoólico e gorduroso.

Com estas equações a FDA encontrou o valor de $220 \mu\text{g kg}^{-1}$ de contaminantes na embalagem de material reciclado. Em outras palavras, se um contaminante está presente na concentração de $220 \mu\text{g kg}^{-1}$ na embalagem de PET feita com material reciclado, e se, a hipótese de que este contaminante migra 100% para o alimento, for assumida (uma hipótese conservadora para o uso a temperatura ambiente de uma embalagem como o PET que tem uma alta barreira de proteção), a concentração dietética do contaminante pode ser $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ e a ingestão diária estimada será $1,5 \mu\text{g/pessoa/dia}$. O valor da ingestão diária estimada dependerá da densidade do polímero, espessura e fator de consumo (Tabela 2) [7].

Tabela 2. Concentração máxima aceitável de contaminação residual na embalagem

Polímero reciclado	Densidade (g/cm³)	Concentração Máxima de Resíduos (µg kg⁻¹)
PET	1,4	220
PS	1,05	300
PVC	1,58	200
Poliiolefinas	0,965	320

Fonte: US FDA, 2006.

Na União Européia, em 1997, um grupo de peritos, sob a responsabilidade do *International Life Sciences Institute* (ILSI Europa) entidade não-governamental afiliada à Organização Mundial da Saúde (OMS) e órgão consultivo da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) com sede em Washington D.C. e sedes regionais em muitos países, propôs orientações específicas sobre o uso de plástico reciclado em embalagens de alimentos. Estas orientações foram publicadas em 1998, no guia: “*Recycling of Plastics for Food Contact Use*” [31].

Em 2008, o uso de materiais plásticos reciclados em contato com alimentos, na União Européia foi regulamentado pela *Commission Regulation (EC) N° 282/2008* de 27 de Março de 2008, “*On recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods and amending Regulation (EC) N° 2023/2006*” [46]. A *European Food Safety Authority* (EFSA) é o suporte da União Européia (UE) em matéria de avaliação de riscos em alimentos e segurança alimentar. Através do Painel Científico sobre aditivos alimentares, aromatizantes, adjuvantes de tecnologia e materiais para contato com alimentos (AFC) a EFSA em julho de 2008 publicou um guia para submissão de *dossiers* para a avaliação do processo de reciclagem para a produção de embalagens plásticas recicladas para serem usadas em contato com alimentos. Este guia foi criado a partir do regulamento europeu para plásticos EC N°282/2008 que estabelece que os

plásticos reciclados em contato com alimentos devem ser obtidos de processos que tenham a sua segurança comprovada pelo EFSA [47].

O *Codex Alimentarius*, comissão criada pela Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação (FAO) e pela Organização Mundial da Saúde (OMS), especifica que a embalagem não pode transmitir para o alimento substâncias acima dos limites especificados pelas legislações vigentes em cada país, contudo não tem nenhum posicionamento sobre o uso de embalagens recicladas pós-consumo para contato direto com alimentos [48].

Conclusões

A necessidade da introdução de reciclados provenientes de embalagens pós-consumo na cadeia produtiva, com o objetivo de reduzir o volume dos resíduos sólidos gerados é um fato incontestável. Tecnologias economicamente viáveis, particularmente ao processo de reciclagem secundária, têm estimulado o emprego de reciclados em vários setores, incluindo embalagens para contato com alimentos. As tecnologias atuais de descontaminação associadas a regulamentações que consideram aspectos da segurança alimentar têm permitido paulatinamente a introdução de reciclados no mercado de embalagens para contato com alimentos, particularmente para o PET. A aplicação de outros materiais reciclados para contato com alimentos, tais como PE é de grande interesse. Em países desenvolvidos o uso de PE para contato direto com alimentos é permitido, seguindo as normas vigentes de cada país. Porém, no que se refere ao mercado brasileiro, o uso do PE para contato direto com alimentos ainda não foi regulamentado.

Referências Bibliográficas

1. Hopewell, J.; Dvorak, R. & Kosior, E. – Phil. Trans. R. Soc. 364, p. 2115 (2009).
2. Andrady, A. L. & Neal, M. A. - Phil. Trans. R. Soc., p.1977 (2009).
3. Franz, R.; Mauer, A. & Welle, F. - Food Addit. Contam. 21, p.265 (2004).
4. Bayer, F. L. Food Addit. Contam. 19, p.111 (2002).
5. Begley, T. H. & Hollifield, H. C. - Food Technol. 47, p.109 (1993).

6. EU. Comisión de las Comunidades Europeas - *Directiva 2002/72/CE de la Comisión de 6 de Agosto de 2002 relativa a los materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con productos alimenticios*. Bruxelas: Diario Oficial de las Comunidades Europeas, 06 de Agosto de 2002.
7. U S FDA - U.S. Food and Drug Administration - Center for Food Safety and Applied Nutrition. *US FDA/CFSAN-Guidance: Recycled Plastics in Food Packaging*. 2006. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa2cg3b.html>>. Acesso em: 01 abr. 2008.
8. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Resolução de diretoria colegiada - RDC nº 17, de 17 de março de 2008 Dispõe sobre Regulamento Técnico sobre Lista Positiva de Aditivos para Materiais Plásticos destinados à Elaboração de Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos*. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=30200&word=#>>. Acesso em: 18 mar. 2010a.
9. DATAMARK. Datamark: *Market Intelligence Brazil*. São Paulo. Disponível em: <http://www.datamark.com.br/newdatamark/ASP/FS/FS_PK_P.ASP>. Acesso em 13 out. 2010.
10. ABRE. Associação Brasileira de Embalagens. Disponível em: <http://www.abre.org.br/centro_dados.php>. Acesso em: 06 fev. 2010.
11. Tehrany, E. A. & Desobry, S. - Food Addit. Contam. 21, p.1186 (2004).
12. Brody, A. L. & Marsh, K. S. - "The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology", Wiley-Interscience Publication, New York (1997).
13. Forlin, F. J. & Faria, J. A. F. – Polím. Ciênc. Tecnol. 12, p.1 (2002).
14. Romão, W., Spinacé, M. A. S. & De Paoli, M. A. – Polím. Ciênc. Tecnol. 19, p.121 (2009).
15. Selke, S. E. - "*Plastics Recycling*", in: Handbook of Plastics, Elastomers & Composites (4th Edition), cap. 12, Charles A., Harper (eds.), McGraw-Hill, Nova York (2002).
16. Chanda, M. & Roy, S. "Plastics Technology Handbook (4th)", CRC Press, Boca Raton (2007).
17. Franz, R. & Welle, F. - "*Recycling packaging materials*", in: Novel Food Packaging, cap. 23, Raija Ahvenainen, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Boca Raton (2003).
18. Triantafyllou, V.; Karamani, A. G.; Akrida-Demertzi, A. & Demertzis, P. – Eur. Food Res. Technol. 215, p.243 (2002).
19. CEMPRES. Compromisso Empresarial para Reciclagem. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_plastico.php>. Acesso em: 11 fev. 2010a.

20. CEMPRES. Compromisso Empresarial para Reciclagem. Disponível em: <http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_pet.php>. Acesso em: 06 fev. 2010b.
21. ABIPET. Associação Brasileira da Indústria do PET. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/reciclagem.php>>. Acesso em: 11 fev. 2010.
22. PACHIONE, R. - Plas. Modern. 427, Maio 2010.
23. AGENDA SUSTENTÁVEL. São Paulo. Disponível em: <<http://www.agendasustentavel.com.br/case.aspx?id=2283>>. Acesso em: 16 out. 2010.
24. PLASTIVIDA. Plastivida Instituto Sócio-Ambiental dos Plásticos, Novembro de 2008, Disponível em: <http://www.plastivida.org.br/2009/Reciclagem_IRMP.aspx>. Acesso em: 11 fev. 2010.
25. Cruz, S. A.; Farah, M. & Bretas, M. Z. R., Polím. Ciênc. Tecnol. 18, p.144 (2008).
26. Welle, F. - Food Addit. Contam. 22, p.999 (2005).
27. Skelton, P. - Research WRAP, p.1 (2005).
28. Catalá, R. & Gavara, R. – “*Fundamentos y mecanismos de la migración*”, in: Migración de Componentes y Resíduos de Envases en Contacto con Alimentos, cap. 1, Catalá, R. & Gavara, R. (eds.), Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, CSIC, Valencia, Espanha (2002).
29. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Resolução RDC nº 91, de 11 de maio de 2001 – Regulamento Técnico para embalagens e equipamentos em contato com alimentos*. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/91_01rdc.htm>. Acesso em: 01 jul. 2010.
30. Padula, M., & D. Ito - Informativo CETEA 18, p.2 (2006).
31. ILSI – International Life Science Institute, Europe Packaging Material Task Force. “Recycling of plastics for food contact use”, ILSI, Bruxelas (1998).
32. Widén, H.; Leufvén, A. & Nielsen, T. - Food Addit. Contam. 21, p.993 (2004).
33. Reynier, A.; Dole, P. & Feigenbaum A. – J. Agric. Food Chem. 52, p.5653 (2004).
34. Widén, H.; Leufvén, A. & Nielsen, T. - Food Addit. Contam. 22, p.681 (2005).
35. Kosior, E. - The Waste & Resources Action Programme, p.1 (2006).
36. Kuznesof, P. M. & VanDerveer, M. C. – “*Recycled Plastics for Food-Contact Applications: Science, Policy, and Regulation*”, in: Plastics, Rubber and Paper Recycling, cap. 32, C. P. Rader, et al. (eds.), American Chemical Society, Washington D.C. (1995).

37. SML. SML Maschinengesellschaft mbH Lenzing. SML Extrusion Technology. Disponível em: <<http://www.sml.at/>>. Acesso em: 05 mai. 2010.
38. EREMA. Engineering Recycling Maschinen und Anlagen Ges.m.b.H. *Comunicado de Prensa: La Tecnología Vacurema® Inline Sheet en expansión*, Setembro de 2009. Disponível em: <<http://www.ereima.at/es/382/>>. Acesso em: 18 fev. 2010.
39. Phoenix. Phoenix Technologies International LLC. Disponível em: <<http://www.phoenixtechnologies.net/about/history.shtml>>. Acesso em: 18 fev. 2010.
40. URCC. United Resource Recovery Corporation. Disponível em: <<http://www.urrcc.net/new/pages/process.html>>. Acesso em: 18 fev. 2010.
41. NURRC. New United Resource Recovery Corporations. Disponível em: <<http://www.nurrc.com/pages/wedo.html>>. Acesso em: 05 mai. 2010.
42. Verespej, M. Plastics News: Coke set to open JV PET recycling plant. Disponível em: <<http://www.plasticsnews.com/headlines2.html?cat=1&id=1232117617>>. Acesso em: 05 maio de 2010.
43. Schut, J. H. - Plastics Technol. (2009).
44. Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Portaria SVS/MS nº 987, de 8 de dezembro de 1998 – Regulamento Técnico para embalagens descartáveis de polietileno tereftalato – PET – multicamada destinadas ao acondicionamento de bebidas não alcoólicas carbonatadas*. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/987_98.htm>. Acesso em: 31 mar. 2010.
45. —. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Resolução nº 20, de 26 de março de 2008. Regulamento Técnico sobre embalagens de polietilenotereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinados a entrar em contato com alimentos*. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=30225&word=>>>. Acesso em: 26 mar. 2010b.
46. EU. Commission of the European Communities. *Commission Regulation (EC) No 282/2008 on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods and amending*. Official Journal of the European Union, Bruxelas. 27 de Março de 2008.
47. EFSA. EFSA publishes guidelines on recycled plastics. *European Food Safety Authority: Committed to ensuring that Europe's food is safe*. Disponível em: <<http://www.efsa.europa.eu/en/press/news/afc080701.htm>>. Acesso em: 05 maio 2010.
48. Lau, O. W. & Wong, S. K. – J. Chromatogr. A 882, p.225 (2000).

Capítulo 2

PROCESSOS DE RECICLAGEM E PRESENÇA DE CONTAMINANTES EM PLÁSTICOS PÓS-CONSUMO RECICLADOS PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA CONTATO COM ALIMENTOS - REVISÃO

Este trabalho será submetido para publicação no periódico:

Polímeros: Ciência e Tecnologia

PROCESSOS DE RECICLAGEM E PRESENÇA DE CONTAMINANTES EM PLÁSTICOS PÓS-CONSUMO RECICLADOS PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAL DE EMBALAGEM PARA CONTATO COM ALIMENTOS – REVISÃO

Resumo: A produção de embalagens para contato com alimentos com uso de material reciclado pós-consumo surge como alternativa para o reaproveitamento de materiais plásticos. No entanto, sua aplicação para esta finalidade é dependente da qualidade das embalagens obtidas. Neste contexto, o nível de contaminantes no reciclado deve ser negligenciável, de forma a assegurar a saúde do consumidor. Este artigo de revisão apresenta uma compilação de estudos que avaliaram a eficiência da descontaminação em processos de reciclagem do polietileno tereftalato (PET) e do polietileno de alta densidade (PEAD) pós-consumo, para aplicação em embalagens de alimentos. Apresenta, ainda, informações sobre os métodos analíticos usados na avaliação da eficácia, e da presença de contaminantes em material reciclado para uso em alimentos.

Palavras-chave: PET, PEAD, reciclagem de plásticos, contaminantes.

Abstract: The use of post-consumer recycled material in the manufacture of packaging for food contact is an alternative for the recycling of plastics. However, this application for this purpose is dependent on the quality of the packaging material obtained. In this context, the level of contaminants in recycled should be negligible in order to ensure the consumer health. This review presents a compilation of studies that evaluated the effectiveness of cleaning in recycling processes, in PET and HDPE post-consumer, for use in food packaging, as well as information about the analytical methods used to evaluate the effectiveness and contaminants present in recycled material intended for food contact material.

Keywords: *PET, HDPE, plastic recycling, contaminants.*

Introdução

Muito se tem discutido sobre o destino de materiais plásticos pós-consumo, com especial enfoque aos procedimentos de reprocessamento e reutilização. No entanto, a utilização da resina reciclada como insumo para produção de embalagens para contato com alimentos é ainda incipiente. Isto se deve ao fato de que mesmo com um processo de reciclagem eficiente, traços de substâncias químicas podem estar presentes, causando exposição crônica do consumidor aos agentes com potenciais tóxicológicos, incluindo carcinógenos [1,2]. Além da presença de contaminantes externos incorporados ao material pós-consumo, compostos com potencial de migração de embalagens provenientes do próprio processo de fabricação também estão presentes.

Compostos químicos, originados dos alimentos acondicionados no primeiro uso da embalagem, podem ser absorvidos pelo material polimérico, como por exemplo, compostos de aroma [3,4] das más condições de armazenagem da embalagem pós-consumo (contaminação por óleos, graxas, resíduos orgânicos e do próprio solo) e do uso impróprio da embalagem pelo consumidor antes do descarte (gasolina, defensivos agrícolas, inseticidas, detergentes e desinfetantes) [5,6]. Todos esses compostos têm sido reportados como contaminantes especialmente em embalagens PET pós-consumo [3,6,7]. Além de contaminantes voláteis como aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, ésteres entre outros, as embalagens de material reciclado pós-consumo, assim como as de primeiro uso, podem conter pequenas quantidades de monômeros residuais [8], além de aditivos incorporados ao processo de transformação, resíduos relacionados ao processo de conversão dos plásticos, como auxiliares de polimerização e compostos de degradação [9,10]. Todos esses compostos possuem potencial de migração da embalagem para o alimento. Tem-se, ainda, a presença de contaminantes inorgânicos, oriundos de contaminação ambiental que podem influenciar nas propriedades do plástico e muitos apresentam potencial carcinogênico [11].

Muitos estudos relatam a migração de substâncias químicas provenientes das embalagens plásticas para alimentos [12,13,14]. Esta contaminação pode não somente alterar as características sensoriais dos produtos, como também causar a exposição do consumidor às substâncias de potenciais tóxicos variados [15].

Dentre os polímeros de maior potencial para reciclagem, destacam-se o polietileno tereftalato (PET) e o polietileno de alta densidade (PEAD) devido às suas propriedades e abundância no resíduo sólido urbano. O PET é um plástico com difusividade baixa, ou seja, não permite a penetração intensa de compostos orgânicos, favorecendo a reintrodução do pós-consumo na cadeia produtiva. Já o PEAD apresenta maior difusividade, portanto espera-se maior nível de contaminação química para este polímero [16,17].

É importante considerar que o uso de materiais reciclados para contato com alimentos exige um rigoroso controle, de forma similar ao que se utiliza com materiais virgens. Desta forma a disponibilidade de métodos adequados para determinar as concentrações de contaminantes, que podem migrar a partir do material reciclado para o alimento é crucial para que tal controle possa ser estabelecido e praticado [7].

Esta necessidade é mais bem entendida quando se considera a existência de diferentes tecnologias industriais de reciclagem, sendo que, nem todas produzem uma matéria-prima de qualidade alimentícia. O controle da qualidade deste material reciclado é imprescindível, e deve ser realizado através de normas estabelecidas por órgãos regulamentadores [18,19,20].

Os métodos analíticos usados para avaliar a eficácia dos processos de reciclagem e/ou lavagem e a presença de contaminantes em material reciclado dependem do tipo de composto que se quer analisar. Para compostos voláteis a técnica analítica mais utilizada para quantificação e confirmação é a cromatografia gasosa acoplada a diferentes tipos de detectores. Entre os detectores utilizados, o espectrômetro de massas se destaca pela alta seletividade e capacidade de identificação dos compostos analisados [5,11,21,22]. Compostos não voláteis são

determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detectores de UV [23] e espectrometria de massas (EM) [10]. Por fim, compostos inorgânicos são determinados por técnicas de plasma indutivamente acoplado a espectrometria de massas (ICP-MS) e espectrometria de absorção atômica (EAA) [11,24,25,26].

Este artigo de revisão apresenta uma compilação de estudos que avaliaram a eficiência da descontaminação em processos de reciclagem do polietileno tereftalato (PET) e do polietileno de alta densidade (PEAD) pós-consumo, para aplicação em embalagens de alimentos. Apresenta, ainda, informações sobre os métodos analíticos usados na avaliação da eficácia, e da presença de contaminantes em material reciclado para uso em alimentos.

Avaliação da eficiência de descontaminação dos processos de reciclagem

Para avaliar a eficiência do processo de reciclagem e saber se o material produzido é seguro para o uso em embalagem de alimentos a US FDA estabelece o uso do *challenge test*. Trata-se de um método estabelecido pela US FDA, o qual determina a eficiência dos processos de lavagem e super lavagem, baseado na contaminação artificial do material que será submetido ao processo de reciclagem. O *challenge test* simula o pior cenário, isto é, assume que todo o material, que passou pelo processo de reciclagem, está contaminado [19,27].

O processo de *challenge test* envolve a exposição do polímero ou garrafa a uma mistura de contaminantes modelo (*surrogates*) por duas 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 (uma em cada 10.000 embalagens) entram em um mesmo lote de reciclagem. Assim um fator de segurança de 10.000 é incorporado para a estimativa dos níveis reais de contaminação [28]. A FDA recomenda que os contaminantes modelo representem materiais “comuns” acessíveis ao consumidor, e que incluam

compostos orgânicos voláteis polares e apolares, compostos orgânicos não voláteis polares e apolares e um sal de metal pesado (exceto para PET) [19].

Depois do *challenge test* é necessário demonstrar que o material ou objeto reciclado cumpre as normas de segurança de migração para o alimento. É possível analisar a concentração de contaminantes no produto final e assumir 100% de migração, sem a necessidade de realizar muitos ensaios de migração. O material reciclado ou artigo podem ser tratados de forma idêntica ao material virgem, e os testes podem ser realizados seguindo as regras de ensaios de migração de acordo com a legislação da União Européia, a Diretiva EC 82/711/EEC e suas alterações [28,29].

Polietileno tereftalato

Muitos autores já investigaram a eficiência da lavagem para remoção de contaminantes no processo de reciclagem de PET [5,7,30]. Fabris [30] e Triantafyllou et al. [7] avaliaram a eficiência de lavagem em amostras provenientes de lavagem convencional (seleção, moagem, lavagem e secagem dos *flakes*), lavagem profunda (lavagem dos *flakes* a quente com hidróxido de sódio e detergentes, lavagem por fricção e secagem do material) e super lavagem (lavagem convencional seguida de etapas de limpeza profunda que incluem lavagem dos *flakes* a quente com agentes químicos, tais como hidróxido de sódio e detergentes, e secagem do material). Em seus resultados Fabris [30] encontrou que os níveis de tolueno, p-xileno, m-xileno, estireno, hemelitol, limoneno e mirceno, mesmo após uma lavagem profunda, foram superiores a $220 \mu\text{g kg}^{-1}$, ou seja, os contaminantes voláteis estavam presentes em concentrações acima do limite considerado seguro pela US FDA.

Triantafyllou et al. [7] mostraram que as amostras de PET reciclado obtidas a partir do processo de lavagem convencional não podem ser usadas para contato direto com o alimento. Entretanto, baseado no estudo realizado, as

amostras obtidas a partir do processo de super lavagem, podem ser usadas para o contato direto com alimentos.

Bayer [5] também avaliou a eficiência da lavagem e super lavagem, e a presença de contaminantes voláteis e não voláteis em amostras de PET reciclado pós-consumo. Estas amostras foram obtidas de diferentes fontes: resíduos de reciclado pós-consumo, garrafas PET pós-consumo recicladas provenientes de separação doméstica e sem separação doméstica, reciclado pós-consumo de embalagens de alimentos provenientes de resíduo sólido urbano e embalagens recicladas pós-consumo não alimentícias provenientes de resíduo sólido urbano. Foram identificados 121 compostos dos quais 58 são compostos reconhecidos pela FDA como substâncias seguras, GRAS (*Generally Recognised as Safe*). A concentração dos compostos absorvidos que permaneceram no resíduo de reciclado pós-consumo e nas embalagens recicladas pós-consumo não alimentícias, provenientes de resíduo sólido urbano, após a lavagem convencional foi de 28 e 39 mg kg⁻¹, respectivamente. A análise após a super lavagem mostrou a eficiência do processo em remover todas as substâncias absorvidas no PET provenientes de embalagens alimentícias em níveis mais baixos do que aquele permitido pela FDA, de 220 µg de contaminantes voláteis por kg de embalagem [19]. O autor concluiu que, indiferente da origem das embalagens, dos produtos armazenados e do tempo que produtos não alimentícios estiveram em contato com o material plástico, a embalagem contendo material reciclado pós-consumo poderá ser usada para contato direto com alimentos, desde que o material reciclado pós-consumo seja processado com tecnologia de descontaminação e aprovada em testes, conforme descrito na US FDA ou nas orientações do ILSI (*International Life Science Institute*).

A avaliação da eficiência de processos de reciclagem também foi relatada. Welle [31] avaliou a eficiência de um conhecido como *Flake To Flake Resin* (FTR[®]) que produz *pellets* ou pré-formas de PET, proveniente de reciclagem convencional, para a aplicação em novas embalagens para contato direto com alimentos. Este processo pode ser considerado um processo de super lavagem e,

também, é capaz de produzir pré-formas diretamente a partir do derretimento sem a etapa de peletização. A eficiência foi avaliada através de *challenge test* e, para todos os contaminantes modelo avaliados a eficiência foi de 99,9 %. No produto final nenhum contaminante modelo foi determinado acima do limite de detecção ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$).

Usando ensaios de migração, Begley et al. [32] e Komolprasert et al. [33] avaliaram a viabilidade da reciclagem de garrafas PET e o uso de outros materiais de PET para contato com alimentos. Begley et al. [32] realizaram estudos de sorção para estimar a quantidade de um contaminante que pode estar presente em uma embalagem PET proveniente do uso de produtos não alimentícios. Para estes estudos foi usado como simulante xampu comercial com lindano a 1 %. A quantidade sorvida pelo PET após 231 dias foi 28 mg kg^{-1} (a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e 765 mg kg^{-1} (a $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Os valores de sorção apresentados neste estudo estavam dentro da faixa encontrada por outros autores que usaram outros contaminantes modelo. Os autores concluíram que as embalagens de PET usadas com produtos não alimentícios podem ser recicladas desde que o processo de reciclagem seja testado com níveis adequados de contaminantes modelo e que os ensaios aplicados no produto final, feito com *flakes* de PET reciclado com contaminantes modelo, mostrem que a concentração a qual o consumidor estará exposto, para cada contaminante modelo, seja menor ou igual a $0,5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ [19].

Komolprasert et al. [33] analisaram outro tipo de material de PET extrusado a ser usado com alimentos, produzido com *flakes* previamente contaminados (contaminantes modelo). O nível dos contaminantes remanescentes no material extrusado foi de $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ para o benzeno e 24 mg kg^{-1} para o sal de cobre. A migração de contaminantes residuais do material extrusado foi menor que $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ no simulante de alimento.

Polietileno de alta densidade

São poucos os relatos na literatura sobre a avaliação da eficácia do processo de reciclagem e/ou lavagem de PEAD pós-consumo para embalagens

de alimentos. Welle [17] analisou amostras de *flake* reciclado pelo processo convencional (moagem úmida de garrafas de PEAD pós-consumo, seguido por uma pré-lavagem com hidróxido de sódio a 93 °C por 4-10 min) e submetido à super lavagem (pré-descontaminação a 93 °C com vácuo seguido por descontaminação a 120 °C por 45 min com vácuo e ext rusão). Os contaminantes presentes nas amostras de *flake* proveniente do processo convencional foram oligômeros insaturados que também podem ser encontrados em amostras de *pellets* de PEAD virgem usados na produção de garrafas de leite. Além disso, compostos como o limoneno, produto de degradação de antioxidantes, o di-terc-butilfenol e oligômeros saturados em baixa quantidade foram encontrados em maior concentração nas amostras de *flake* de PEAD pós-consumo em comparação com o PEAD virgem. Os níveis de contaminação encontrados, principalmente para compostos altamente voláteis, foram similares aos do PEAD virgem mostrando uma alta eficiência dos processos de limpeza e de descontaminação. As garrafas de PEAD pós-consumo obtidas através destes processos, segundo o autor, podem ser usadas para contato direto com alimentos.

Contaminantes

Polietileno tereftalato

Após o processo de reciclagem a avaliação da presença de contaminantes nas embalagens que usam material reciclado, é de grande importância, uma vez que, estes contaminantes podem não só alterar as características sensoriais de um produto, como também causar a exposição do consumidor a substâncias de potenciais tóxicos variados. Neste contexto pesquisas têm sido conduzidas com o objetivo de identificar e quantificar contaminantes em materiais reciclados.

Konkol et al [21] determinaram contaminantes semivoláteis em amostras de *flakes* de PET lavados e secos provenientes de resíduo sólido urbano. Foram extraídos 32 compostos, dos quais 27 apresentaram níveis de concentração abaixo de 215 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Entretanto, as concentrações dos seguintes compostos foram de, aproximadamente: ácido dodecanóico 1200 $\mu\text{g kg}^{-1}$, 2-butoxietanol 1000

$\mu\text{g kg}^{-1}$, limoneno, benzofenona e metil salicilato $800 \mu\text{g kg}^{-1}$, todos com níveis acima do limite permitido para contaminantes voláteis em PET, segundo a US FDA ($220 \mu\text{g kg}^{-1}$). Os autores avaliaram ainda a distribuição de contaminantes na embalagem, e observaram diferença na quantidade de contaminantes no gargalo e na parte inferior da garrafa. Esta diferença não depende da cristalinidade do PET mas sim da moagem seletiva das superfícies mais contaminadas [34].

A presença de contaminantes não voláteis pode ser determinada através de ensaios de migração. Em estudo de Bentayeb et al. [10], os compostos não voláteis que migraram de amostras de PET reciclado foram expostas a simulantes de alimentos (água, de ácido acético 3 % (m/v), de etanol 10 % (v/v) e de etanol 95 % (v/v)), foram analisados. Foram detectados 36 compostos incluindo aditivos comumente empregados na produção de embalagens, tais como: N, N'-di-beta-naftil-p-fenilenediamina (antioxidante) e 2,4 di-terc-butil-6-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il) fenol (estabilizante à luz). Oligômeros, como dímeros e trímeros de etileno tereftalato também foram relatados pelos autores. Os níveis de migração para os três principais componentes do PET (dietilenoglicol, ácido tereftálico e ácido isoftálico) estavam abaixo do limite estabelecido pela legislação da União Européia (menor que 1 mg kg^{-1}). Com estes resultados o material analisado foi considerado seguro pelos autores para ser usado em contato direto com alimento.

Além da presença de contaminantes voláteis e não voláteis a presença de compostos inorgânicos também é uma preocupação, uma vez que estes compostos, oriundos da presença de catalisadores ou contaminação ambiental, no caso do PET reciclado, podem influenciar as propriedades do plástico [24].

Entretanto, estudos realizados para compostos inorgânicos são escassos, uma vez que a US FDA não recomenda a inclusão de sais de metais pesados como contaminantes modelo para PET reciclado. Isto acontece porque, segundo a FDA, sais de metais pesados não foram detectados em ensaios de migração realizados em simulantes de alimentos. Apesar disso, Nerín et al. [11] realizaram um *screening* para análise de compostos inorgânicos em amostras de PET

reciclado. Entretanto a migração destes compostos foi muita baixa, com exceção de cálcio, silicone e sódio que apresentaram valores de migração em média de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os autores comentam que estes compostos podem ser obtidos de diversas fontes, por exemplo, etiqueta, cola, água de lavagem, além do próprio PET.

O uso de material reciclado em barreiras funcionais também pode gerar uma preocupação, uma vez que os contaminantes podem difundir através da camada virgem. O tempo necessário para os contaminantes passarem através da barreira funcional dependerá, por exemplo, da espessura e do tipo de barreira, do tipo de alimento em contato com a barreira, do tipo de contaminantes, bem como da temperatura de armazenamento [35]. Além disso, deve ser levado em conta que a migração dos contaminantes através da barreira funcional começa durante a produção da embalagem e não no momento do enchimento. As altas temperaturas durante o tratamento podem acelerar a difusão de modo que parte da camada virgem torna-se contaminada quando a embalagem é produzida [1].

Diante disto a eficácia da barreira funcional e o seu uso em embalagens em contato com alimentos têm sido investigada. Widén et al. [36] investigaram a influência da temperatura e tempo de estocagem, tipo de simulante, natureza dos contaminantes e a presença da barreira funcional na migração de algumas substâncias. Foram analisadas garrafas PET virgen de 1,5 L, contaminadas com contaminantes modelo (aroma) e com barreira funcional, ou seja, uma camada virgem contaminada entre duas camadas virgens. Foram usados como simulante de alimentos solução de ácido acético 3 % (m/v), uma bebida tipo cola e solução de etanol 95 % (v/v) durante o período de um ano à temperatura de 20 °C e 40 °C. Não foram detectados contaminantes no ensaio de migração usando etanol, solução de ácido acético e bebida tipo cola como simulantes a 20 °C e 40 °C, quando armazenadas por um ano. A barreira funcional usada nas garrafas impediu a contaminação da bebida por substâncias presentes no plástico reciclado em condições normais de uso.

Cruz et al. [13] e Welle e Franz [37] avaliaram o uso de duas barreiras diferentes, uma de filme de carbono amorfo hidrogênio (*hydrogen amorphous*

carbon film) depositada pelo processo de *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition* (PECVD) e de óxido de silicone (SiOx), depositada usando o processo de *Plasma Impulse Chemical Vapour Deposition* (PICVD), respectivamente. Ambos autores avaliaram a viabilidade do uso dessas barreiras através de ensaios de migração e obtiveram bons resultados, ou seja, as embalagens foram consideradas viáveis para contato com alimentos.

Outro tipo de barreira funcional foi analisada por Pennarun et al. [38]. Os autores usaram ensaios de migração de mais de 1,5 ano para garrafas mono e tricamadas com contaminante modelo na camada interna. Em garrafas multicamadas, o tempo de migração dos contaminantes modelo foi de 6 meses com ácido acético 3 % e 3 meses com etanol puro como simulante de alimento. A migração dos contaminantes modelo é diferente em garrafas monocamada e multicamadas, mostrando que os efeitos da partição (solubilidade) desempenham um papel essencial. Com multicamadas, a diferenciação dos contaminantes modelo ocorre durante o período em que ele está em contato com o simulante. Neste caso, os contaminantes modelo atravessam, rapidamente, por difusão a barreira funcional e alcançam a superfície da embalagem.

Polietileno de alta densidade

Diante da possibilidade de uso de PEAD pós-consumo como embalagem para contato direto com alimentos se faz necessário o controle rígido tanto da qualidade das embalagens, por meio da determinação do nível de contaminantes residuais, como por meio de estudos de migração que geram informações mensuráveis quanto às possíveis contaminações e alterações sensoriais causadas aos alimentos. A necessidade deste controle torna-se mais evidente uma vez que, a solubilidade de substâncias químicas é maior no PEAD do que no PET. Assim, o nível de contaminação que pode estar presente é maior. Em segundo lugar, a difusão da maioria das substâncias é mais rápida em PEAD que no PET. Combinados, esses fatores criam um potencial maior para a possibilidade de migração de contaminantes perigosos do PEAD reciclado para o conteúdo da

embalagem. No entanto, o uso de alguns tipos de PEAD reciclado para aplicações de contato limitado com alimentos tem sido aprovado pela FDA [16,17].

Esta problemática levou a Huber e Franz [39] e Camacho e Karlsson [40], a investigarem a qualidade das resinas de PEAD reciclado usadas na fabricação de embalagens para contato com alimentos. Huber e Franz [39] analisaram *pellets* de PEAD provenientes de embalagens de produtos de limpeza, através da migração de contaminantes que não estão presentes no material virgem. Foram encontrados grupos de compostos como ésteres isopropil de ácidos graxos saturados entre 12 e 18 carbonos, ftalatos, hidrocarbonetos, conservantes, monoterpenos, sesquiterpenos incluindo seus derivados na faixa de 0,5 a 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$; limoneno, di(etilhexil)ftalato e éster isopropílico de ácido mirístico e palmítico em concentrações acima de 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$. De acordo com estes resultados os autores concluíram que este material, devido aos altos níveis de contaminantes, não pode ser usado com produtos sensíveis, como, por exemplo, alimentos uma vez que só podem entrar em contato com alimento substâncias permitidas que façam parte da lista positiva, de acordo com a legislação da União Européia.

Camacho e Karlsson [40] identificaram compostos classificados em oito categorias: ácido carboxílico, hidrocarbonetos, ésteres, cetonas, alcoóis, aldeídos e aminas, em resinas de PEAD. A maioria das substâncias foi considerada como constituintes resultantes do primeiro uso das embalagens. Etilbenzeno e o-, m- e p-xileno foram identificados em resinas virgens e recicladas. A presença destes hidrocarbonetos aromáticos na resina virgem de PEAD pode ser explicada pela degradação de aditivos durante procedimentos de preparo e extração das amostras. Etilbenzeno e xilenos são considerados altamente tóxicos uma semiquantificação mostrou a presença de 39 e 202 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para etilbenzeno em resina virgem e reciclada, respectivamente. A concentração total de xileno pode ser estimada em 35 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para resina virgem e 120 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para reciclada.

Além da qualidade da resina, um estudo proposto por Coulier et al. [41] analisou o aumento ou o aparecimento significativo de substâncias com o

aumento do número de ciclos da reciclagem mecânica em amostras de engradados de PEAD usando material virgem como referência. Foram realizados ensaios de migração com etanol 15 % (v/v) e isooctano. Nos engradados de PEAD foram encontrados compostos como 1,2-dimetilbenzeno, 1,4-dimetilbenzeno, dimetil ester de ácido butanodióico, detectados com o aumento do número de ciclos de reciclagem. Contudo a concentração destes compostos não excedeu os níveis de sinal de ruído dos cromatogramas ($1-9 \mu\text{g kg}^{-1}$ de alimento). Todos estes compostos foram identificados como produtos de degradação de aditivos. Não foi observado nenhum aumento significativo na migração total ou na fração de migrantes com massa molecular menor que 1000 Dalton. Nos ensaios de migração usando como simulante isooctano somente a migração específica do antioxidante Irgafos 168 (Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite) aumentou para PEAD. Segundo os autores, os níveis de migração encontrados para estes compostos não ultrapassaram o limite de migração específica estabelecido pela legislação da União Européia.

O uso de PEAD reciclado como mistura na composição de embalagens também foi considerado. Um estudo realizado por Nerín et al. [42] analisou dois tipos de materiais reciclados pós-consumo codificados como NPP 40A3 (formulado com 85 % de PEAD e 15 % de uma mistura de PP-PS-PVC) e NPP 40A6 (formulado com 80% de NPP 40A3, 10% de ABS (acrilonitrila butadieno estireno) e 10 % PSAl (poliestireno de alto impacto) ambos com 3,1 % de plastificantes e 0,6 % de estabilizantes. As amostras foram submetidas a ensaios de migração em simulantes: água destilada, ácido acético 3 % (m/v), álcool etílico 15 % (v/v) e azeite de oliva retificado (0,4 % acidificado como ácido oléico). Também foram analisadas os compostos voláteis e não voláteis. Os resultados de migração global foram mais baixos que o limite permitido pela Diretiva 90/128/EEC da União Européia, de 10 mg dm^{-2} para simulante aquoso ou gorduroso, exceto para simulante ácido. De acordo com este estudo o material analisado pode ser usado com segurança para algumas aplicações industriais e alimentos gordurosos

onde houve migração de dietilftalato (9,73 e 9,48 mg kg⁻¹ para NPP 40A3 e 7,14 e 7,29 mg kg⁻¹ para NPP 40A6) excedendo o limite estabelecido de 3 mg kg⁻¹.

Métodos analíticos

Informações científicas sobre contaminantes em reciclados são mais escassas. De modo geral as substâncias orgânicas voláteis presentes no material de embalagem reciclada pós-consumo, são analisadas utilizando técnicas de extração e análise do espaço livre, das quais se destacam análise direta do espaço livre, concentração estática e dinâmica do espaço livre com utilização de armadilhas constituídas de polímeros porosos [4,11,17,30] e a análise em fase sólida em matrizes como materiais de embalagem é o sistema por microextração em fase sólida [13]. Outras técnicas de extração empregam solventes, concentração do extrato e posterior determinação por cromatografia em fase gasosa utilizando detector de ionização de chama ou espectrometria de massas [11,13,21]. Avanços alcançados incluem sistemas automáticos como sistema de injeção *purge and trap* acoplado a um cromatógrafo gasoso [43].

Os compostos não voláteis presentes em embalagens plásticas podem ser extraídos por meio de técnicas que envolvem a extração líquido-líquido [5], extração assistida em microondas [40]. Os compostos são identificados e quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta [5,23,40], ou ultra cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas [10].

Os compostos inorgânicos em amostras de plásticos podem ser extraídos por vaporização eletrotérmica (*Electrothermal Vaporization*-ETV) [24] ou digestão [24,25,26]. A quantificação e identificação é por plasma acoplado indutivamente à espectrometria de massas (PAI-EM) ou ainda espectrometria de absorção atômica [24,25,26]. Entre os elementos inorgânicos já determinados em PET por estas técnicas tem-se: magnésio, antimônio, manganês, cobalto, titânio [11,24,44];

chumbo, cádmio, cromo, mercúrio [25]. Além de outros compostos como lítio, alumínio e ferro [26].

Na Tabela 1 são apresentados métodos analíticos usados para avaliar a eficiência de lavagem do PET reciclado pós-consumo e a presença de contaminantes, e na Tabela 2 as condições de análise para determinar contaminantes em PEAD reciclado pós-consumo.

Conclusões

A grande maioria dos processos de lavagem e reciclagem, relatados neste artigo, mostrou ser eficientes na obtenção de um material reciclado limpo e adequado para o uso em embalagens de PET e PEAD para contato com alimentos.

Os estudos que avaliaram a presença de contaminantes em material reciclado, para o uso em embalagens para contato com alimentos, mostraram que dependendo do processo de lavagem e reciclagem usado a quantidade de contaminantes presentes é reduzida, sendo assim o material pode ser considerado seguro para o uso em embalagens para contato direto com alimentos.

Os métodos analíticos apresentados nesta revisão foram adequados para a determinação de contaminantes e a avaliação da eficiência dos processos de reciclagem/lavagem.

Tabela 1. Métodos analíticos aplicados para PET reciclado pós-consumo.

Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Simulantes	Extração	Identificação/ Detecção	Tipo de interação	Ref.
<i>Flakes</i> de PET pós-consumo reciclados após lavagem convencional e super lavagem	Limoneno e metil salicilato		Extração com ácido trifluoracético ou éter metil terc-butil	DT-CG-EM P&T-CG-EM	Absorção	[5]
			Extração com 1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanol/cloridrato de metileno	CG-DIC CLAE-UV		
<i>Flakes</i> de PET pós-consumo lavagem convencional, virgem e após super lavagem			Extração com clorofórmio e diclorometano	CG-DIC CG-EM	Absorção	[7]
Garrafa de PET pós-consumo			Extração com 1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanol			
<i>Flakes e pellets</i> de PET reciclado pós-consumo	Dietilenoglicol, ácido isoftálico e ácido tereftálico	Água, ácido acético 3 % (m/v), etanol 10 % (v/v) e etanol 95 % (v/v)		UCLAE-EM	Migração	[10]
<i>Flakes</i> de PET reciclado proveniente de diferentes lavagens	Contaminantes modelo: tolueno, clorobenzeno, ciclohexilbenzeno, benzofenona e metil estearato	Ácido acético 3 % (m/v)	<i>Headspace</i> estático	CG-EM	Absorção	[11]
<i>Flake</i> de PET virgem	Compostos de aroma, aldeídos alifáticos, aldeídos aromáticos, ésteres, ácidos alifáticos, compostos aromáticos alcanos, alqueno, plastificantes, cetonas, álcoois, éteres, dímeros, compostos inorgânicos		Extração com diclorometano ou etanol	ICP-MS	Migração	
<i>Flake</i> de PET proveniente de super lavagem			Extração com fluido supercrítico			
Garrafas de PET reciclado com filme de carbono (barreira funcional)	Contaminantes modelo: clorofórmio, tolueno, benzofenona e lindano	Água, etanol 10 % (v/v), ácido acético 3 % (m/v) e isooctano	Microextração em fase sólida (<i>Solid phase microextraction-SPME</i>)	CG-EM	Migração	[13]

Continuação Tabela 1:

Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Simulantes	Extração	Identificação/ Detecção	Tipo de interação	Ref.
Flakes de PET reciclado	Compostos semivoláteis: ácido docecanóico, 2-butoxietanol, limoneno, benzofenona, metil salicilato, 2-metil-naftaleno		Extração por <i>Soxhlet</i> com diclorometano	CG-EM	Absorção	[21,34]
Garrafas de PET virgem	Tolueno, clorobenzeno, benzaldeído e, limoneno		Extração com ácido trifluoroacético <i>Headspace</i> dinâmico	CG-DIC CG-EM	Absorção	[30]
Flakes de PET pós-consumo						
Flakes de PET reciclado pós-consumo após FTR® (<i>Flake-to-Resin</i>)	Contaminantes modelo: tolueno, clorofórmio, metil salicilato, fenil ciclohexano, benzofenona e lindano		Extração com 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol	CG-DIC CG-DCE CG-EM	Absorção	[31]
Materiais de PET amorfo e garrafas de PET reciclado	Contaminante modelo: xampu com 1 % lindano 10 % tolueno em migliol, 10 % benzofenona em migliol, 5 % 2-butoxietoxi etanol em 50/50 água/etanol e 10 % metil estearato em heptano		Extração com cloridrato de metileno Extração com 1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanol	CG-EM	Absorção Migração	[32]
Garrafas de PET	Benzeno, ácido butírico, dodecano, octadecano, tetracosano, diazonin, malation, lindano e etilhexanoato de cobre (II)	Água/etanol e n-heptano 8 %	<i>Headspace</i> dinâmico Extração com acetato de etil Extração líquido-líquido com heptano Extração líquido-líquido com hexano <i>Clean-up</i> com cartucho C ₁₈	CG-DIC CG-DCE CG-DFC EAA	Migração	[33]

Continuação Tabela 1:

Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Simulantes	Extração	Identificação/ Detecção	Tipo de interação	Ref.
Garrafas de PET (multicamada)	Contaminantes modelo: limoneno, benzaldeído, anetol e benzofenona	Ácido acético 3 % (m/v), etanol 95 % (v/v) e bebida tipo cola	Extração com diclorometano	CG-EM	Absorção Migração	[35]
Garrafas de PET com recobrimento de óxido de silicone (barreira funcional)	Contaminantes modelo: tolueno, clorobenzeno, fenil ciclohexano, benzofenona e metil estearato	Ácido acético 3 % (m/v) e etanol 10 % (v/v)	Extração com 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-iso-propanol	P&T/CG-DIC CG-EM	Absorção	[36]
			Extração com n-hexano	CLAE-UV	Migração	
Garrafas mono e multicamadas	Contaminantes modelo: Uvitex OB, fenol, clorobenzeno, 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT), azobenzeno, nonano, dimetil sulfóxido, benzofenona, fenilciclohexano, clorooctano, dibutil ftalato, 2,4-pentadiona, hidrocínato, 1,1,1-tricloroetano e metil palmitato	Ácido acético 3 % (m/v)	Extração com diclorometano	CG-DIC	Absorção	[37]
					Migração	
Embalagens de PET virgem	Contaminantes modelo: tolueno, clorobenzeno, tricloroetano, fenil ciclohexano, benzofenona e metil estearato	Etanol 95 % (v/v), etanol 10 % (v/v) e ácido acético 3 % (m/v)	Extração com solvente 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol e iso-propanol	CG-DIC	Absorção	[45]
				CG-DCE	Migração	
Garrafas contaminadas e flakes reciclados			Extração com solvente n-hexano	CG-EM		

CG-DIC: cromatografia gasosa com detector de ionização de chama

CG-EM: cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

CG-DCE: cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons

CG-DFC: cromatografia gasosa com detector fotométrico de chama

DT-CG-EM: dessorção térmica em cromatografia gasosa à espectrometria de massa

P&T-CG-EM: *purge & trap* em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

CLAE-EM: cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa

CLAE-UV: cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta

UCLAE-EM: ultra cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa

EAA: espectrometria de absorção atômica

ICP-MS: plasma indutivamente acoplado à espectrometria de massa

Tabela 2. Métodos analíticos aplicados para poliolefinas recicladas pós-consumo.

Material de embalagem	Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Simulantes	Extração	Identificação/ Detecção	Tipo de interação	Ref.
PEAD	<i>Pellets</i> de garrafas de PEAD	Compostos de aroma e conservantes, limoneno, dietilhexilftalato, éster isopropílico de ácidos mirístico e palmítico		Extração por <i>Soxhlet</i> com diclorometano	CG-DIC CG-EM	Absorção	[38]
PEAD, PEMD e PP	<i>Pellets</i> de PEAD e PP Filmes de PEMD	Irganox 1010 e Irgafos 168		Extração com n-hexano-acetona, ciclohexano-isopropanol e xileno-diclorometano Extração assistida por microondas	CG-EM CLAE	Absorção	[40]
PEAD e PP	Engradados de PEAD e PP virgem e reciclado	Irganox 1010, Irgafos 168, Chimassorb 944 e Tinuvin 622	15 % (v/v) etanol e isooctano	Extração com tetrahydrofurano	CLAE-UV/ELSD CG-EM CEM	Absorção Migração	[41]
PEAD	<i>Flakes</i> de plásticos reciclados pós-consumo: NPP A3 (85% PEAD e 15 % de uma mistura de PP-PS-PVC) e NPP A6 (80 % NPP A3, 10 % ABS e 10 % PSAI)	Dietilftalato e Irganox 1010	Água destilada, ácido acético 3% (m/v), etanol 15 % (v/v) e azeite retificado 0,4% acidificado como ácido oléico	Extração com diclorometano e metilbenzeno	CG-EM CLAE-UV	Absorção Migração	[42]

PEMD: polietileno de média densidade

CG-DIC: cromatografia gasosa com detector de ionização de chama

CG-EM: cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

CLAE-UV/ELSD: cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta/*evaporative light-scattering detection*

CLAE-UV: cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta

CEM: cromatografia por exclusão molecular

Referências Bibliográficas

1. Reynier, A.; Dole, P. & Feigenbaum A. – J. Agric. Food Chem. 52, p.5653 (2004).
2. Widén, H.; Leufvén, A. & Nielsen, T. - Food Addit. Contam. 22, p.681 (2005).
3. Van Willige, R. W. G.; Linssen, J. P. H; Legger-Huysman, A. & Voragen, A. G. J. - Food Addit. Contam. 20, p.84 (2003).
4. Franz, R.; Mauer, A. & Welle, F. - Food Addit. Contam. 21, p.265 (2004).
5. Bayer, F. L. - Food Addit. Contam. 19, p.111 (2002).
6. ABRE. Associação Brasileira de Embalagens. Disponível em: <http://www.abre.org.br/centro_dados.php>. Acesso em: 06 fev. 2010.
7. Triantafyllou, V.; Karamani, A. G.; Akrida-Demertzi, A. & Demertzis, P. – Eur. Food Res. Technol. 215, p.243 (2002).
8. Nagatha, R.; Sugiyama, J. J.; Goyal, M.; Goto, M.; Honda, K.; Asai, A.; Ueda, M. & Takeuchi, K. Polymer, 42, p.1275 (2001).
9. Nerín, C.; Asensio, E.; Fernández, C. & Battle, R. – Quím. Anal., 19, p.205 (2000).
10. Bentayeb, K.; Battle, R.; Romero, J. & Nerín, C. – Anal. Bioanal. Chem. 388, p.1031 (2007).
11. Nerín, C.; Albiñana, J.; Philo, M. R.; Castle, L.; Raffael, B. & Simoneau, C. - Food Addit. Contam. 20, p.668 (2003).
12. López-Cervantes, J.; Sánchez-Machado, D. I.; Simal-Lazano, J. & Paseiro-Losada, P. - Chromatographia, 58, p.321 (2003).
13. Cruz, S. A.; Zanin, M.; Nerín, C. & De Moraes, M. A. B. - Food Addit. Contam. 23, p.100 (2006).
14. Haldimann, M.; Blanc, A. & Dudler, V. - Food Addit. Contam., 24, p.860 (2007).
15. Biscardi, D.; Monarca, S.; De Fusco, R.; Senatore, F.; Poli, P.; Buschini, A.; Rossi, C. & Zani, C. - Science of the Total Environment, 302, p.101 (2003).
16. Selke, S. E. - “*Plastics Recycling*”, in: Handbook of Plastics, Elastomers & Composites (4th Edition), cap. 12, Charles A., Harper (eds.), McGraw-Hill, Nova York (2002).
17. Welle, F. - Food Addit. Contam. 22, p. 999 (2005).
18. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Resolução nº 20, de 26 de março de 2008. Regulamento Técnico sobre embalagens de polietilenotereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinados a entrar em contato com alimentos.* Diário Oficial

- [da] República Federativa do Brasil, Brasília. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=30225&word=>>>. Acesso em: 26 mar. 2010b.
19. US FDA. U.S. Food and Drug Administration - Center for Food Safety and Applied Nutrition. *US FDA/CFSAN-Guidance: Recycled Plastics in Food Packaging*. 2006. Disponível em: <<http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa2cg3b.html>>. Acesso em: 01 abr. 2008.
 20. EU. Commission of the European Communities. *Commission Regulation (EC) No 282/2008 on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods and amending*. Official Journal of the European Union, Bruxelas. 27 de Março de 2008.
 21. Konkol, L. M.; Cross, R. F.; Harding, I. H. & Kosior, E. - Food Addit. Contam. 20, p. 859 (2003a).
 22. Freire, M. T. A.; Fabris, S.; Botolli, C. & Reyes, F. G. R. – Quim. Nova 31, p.1522 (2008).
 23. Monteiro, M.; Nerín, C. & Reyes, F.G.R. - Food Addit. Contam. 13, p.575 (1996).
 24. Resano, M.; Verstraete, M.; Vanhaecke, F.; Moens, L.; Van Alphen, A. & Denoyer, E. R. – J. Anal. Atomic Spectro. 15, p.389 (2000).
 25. Perring, L.; Alonso, M.; Andrey, D.; Bourqui, B. & Zbiden, P. - Fresenius J. Anal. Chem., 370, p.76 (2001).
 26. Bianchi, F.; Careri, M.; Maffini, M.; Mangia A. & Mucchino, C. - Rapid Commun. Mass Spectrom., 17, p.251 (2003).
 27. Franz, R. & Welle, F. - “*Recycling packaging materials*”, in: Novel Food Packaging, cap. 23, Raija Ahvenainen, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Boca Raton (2003).
 28. ILSI, International Life Science Institute Europe, Packaging Material Task Force. “Recycling of plastics for food contact use”. ILSI, Bruxelas (1998).
 29. EU. Commission of the European Communities. *Council Directive of 18 October 1982 laying down the basic rules necessary for testing migration of the constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (82/711/EEC)*. Official Journal of the European Union, Bruxelas. 18 de Outubro de 1982.
 30. Fabris, S. - “*Desenvolvimento e validação de método analítico para a determinação de contaminantes voláteis provenientes de embalagens de PET (polietileno tereftalato) e sua aplicação em PET pós-consumo*”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2007).
 31. Welle, F. - Food Addit. Contam. 25, p.123 (2008).
 32. Begley, T. H.; McNeal, T. P.; Biles, J. E. & Paquette, K. E. - Food Addit. Contam. 19, p.135 (2002).

33. Komolprasert, V., Lawson, A. R. & Begley, T. H. - Food Addit. Contam. 14, p.491 (1997).
34. Konkol, L. M; Cross, R. F.; Harding, I. H. & Kosior, E. - Food Addit. Contam. 20, p.972 (2003b).
35. Begley, T. H. & Hollifield, H. C. - Food Technol. 47, p.109 (1993).
36. Widén, H.; Leufvén, A. & Nielsen, T. - Food Addit. Contam. 21, p.993 (2004).
37. Welle, F. & Franz, R. - Food Addit. Contam. 25, p.788 (2008).
38. Pennarun, P. Y.;Saillard, P.; Feigenbaum, A. & Dole, P. – Pack. Technol. Scie. 18, p.107 (2005).
39. Huber, M. & Franz, R. – J. High Resol. Chromatogr. 20, p.427 (1997a).
40. Camacho, W. & Karlsson, S. - Polym. Degrad. Stab. 71, p.123 (2001).
41. Coulier, L.; Orbons, H. G. M. & Rijk, R. - Polym. Degrad. Stab. 92, p.2016 (2007).
42. Nerín, C.; Salafranca, J.; Rubio, C. & Cacho, J. - Food Addit. Contam. 15, p. 842 (1998).
43. Jetten, J. - Food Addit. Contam. 16, p.25 (1999).
44. Freire, M. T. A. & Reyes, F. G. R. - Boletim SBCTA, 31, p.129 (1997).
45. Franz, R. & Welle, F. - Food Addit. Contam. 19, p.502 (2002).

Capítulo 3

DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN RECYCLED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND HIGH- DENSITY POLYETHYLENE BY HEADSPACE SOLID PHASE MICROEXTRACTION GAS CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY TO EVALUATE THE EFFICIENCY OF RECYCLING PROCESSES

Este trabalho foi submetido para publicação no periódico

Journal Chromatography A.

DETERMINATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN RECYCLED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND HIGH-DENSITY POLYETHYLENE BY HEADSPACE SOLID PHASE MICROEXTRACTION GAS CHROMATOGRAPHY MASS SPECTROMETRY TO EVALUATE THE EFFICIENCY OF RECYCLING PROCESSES

Abstract

A method for the determination of volatile organic compounds (VOCs) in recycled polyethylene terephthalate (PET) and high-density polyethylene (HDPE) using headspace sampling by solid-phase microextraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry detection is presented. This method was used to evaluate the efficiency of cleaning processes for VOC removal from recycled PET. In addition, the method was also employed to evaluate the level of VOC contamination in multilayer packaging material containing recycled HDPE material. The optimisation of the extraction procedure for volatile compounds was performed and the best extraction conditions were found using a 75 μm carboxen-polydimethylsiloxane (CAR-PDMS) fibre for 20 min at 60 $^{\circ}\text{C}$. The validation parameters for the established method were linear range, linearity, sensitivity, precision (repeatability), accuracy (recovery) and detection and quantification limits. The results indicated that the method could be used in quality control for the production of recycled PET and HDPE.

Keywords: *polyethylene terephthalate, high-density polyethylene, recycled, food, headspace solid microextraction.*

1. Introduction

Food packaging is a rapidly growing market. As a consequence, the demand for recycled post-consumer packaging materials continues to grow. However, the recycling of post-consumer plastics into materials for direct food contact applications requires detailed knowledge of contamination in order to assess the risk to consumers' health [1].

The most promising post-consumer polymer for use as a food-packaging material is polyethylene terephthalate (PET), due to low diffusivity of contaminants within the polymer. In general, this characteristic allows only small amounts of contamination into the material even when used in non-food applications. On the other hand, polymers with higher diffusion and sorption characteristics, such as high-density polyethylene (HDPE), have also been considered and received so-called “no objection” letters from the FDA for certain well-defined uses [2,3]. In Brazil, the use of PET post-consumer materials for direct food contact was recently approved [4].

For packaging recycling, two main processes are currently applied: (a) conventional PET recycling, involving sorting, grinding, washing, drying and extrusion. The use of the resulting material for direct food contact should be avoided or be used in conjunction with an appropriate food contact barrier layer. Risk for human health caused from contaminant migration into food would be expected to be negligible, provided that the recycled resin is separated from the food by an effective barrier constructed from virgin resin or other appropriate material; and (b) “super clean” PET recycling, which is conventional PET recycling with an additional deep cleansing process, such as solid state polycondensation. The resulting material is expected to be suitable for direct food contact applications [5]. However, if the procedures for cleaning and decontamination (super clean) are not effective, post-consumer substances or compounds absorbed by the polymer due to the possible misuse of PET and HDPE, such as for the storage of household chemicals, may migrate into the foodstuff. These substances include a variety of low molecular weight compounds, many of unknown toxicological properties, posing a possible risk to human health [6,7]. In addition, some of the migrants can cause undesirable changes in sensorial properties of the packaged food [8].

Consequently, it is important to evaluate the chemical quality of recycled materials [9,10], and thus there is a need to develop and apply analytical methods for the determination of contaminants coming from virgin and recycled packaging

to help manage consumer health risks. Since the measurement of contaminants in every packaging material is impossible, challenge tests have been developed in which surrogate chemicals are artificially introduced into a recycling process. As a safety parameter or as a criterion for cleaning efficiency, a migration limit of $10\ \mu\text{g L}^{-1}$ surrogate into food from a packaging material produced in a challenged recycling process has been generally accepted [3,11—13].

The analysis of volatile contaminants in recycled PET and HDPE material involves some type of extraction facilitated by solvent strength, supercritical fluid state and/or temperature. Recycled samples have been traditionally solvent extracted by Soxhlet extraction [14,15], total dissolution [5,13,15—20], microwave-assisted extraction (MAE) [21], static headspace, supercritical fluid extraction (SFE) [22] and dynamic headspace [2,23,24] techniques. Other contaminants and additives in recycled PET have been analysed by the migration test [25] and supercritical fluid extraction [26]. These techniques are either time consuming or use large quantities of solvents, and/or due to the requirement of a post-extraction concentration step, they are only applicable to the analysis of semivolatile compounds. Therefore, the desire to reduce extraction time and solvent volume triggered the development of automated extraction techniques.

Solid phase micro extraction (SPME) is a technique that allows direct analysis of the volatile compounds in solid samples, thus avoiding the use of solvents [27]. SPME has specifically been reported for the analysis of volatile organic compounds (VOCs) in packaging material [28,29]. The aim of this work was to develop and validate a simple and high-throughput method for the determination of VOCs in PET and HDPE materials by means of SPME. The resulting method was used to evaluate the efficiency of cleaning processes for the removal of VOCs from recycled PET. In addition, the method was also employed to evaluate the level of VOC contamination in multilayer packaging materials containing recycled HDPE material.

2. Experimental

2.1. Reagents and materials

Analytical standards of alpha-terpinene (purity 95.0 %), benzaldehyde (purity 99.0%) and styrene (purity 99.0 %) were supplied from Fluka (Buchs, Switzerland). Limonene (97.0 %), bornyl acetate (95.0%), chlorobenzene (purity 99.5 %), toluene (99.5 %), diisobutyl phthalate (DBP, 99.0%), naphthalene (99.0+%), 2,4-di-tert-butylphenol (99.0 %), 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT, purity 99.0 %), alpha-pinene (98.0 %), diethyl phthalate (DEP, 99.5 %) and linalool (97.0 %) standards were supplied by Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA). Benzophenone (purity 99.0 %) was obtained from Merck and hexane and isooctane (analytical grade) were from Scharlau (Barcelona, Spain).

Stock solutions of pure compounds were prepared in hexane at a nominal concentration of 2.0 mg g^{-1} . Working standard solutions of all volatile organic compounds at a nominal concentration of 0.05 mg g^{-1} were prepared by diluting the stock solution in hexane. For SPME analysis, standard solutions with nominal concentrations of 60.0, 170.0, 600.0, 990.0, 3090.0, 5300.0, 7210.0 and 10510.0 ng g^{-1} were prepared, and 20 μL of each standard solution was added to a 20 mL vial.

An SPME holder (Supelco, Bellefonte, PA, USA) was used to perform the experiments for extraction optimisation. The following SPME fibres were purchased from Supelco: 100 μm polydimethylsiloxane (PDMS), 65 μm polydimethylsiloxane/divinylbenzene (PDMS/DVB) and 75 μm carboxen/polydimethylsiloxane (CAR/PDMS).

2.2. Samples

All the seventeen samples were supplied by Brazilian packaging and recycling companies. The PET post consumer flakes and pellets were obtained after cleaning, recycling and in some cases, extrusion processes (Table 1). The PET samples were ground in a Marconi Mill, Model MA580 (Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil), in order to increase the surface area and thus improve the extraction efficiency. HDPE multilayer packaging containing recycled HDPE was cut in slices of 4.0 x 3.0 cm.

2.3. Method optimization

2.3.1. HS-SPME –Manual - extraction of volatile organic compounds

A random sample (1.0, 4.0 and 7.0 g) of pellets of amorphous PET (blank sample) was placed into a vial (20 mL) and fortified with 1000 ng g⁻¹ of each volatile organic compound. The vials were transferred to a hot plate and, after 10 min, the fibre was exposed to the vapour phase. After this period of time, the fibre was inserted into the needle and subsequently introduced into the injection port of the GC. The desorption of the analytes from the fibre coating was performed at 300 °C for 60 min.

Table 1.

PET and HDPE samples.

	Material	Sample	Type of process
Virgin PET	Pellets	PET-V1	Virgin
	Flakes	PET-V2	Virgin bottle
Recycled PET	Flakes	S1	Conventional cleaning: flake washed with water
	Flakes	S2	Conventional and deep cleaning
	Pellets	S3	Conventional and deep cleaning, extrusion
	Pellets	S4	Conventional and super clean ^a , extrusion and SSP (Solid-State Polycondensation)
	Flakes	S5cc	Conventional cleaning
	Flakes	S6cc	Conventional cleaning
	Flakes	S7cc	Conventional cleaning
	Flakes	S5dc	Deep cleaning: hot caustic washing with detergent, friction washing and drying
	Flakes	S6dc	Deep cleaning: hot caustic washing with detergent, friction washing and drying
	Flakes	S7dc	Deep cleaning: hot caustic washing with detergent, friction washing and drying
	Pellets	PET-R1	Recycled conventional cleaning
	Pellets	PET-R2	Recycled conventional cleaning
Recycled HDPE	Pellets	HDPE-R	Recycled unknown recycling process
	Multilayer packaging	HDPE-3	Layers: polyethylene/polyethylene with maleic acid + post consumer recycled polyethylene/polyethylene
	Multilayer packaging	HDPE-5	Layers: polyethylene/polyethylene with maleic acid + post consumer recycled polyethylene/EVOH/post consumer recycled polyethylene/polyethylene polyethylene with maleic acid + post consumer recycled polyethylene/polyethylene

^aSuper clean: hot water and additives

2.3.2. Apparatus

A Varian CP-3800 gas chromatograph interfaced with a mass spectrometer (MS Saturn 2000, Varian) was used in this research. The chromatographic separations were carried out with a 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m BPX5 capillary column (SGE, Scientific Instrument Services, NJ, USA). The GC operating conditions were as follows: injector temperature 280 °C (splitless mode); oven temperature was held at 40 °C for 5 min, then heated to 130 °C at 3 °C min⁻¹, then heated to 250 °C at 6 °C min⁻¹, then to 320 °C at 20 °C min⁻¹ and kept at this temperature for 1 min. The carrier gas was helium at a constant flow rate of 1.0 mL min⁻¹. The mass spectrometer was scanned from m/z 40 to 650; the ionisation was performed by electronic impact and the ion trap temperature was 200 °C; and the electron multiplier voltage was 1600 V. Compounds were identified by matching their mass spectra to the US National Institute of Standards and Technology (NIST; Gaithersburg, MD, USA) commercial library (matching criterion >85 %).

2.3.3. Experimental design

A central face-centred composite design was carried out to distinguish the significant parameters affecting the SPME procedure. The experimental design consisted of a model with 37 experiments plus 3 repetitions in the centre. Two optimisation criteria were independently considered: the first was maximisation of the sum of the chromatographic peak areas of the 15 selected compounds (alpha-terpinene, alpha-pinene, benzaldehyde, styrene, limonene, bornyl acetate, chlorobenzene, toluene, diisobutyl phthalate (DBP), naphthalene, 2,4-di-tert-butylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), benzophenone, diethyl phthalate (DEP) and linalool), while the second was maximisation of individual areas for some compounds of interest. Table 2 shows the experimental matrix with detailed conditions for all of the experiments. All statistical calculations were carried out with the software package Modde 6.0 from Umetrics (Umeå, Sweden).

2.3.4. HS-SPME-GC-MS conditions

A random sample (1.0 g) of the PET powdered flakes and pellets, as well as slices of the HDPE multilayer packaging and HDPE recycled pellets, were put into a vial (20 mL). To quantify the spiked samples, calibration curves were then prepared by placing the same amount of PET or HDPE samples in 20 ml vials and adding 20 μ L of the standard solution containing a mixture of the surrogates (alpha-terpinene, benzaldehyde, styrene, limonene, bornyl acetate, chlorobenzene, toluene, DBP, naphthalene, 2,4-di-tert-butylphenol, BHT, alpha-pinene, DEP, linalool and benzophenone) in hexane at different concentration levels. After 10 minutes of exposure, the samples were analysed by HS-SPME-GC-MS.

A CTC Analytics CombiPal autosampler from Agilent (Palo Alto, CA, USA) was used during the experiments. The pre-incubation time was 60 s at 60 $^{\circ}$ C. The extraction time was 20 min and the desorption time was 1 min. After injection, the fibre was conditioned for 5 min. The autosampler was coupled to an Agilent 6890 gas chromatograph system interfaced to a 5973 mass spectrometer. Analytes were separated with a 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m HP-5 capillary column. The carrier gas was He and the column flow was maintained at 1.5 mL min⁻¹. The initial oven temperature was held at 40 $^{\circ}$ C for 5 min, then increased to 130 $^{\circ}$ C at 3 $^{\circ}$ C min⁻¹, increased to 250 $^{\circ}$ C at 6 $^{\circ}$ C min⁻¹, increased to 320 $^{\circ}$ C at 20 $^{\circ}$ C min⁻¹, and then held at 320 $^{\circ}$ C for 1 min. Injection was carried out in the splitless mode (280 $^{\circ}$ C). The mass spectrometer was operated under the following conditions: 70 eV electron energy, 230 $^{\circ}$ C ion source temperature and a mass range from 45 to 650 amu. Each chromatographic peak was then assigned using a GC–MS mass spectra library (US National Institute of Standards and Technology, NIST).

Table 2.

Matrix of the experimental design.

Experiment	Temperature (°C)	Time (min)	Sample amount (g)	Fibre
N1	60.0	5.0	1.0	100 µm PDMS
N2	100.0	20.0	1.0	100 µm PDMS
N3	100.0	5.0	7.0	100 µm PDMS
N4	60.0	20.0	7.0	100 µm PDMS
N5	100.0	5.0	1.0	100 µm PDMS
N6	60.0	20.0	1.0	100 µm PDMS
N7	100.0	20.0	7.0	100 µm PDMS
N8	60.0	5.0	7.0	100 µm PDMS
N9	60.0	5.0	4.0	100 µm PDMS
N10	60.0	12.5	7.0	100 µm PDMS
N11	80.0	5.0	7.0	100 µm PDMS
N12	80.0	20.0	4.0	100 µm PDMS
N13	80.0	12.5	1.0	100 µm PDMS
N14	100.0	5.0	1.0	65 µm PDMS/DVB
N15	60.0	20.0	1.0	65 µm PDMS/DVB
N16	60.0	5.0	7.0	65 µm PDMS/DVB
N17	100.0	20.0	7.0	65 µm PDMS/DVB
N18	100.0	20.0	1.0	65 µm PDMS/DVB
N19	100.0	5.0	7.0	65 µm PDMS/DVB
N20	60.0	20.0	7.0	65 µm PDMS/DVB
N21	60.0	5.0	1.0	65 µm PDMS/DVB
N22	60.0	5.0	4.0	65 µm PDMS/DVB
N23	60.0	12.5	1.0	65 µm PDMS/DVB
N24	80.0	5.0	1.0	65 µm PDMS/DVB
N25	100.0	12.5	4.0	65 µm PDMS/DVB
N26	80.0	12.5	4.0	65 µm PDMS/DVB
N27	100.0	5.0	1.0	75 µm CAR/PDMS
N28	60.0	20.0	1.0	75 µm CAR/PDMS
N29	60.0	5.0	7.0	75 µm CAR/PDMS
N30	100.0	20.0	7.0	75 µm CAR/PDMS
N31	60.0	5.0	1.0	75 µm CAR/PDMS
N32	100.0	20.0	1.0	75 µm CAR/PDMS
N33	100.0	5.0	7.0	75 µm CAR/PDMS
N34	60.0	20.0	7.0	75 µm CAR/PDMS
N35	80.0	12.5	4.0	75 µm CAR/PDMS
N36	80.0	12.5	4.0	75 µm CAR/PDMS
N37	80.0	12.5	4.0	75 µm CAR/PDMS

2.3. Migration test for HDPE multilayer packaging

VOCs in the HDPE multilayer packaging were extracted in a migration test by placing 4.0 x 3.0 cm slices of each package in the simulant (isooctane) in 20 mL vials with Teflon® caps, closing the vials, and then incubating in an oven at 20 °C for 2 days. The HDPE samples were then removed and the obtained extracts were stored at 4 °C while awaiting analysis. Several vials were prepared as blank samples (without plastic samples) via the same migration procedure. Following the treatment described above, 1.0 µL of extract was then injected in split mode (20:1) into the Agilent 6890 gas chromatograph system interfaced to a 5973 mass spectrometer.

3. Results and discussion

3.1. Choice of the VOCs surrogates

The FDA recommends that recyclers use products that have a variety of chemical and physical properties to simulate consumer misuse. In particular, the FDA recommends that the surrogate contaminants represent "common" products accessible to the consumer and include a volatile polar organic substance, a volatile non-polar organic substance, a non-volatile polar organic substance and a non-volatile non-polar organic substance [3]. The volatile organic compound (VOC) surrogates for this study were chosen according to the results from previous studies (Table 3).

Table 3.

Volatile organic compounds applied for the screening analytical method.

Compounds	CAS	Reference
Benzophenone	119-61-9	[3]
Limonene	5989-27-5	[3]
Chlorobenzene	108-90-7	[3]
Naphthalene	91-20-3	[15]
BHT	128-37-0	[16]
DEP	84-66-2	[16]
DBP	84-74-2	[16]
2,4-di-tert-butylphenol	96-76-4	[17]
Benzoic Acid	65-85-0	[17]
Benzaldehyde	100-52-7	[17]
Styrene	100-42-5	[17]
Alpha-pinene	80-56-8	[17]
Alpha-terpinene	99-86-5	[17]
Toluene	108-88-3	[18]
Bornyl Acetate	5655-61-8	
Linalool	78-70-6	

3.2. Optimisation of HS-SPME-GC-MS

A large number of variables are involved in the SPME extraction procedure. The most important include the coating material of the fibre, the sample amount, the extraction time and the temperature [30]. Experimental design was then used for the extraction procedure optimisation with surrogates (about 1000 ng g⁻¹ each VOC compound). Briefly, the surrogates were extracted by HS-SPME according to the conditions shown in Table 2 and analysed by GC-MS. Peak areas were processed in two ways: either sum of all the areas or sum of individual peak areas. The statistical model used was fitted with PSL (Partial Least Square) and all responses were analysed simultaneously.

Figure 1 shows the summary of fit, where R^2 is the percent of the variation of the response explained by the model (i.e., how well the model fits the data), Q^2 is the percent of the variation of response predicted by the model according to cross validation, Model Validity is a measure of validity of the model and Reproducibility is a variation of the response under the same conditions (pure error), often at the centre points, compared to the total variation of the response.

A larger R^2 is a necessary condition for a good model, but it is not sufficient, as it is necessary to evaluate the reproducibility and Model Validity. In this case, the R^2 is larger for all compounds. In addition, a useful model should have a large Q^2 . In this case, a poor Q^2 despite a good R^2 showed moderate model validity, and a design with many degrees of freedom for the residuals was due to insignificant terms in the model.

The obtained results showed good reproducibility for all of the VOCs. In addition, the fit with PSL for the model was valid for all VOCs except limonene, α -pinene and 2,4-di-tert-butylphenol because there was significant lack of fit and the model error was significantly larger than the pure error for these three compounds.

Following the summary fit, the effects of variables were evaluated and significant effects were deemed to be those where the confidence interval included zero. According to this definition, effects from interactions between variables and the sample amount were not significant. Time extraction and temperature, as well as the coating material of the fibre, however, were significant. To find the best coating material three fibres were evaluated: 100 μm PDMS, 65 μm PDMS/DVB and 75 μm CAR/PDMS. According to the statistical parameters from the model fit to PSL, the fibre chosen was 75 μm CAR/PDMS. Similar results were also reported in the scientific literature where CAR/PDMS fibre provided the best results in terms of amount of compounds extracted. Besides, this fibre provided the best results for low molecular mass compounds, as reported by Ezquerro et al. [28] and Cho et al. [31].

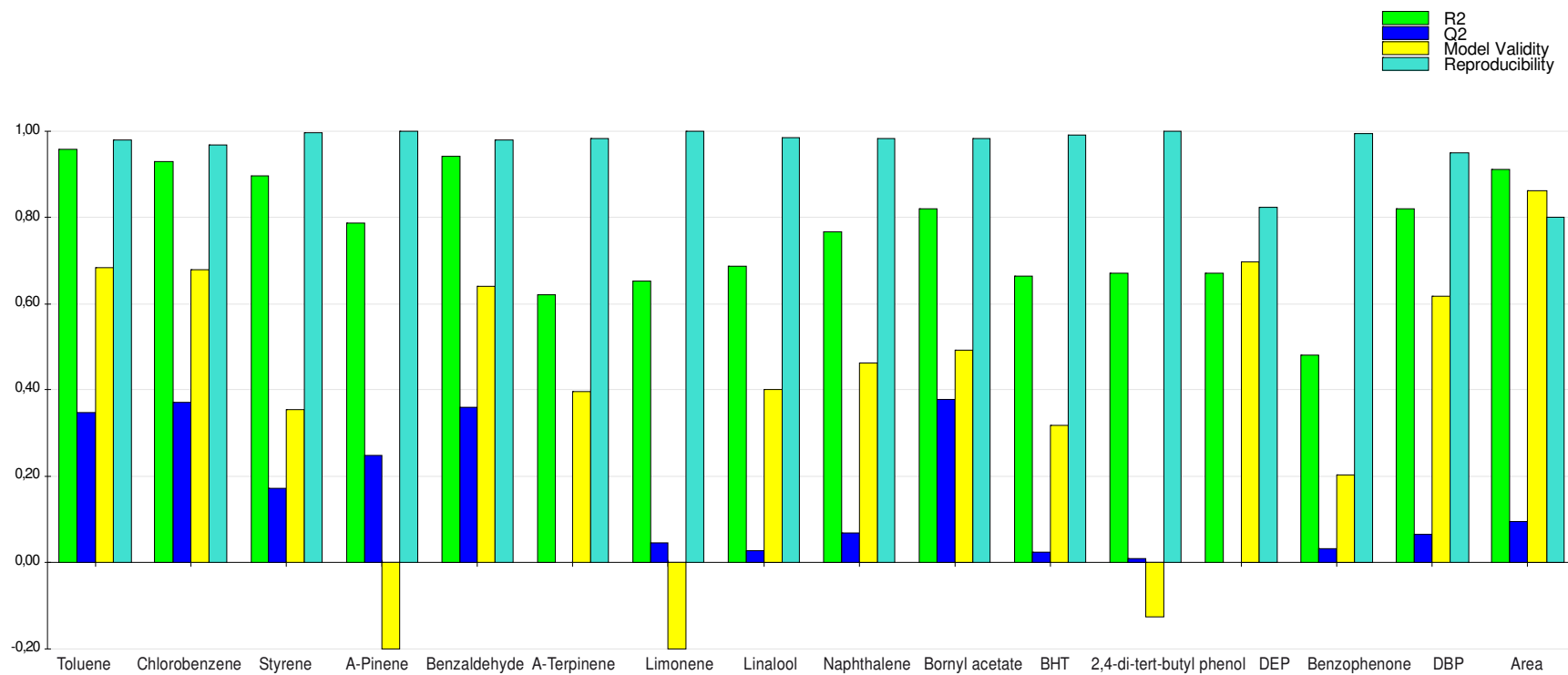


Figure 1. Summary of the fit obtained with Partial Least Square (PSL).

The next step was the ANOVA statistical test and generation of response surfaces for all substances except styrene, bornyl acetate and linalool because for these compounds ANOVA was not considered valid. The 75 μm CAR/PDMS fibre with 1.0 g of sample was selected to evaluate the response surface.

To establish the optimum conditions for the simultaneous HS-SPME extraction of the surrogates from the samples, it was necessary to consider the maximum extraction achievable for each VOC, as well as the suitability of the analysis time. Figure 2 shows the 3-D response surface plots of the total peak area considering temperature and time of extraction as independent variables for 1.0 g sample of PET pellets using 75 μm CAR/PDMS fibre. The results indicated that optimum conditions were achieved at an extraction time of 20 min and a temperature of 60 $^{\circ}\text{C}$. These conditions were then used in the validation of the HS-SPME method for the determination of VOCs in PET.

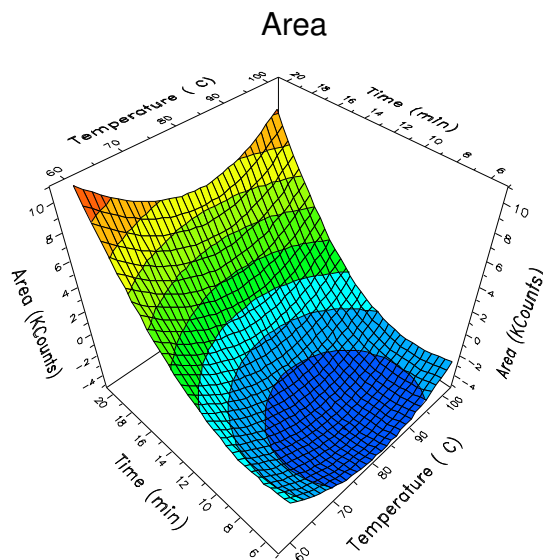


Figure 2. Surface contour plots from the optimisation experimental set-up: effect of time and temperature of extraction over the total area counts.

3.3. Validation parameters HS-SPME-GC-MS

Having established the experimental conditions for the HS-SPME VOC extraction from recycled PET, the method was validated in-house according to the following performance criteria: linear range and linearity, sensitivity, accuracy, intra- and inter-assay precision and limits of detection and quantification. The results are shown in Table 4.

The linear range, linearity, and sensitivity were obtained from the calibration curve using pellets of amorphous PET (blank samples) fortified with all of the volatile organic compounds of interest at five fortification levels from 60 to 10000 ng g⁻¹, with triplicate analyses. Although limonene, benzophenone and styrene were excluded from the optimisation experimental design, they were included in this step of method validation because these substances were detected in the screening step of several model samples.

The method developed presented R² values higher than 0.92 for all VOCs except 2,4-di-tert-butylphenol, which had an R² of 0.73. Furthermore, the approach employed to evaluate the accuracy of the method was based on the recovery of known amounts of each VOC spiked into the blank samples at three fortification levels (approximately 5500, 7300 and 10700 ng g⁻¹). The results for recovery were in the range of 66 to 137 %, with the exception of DEP, which presented recoveries in the range of 4 to 15 %.

Table 4.

Parameters of validation HS-SPME-GC-MS.

Parameters	Benzadehyde				Limonene		2,4-di-tert-butylphenol		
Linear range (ng g ⁻¹)	63 - 11749				66 - 12387		50 - 9312		
Linearity (R ²) ^a	0.9648				0.9732		0.7297		
Sensitivity (u.a.ng ⁻¹)	1697.57				832.99		8996.42		
Fortification level (ng g ⁻¹)	5928	8059	11749	6250	8496	12387	4699	6387	9312
Recovery (%) (±s)	66 ± 4.85	93 ± 4.20	81 ± 5.57	84 ± 19.43	106 ± 4.60	88 ± 4.77	93 ± 9.49	77 ± 4.99	78 ± 4.01
Fortification level (ng g ⁻¹)	3448	8059	11749	3636	8496	12387	2733	6387	9312
Intra-assay precision RSD ^b % (n=3, 95 %)	6	11	16	6	4	5	3	9	6
Inter-assay precision RSD ^b % (n=3, 95 %)	48	7	8	35	17	16	10	5	6
LOD ^c (ng g ⁻¹)	0.38				0.77		0.07		
LOQ ^d (ng g ⁻¹)	1.26				2.56		0.24		

^aLinearity is expressed as the linear correlation coefficient obtained through the calibration graph.^bRSD is relative standard deviation.^cLOD is limit of detection.^dLOQ is limit of quantification

Continuation Table 4:

Parameters	2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)				Styrene			Chlorobenzene	
Linear range (ng g ⁻¹)	57 - 10676				48 - 9051			47 - 8906	
Linearity (R ²) ^a	0.9246				0.9854			0.9903	
Sensitivity (u.a.ng ⁻¹)	1504.60				3646.37			2422.10	
Fortification level (ng g ⁻¹)	5387	7322	10676	4567	6208	9051	4494	6109	8906
Recovery (%) (±s)	108 ± 13.68	126 ± 37.67	102 ± 2.21	77 ± 4.91	101 ± 5.31	87 ± 6.29	98 ± 5.77	124 ± 6.09	113 ± 0.33
Fortification level (ng g ⁻¹)	3133	7322	10676	2656	6208	9051	2614	6109	8906
Intra-assay precision RSD % (n=3, 95 %)	19	9	2	14	6	6	11	5	0.30
Inter-assay precision RSD % (n=3, 95 %)	0.77	0.05	3	37	8	8	49	26	20
LOD ^c (ng g ⁻¹)	0.42				0.18			0.26	
LOQ ^d (ng g ⁻¹)	1.42				0.59			0.88	

^aLinearity is expressed as the linear correlation coefficient obtained through the calibration graph.

^bRSD is relative standard deviation.

^cLOD is limit of detection.

^dLOQ is limit of quantification

Continuation Table 4:

Parameters	Benzophenone				Naphthalene			Diethyl phthalate (DEP)	
Linear range (ng g ⁻¹)	48 - 9051				51 - 9660			92 - 17348	
Linearity (R ²) ^a	0.9797				0.9781			0.8604	
Sensitivity (u.a.ng ⁻¹)	84.64				2442.58			94.29	
Fortification level (ng g ⁻¹)	4567	6208	9051	4874	6626	9660	8753	11899	17348
Recovery (%) (±s)	137 ± 2.49	98 ± 19.87	106 ± 10.42	89 ± 8.96	107 ± 11.57	98 ± 2.18	15 ± 1.40	7 ± 0.72	4 ± 0.51
Fortification level (ng g ⁻¹)	2656	6208	9051	2835	6626	9660	5091	11899	17348
Intra-assay precision RSD % (n=3, 95 %)	1	17	2	10	13	7	23	25	10
Inter-assay precision RSD % (n=3, 95 %)	20	7	4	8	1	2	2	13	21
LOD ^c (ng g ⁻¹)	7.57				0.26			6.79	
LOQ ^d (ng g ⁻¹)	25.22				0.87			22.64	

^aLinearity is expressed as the linear correlation coefficient obtained through the calibration graph.

^bRSD is relative standard deviation.

^cLOD is limit of detection.

^dLOQ is limit of quantification.

The lower values for R^2 obtained for some of the studied compounds suggested competition among substances for the active sites of the fibre and could be related to several factors, such as molecular weight and polarity [31].

The precision of the method was evaluated over one day of operation under the same conditions (intra-assay) and for three days (inter-assay precision). The intra- and inter-assay precisions were expressed as relative standard deviations (RSD %) and were lower than 19 and 26 % for intra- and inter-assay, respectively (Table 4). The exception was DEP, which presented an intra-assay precision of 25 %. For inter-assay precision, chlorobenzene, benzaldehyde, limonene and styrene presented 49, 48, 35 and 37 %, respectively.

The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were calculated according to Miller and Miller [32], using the following expressions: $LOD=3s_y/x/m$ and $LOQ=10s_y/x/m$, where s_y/x is the standard deviation and m the slope of the analytical curve, respectively.

Based on these results, the HS-SPME-GC-MS method is a versatile, and solventless method with adequate detection in the determination of volatile organic compounds in recycled PET. The analytical method presented is therefore reliable for the assessment of safety in recycled PET and HDPE.

3.4. Sample analysis by HS-SPME-GC-MS

Although the optimisation of the analytical procedure was carried out with PET, it could be assumed that similar conditions could be applied to HDPE. Thus, the validated method was applied to the determination of VOCs in recycled PET and HDPE samples. The method was used to evaluate similarities and differences among different decontamination processes of PET for the removal of VOCs. The level of VOC contamination in multilayer packaging material containing HDPE recycled material was also evaluated.

Initially, the established extraction procedure (HS-SPME) was used for the tentative identification of the VOCs present in the PET and HDPE samples by GC-

MS. The identified compounds included aliphatic and aromatic aldehydes, ethers, esters, aliphatic acids, aromatic compounds, alkanes, alkenes, ketones and alcohols (Table 5).

As reported by Dzieciol and Trzeszczynski [33], PET is subjected to temperatures in the range from 200 to 300 °C under vacuum, nitrogen, or air in its production, processing and recycling. These conditions result in degradation reactions that generate changes in the properties of the polymers (for example, reduction in the molecular mass and intrinsic viscosity and yellowing) and the emission of volatile substances. These substances, produced during the heat degradation of PET, include aldehydes (benzaldehyde), aromatic hydrocarbons (styrene) and acetophenone. At low temperatures, the concentrations of aromatic and aliphatic hydrocarbons increase with temperature [34]. Thus, some of the compounds identified in the present study could have been formed during PET degradation reactions. This phenomenon is even more important for HDPE.

In addition to degradation, other sources of contamination should also be considered. Recently, Widén et al. [35] identified substances they attributed to could have come from recycled packaging material. The authors suggested three possible sources of this contamination: (1) misuse of the package by the consumer, (2) food products (fermented and fortified alcoholic beverages), and (3) non-food products (petroleum products, detergents and cleaning products, compounds containing ethers and unknown products). These sources were listed apart from other compounds resulting from the deterioration of the original product from storage in an inappropriate place.

Limonene is frequently found in post-consumer PET and originates from prolonged contact with soft drinks or fruit juices [12,22]. Limonene is a volatile and non-polar compound considered to be a cause of off-flavours in foods, and thus, its determination in PET could be used in some instances to guarantee that post-consumer recycled material is free of contaminants [36,37]. It diffuses rapidly, however, and therefore cannot be easily removed by washing [5].

Table 5.

List of volatile organic compounds identified in recycled PET and HDPE samples.

RT (min)	Number	Identified volatile organic compounds	CAS	S1	S2	S3	S4	S5 cc	S6 cc	S7 cc	S5 dp	S6 dp	S7 dp	PET-V1	PET-V2	PET-R1	PET-R2	HDPE-R	HDPE-3	HDPE-5
3.399	1	Toluene	108-88-3	X	X	X	X		X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X
4.610	2	Hexamethyl cyclotrisiloxane	541-05-9	X	X	X	X				X	X	X		X	X	X			
6.913	3	p-Xylene	106-42-3	X	X	X	X				X	X	X		X	X	X			
8.585	4	Styrene	100-42-5							X										
8.688	5	Hexamethyl cyclotrisiloxane	541-05-9					X	X	X				X					X	X
11.110	6	o-xylene	95-47-6					X	X	X								X	X	X
11.546	7	Octamethyl cyclotetrasiloxane	556-67-2	X	X	X	X				X	X	X		X	X	X			
12.649	8	Benzaldehyde	100-52-7	X	X	X	X				X	X	X		X	X	X			
13.903	9	1-R-alpha-pinene	80-56-8															X		
14.364	10	4-Ethyl-1,2-dimethylbenzene	934-80-5	X		X	X				X	X				X	X			
14.367	11	2-Ethyl-1,3-dimethyl benzene	2870-04-4	X	X	X	X				X	X	X		X	X	X			
14.435	12	4-Ethyl-1,2-dimethylbenzene	934-80-5		X						X				X					
14.750	13	Camphene	79-92-5															X		
17.312	14	Octamethyl cyclotetrasiloxane	556-67-2					X	X	X								X	X	X
17.863	15	Acetophenone	98-86-2	X	X	X					X	X	X		X					
19.170	16	Decamethyl cyclopentasiloxane	541-02-6										X							
19.231	17	Limonene	5989-54-8					X	X									X	X	X
21.948	18	2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol	18479-58-8															X		
22.473	19	Heptyl hexyl ether	7289-40-9		X	X	X				X	X	X		X	X	X			
22.486	20	Dodecane	112-40-3									X				X		X		
22.775	21	o-Cymene	7399-49-7																	
23.104	22	Naphthalene	91-20-3	X	X	X	X				X		X		X	X	X			
24.137	23	Nonanal	124-19-6					X	X	X									X	X
24.787	24	Decamethylcyclopentasiloxane	541-02-6					X	X									X		
25.348	25	10-Methylnonadecane	56862-62-5	X	X	X	X				X	X	X			X	X	X		
25.535	26	2-Methyl decane	6975-98-0		X	X	X				X	X			X	X	X			
25.610	27	7-Methyl hexadecane	26730-20-1	X		X	X					X	X		X	X	X			
26.032	28	3,7-Dimethyl -6-Octenal(Citronelal)	106-23-0															X		

[illegible]

[illegible]

Continuation Table 5:

RT (min)	Number	Identified volatile organic compounds	CAS	S1	S2	S3	S4	S5 cc	S6 cc	S7 cc	S5 dp	S6 dp	S7 dp	PET-V1	PET-V2	PET-R1	PET-R2	HDPE-R	HDPE-3	HDPE-5
40.438	81	1-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-1-penten-3-one	7779-30-8															X		
40.551	82	Benzophenone	119-61-9	X	X	X	X				X	X	X		X	X	X			
40.681	83	Tricyclo[4.2.4.1(2,5)]dec-7-en-9-ol	1000191-01-9																	X
40.966	84	Lilial	80-54-6															X	X	X
41.099	85	Pentyl ester 2-hydroxy-benzoic acid	2050-08-0															X		
41.375	86	Alpha-trichloromethyl-benzenemethanol acetate	90-17-5															X		
41.973	87	Dodecamethyl cyclohexasiloxane	540-97-6	X	X	X	X					X	X		X	X	X			
43.930	88	9-Butyl-anthracene	1498-69-7															X		
43.958	89	11,12-Dihydroxysychellane	055823-65-9																X	
43.972	90	4-Allyl-5-furan-2-yl-2,4-dihydro-[1,2,4]triazole-3-thione	1000300-01-3																	X
44.642	91	Allyl ester 3-methylphenyl-carbamic acid	1000314-77-3															X		
44.767	92	Dibutyl phthalate (DBP)	84-74-2	X	X	X	X				X	X	X		X	X	X			X
45.005	93	2,3-Dihydro-1,1,3-trimethyl-3-phenyl-1H-indene	3910-35-8															X		
45.149	94	1-Pentylheptylbenzene	2719-62-2															X		
45.839	95	2-Phenyl-methylene-octanal	101-86-0															X		
47.547	96	Galaxolide 1	1000285-26-6															X	X	X
47.988	97	Isobutyl octadecyl ester phthalic acid	1000309-06-1					X	X	X				X				X	X	X
55.713	98	Bis(2-ethylhexyl) ester hexanedioic acid	103-23-1					X		X				X						

Although some authors have concluded that the absorption of limonene by the package causes no relevant sensory changes in orange juice [38], a study of the transport mechanisms of limonene is important. The presence of limonene could affect the properties of the container and facilitate the loss of other volatile compounds of greater relevance to the shelf-life of the product, because of its plasticizing effect on the structure of the package wall [39].

Fayoux et al. [39] showed that the majority of the terpenes absorbed by PET were not removed even after the severest of washing treatments, and thus off-flavours could appear in the next product introduced into the package. In addition, naphthalene contamination resulted from a polluted environment (e.g., from lacquer, paint and mothballs) [15,17]. It should be mentioned here that the majority of the contaminants identified in the samples analysed in the present study had already been identified in recycled PET by other authors [10,15,19,22,35,40].

A comparison of the results obtained for material from the suppliers who applied conventional cleaning showed that o-xylene, nonanal, 2,6-dimethyloctadecane, heneicosane, dodecane, tritetracontane, tetratetracontane and isobutyl octadecyl ester phthalic acid were removed after deep cleaning in all of the PET samples. By comparison, 1-R-alpha-pinene, camphene, o-cymene, 10-methyl nonadecane, alpha-isomethyl ionone, 3,7-dimethyl-6-octenal (citronelal), diphenyl ether, 1,4-bis(1-methylethyl)benzene, pentyl ester 2-hidroxy benzoic acid, alpha-trichloromethyl benzenemethanol acetate, 9-butyl anthracene, 2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-3-phenyl-1H-indene, 1-pentylheptyl-benzene and 2-phenyl-methylene-octanal were removed from the HDPE multilayer packaging.

A typical GC-MS chromatogram of virgin and recycled PET samples is shown in Figure 3. As expected, recycled PET samples showed a larger number of peaks in comparison with virgin PET samples.

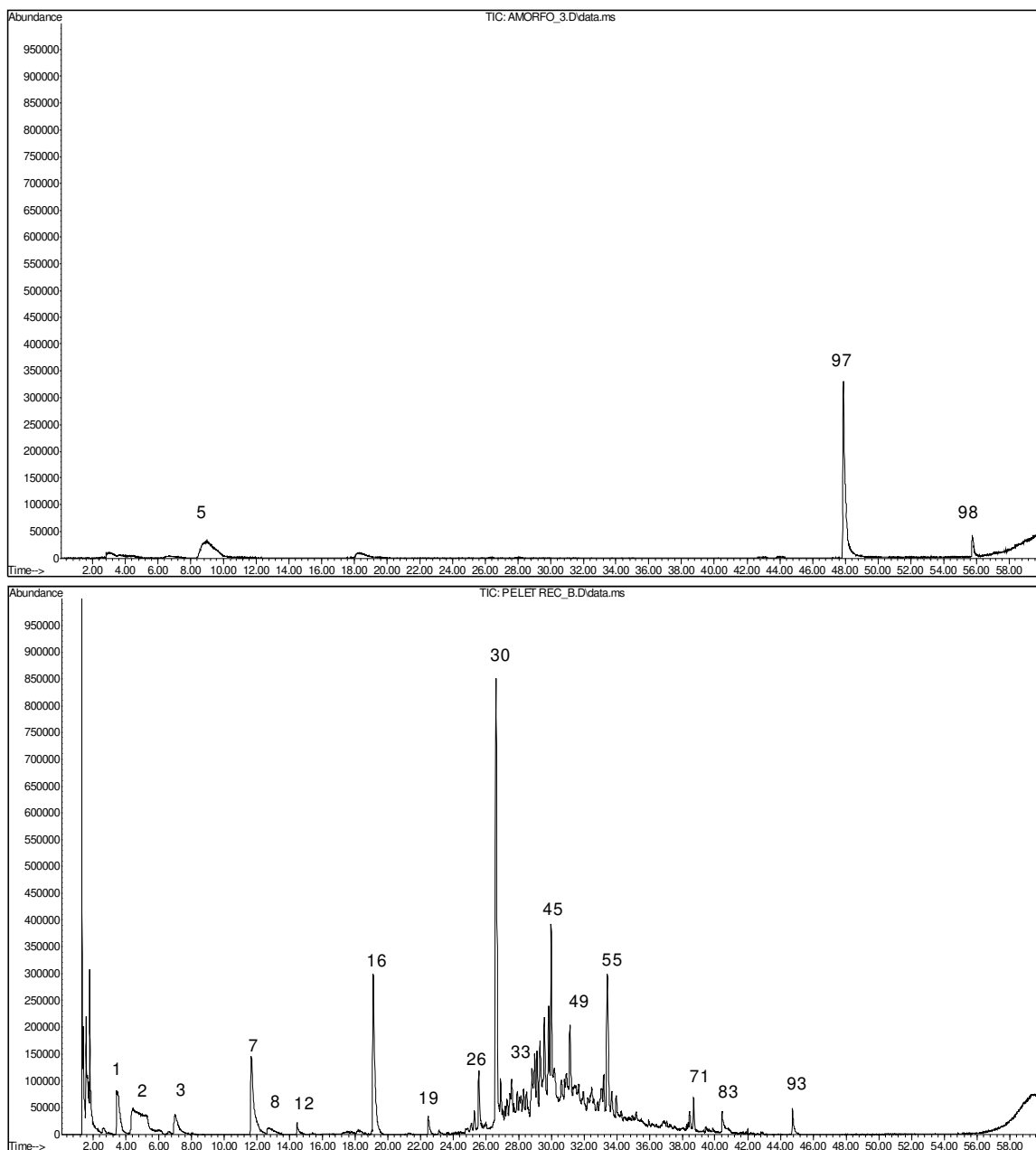


Figure 3. GC–MS chromatogram from a PET sample extracted by HS-SPME. Virgin (PET-V1, top) and recycled (PET-R1, bottom) PET samples. The peak numbers correspond to the compounds mentioned in Table 5.

Figure 4 presents typical GC-MS chromatograms of PET treated by conventional and deep cleaning processes. Similar chromatograms were also obtained from the other PET samples exposed to the same cleaning processes (S5cc and S5dc; S6cc and S6dc). Samples analysed after deep cleaning showed lower numbers of peaks due to the effectiveness of this process in removing contaminants.

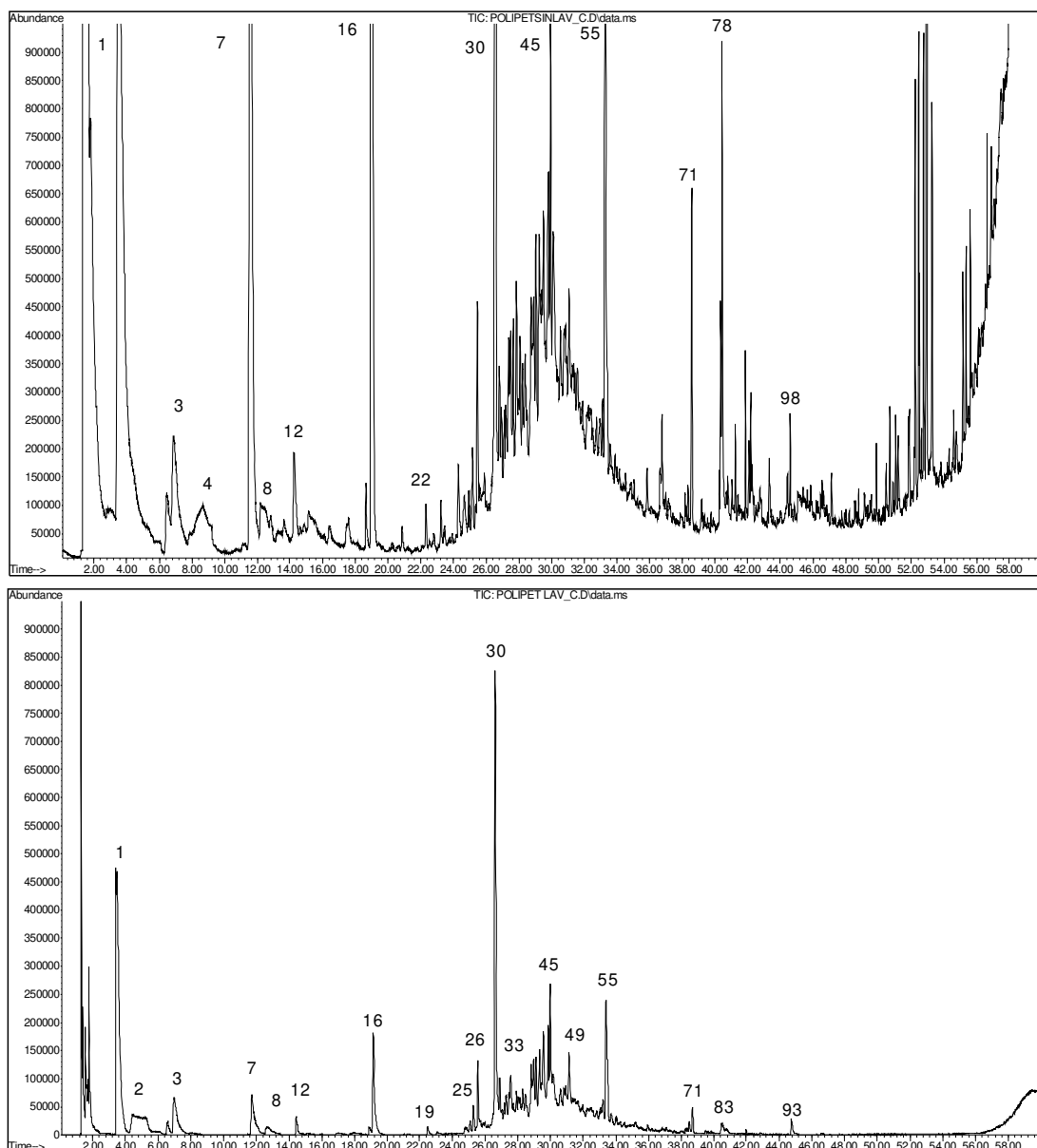


Figure 4. GC-MS chromatogram from a PET sample extracted by HS-SPME. PET sample conventional cleaning (S7cc, top) and PET sample deep cleaning (S7dp, bottom). The peak numbers correspond to the compounds mentioned in Table 5.

Typical GC-MS chromatograms of PET samples treated by conventional and super clean recycling processes is presented in Figure 5. Comparing the four steps in the super clean process, it was observed that the number of peaks in the chromatogram decreased after each subsequent step. However, little difference could be observed between the extruded sample (S3) and the sample from SSP (S4).

Figure 6 presents a GC-MS chromatogram of recycled and HDPE multilayer packaging. As expected, the multilayer packaging containing recycled HDPE showed a lower number of peaks when compared to the recycled HDPE pellets. These results suggested a dilution effect for the contaminants because the global packaging structure involved other virgin polymers. In addition, the co-extrusion process employed for the packaging manufacture could eliminate most of the volatile compounds from the recycled HDPE. On the other hand, it was important to consider the formation and/or introduction of other contaminants, such as 1-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-1-penten-3-one, tricyclo[4.2.4.1(2,5)]dec-3-en-9-ol and 2,6,10,14-tetramethyl heptadecane, due to the influence of the transformation process on the other polymers that constituted the whole packaging.

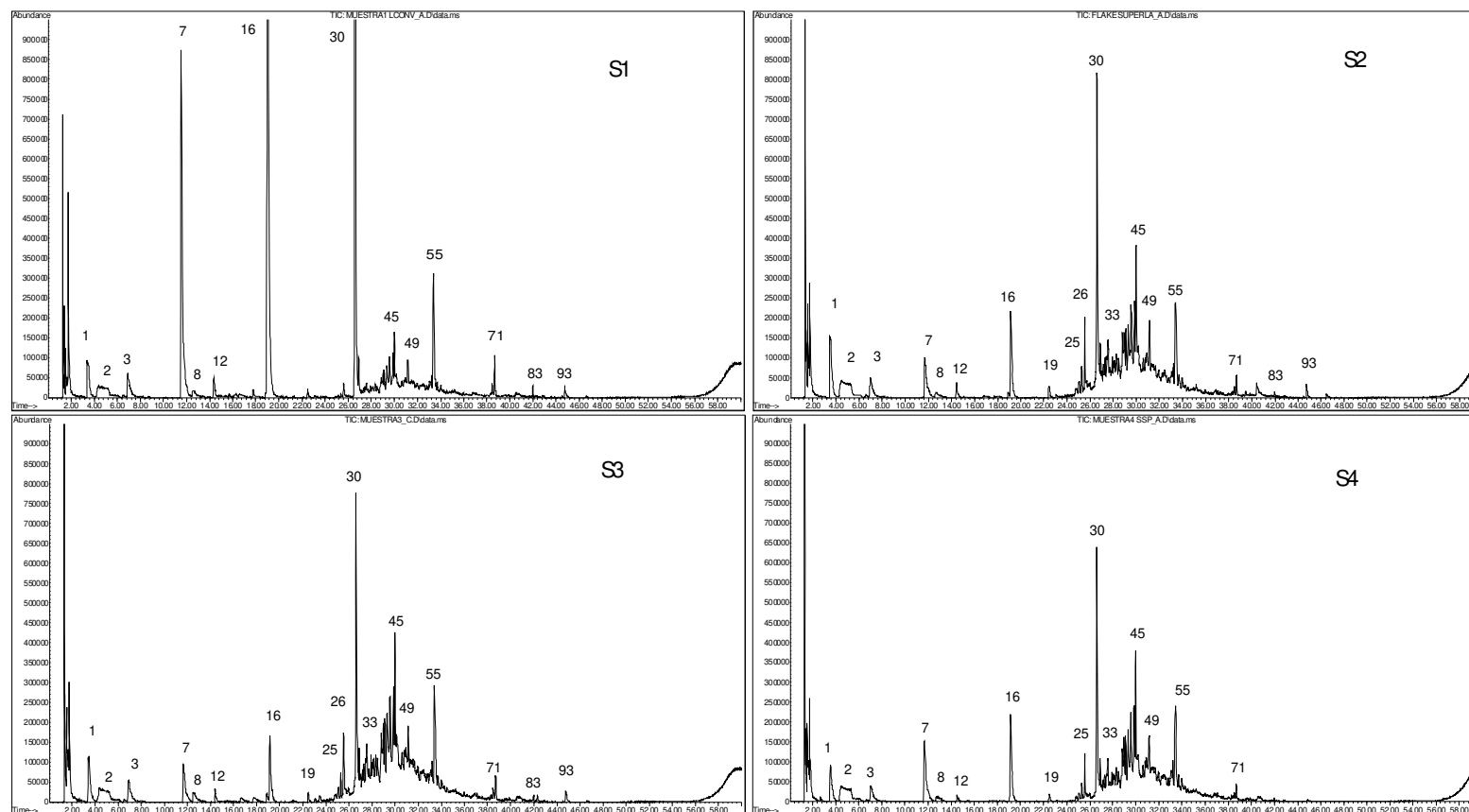


Figure 5. GC-MS chromatogram from a PET sample extracted by HS-SPME. PET sample conventional (S1), deep (S2) and (S3) and super clean (S4). The peak numbers correspond to the compounds mentioned in Table 5.

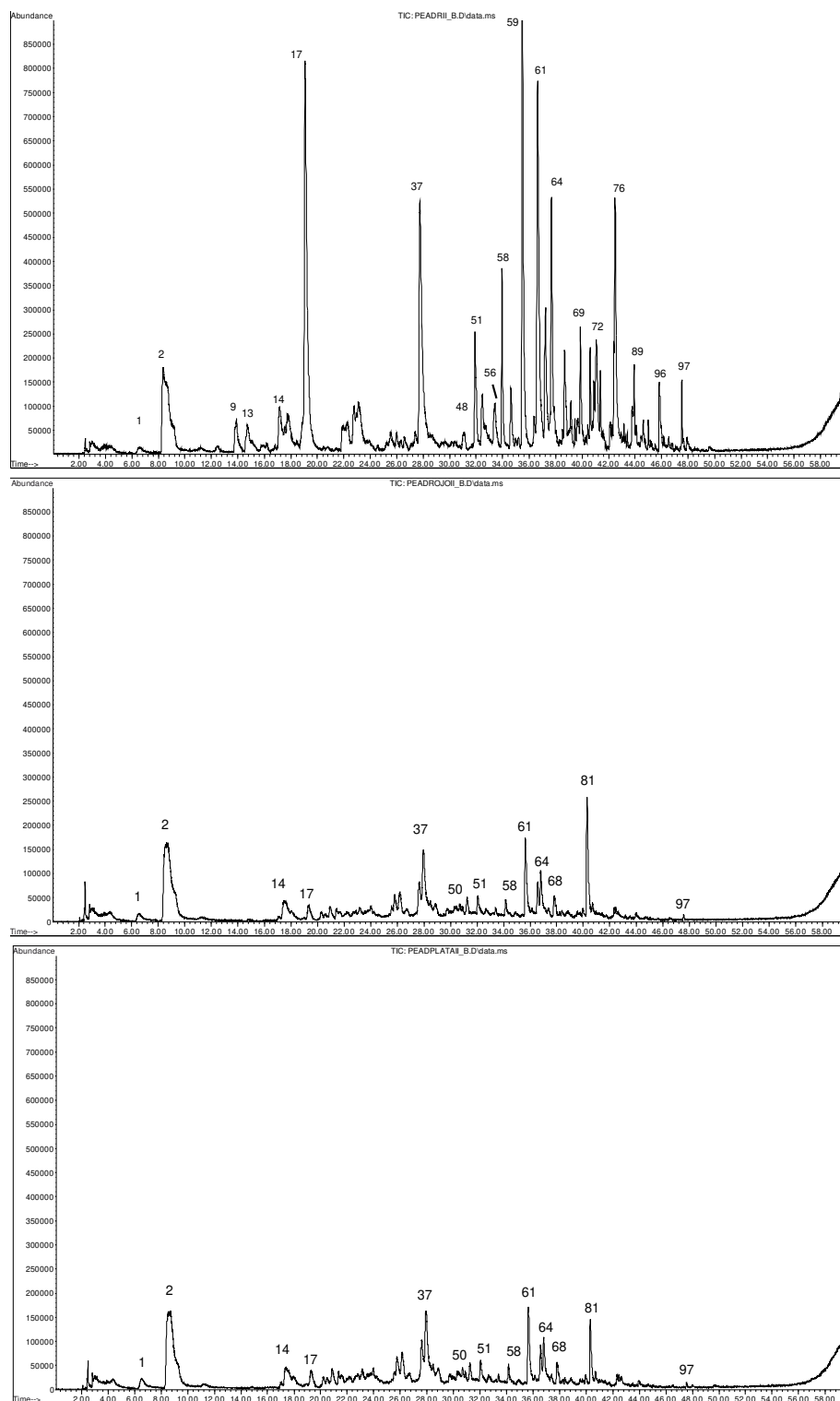


Figure 6. GC-MS chromatogram from a HDPE sample extracted by HS-SPME. The recycled HDPE (top), packaging multilayer samples with either 3 layers (middle) or 5 layers (bottom). The peak numbers correspond to the compounds mentioned in Table 5.

After their identification, some of the VOCs were quantified by the validated HS-SPME-GC-MS method using analytical curves. Characteristic chromatograms of a sample and a fortified sample (5000 ng g^{-1}) are presented in Figure 7.

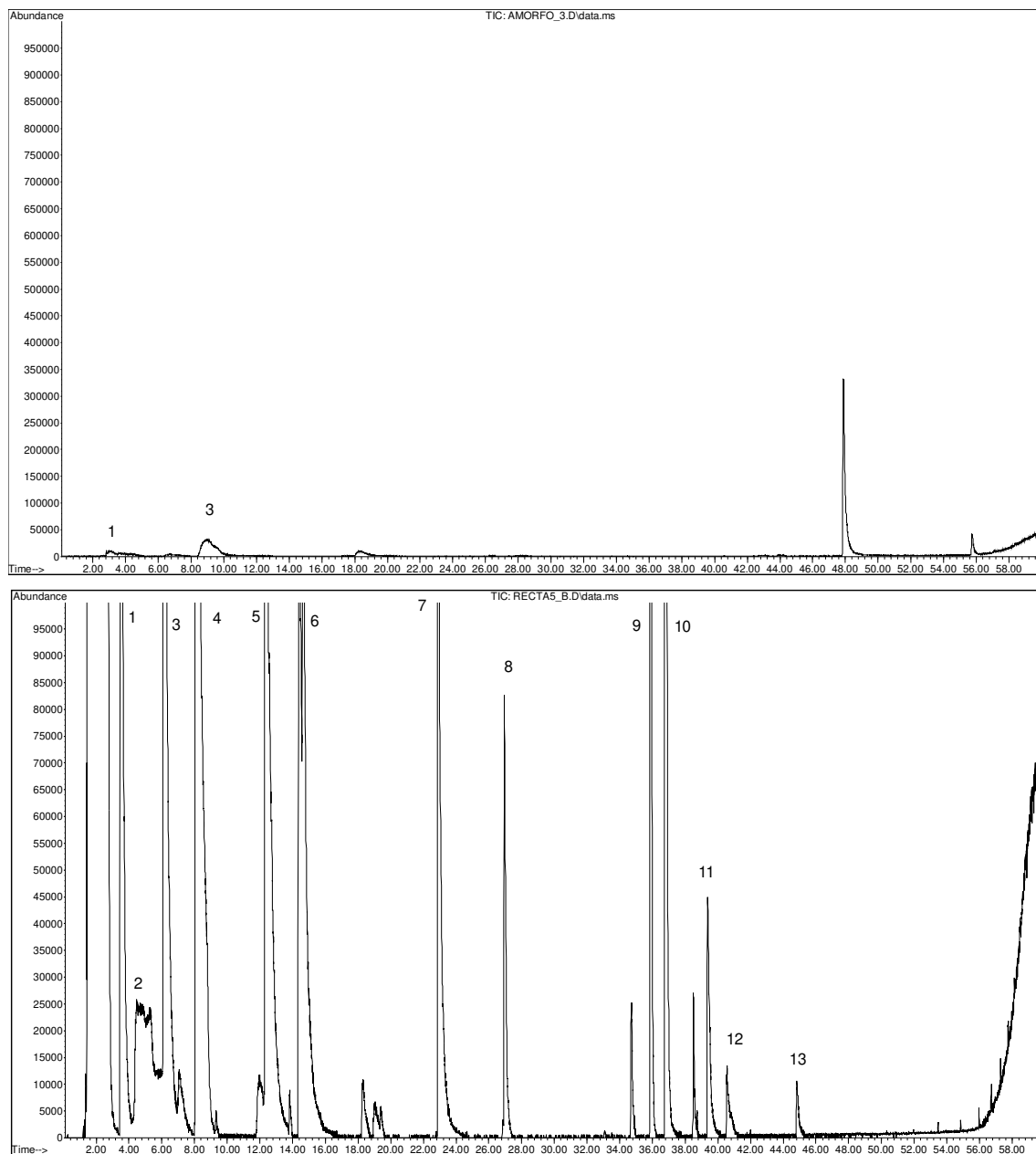


Figure 7. GC-MS chromatogram from blank (top) and fortified (5000 ng g^{-1}) PET amorphous pellet samples (bottom) extracted by HS-SPME. Peaks identity is as follows: (1) toluene, (2) hexamethyl cyclotrisiloxane, (3) chlorobenzene, (4) styrene, (5) benzaldehyde, (6) limonene, (7) naphthalene, (8) isobornyl acetate, (9) BHT, (10) 2,4-di-tert-butylphenol, (11) DEP, (12) benzophenone and (13) DBP.

According to the US FDA model for assessing the efficiency of a recycling process, the maximum acceptable level of a residual contaminant in a polymer that corresponds to an estimated daily rate of 1.5 µg/person/day depends on the density of the polymer, its thickness and the consumption factor. Based on this, a maximum value for residues of 220 ng g⁻¹ was proposed for recycled PET (with a density of 1.4 g cm⁻³), assuming the conservative supposition that all types of foods use packages made with this polymer and that the final item consisted of 100 % recycled PET. For recycled HDPE polyolefins (with a density of 0.965 g cm⁻³), the maximum value for residues was 320 ng g⁻¹ [3].

The results obtained in the current study (Table 6) indicated that, even after conventional and super clean cleaning processes, benzaldehyde was present at levels above the limit of 220 ng g⁻¹ in recycled PET samples. After deep cleaning, however, this contaminant were completely removed. In addition, 2,4-di-tert-butylphenol and BHT were quantified in samples obtained from super clean treated and recycled PET. The presence of high levels of some contaminants could be attributed to the misuse of post-consumer PET material and a lack of control in the collection of this material. This could also have occurred due to recontamination in the recycling system or even by external contamination. In the HDPE samples, 2,4-di-tert-butylphenol, BHT and limonene presented values above 320 ng g⁻¹.

Welle [2] previously explained the presence of 2,4-di-tert-butylphenol in the recycled HDPE samples. The explanation was that this compound was generated during the recycling process and could have been the degradation product of the additive Irgafos 168 (Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite), which is commonly used as an antioxidant in polyolefins.

Table 6.

Quantification of some compounds in PET and HDPE samples by HS-SPME-GC-MS (n=3).

Samples	Concentration (ng g ⁻¹)			
	Benzaldehyde	2,4-di-tert-butylphenol	BHT	Limonene
S1	859.87 ± 37.00	1490.81 ± 3.14	440.75 ± 4.69	
S2	764.75 ± 41.47	1490.84 ± 14.03	485.91 ± 26.34	
S3	1055.85 ± 25.99	1490.82 ± 4.54	467.00 ± 4.98	
S4	850.79 ± 53.97	1490.71 ± 11.39	481.39 ± 34.01	
S5cc	931.08 ± 32.69			
S6cc	915.77 ± 66.46			
S7cc	802.44 ± 27.42			
PET-V1	528.94 ± 30.40			
PET-V2	740.73 ± 20.53			
PET-R1	661.47 ± 23.00	1517.61 ± 0.33		
PET-R2	1527.14 ± 7.20		476.72 ± 13.72	
HDPE-R		1607.08 ± 30.66		
HDPE-3		1720.42 ± 59.86		441.06 ± 37.46
HDPE-5				1558.89 ± 31.15

3.5. Migration test for HDPE multilayer packaging

HDPE multilayer packaging was exposed to a fatty food simulant, isooctane, in order to determine the migration level of VOCs. The results can be seen in Figure 8, which shows the chromatograms obtained for blank simulant (without sample) and real samples. The migration tests did not show the presence of contaminants in samples of the HDPE multilayer packaging and the compounds found in the simulant were the same as those analysed in the extracts of the packaging samples after the migration test. These results were promising because the migration tests were conducted under an extreme (worst case) scenario.

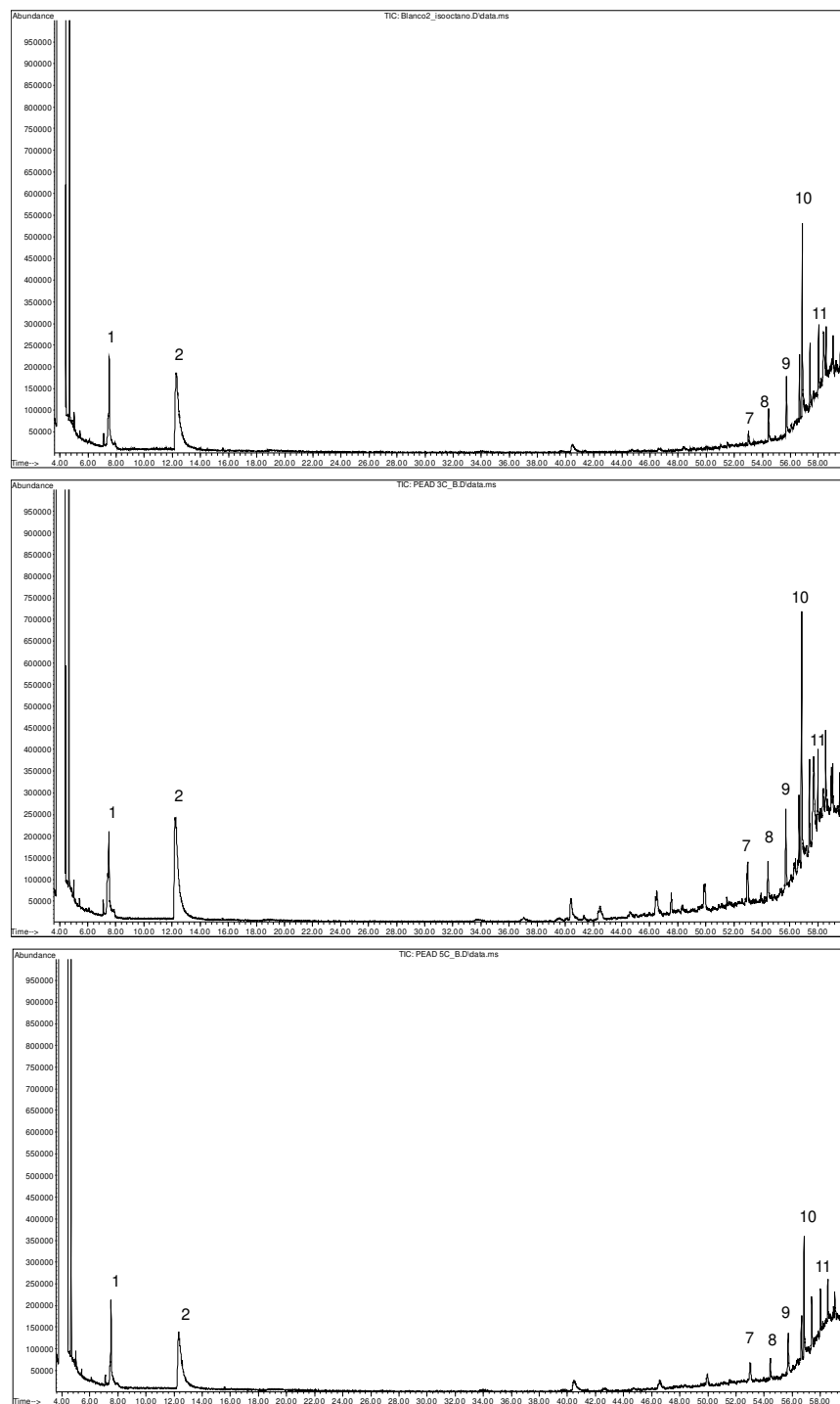


Figure 8. GC-MS chromatogram from a blank sample (top) and HDPE packaging multilayer samples with either 3 layers (middle) or 5 layers (bottom). Peaks identity is as follows: (1) octane; (2) nonane; (3) 2,4-di-tert-butylphenol; (4) tritetracontane; (5) tetratriacontane; (6) butyl tetradecyl ester sulphurous acid; (7) docosane; (8) tetratriacontane; (9) tetratetracontane; (10) 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-ethyl-phenol], (11) 9-methyl nonadecane.

4. Conclusions

The HS-SPME-GC-MS method presented in this report was shown to be versatile, solventless method, sensitive, and has less environmental impact, as it used a reduced amount of organic solvents. The method presented adequate selectivity and detection capability for the determination of VOCs in post-consumer PET and HDPE. In addition, the method could be used for quality control in the production of recycled PET and HDPE. Furthermore, the study demonstrated the efficiency of the deep cleaning process for PET samples. Such oversight, however, would require adequate monitoring of post-consumer PET material using a reliable analytical method, such as the one presented and validated here. Moreover, the results obtained with a fatty food simulant (isooctane) for HDPE multilayer packaging confirmed that no migration of VOCs occurred.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support from CAPES, CNPq, Brazil, and from Gobierno de Aragón, through the GUIA group of Grupo Consolidado de Investigación T-10-Universidad de Zaragoza.

References

- [1] R. Franz, F. Welle, in: R. Ahvenainen (Ed.), *Novel Food Packaging*, Woodhead Publishing, Boca Raton, 2003, pp.497.
- [2] F. Welle, *Food Addit. Contam.* 22 (2005) 999.
- [3] US Food and Drug Administration, Center for Food Safety and Applied Nutrition, *Guidance: Recycled Plastics in Food Packaging*, 2006, <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa2cg3b.html>
- [4] Brasil, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução nº 20, de 26 de março de 2008, Brasília, *Diário Oficial da República Federal do Brasil*, <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=30225&word=:>.
- [5] V. Triantafyllou, A.G Karamani, K. Akrida-Demertzi, P.G. Demertzis, *Euro. Food Res. Technol.* 215 (2002) 243.

- [6] H. Shen, *Talanta* 66 (2005) 734.
- [7] P. Montuori, E. Jover, M. Morgantini, J.M. Bayona, M. Triassi, *Food Addit. Contam.* 25 (2008) 511.
- [8] M.G. Kontominas, A.E. Goulas, A.V. Badeka, A. Nerantzaki, *Food Addit. Contam.* 23 (2006) 634.
- [9] G.D. Sadler, in: C.P. Rader, S.D. Baldwin, D.D. Cornell, G.D. Sadler, R.F. Stockel (Eds.), *Plastics, Rubber and Paper Recycling: a Pragmatic Approach*, American Chemical Society (ACS), Washington, 1995, p. 380.
- [10] T. Nielsen, A.P. Damant, L. Castle, *Food Addit. Contam.* 14 (1997) 685.
- [11] ILSI, International Life Sciences Institute, *Recycling of plastics for food contact use*, ILSI Europe Packaging Material Task Force, Brussels, 1998.
- [12] R. Franz, *Food Addit. Contam.* 19 (2002) 93.
- [13] R. Franz, A. Mauer, F. Welle, *Food Addit. Contam.* 21 (2004) 265.
- [14] M. Huber, R. Franz, *J. High Resol. Chromatogr.* 20 (1997) 427.
- [15] L.M. Konkol, R.F. Cross, I.H. Harding, E. Kosior, *Food Addit. Contam.* 20 (2003) 972.
- [16] M. Huber, R. Franz, *Deuts. Lebens.-Runds.* 93 (1997) 328.
- [17] F.L. Bayer, *Food Addit. Contam.* 19 (2002) 111.
- [18] T.H. Begley, T.P. McNeal, J.E. Biles, K.E. Paquette, *Food Addit. Contam.* 19 (2002) 135.
- [19] R. Franz, F. Welle, *Food Addit. Contam.* 19 (2002) 502.
- [20] F. Welle, R. Franz, *Food Addit. Contam.* 25 (2008) 788.
- [21] W. Camacho, S. Karlsson, *Polym. Degrad. Stab.* 71 (2001) 123.
- [22] C. Nerín, J. Albiñana, M.R. Philo, L. Castle, B. Raffael, C. Simoneau, *Food Addit. Contam.* 20 (2003) 668.
- [23] J. Jetten, *Food Addit. Contam.* 16 (1999) 25.
- [24] S. Fabris, M. T. de A. Freire, R. Wagner, F. G. R. Reyes, *Ciênc. Tecnol. Aliment.* (Online), 2009.
- [25] K. Bentayeb, R. Battle, J. Romero, C. Nerín, *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007) 1031.

- [26] C. Nerín, E. Asensio, C. Fernández, R. Batlle, *Quimica Anal.* 19 (2000) 205.
- [27] C. Arthur, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* 62 (1990) 2145.
- [28] O. Ezquerro, B. Pons, M.T. Tena, *J. Chromatogr. A* 963 (2002) 381.
- [29] S.A. Cruz, M. Zanin, C. Nerín, M.A. De Moraes, *Food Addit. Contam.* 23 (2006) 100.
- [30] J. Pawliszyn, *Solid phase microextraction: Theory and practice*, Wiley-VCH, New York, 1997.
- [31] H. Cho, K. Baek, H. Lee, S. Lee, J. Yang, *J. Chromatogr. A* 988 (2003) 177.
- [32] J.C. Miller, J.N. Miller, *Statistics for analytical chemistry*, Ellis Horwood, New York, 1993, p. 233.
- [33] M. Dzieciol, J. Trzeszczynski, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1894.
- [34] M. Dzieciol, M. Zieciol, J. Trzeszczynski, *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (1998) 2377.
- [35] H. Widén, A. Leufvén, T. Nielsen, *Food Addit. Contam.* 22 (2005) 681.
- [36] R.S. García, A.S. Silva, I. Cooper, R. Franz, P.P. Losada, *Trends Food Sci. Technol.* 17 (2006) 354.
- [37] D. Cava, R. Catalá, R. Gavara, J.M. Lagaron, *Polym. Test.* 24 (2005) 483.
- [38] R.W.G. Van Willige, J.P.H. Linssen, A. Legger-Huysman, A.G.J. Voragen, *Food Addit. Contam.* 20 (2003) 84.
- [39] S.C. Fayoux, A. Seuvre, A.J. Voilley, *Pack. Technol. Sci.* 10 (1997) 69.
- [40] A. Reynier, P. Dole, F. Fricoteaux, P. Saillard, A. Feigenbaum, *J. Agric. Food Chem.* 52 (2004) 5653.

Capítulo 4

MIGRATION STUDIES ON PLASTIC MATERIALS: EVALUATION OF RECYCLED HDPE AND EFFICIENCY OF PET WASHING PROCEDURES

Este trabalho será submetido para publicação no periódico
Packaging Technology and Science.

MIGRATION STUDIES ON PLASTIC MATERIALS: EVALUATION OF RECYCLED HDPE AND EFFICIENCY OF PET WASHING PROCEDURES

Abstract

The possibility of using recycled plastics as food packaging materials is being seriously considered. However, the potential migration of nonvolatile and inorganic compounds from these materials must be assessed to ensure that it is safe for its intended use. The aim of this study was to evaluate the removal of nonvolatile and inorganic compounds from high-density polyethylene (HDPE) for subsequent production of recycled polyethylene terephthalate (PET) materials intended for food contact. Recycled HDPE and a multilayer packaging material containing the recycled HDPE intended for cosmetic packaging were also evaluated. PET, recycled HDPE, and the multilayer material were tested for potential compound migration using a 3 % (w/v) acetic acid aqueous solution, 10 % (v/v) ethanol in water, and 95 % (v/v) ethanol in water. The nonvolatile and inorganic compounds were identified by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), respectively. PET analyses indicated that there is a significant reduction of nonvolatile compounds as a consequence of our employed cleaning processes. These results were corroborated by LC-MS and ICP-MS data. In general, the multilayer packaging material possessed a greater amount of contaminants when compared to recycled HDPE pellets. The levels of inorganic contaminants were below the recommended levels. Additional studies to identify and quantify the molecular structures of the m/z ions not identified by UHPLC-QqQ and LC-MS-QToF are required to ascertain the safety of using post-consumer PET and HDPE multilayer packaging for food and cosmetics, respectively.

Keywords: PET; HDPE; recycled; migration; UHPLC-QqQ; LC-MS-QToF; ICP-MS.

1. Introduction

Packaging materials are currently considered an important source of environmental waste mainly due to their large volume fraction in the waste stream. Furthermore, the economic packaging sector maintains the highest volume consumption of polymeric materials (mainly plastics). Plastic packaging offers several advantages to consumers; it is safe, lightweight, strong, easily processed and stored, and economical [1].

The recycling of plastic packaging is one of the most effective methods for diminishing the negative effects of waste plastics on the environment. Recycling can be performed using a variety of technologies that employ critical cleaning methods without affecting the chemical structure of the plastic [2].

Several approaches have been proposed for recycling waste polymers including, primary, mechanical, and chemical or feedstock recycling and energy recovery. Almost all the above techniques have been employed for the recycling of polymeric materials used for food packaging [1].

Among the common plastics, polyethylene naphthalene (PEN), polyethylene terephthalate (PET), and rigid polyvinyl chloride (PVC) possess more favorable material properties for packaging in comparison to other plastic materials, such as polyolefins and polystyrene. Therefore, these plastics are, in terms of compound migration, well suited for being reused in packaging applications. Polymers such as polystyrene (PS) and high-density polyethylene (HDPE) may also be introduced into this closed loop recycling if the cleaning processes are efficient enough to remove contaminants [3].

Stabilizers, such as antioxidants, UV absorbers, and light and processing stabilizers, are added to extend the lifetime of these types of polymers [4,5]. However, these additives might also decompose during processing or over the lifetime of the polymer. Concerning recycling, stabilizers may be added during each step to obtain a sufficient level in the endproduct, subsequently maintaining its

lifetime. As a result, accumulation of stabilizers and degradation products of additives may occur [6].

Regarding consumer safety, the composition and concentration of typical substances in post-consumer plastics and the ability of the applied recycling process to remove all post-consumer substances to concentrations similar to virgin materials is of interest [3].

Hazardous components, flavorings, odors, monomers, oligomers, degradation products, and flame retardants are examples of compounds found in recycled materials. Some compounds might deteriorate the material properties or enhance degradation of the polymer. Colored inorganic salts produce visual defects on the recycled fraction. The presence of printing inks, paint residues, surfactants, and fatty materials can also lead to enhanced degradation of the polymer [7]. Inorganic elements, due the presence of catalysts or environmental contamination, can influence the properties of recycled plastics and in high concentrations will be toxic. Direct contact between recycled plastic materials and food can result in the migration of these contaminants from packaging materials into foodstuffs.

In the European Union, to be able to use recycled plastics as food packaging, the materials must comply with the Framework Regulation EC 1935/2004 [8], which requires that the packaging material may not endanger human health. Furthermore, these materials must also comply with the Directive 2002/72/EEC [9] relating to plastic materials and articles intended for foodstuffs as well as will be authorized in accordance with the regulation on recycled food contact materials and the Directive 2008/39/EC of 6 March 2008 amending Directive 2002/72/EC [6,10].

In 2006, the United States Food and Drug Administration (US FDA) published guidance for the industry (“Use of Recycled Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations”) [11], which provides recommendations for testing the cleaning efficiency of the investigated recycling processes. The maximum content

of post-consumer substances in recycle-containing packaging materials and threshold limits for migration were also advised [3]. In Europe, the Regulation established the challenge test, which consists of contaminating materials with a series of surrogate representatives of the probable pollutants in PET and applying the cleaning and recycle procedures at an industrial scale. This test will demonstrate the cleaning process efficiency to remove all contaminants from the polymer.

In Brazil, the National Agency for Sanitary Surveillance (ANVISA) regulated the use of recycled post-consumer PET for direct contact with foods through the Resolution nº 20 26/03/2008 [12].

Only a few studies that identify nonvolatile compounds and inorganic elements in recycled PET and HDPE have been reported. Bentayeb et al. [13] screened samples of recycled PET and detected 36 chemical compounds that included common additives, such as N,N'-dibeta-naphthyl-p-phenylenediamine (antioxidant) and 2,4-di-tert-butyl-6-(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl) phenol (light stabilizer), and degradation compounds, such as ethylene terephthalate dimers and trimers. Nerín et al. [14] screened recycled PET and reported very low levels of inorganic compounds.

The aim of this study was to evaluate the cleaning process efficiency for the removal of nonvolatile and inorganic compounds, subsequently producing recycled PET intended for food contact. Recycled HDPE and multilayer packaging containing the recycled HDPE intended for cosmetic packaging were also evaluated. PET, recycled HDPE, and the multilayer material were tested for the potential migration of nonvolatile and inorganic compounds.

2. Experimental

2.1. Chemicals and solutions

Ethanol and acetic acid were HPLC-grade and were supplied by Scharlau (Barcelona, Spain). HPLC grade methanol was obtained from Scharlau (Barcelona, Spain) and Merck (São Paulo, Brazil). The water used throughout this study was obtained from Millipore with a Milli-Q system (USA).

For Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), stock solutions were prepared in 1 % HNO₃ using a multi-element solution containing 100.0 mg L⁻¹ solutions of Al, As, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mo, Ni, K, Se, Na, Sr, Tl, Ti, V, and Zn. A standard solution containing 1000 mg L⁻¹ of In and Sb was also prepared. All reagents for ICP-MS were obtained from Scharlau (Barcelona, Spain). Polyethylene containers and vials were used for samples and standard storage.

2.2. Samples

Evaluated samples and descriptions are shown in Figure 1 and Table 1, respectively. All samples were supplied by Brazilian packaging and recycling companies. PET post-consumer flakes and pellets were obtained after cleaning, recycling, and in some instances, extrusion processes. PET samples were ground in a Marconi Mill Model MA580 (Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil) to increase the surface area, improving the extraction efficiency of the analytes from the matrices. HDPE multilayer packaging containing recycled HDPE was portioned to sample sizes of 4.0 x 3.0 cm.

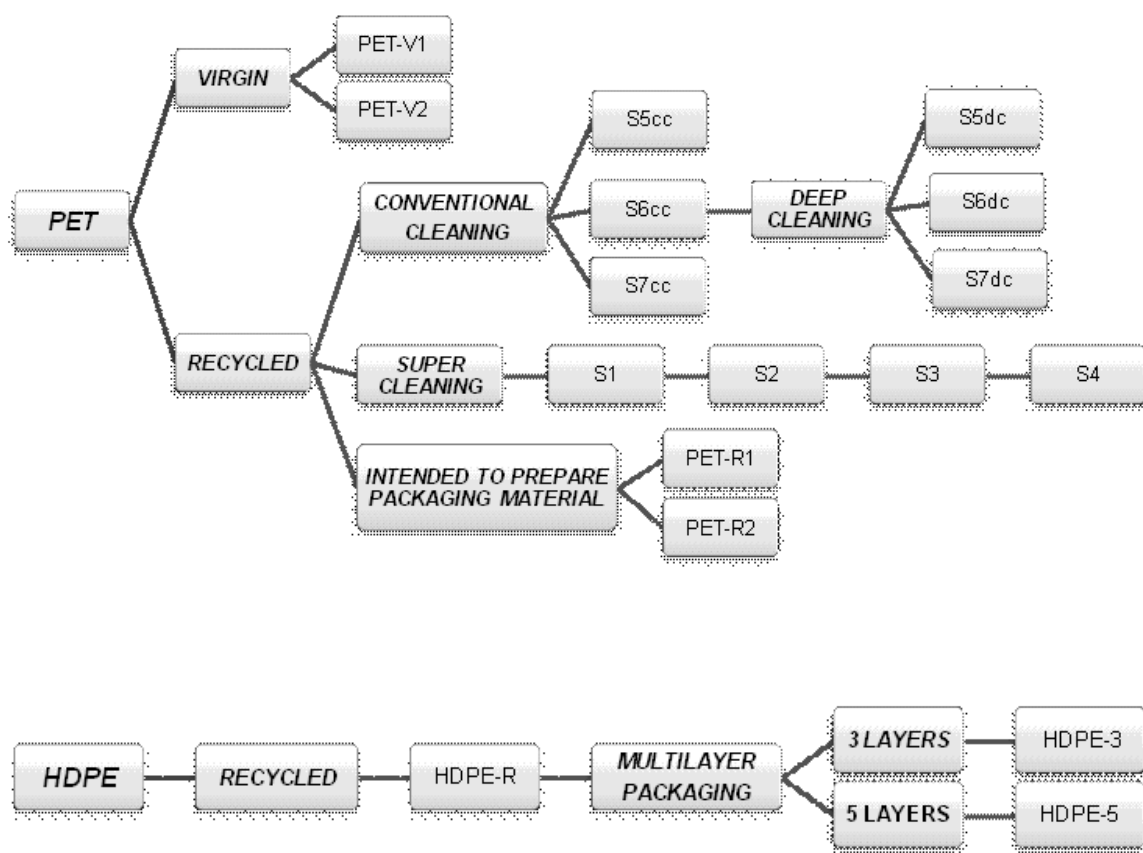


Figure 1. Flowchart of samples analyzed.

Table 1.

PET and HDPE samples.

	Material	Sample	Type of process
Virgin PET	Pellets	PET-V1	Virgin
	Flakes	PET-V2	Virgin bottle
Recycled PET	Flakes	S1	Conventional cleaning: flake washed with water
	Flakes	S2	Conventional and deep cleaning
	Pellets	S3	Conventional and deep cleaning, extrusion
	Pellets	S4	Conventional and super clean ^a , extrusion and SSP (Solid-State Polycondensation)
	Flakes	S5cc	Conventional cleaning
	Flakes	S6cc	Conventional cleaning
	Flakes	S7cc	Conventional cleaning
	Flakes	S5dc	Deep cleaning: hot caustic washing with detergent, friction washing and drying
	Flakes	S6dc	Deep cleaning: hot caustic washing with detergent, friction washing and drying
	Flakes	S7dc	Deep cleaning: hot caustic washing with detergent, friction washing and drying
	Pellets	PET-R1	Recycled conventional cleaning
	Pellets	PET-R2	Recycled conventional cleaning
Recycled HDPE	Pellets	HDPE-R	Recycled unknown recycling process
	Multilayer packaging	HDPE-3	Layers: polyethylene/polyethylene with maleic acid + post consumer recycled polyethylene/polyethylene
	Multilayer packaging	HDPE-5	Layers: polyethylene/polyethylene with maleic acid + post consumer recycled polyethylene/EVOH/post consumer recycled polyethylene/polyethylene polyethylene with maleic acid + post consumer recycled polyethylene/polyethylene

^aSuper clean: hot water and additives.

2.3. Ultra Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (UHPLC-QqQ)

The UHPLC–MS system consisted of an ACQUITY™ UPLC chromatograph coupled to a Micromass® Quattro micro™ API mass spectrometer with a triple quadrupole mass analyzer (Waters, Milford, MA, USA). An electrospray ionisation (ESI) source was used for analyses. MassLynx (v. 4.0) software was used to acquire and process the chromatographic and MS data. The extracts from simulants were directly infused into the MS or throughout the LC system, fragmented in positive and negative ionisation modes, and analyzed. The following conditions were employed: a capillary voltage of ± 3.00 kV; a cone voltage of 30, 40, or 50 V (depending if the sample was infused to the MS or throughout the LC system); a source temperature of 125 °C, a desolvation temperature of 350 °C; a cone gas (N₂) flow rate of 60 L h⁻¹; a desolvation gas (N₂) flow rate of 600 L h⁻¹; and an infusion flow rate of 20 μ L min⁻¹. Parent-daughter spectra (MS/MS) were acquired in ESI positive mode using collision energies of 5, 15, 20 and 30 V. The mass interval scan ranged from 100 to 1450 amu.

Some extracts were also analyzed using the UHPLC-MS system with an atmospheric pressure chemical ionisation (APCI) interface, positive mode, and under the following conditions: a capillary voltage of ± 3.00 kV; a cone voltage of 30, 40, or 50 V (depending if the sample was infused to the MS or throughout the LC system); a source temperature of 130 °C; a desolvation temperature of 500 °C; a cone gas (N₂) flow rate of 40 L h⁻¹; and a desolvation gas (N₂) flow rate of 125 L h⁻¹. The mass interval scan ranged from 100 to 1450 amu.

An UPLC™ BEH C18 column (2.1 ×100 mm, 1.7 μ m particle size, and flow rate of 300 μ L min⁻¹), an injection volume of 15 μ L, and water (solvent A) and methanol (solvent B) mobile phases were used. Both solvents were filtered through 0.45 μ m nylon membranes (Sartorius, Goettingen, Germany) and degassed for 5 min in an ultrasonic bath under vacuum. The separation was performed using a gradient elution with mobile phase A increasing linearly from 10 % to 90 % over 9

min. These conditions were maintained for 10 min and then returned to the original conditions for 5 min.

2.4. High Performance Liquid Chromatography –Mass Spectrometry with a Quadrupole Time of Flight Analyzer (LC-MS-QToF)

A Waters Alliance 2695 HPLC system (Waters, Milford, MA, USA), comprised of quaternary pumping and automatic injection systems, was employed for chromatographic separations. The HPLC system was interfaced with ESI or APCI ionisation sources to a hybrid Q-ToF Micro (Micromass, Hertfordshire, UK) mass spectrometer, equipped with a quadrupole time of flight (Q-ToF) analyzer and a hexapole collision cell between them. The data were acquired using MassLynx software (Micromass).

For ESI, simulant extracts were directly infused into the MS or throughout the LC system, fragmented in positive and negative ionisation modes, and analyzed. the following conditions were used: a capillary voltage of ± 1.4 or 2.0 kV (depending if the sample was infused to the MS or throughout the LC system); a sample cone of ± 40.0 V; a source temperature of ± 125 °C; a desolvation temperature of 300 °C; an ion energy of ± 2.00 V; collision energies of ± 4.00 V; a desolvation gas (N_2) flow rate of 600 L h^{-1} ; and an infusion flow of 5 μ L min^{-1} . The mass interval scan ranged from 100 to 1450 amu.

APCI signal was achieved under the following tuning conditions: a corona current of ± 5.0 μ A; a sample cone of ± 30 V; a source temperature of 150 °C; a probe temperature of 500 °C; an ion energy of ± 5.00 V; a collision energy of ± 4.00 V; a cone gas (N_2) flow rate of 30 L h^{-1} ; and a desolvation gas (N_2) flow rate of 125 L h^{-1} . Parent-daughter spectra (MS/MS) were acquired in the ESI positive mode by direct infusion using collision energies of 5 to 40 V. The mass interval in the two-mode acquisition scan ranged from 100 to 1450 amu.

A C₁₈ XTerra MS column (Waters, Milford; MA, USA) (2.1×150 mm, 3.5 μ m particle size, and flow rate of 300 μ L min^{-1} at 22 °C); an injection volume of 22 μ L; and water (solvent A) and methanol (solvent B) mobile phases were used. Both

mobile phases were filtered through 0.45 μm nylon membranes (Sartorius, Goettingen, Germany) and degassed for 5 min in an ultrasonic bath (Thornton, Vinhedo, Brazil) under vacuum. The separation was performed using a gradient elution with mobile phase A increasing linearly from 10 % to 90 % for 13 min. These conditions were maintained for 15 min and then returned to the original conditions for 7 min.

2.5. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

The ICP-MS system consisted of an Agilent 7500a series (Agilent Technologies Inc., Japan), equipped with a Babington nebulizer and nickel sampler and skimmer cones. An aqueous solution of HNO_3 (1 %) was used as carrier solution at a flow rate of 1.2 ml min^{-1} and samples were introduced by peristaltic pump.

A tuning of the instrument was carried out using a tuning solution provided by Agilent ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ Li, Co, Y, Ce and Tl solution). The radio frequency power (1290 W), sample depth (4.6 mm), plasma gas, and lens voltage were automatically optimized by the instrument during the tuning. The other instrumental parameters were set to recommended values. Spray chamber temperature was 2°C and carrier gas was 1.14 L min^{-1} . Plasma gas was argon (Alphagaz, > 99.999 % purity) supplied by Carburos Metálicos (Barcelona, Spain). Data acquisition parameters were as follows: 3 points per peak, 0.9 s integration time per mass and 3 repetitions. Isotopes selected for data acquisition were ^{27}Al , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{62}Ni , ^{75}As , ^{76}Se , ^{88}Sr , ^{138}Ba , ^{123}Sb , ^{98}Mo , ^{50}Cr and ^{207}Pb .

2.6. Migration tests

Migration tests were carried out by the total immersion of sub-samples (0.5 g each, 17 samples) in 20 mL of 3 % (w/v) acetic acid aqueous solution (simulant B), 10 % (v/v) ethanol in water (simulant C), and 95 % (v/v) ethanol in water (simulant D). The experiment was performed in Teflon® capped vials. The vials were closed and incubated in an oven at 40°C for 10 days before analysis.

Accelerated migration test analysis was performed by placing the sub-samples (1.0 g each, 17 samples) of simulant D (20 mL) in Teflon® capped vials. The vials were closed and then incubating in an oven at 70 °C for 2 h.

For migration and accelerated migration tests, blank samples were prepared using the same migration procedure with the exception of PET, HDPE, or the multilayer material presence.

Extracts from simulants B and C were concentrated eightfold by gentle evaporation under a nitrogen flow at 70 °C and were analyzed by UHPLC-QqQ. The extracts from simulant D were concentrated eightfold by gentle evaporation under a nitrogen flow at room temperature and were analyzed by UHPLC-QqQ. The extracts from simulant D were also concentrated using a Marconi model MA120 rotary evaporator (Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil) at 70 °C and were analyzed by LC-MS-QToF. After the concentration, all the extracts were stored at 4 °C before analysis.

The extracts from simulants B and C were analyzed by ICP-MS after the migration test. However, the extracts from simulant D were diluted fivefold with water before the ICP-MS analysis.

The concentrations of inorganic elements were estimated using a response curve from the analysis with nominal concentrations of 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 50.0, 120.0, 140.0, 160.0, 180.0, and 200.0 $\mu\text{g L}^{-1}$. The quantitation was performed using an analytical curve. The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) were calculated according to Miller and Miller [18], using the following expressions: $\text{LOD} = 3s_y/x/m$ and $\text{LOQ} = 10s_y/x/m$, where s_y/x is the standard deviation and m the slope of the analytical curve.

2.7. Principal component analysis (PCA)

PCA was performed using the Unscrambler 9.1 software package (Camo Process AS, Trondheim, Norway). The areas were obtained from injection of extracts in LC-MS and ICP-MS. All data were normalized (mean normalization:

$x' = (x - \text{av}) / \text{S.D.}$, where av is the average and S.D. is the standard deviation of all data) before analysis.

3. Results and discussion

One of the problems associated with the use of recycled materials, such as PET and HDPE, in food containers or cosmetic packaging is likely due to the migration of chemicals from the plastic. Specific migration tests are required to ensure that these materials can be used safely. These tests consist of placing the recycled material in contact with food or an appropriate simulant under established conditions that represent those associated with their intended use. A temperature of 70 °C has been reported for conducting accelerated migration tests to provide the maximum expected migration [13]. Acetic acid (3 %) in water and ethanol (10% and 95 %) in water have been indicated as ideal simulants for migration tests. In practice, the accelerated migration tests have been regarded more as a test of extraction by the simulants rather than a migration test [13].

In this study, conventional and accelerated migration tests were conducted. The extracts used in the conventional migration test were analyzed by UHPLC-QqQ, LC-MS-QToF, and ICP-MS, and the samples used in the accelerated test were analyzed by LC-MS-QToF.

3.1. Nonvolatile compounds by UHPLC-QqQ

For all evaluated samples, nonvolatile compounds were screened by infused UHPLC. The migration was higher in simulant D than in simulants B and C, which indicated that the substances present in the samples (PET, HDPE pellets, and multilayer HDPE) were more fat-soluble than water-soluble. Several non-identified compounds were also detected in the blank samples of simulant D. Their presence could be attributed to the presence of concentrated impurities in the solvent (95 % ethanol in water), as well as contaminants from the Teflon® capped glass vials used for the migration test. These compounds were not detected in simulants B and C.

Several additional compounds were detected for all evaluated samples when the extracts from simulant D were subject to chromatographic separation prior to MS analysis. The results obtained for simulant D using a cone voltage of 30, 40, and 50 V, positive mode, and ESI and APCI interfaces are listed in Table 2. In scan mode, the sensitivity is lower. Therefore, three injections were made for m/z : 100-550, 550-1000, and 1000-1450 amu. MassLynx software was used to combine the obtained data. Overall, the ESI source provided better sensitivity than the APCI source.

Several attempts were made to identify the compounds present in simulant D by taking into account the parent ions found in the extracts and adducts. Such ions could potentially complex with sodium in the mobile phase, which is ionisation mode, and data from recycled plastic materials are reported in the literature (Table 2). A series of compounds were identified as common additives employed in the transformation process of polymers, for example plasticizers, such as diisononyl adipate (Bis(7-methyloctyl) hexanedioate) and diisononyl phthalate (Diisononyl ester 1,2-benzenedicarboxylic acid); UV absorbers, such as Uvitex OB (2,5-Bis(5-tert-butyl-2-benzoxazolyl thiophene) and Tinuvin 328 (2-(benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(2-methylbutan-2-yl)phenol); and slip agents, such as oleamide ((Z)-octadec-9-enamide) and diethyl toluamide (N,N-diethyl-3-methyl-benzamide).

Table 2.

Ions and compounds identified in the extracts from simulant D (PET and HDPE) analyzed by UHPLC-QqQ using ESI and APCI in the positive mode.

RT (min)	m/z	Identified Compounds	Commercial Name	CAS	Formula	MW	Mode	Ref.	Samples				
0.861	271.2 475.5						ESI+ ESI+		S5cc S3 PET-V2	S7cc S4 HDPE-R	PET-R1 S5dc	PET-V1 S6dc S7dc	
0.870	305.3 129.1	Diethylene glycol		111- 46-6	C ₄ H ₁₀ O ₃	106.1	ESI+ ESI+	[15]	S1 S2				
	209.2 192.2 217.2 158.0 204.0						ESI+ ESI+ ESI+ APCI+ APCI+		S5cc PET-R2 S6cc S5cc S6cc	HDPE-3			
5.581	285.3						ESI+		S5cc				
5.806	185.1						ESI+		PET-R1	PET-R2			
5.833	227.2						ESI+		S5cc				
6.106	475.6						ESI+		S6dc	PET-V2			
6.170	351.4	2-(benzotriazol-2-yl)-4,6-bis(2-methylbutan-2-yl)phenol	Tinuvin 328	25973- 55-1	C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O	351.2	ESI+	[16]	S5dc				
6.198	464.5						ESI+		PET-R1				
6.225	209.3					186.0	ESI+		S5cc				
6.553	157.8						APCI+		S7dc				
6.562	224.1 701.6						APCI+ APCI+		S6cc HDPE-5	PET-R2			
6.689	441.4	Diisononyl ester 1,2-benzenedicarboxylic acid	Diisononyl phthalate	28553- 12-0	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418.6	ESI+	[15]	S2 PET-R2 HDPE-3	S4 PET-V1	S5cc S7cc	PET-R1	
6.808	214.0	N,N-diethyl-3-methyl-benzamide	Diethyl toluamide	134- 62-3	C ₁₂ H ₁₇ NO	191.3	APCI+	[15]	S7cc				
7.045	928.0						ESI+		HDPE-5				
7.054	475.1						ESI+		S5dc				
7.063	464.7						ESI+		S2 S4				

Continuation Table 2:

RT (min)	m/z	Identified Compounds	Commercial Name	CAS	Formula	MW	Mode	Ref.	Samples							
7.090	453.4	2,5-Bis(5- <i>tert</i> -butyl-2-benzoxazolyl thiophene	Uvitex OB	7128-64-5	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	430.6	ESI+	[17]	S5cc	S5dc	S6dc	PET-R1	PET-V2			
7.527	399.2	bis(7-methyloctyl) hexanedioate	Diisononyl adipate	33703-08-1	C ₂₄ H ₄₆ O ₄	398.6	ESI+	[15]	S2	PET-R1	PET-R2					
7.664	469.1															
7.728	245.1															
7.892	455.4															
8.238	409.1															
8.402	451.0						ESI+		S2	PET-R1	PET-V1	PET-V2				
8.474	497.1						ESI+		S2	PET-R1	PET-V1	PET-V2				
8.511	353.3						ESI+		S5cc							
8.611	483.2						ESI+		PET-V1							
8.702	389.3						ESI+		S3	PET-R1	PET-V1	HDPE-R				
8.739	661.1						ESI+		S5dc	S6dc	S7dc					
9.094	299.2						ESI+		HDPE-3							
9.449	365.3						ESI+		S5cc							
9.458	304.3	(Z)-octadec-9-enamide	Oleamide	281.3	C ₂₀ H ₃₉ NO ₂	94554-98-0	ESI+	[16]	S1	S2	S3	S4	S7cc	S6cc	S5dc	S6dc
									PET-R1	PET-R2	PET-V1	HDPE-R	HDPE-3			
									HDPE-5							
							APCI+		S5dc							
9.604	301.3						ESI+		S2	S5cc	HDPE-R	HDPE-3				
	224.1						APCI+		S1	S3	S6dc	PET-V2				
9.613	214.1	N,N-diethyl-3-methylbenzamide	Diethyl toluamide	134-62-3	C ₁₂ H ₁₇ NO	191.3	APCI+	[15]	S7dc							
9.631	200.2						APCI+		S7cc							
9.677	149.0						APCI+		S5cc							
							ESI+		S2	HDPE-3	HDPE-5					

Continuation Table 2:

RT (min)	<i>m/z</i>	Identified Compounds	Commercial Name	CAS	Formula	MW	Mode	Ref.	Samples
9.686	293.4						ESI+		S5cc
9.731	353.4						ESI+		S1
9.759	295.2						ESI+		HDPE-R HDPE-3
9.777	577.2						APCI+		S2 PET-R1
9.786	200.2						APCI+		S4 S6cc PET-V1

RT: Retention time.
Ref.: Reference.

Oleamide and diethyl toluamide are frequently found in HDPE; their presence in PET may have originated from contact with polyolefins.

The identification of substances in the samples submitted to several cleaning processes raises interest about the efficiency of each process in removing contaminants from the samples. Diethyl toluamide was found in recycled PET after conducting conventional cleaning (S5cc and S7cc), but it was not present after deep cleaning. This finding suggests that the final removal process is more efficient. Diisononyl phthalate and Uvitex OB were identified in several PET samples, and have been reported by other authors [15,17]. This compound was also present in all virgin and recycled PET samples submitted to conventional and deep cleaning processes, which suggests a strong adsorption of this substance into the polymer. Tinuvin 328 was identified in PET samples submitted to deep cleaning, which is quite unexpected. This result suggests that this substance may have originated from a post-contamination source (S5dc and S6dc).

Diethylene glycol (DEG) PET monomer was found in samples submitted to conventional followed deep cleaning process (S2). The monomer did not appear in sample S4, which was treated by conventional and super cleaning, followed by extrusion and solid-state polycondensation (SSP) processes.

In relation to the recycled PET obtained from different suppliers (PET-R1 and PET-R2) contained diisononyl adipate, diisononyl phthalate, and Uvitex OB.

Detected organic compounds in samples submitted to conventional cleaning (S5cc, S6cc, and S7cc) could not be identified (m/z : 149.0, 158.0, 202.2, 204.0, 209.2, 227.2, 271.2, 285.3, 293.4, 301.3, 353.3, 365.3, and 455.4 amu). The removal of such substances after deep cleaning (S5dc, S6dc, and S7dc) was verified by the LC-MS spectra. These findings were also corroborated by the spectra obtained from direct infusion into the MS (extracts from conventional and deep cleaning). In general, the number of substances identified in the extracts from conventional cleaning was greater than from deep cleaning processes. To illustrate this result, the spectra of the extracts from simulant D, obtained by direct infusion

into the MS, from conventional (S6cc) and deep cleaning (S6dc) processes are shown in Figure 2.

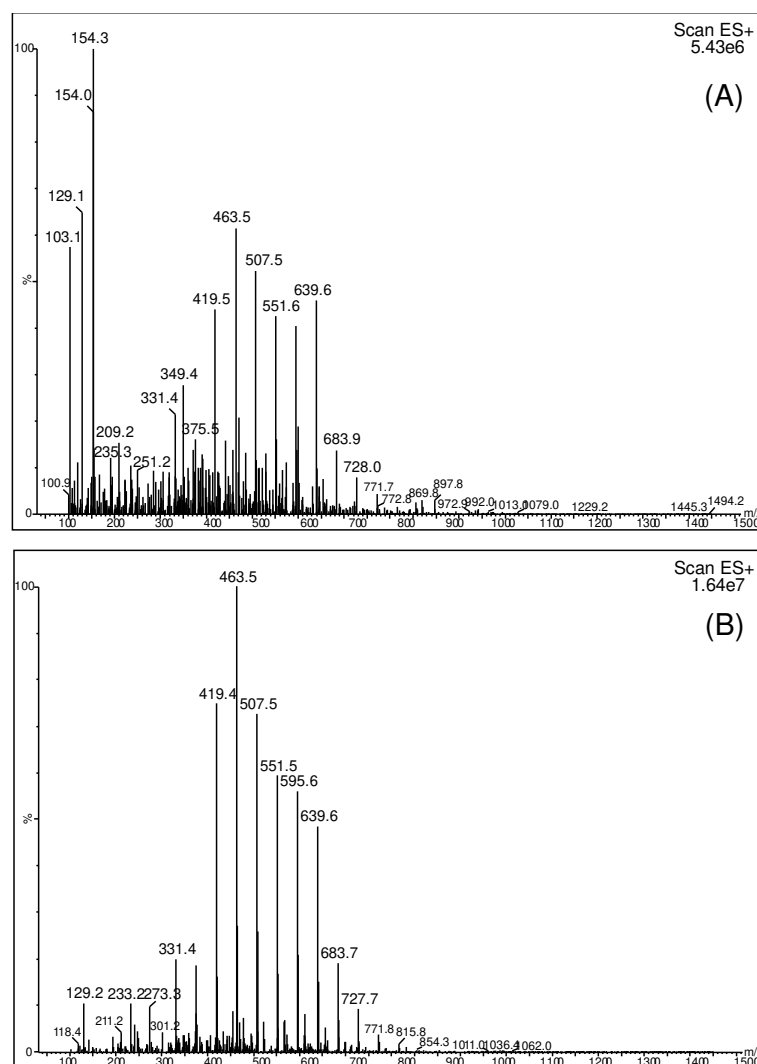


Figure 2. Direct infusion of blank simple analysis using simulant D with sample S6cc (A) and S6dc (B) as extraction solvents under the following conditions: infusion flow $20 \mu\text{L min}^{-1}$ and cone voltage +40 V. Scan range was from 100 to 1500 amu. By UHPLC-QqQ.

Interesting results arise when the efficiency of the deep cleaning and the deep cleaning followed by extrusion are compared. Sample S2 possessed several organic compounds after deep cleaning (m/z: 129.1, 149.0, 301.3, 399.2, 451.0, 497.1, and 577.2 amu). These compounds were not detected in sample S3, which

was subject to deep cleaning and extrusion, suggesting that this process is more effective in removing contaminants.

The spectra obtained from the direct infusion into the MS indicates that the more rigorous the cleaning process, the higher the efficiency in removing organic contaminants from the samples. Nevertheless, some organic compounds were still detected in the super cleaning samples that were not detected in PET virgin (flakes and bottles). Thus, this cleaning process did not remove all the impurities from recycled PET.

In relation to the recycled PET supplied from different companies (PET-R1 and PET-R2), and with the exception of the compound m/z 185.1, no difference in the identified organic compounds were observed between the materials. This behavior is corroborated by the spectra obtained by direct infusion into the MS.

Evaluated HDPE samples included recycled pellets (HDPE-R) and multilayer packaging materials (HDPE-3 and HDPE-5). Some compounds (m/z : 245.1, 273.2, 295.2, 701.6, and 928.0 amu) were common in the extracts of simulant D for all HDPE materials (HDPE-R, HDPE-3, and HDPE-5). The multilayer packaging containing recycled HDPE (HDPE-3 and HDPE-5) showed a lower number of peaks when compared to the recycled HDPE pellets (HDPE-R). These results suggested a dilution effect for the contaminants present in the HDPE-R, since the global packaging structure of the HDPE multilayer materials contain other virgin polymers.

Additional studies to identify and quantify the molecular structures of the m/z ions not identified by UHPLC-QqQ and LC-MS-QToF are required to ascertain the safety of using post-consumer PET and HDPE multilayer packaging for food and cosmetics, respectively.

3.2. Nonvolatile compounds by LC-QToF

For LC-MS-QToF analysis, nonvolatile organic compounds from PET and HDPE were extracted under accelerated and conventional migration test conditions

with only simulant D. Simulant D was selected because it exhibited the increased migration of organic compounds, according to the results obtained by UHPLC-QqQ. The nonvolatile compounds were screened by infused MS-QToF and LC-MS-QToF. Several non-identified compounds were also detected in the blank samples, and their presence could be attributed to impurities in the solvent (95 % ethanol in water) that were concentrated, as well as contaminants from the Teflon® capped glass vials used for testing.

Several additional compounds were detected when the extracts from simulant D were subjected to chromatographic separation prior to the MS analysis. The results obtained for simulant D were obtained using the positive mode and interfaces, ESI and APCI, and the results are shown in Table 3. In scan mode, the sensitivity was lower, and the injections were performed in the range of 100-1450 amu. Overall, the ESI source provided better sensitivity than the APCI source.

Virgin PET pellet (PET-V1) and bottle (PET-V2) samples exhibited a similar pattern for some organic compounds (m/z : 149.103, 244.671, 301.294, 362.761, 418.724, 450.556, 452.593, 469.565, and 577.264 amu). These compounds could be associated with PET as plastic material.

The spectra of recycled PET (same supplier) obtained by LC-MS-QToF after the cleaning process appeared different when compared with conventional (S5cc, S6cc and S7cc), and deep cleaning (S5dc, S6dc and S7dc). Similar patterns for some organic compounds that migrated into simulant D were also observed (m/z : 284.319, 301.083, 313.358, 338.414, 341.161, 349.195, 360.309, 393.228, 399.188, 437.251, 475.338, 481.283, and 525.308 amu). These results indicate that the cleaning processes were not able to remove these contaminants. Notably, the spectra obtained by direct infusion into the MS QToF identified a lower number of organic compounds in the samples from deep, rather than conventional cleaning processes.

Table 3.

Ions in the analyses of extracts from simulant D (PET and HDPE) analyzed by LC-MS-QToF using ESI and APCI in the positive mode.

RT(min)	<i>m/z</i>	Mode	Samples								
1.314	114.145	APCI+	PET-V1	HDPE-R	HDPE-3	HDPE-5					
1.224	136.054	ESI+	HDPE-R								
	280.112	ESI+	HDPE-3								
	104.122	ESI+	HDPE-5								
1.235	365.118	ESI+	S6dc	S7dc	PET-R2						
1.303	135.773	ESI+	PET-V2								
1.344	192.735	ESI+	S4								
	101.889	ESI+	PET-R1								
1.354	365.109	ESI+	S1	S5dc							
1.363	304.712	ESI+	S3								
	169.728	ESI+	PET-V1								
1.500	111.119	APCI+	PET-V2								
7.662	305.168	ESI+	S6dc	PET-R2	HDPE-5						
8.592	349.195	ESI+	S1	S2	S5cc	S6cc	S7cc	S5dc	S6dc	S7dc	PET-R2
			HDPE-5								
9.096	393.228	ESI+	S1	S2	S5cc	S7cc	S5dc	S6dc	S7dc	PET-R2	HDPE-5
9.521	437.251	ESI+	S1	S2	S5cc	S6cc	S7cc	S5dc	S6dc	S7dc	PET-R2
			HDPE-5								
9.699	521.258	ESI+	PET-R2								
9.877	481.283	ESI+	S1	S2	S5cc	S6cc	S7cc	S5dc	S6dc	S7dc	PET-R2
10.055	565.274	ESI+	PET-R2								
10.254	525.308	ESI+	S1	S2	S7cc	S6dc	PET-R2				
10.371	609.306	ESI+	PET-R2								
10.638	653.319	ESI+	PET-R2								
10.748	475.338	ESI+	S1	S2	S5cc	S6cc	S7cc	S5dc	S6dc	S7dc	
10.885	697.358	ESI+	PET-R2								
11.113	741.385	ESI+	PET-R2								

Continuation Table 3:

RT(min)	m/z	Mode	Samples			
15.064	450.556	ESI+	S3	PET-R1	PET-V1	PET-V2
15.066	105.049	APCI+	S6cc	PET-R1	HDPE-R	HDPE-3
15.253	496.565	ESI+	S3	PET-V1	PET-V2	
15.261	371.255	ESI+	HDPE-3	HDPE-5		
15.315	497.138	ESI+	S2			
15.587	489.340	ESI+	HDPE-3			
15.669	419.185	ESI+	S1			
	341.161	ESI+	S2	S5cc	S7cc	S6dc
						PET-R2
15.706	313.358	APCI+	S1	S2	S7cc	S6dc
						S7dc
15.747	452.593	ESI+	PET-V1	PET-V2		
15.849	437.201	ESI+	S6dc	PET-R2		
15.905	219.237	APCI+	S5cc			
15.993	429.300	ESI+	HDPE-3			
16.004	229.127	APCI+	HDPE-R			
16.028	354.718	ESI+	S1	S7dc	PET-V1	
	308.228	ESI+	HDPE-5			
16.224	189.161	APCI+	HDPE-5			
16.426	338.414	APCI+	S3	S4	S6cc	S5dc
						PET-R2
16.469	341.136	APCI+	PET-R1			
16.515	235.214	APCI+	HDPE-R	HDPE-3		
16.574	313.429	APCI+	PET-V2			
16.614	679.440	ESI+	HDPE-3			
	487.351	ESI+	HDPE-5			
16.687	384.780	ESI+	PET-R1			
	380.774	ESI+	PET-V1			
16.714	352.785	ESI+	S3	S4	PET-V2	
16.729	413.245	ESI+	S2	S7cc		
	360.328	ESI+	S5dc			
16.824	365.139	ESI+	HDPE-R	HDPE-5		
16.910	301.294	APCI+	PET-R1	PET-V1	PET-V2	
16.912	398.800	ESI+	PET-R1			

Continuation Table 3:

RT(min)	<i>m/z</i>	Mode	Samples							
16.931	300.672	ESI+	S3	S4	PET-V2					
16.969	305.279	APCI+	HDPE-3							
16.982	545.405	ESI+	HDPE-5							
17.108	284.374	APCI+	S1	S5dc	S6dc					
17.121	383.395	APCI+	PET-R1							
17.137	301.136	ESI+	HDPE-R							
17.194	284.319	ESI+	S1 HDPE-3	S2 HDPE-5	S5cc HDPE-5	S6cc	S7cc	S5dc	S6dc	S7cc PET-R2
17.257	295.172	ESI+	HDPE-R							
17.286	382.665	ESI+	S3	S4	PET-R1	PET-V2				
17.297	577.264	APCI+	S1	S5cc	S6cc	S6dc	S7dc	PET-V1	PET-V2	
17.299	412.759	ESI+	PET-V1							
17.315	273.248	APCI+	HDPE-R		HDPE-3	HDPE-5				
17.454	411.107	ESI+	HDPE-R							
	603.428	ESI+	HDPE-3		HDPE-5					
17.485	221.140	APCI+	S2							
	340.455	APCI+	S7cc							
17.522	312.416	APCI+	S3							
17.581	360.318	ESI+	S7cc							
17.623	499.525	APCI+	S5cc							
17.626	308.755	ESI+	S3							
17.780	425.208	ESI+	PET-R2		HDPE-R	HDPE-3				
17.813	448.741	ESI+	S3	S4	PET-R1					
17.875	360.309	ESI+	S2	S5cc	S6cc	S5dc	PET-R2			
17.959	312.369	ESI+	HDPE-5							
17.986	129.090	APCI+	HDPE-R							
	261.238	APCI+	HDPE-3							
18.017	493.349	ESI+	HDPE-R							
18.076	362.761	ESI+	S3	PET-V1	PET-V2					
18.077	319.389	APCI+	S1							

Continuation Table 3:

RT(min)	<i>m/z</i>	Mode	Samples					
18.077	256.348	APCI+	S2	S5cc				
18.055	559.150	ESI+	S5dc					
18.120	449.298	ESI+	S7dc					
18.198	359.294	APCI	HDPE-R					
	390.216	APCI+	HDPE-5					
18.204	310.385	APCI+	S1	S7cc				
18.262	358.320	ESI+	S1					
	507.338	ESI+	S2	S6cc	S6dc	PET-V2	HDPE-R	
18.442	313.366	APCI++	S1	S5cc	S7cc	S6dc		
18.450	485.122	ESI+	S6cc					
18.530	340.525	APCI+	PET-V1					
18.539	366.555	APCI+	PET-V2					
18.549	418.724	ESI+	S3	PET-V1	PET-V2			
18.552	239.301	APCI+	S1	S5cc				
	219.237	APCI+	S2	S6dc	PET-R2			
18.579	463.298	ESI+	S1	S2	S4	S7dc		
	551.365	ESI+	S2					
	462.709	ESI+	S4					
	595.388	ESI+	HDPE-3					
18.589	315.261	APCI+	S1	PET-R1	HDPE-R	HDPE-3		
18.864	338.405	APCI+	S3	S4	S6cc	S7dc		
18.966	341.401	APCI+	S7cc	S6dc				
19.023	727.514	ESI+	HDPE-3					

RT: Retention time.

The PET samples, S1, S2, S3, and S4, exhibited similar patterns with respect to the organic compounds that migrated into simulant D. The extracts from samples S1 and S2 possessed the same ions (m/z : 284.319, 301.083, 313.358, 349.228, 349.195, 354.718, 399.188, 437.251, 463.298, 481.283, and 525.308 amu). These results suggest that the super cleaning process was not able to remove these substances. The extracts from samples S3 and S4 possessed the same ions (m/z : 244.671, 300.672, 338.405, 352.785, 382.665, and 448.741 amu), due to the same cleaning and extrusion processes treatment. This finding is evident when comparing the spectra obtained from directly infused extracts. In these studies, the number of identified substances is greater for extracts from conventional and deep cleaning processes than for extracts from extrusion and super cleaning processes. To further illustrate this finding, spectra of the extracts from simulant D obtained by direct infusion of the samples from the super cleaning process (S1, S2, S3 and S4) are shown in Figure 3. Nevertheless, some organic compounds that were detected in the super cleaning samples were not detected in the virgin PET (flakes and bottles). This finding indicates that this cleaning process did not remove all the impurities from the recycled PET.

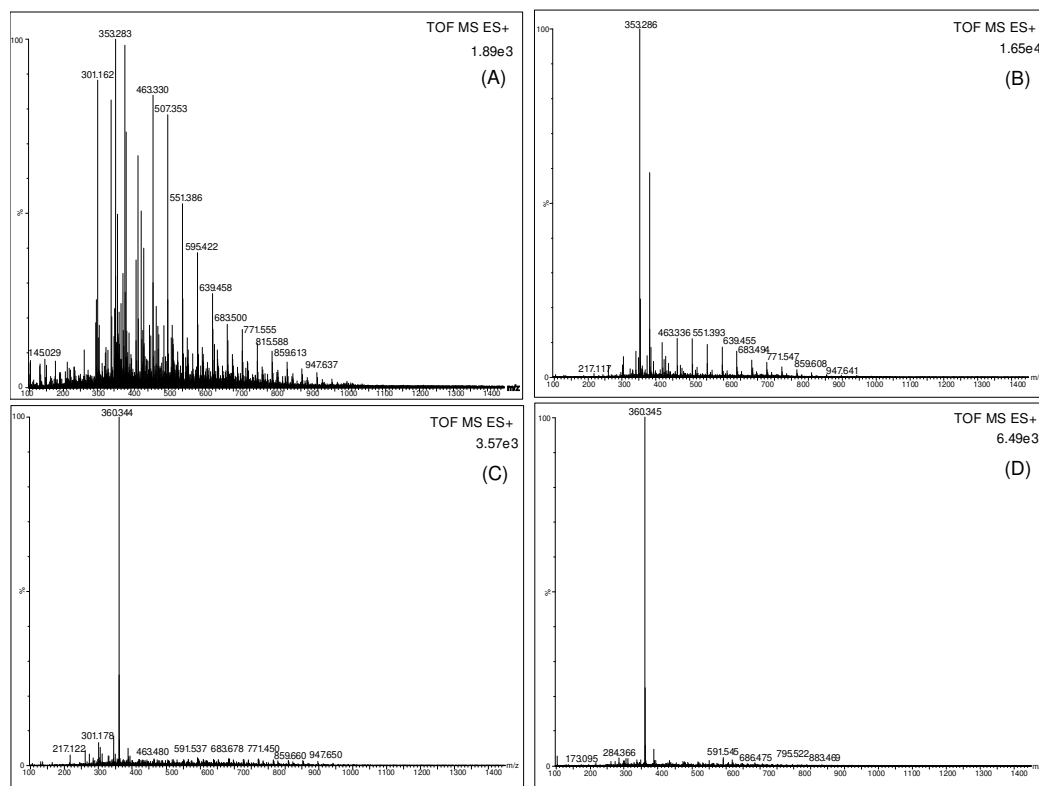


Figure 3. Direct infusion of simple analysis using simulant D with sample S1 (A), S2 (B), S3 (C) and S4 (D) as extraction solvents under the following conditions: infusion flow $10 \mu\text{L min}^{-1}$ and cone voltage +40 V. Scan range was from 100 to 1500 amu. By LC-MS-QToF.

Recycled PET sampled from different suppliers (PET-R1 and PET-R2) exhibited a different pattern of organic compounds. Both samples also showed distinct ions when comparing their spectra (direct infusion) to those obtained from extracts of samples submitted to different cleaning processes (m/z : 101.889, 398.800, 426.206, 448.222, 521.258, 609.306, 653.319, 697.358, 741.385, and 785.417 amu). These results are corroborated by QqQ and indicate that additional studies are required to verify the safety of recycled PET to be used as food packaging material.

The evaluated HDPE samples included recycled pellets (HDPE-R) and multilayer packaging materials (HDPE-3 and HDPE-5). Different compounds were detected in the extracts of simulant D (m/z : 104.122, 136.054, 245.086, 280.112, 301.136, 308.228, 312.369, 313.224, 331.239, 365.139, 371.255, 373.253, 389.289,

395.172, 411.107, 429.300, 431.296, 447.313, 487.351, 489.340, 493.349, 545.405, 573.291, 595.388, 603.428, 679.440, and 727.514 amu).

The number of detected organic compounds by LC-MS-QToF was lower for the pellets (10) than the five-layer packaging (19). This result can be explained by the presence of the polymeric material other than HDPE. This finding is corroborated by comparing the spectra obtained by direct infusion (MS-QToF) to HDPE extracts (HDPE-R, HDPE-3 and HDPE-5). In general, the number of substances was greater in the extracts from five-layer packaging than for extracts from three-layer packaging.

3.3. Inorganic elements

The extracts from all the samples (PET, HDPE, and HDPE multi-layer) and simulants (B, C, and D) were also screened by ICP-MS to study the migration of inorganic elements. Table 4 show the inorganic elements found in all the samples and the limits of detection (LOD) and quantitation (LOQ) of method analysis. The linear ranges were from 2.23 to 360.45, 1.98 to 342.51, and 1.50 to 274.76 $\mu\text{g L}^{-1}$ for simulants B, C, and D, respectively.

The inorganic elements with the highest migration were iron and aluminum. Table 4 shows inorganic elements identified from simulant B. Aluminum and iron exhibited levels from 211.43 to 314.83 and 15.53 to 903.13 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively, for PET samples from conventional, deep, and super cleaning processes. For virgin, recycled PET, and HDPE samples, the iron concentrations ranged from 21.79 to 78.02 $\mu\text{g L}^{-1}$, and the levels of aluminum were 242.33 and 225.83 $\mu\text{g L}^{-1}$ for PET-R1 and HDPE-R, respectively. These inorganic elements may have been originated from a number of sources, such as labels and glues, rather than from the PET.

By analyzing the potential migration obtained for PET samples subject to conventional, deep, and super cleaning, in simulants B, C, and D, a decrease in element concentration, such as barium and lead, was observed while other inorganic elements were completely eliminated after the cleaning processes. In simulant B, for PET samples from conventional cleaning, the level of barium was 20.21 $\mu\text{g L}^{-1}$ for S5cc, and the levels of lead ranged from 2.27 to 52.31 $\mu\text{g L}^{-1}$. After deep cleaning, the concentrations decreased to 2.11 and 1.66 $\mu\text{g L}^{-1}$ for lead. Barium were not

detectable concentrations. For simulant C (S5cc), the barium concentration was $0.26 \mu\text{g L}^{-1}$ (Table 5).

In simulant B, the levels of antimony in PET samples from conventional cleaning processes (from 1.18 to $3.00 \mu\text{g L}^{-1}$) did not change even after applying deep and super cleaning processes (from 1.74 to $3.74 \mu\text{g L}^{-1}$) (Table 4). In virgin and recycled PET samples, the levels of antimony ranged from 0.50 to $13.95 \mu\text{g L}^{-1}$. In simulant C, the antimony concentration was $0.25 \mu\text{g L}^{-1}$ in PET samples from conventional cleaning. The deep and super cleaning processes reduced the level from 0 to $0.81 \mu\text{g L}^{-1}$ (Table 5). The virgin and recycled PET samples exhibited levels of antimony ranging from 8.27 to $8.86 \mu\text{g L}^{-1}$. In simulant D, the concentration of antimony was $4.20 \mu\text{g L}^{-1}$ for PET samples from conventional cleaning (Table 6). The levels of antimony ranged from 0 to $3.27 \mu\text{g L}^{-1}$ for PET samples submitted to deep and super cleaning processes.

Antimony trioxide is the preferred polycondensation catalyst for the production of PET. The concentration of commercialized PET resin ranges between 190 and $300 \mu\text{g g}^{-1}$ [19]. Moreover, antimony is widely used in plastics and commonly found in many laboratories [20]. The concentration of antimony in the samples was above the limits established by the Directive, 2002/72/EC of 6 August 2002, from European Union [9] and their amendments, as well as by the, Resolution N° 17, de 17 of March 2008, from Brazilian legislation [21].

In simulant B, the only element that showed a significant increase after deep and super cleanings was chromium, possibly due to contamination during these processes. Chromium was identified in PET sample S4 ($46.16 \mu\text{g L}^{-1}$), due to solid-state polycondensation (SSP), which was also responsible for increasing the levels of antimony [22]. After deep cleaning, the levels of chromium varied from 0 to $12.43 \mu\text{g L}^{-1}$.

The HDPE samples exhibited low concentrations of inorganic elements (from 0 to $68.23 \mu\text{g L}^{-1}$). The HDPE-R exposed to simulant B exhibited concentration levels of 225.38 , 1.82 , 21.79 , and $0.30 \mu\text{g L}^{-1}$ for aluminum, chromium, iron, and lead, respectively. The HDPE-5 identified a greater number of inorganic elements;

however, a lower nickel concentration of $0.43 \mu\text{g L}^{-1}$ in the simulant B was observed (Table 4). Manganese ($33.99 \mu\text{g L}^{-1}$) and nickel ($15.49 \mu\text{g L}^{-1}$) were found in HDPE-R and HDPE-3, respectively, when exposed to simulant C (Table 5). Aluminum was observed in HDPE-5 at $68.23 \mu\text{g L}^{-1}$. In simulant D, HDPE samples exhibited levels from 2.34 to 3.58 and 5.39 to $7.28 \mu\text{g L}^{-1}$ for lead and molybdenum, respectively (Table 6).

Table 4.

Inorganic elements identified in the simulant B (n=3).

Inorganic Elements ($\mu\text{g L}^{-1}$)	^{27}Al	^{50}Cr	^{55}Mn	^{57}Fe	^{62}Ni	^{76}Se	^{138}Ba	^{207}Pb	^{123}Sb
LOD ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	11.208	0.053	0.022	1.080	0.045	2.564	0.064	0.026	0.027
LOQ ^b ($\mu\text{g L}^{-1}$)	37.36	0.176	0.075	3.598	0.150	8.547	0.212	0.087	0.089
S1			1.34 ± 0.78	222.70 ± 17.35	29.63 ± 1.43		6.05 ± 1.39	7.78 ± 0.90	1.41 ± 0.45
S2		<LOQ	0.96 ± 0.35	108.23 ± 12.32			0.28 ± 0.69		16.97 ± 1.12
S3	291.77 ± 68.85			22.36 ± 4.62	0.48 ± 0.17	<LOQ			0.50 ± 0.07
S4	253.2 ± 67.46	46.16 ± 0.87		15.53 ± 0.01		<LOQ			3.74 ± 0.30
S5cc	260.10 ± 7.64	3.58 ± 1.65	5.39 ± 0.47	903.13 ± 60.24			20.21 ± 1.52	52.31 ± 10.41	1.18 ± 0.45
S6cc	211.43 ± 69.59		3.17 ± 2.39	156.47 ± 24.78				4.37 ± 2.76	3.00 ± 0.86
S7cc	293.37 ± 90.11		2.31 ± 1.39					2.27 ± 0.58	1.21 ± 0.28
S5dc		12.43 ± 1.96	3.18 ± 1.46	71.04 ± 17.32		<LOQ			1.74 ± 0.50
S6dc	314.83 ± 23.56		0.86 ± 0.48	58.87 ± 2.85				2.11 ± 1.27	3.08 ± 0.50
S7dc		9.92 ± 1.24	1.87 ± 0.64	152.27 ± 19.78				1.66 ± 0.01	3.19 ± 0.42
PET-V1				42.40 ± 3.35				0.53 ± 0.09	9.08 ± 1.43
PET-V2				41.375 ± 0.52				0.79 ± 0.005	13.46 ± 2.10
PET-R1	242.33 ± 28.40			78.02 ± 13.45					13.95 ± 0.41
PET-R2		<LOQ		25.995 ± 11.24	2.53 ± 0.08			3.81 ± 0.50	0.50 ± 0.12
HDPE-R	225.83 ± 38.14	1.82 ± 4.77		21.79 ± 10.43		<LOQ		0.30 ± 0.05	
HDPE-3				35.90 ± 10.08		<LOQ	1.32 ± 0.009		
HDPE-5				32.47 ± 14.54	0.43 ± 0.19		3.60 ± 0.74		

^aLOD is limit of detection.^bLOQ is limit of quantitation.

Table 5.

Inorganic elements identified in the simulant C (n=3).

Elements Inorganic ($\mu\text{g L}^{-1}$)	^{27}Al	^{55}Mn	^{57}Fe	^{62}Ni	^{75}As	^{76}Se	^{138}Ba	^{123}Sb
LOD ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	17.763	1.252	11.788	3.433	0.036	10.227	0.075	0.072
LOQ ^b ($\mu\text{g L}^{-1}$)	59.212	4.174	39.295	11.443	0.121	34.092	0.249	0.241
S1	<LOQ		<LOQ		1.59 ± 0.03	<LOQ		
S2	<LOQ		<LOQ	<LOQ		<LOQ		12.63 ± 0.39
S4	<LOQ		<LOQ			<LOQ		1.11 ± 0.29
S5cc	<LOQ	<LOQ	<LOQ			<LOQ	0.26 ± 0.19	
S6cc	<LOQ		<LOQ			<LOQ		0.25 ± 0.15
S7cc	<LOQ		<LOQ		0.73 ± 1.03	<LOQ		
S5dc	<LOQ					<LOQ		0.44 ± 0.22
S6dc						<LOQ		0.81 ± 0.13
S7dc	<LOQ					<LOQ		0.48 ± 0.61
PET-V1			<LOQ		<LOQ	<LOQ		8.27 ± 5.95
PET-V2	<LOQ	<LOQ		<LOQ	<LOQ			8.72 ± 0.57
PET-R1	<LOQ		<LOQ		<LOQ	<LOQ		8.86 ± 0.48
PET-R2	<LOQ	<LOQ	<LOQ		<LOQ			
HDPE-R	<LOQ	33.99 ± 4.24	<LOQ		<LOQ			
HDPE-3	<LOQ		<LOQ	15.49 ± 5.89	<LOQ			
HDPE-5	68.23 ± 28.46		<LOQ	<LOQ	<LOQ			

^aLOD is limit of detection.^bLOQ is limit of quantitation.

Table 6.

Inorganic elements identified in the simulant D (n=3).

Elements Inorganic ($\mu\text{g L}^{-1}$)	^{55}Mn	^{75}As	^{98}Mo	^{123}Sb	^{207}Pb
LOD ^a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6.572	2.264	0.915	0.377	0.428
LOQ ^b ($\mu\text{g L}^{-1}$)	21.907	7.545	3.049	1.256	1.428
S1			5.17 $\pm$ 1.22		
S2			5.17 $\pm$ 2.70	2.98 $\pm$ 1.79	
S4				1.98 $\pm$ 1.28	
S5cc	47.70 $\pm$ 4.29				4.20 $\pm$ 2.79
S5dc			9.83 $\pm$ 1.96	2.54 $\pm$ 0.75	2.65 $\pm$ 1.01
S6dc		13.32 $\pm$ 0.53	11.60 $\pm$ 0.79	2.98 $\pm$ 1.70	3.27 $\pm$ 2.17
S7dc			9.50 $\pm$ 0.66		2.65 $\pm$ 1.01
PET-V1			5.61 $\pm$ 1.69		
PET-V2			9.72 $\pm$ 0.79	4.31 $\pm$ 1.74	2.34 $\pm$ 1.15
PET-R1				5.30 $\pm$ 1.30	
PET-R2			5.50 $\pm$ 1.43	1.99 $\pm$ 1.74	
HDPE-R			6.28 $\pm$ 0.55		2.34 $\pm$ 1.80
HDPE-3			5.39 $\pm$ 2.95		2.34 $\pm$ 2.29
HDPE-5			7.28 $\pm$ 0.07	2.32 $\pm$ 1.09	3.58 $\pm$ 1.83

^aLOD is limit of detection.^bLOQ is limit of quantitation.

3.4. PCA

PCA is a technique used for identifying data patterns. The samples were evaluated in three clusters: UHPLC- QqQ, LC-QToF-MS, and ICP-MS analysis.

Using retention times and integrated areas from the UHPLC-QqQ data (ESI as interface), score and loading plots were generated and are shown in Figure 4. The second two PCA explained 67 % of the variance in the dataset. With the conventional cleaning, the PET-R2, and HDPE-5 samples possess a more cloudy character than that of the virgin and deep cleaning samples. These samples are correlated because have same ion in 9.64 min.

Because each loading vector describes a different source of variation in the data, a loading plot reveals information about the relationship among the variables.

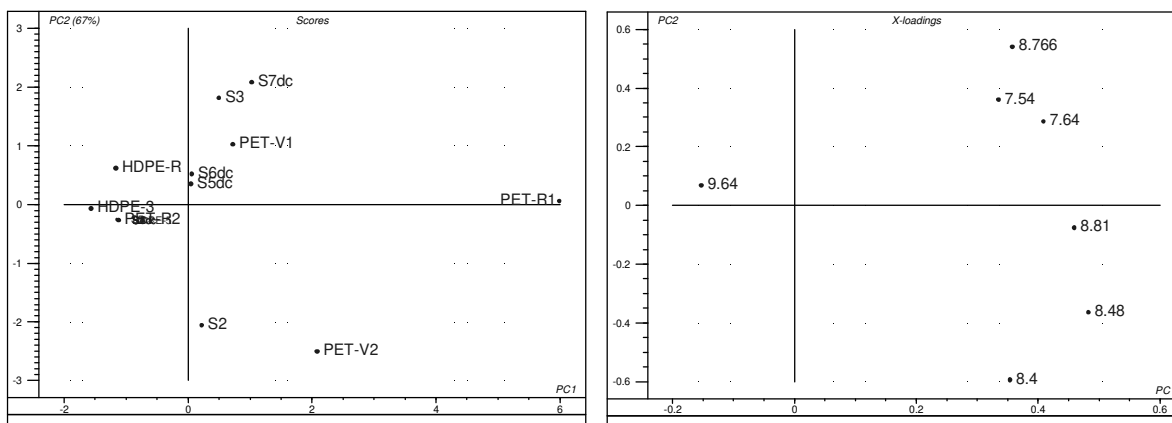


Figure 4. Score and loading plots using the principal components (PC) and the data obtained for all the samples using m/z and retention time by UHPLC-QqQ.

PCA was used for identifying data patterns using the retention times and peak areas from m/z by LC-MS-QToF, using ESI as the interface. In Figure 5, the variance is explained, and for the second two PC, 80 % for all samples is explained. The conventional, deep, super cleaning, recycled, and virgin PET

samples possess a more cloudy character than that of HDPE multilayer packaging samples. Because these samples have the same ion in the same retention time.

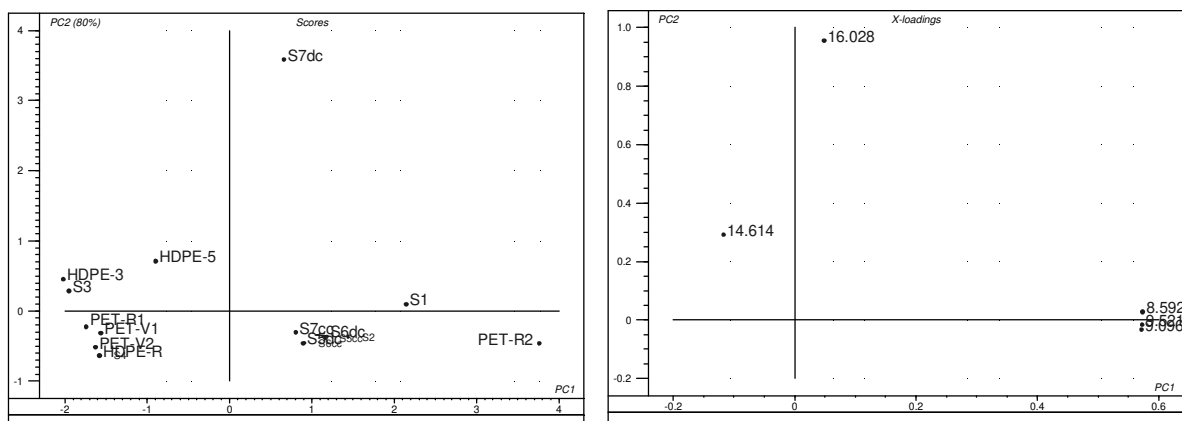


Figure 5. Score and loading plots using the principal components (PC) and the data obtained for all the samples using m/z and retention time by LC-MS-QToF.

The score and loading plots shown in Figure 6 were constructed by the ICP-MS data of varied inorganic element concentrations and isotopes extracted from simulant B. The variance explained for second two PC is 57 % in the dataset. The S6dc, S7cc, and HDPE-5 exhibit more homogenous behavior than that of the other samples. This character shows that samples correlate because have the same composition of the inorganic elements. The same was observed for the others clusters: PET-R1, PET-V2, and PET-V1 and S6cc.

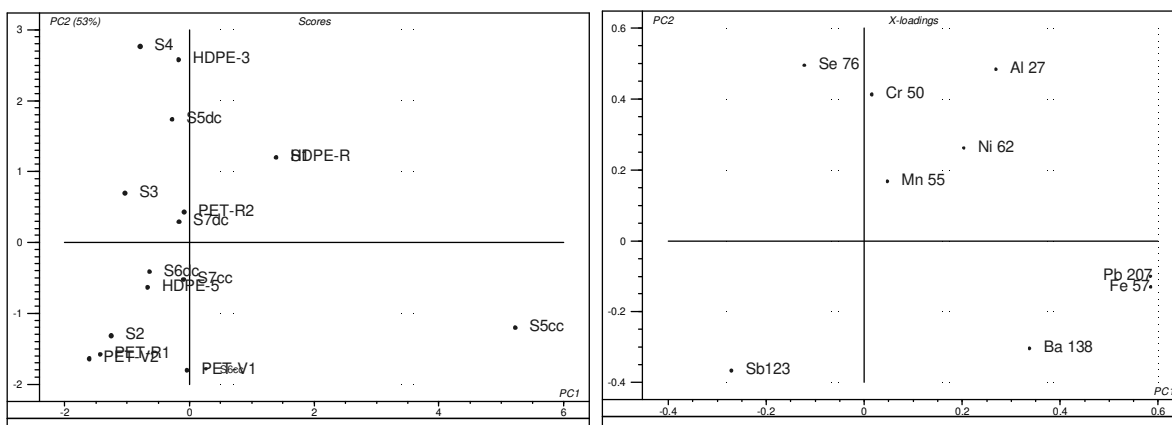


Figure 6. Score and loading plots using the principal components (PC) and the data obtained for all the samples concentration and isotopes by ICP-MS.

4. Conclusions

An important reduction of nonvolatile compounds, as a consequence of our employed cleaning processes, was verified in the PET samples studied. This decontamination efficiency was more evident when other sophisticated technologies were applied. The application of rigorous cleaning processes increased the efficiency in removing organic contaminants from the samples. Nevertheless, some organic compounds were still detected after cleaning and were then submitted to a super cleaning process. These compounds were not detected in the PET virgin (flakes and bottles), which indicate that this cleaning process did not remove all the impurities from the recycled PET. These results were corroborated by UHPLC-QqQ and LC-MS-QToF.

The recycled HDPE pellets showed a greater number of contaminants when compared to the multilayer packaging material in the analyses by UHPLC-QqQ. However, the multilayer (five layers) HDPE samples demonstrated a greater number of contaminants when the samples were analyzed by LC-MS-QToF. This result was probably a consequence of the manufacturing process.

Additional studies to identify and quantify the molecular structures of the m/z ions not identified by UHPLC-QqQ and LC-MS-QToF are required to ascertain

the safety of using post-consumer PET and HDPE multilayer packaging for food and cosmetics, respectively.

The inorganic element levels found in the recycled PET were below the tolerable levels, according to the European Union and Brazilian legislation. This finding could be due to the fact that the PET material does not absorb such elements and partly to the efficiency of the cleaning process that reduced the levels of the elements, and in some instances, eliminated them.

In general, the HDPE samples presented low concentrations of inorganic elements. However, the multilayer (five layers) HDPE samples demonstrated higher levels of inorganic elements, probably as a consequence of the manufacturing process.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from CAPES and CNPq, Brazil, and thanks GUIA group. The financial support from Gobierno de Aragón, Grupo T-10, GUIA is acknowledged.

References

- [1] D.S. Achilias, A Giannoulis, G.Z. Papageorgiou, Polym. Bull. 63 (2009) 49.
- [2] C. Meran, O. Ozturk, M. Yuksel, Mater. Des. 29 (2008) 701.
- [3] R. Franz, F. Welle, Recycling packaging materials, CRC Press, Boca Raton, 2003, pp. 497.
- [4] O.W. Lau, S.K. Wong, J. Chromatogr. A 882 (2000) 225-270.
- [5] B. Piotrowska, in: Z.E. Sikorski, W.M. Dabrowski (Eds.), Toxins in Food, CRC Press, Boca Raton, 2005, p. 355.
- [6] L. Coulier, H.G. Orbons, R. Rijk, Polym. Degrad. Stab. 92 (2007) 2016.
- [7] J. Möller, E. Strömberg, S. Karlsson, Eur. Polym. J. 44 (2008) 1583.

- [8] Official Journal of the European Communities, L 338/4, Comission. Regulation (EC) N°1935/2004 of the european parlia ment and of the council of 27 October 2004, Brussels, 2004.
- [9] Official Journal of the European Communities, L220, 18—58, Commission Directive (2002/72/EC) of 6 August 2002, Brussels, 2002.
- [10] Official Journal of the European Communities, L 63/6, Commission Directive (2008/39/EC) of 6 March 2008, Brussels, 2008.
- [11] US Food and Drug Administration (FDA), Center for Food Safety an Applied Nutrition, Guidance: Recycled Plastics in Food Packaging, 2006, <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa2cg3b.html>
- [12] Brasil, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução nº 20, de 26 de março de 2008, Brasília, Diário Oficial da República Federal do Brasil, <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=30225&word=:>.
- [13] K. Bentayeb, R. Battle, J. Romero, C. Nerín, Anal. Bioanal. Chem. 388 (2007) 1031.
- [14] C. Nerín, J. Albiñana, M.R. Philo, L. Castle, B. Raffael, C. Simoneau, Food Addit. Contam. 20 (2003) 668.
- [15] R. Buchalla, T.H. Begley. Radiat. Phys. Chem. 75 (2006) 129.
- [16] C. Block, L. Wynants, M. Kelchtermans, R. De Boer, F. Compernelle, Polym. Degrad. Stab. 91 (2006) 3163.
- [17] S.A. Silva, R.S. García, I. Cooper, R. Franz, P.P. Losada, Trends Food Sci. Technol. 17 (2006) 535.
- [18] J.C. Miller, J.N. Miller, Statistics for analytical chemistry, Ellis Horwood, New York, 1993, p. 233.
- [19]. B. Duh, Polymer 43 (2002) 3147.
- [20]. W. Shotyk, M. Krachler, B. Chen. J. Environ. Monit. 8 (2006) 288.
- [21]. Brasil, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução nº 17, de 17 de março de 2008, Brasília, Diário Oficial da República Federativa do Brasil, <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=30200&word=#>.
- [22]. ATSDR. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades- Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU. Servicio de Salud Pública. Resumen de Salud Pública Cromo CAS#: 7440-47-3. Septiembre 2000, www.atsdr.cdc.gov/es

CONCLUSÕES GERAIS

A necessidade da introdução de reciclados provenientes de embalagens pós-consumo na cadeia produtiva, com o objetivo de reduzir o volume dos resíduos sólidos gerados é um fato incontestável. As tecnologias atuais de descontaminação associadas a regulamentações que consideram aspectos da segurança alimentar tem permitido paulatinamente a introdução de reciclados no mercado de embalagens para contato com alimentos, particularmente para o PET. Em relação ao uso de PEAD reciclado para contato direto com alimentos, o mesmo é permitido em países desenvolvidos, desde que obedecidas as normas vigentes de cada país. Porém, no que se refere ao mercado brasileiro, o uso do PEAD para contato direto com alimentos ainda não está regulamentado.

No que diz respeito à metodologia analítica estudada, o método HS-SPME-CG-MS desenvolvido para compostos voláteis mostrou-se sensível, prático, e de menor impacto ambiental, com adequada capacidade de detecção para a determinação de compostos orgânicos voláteis em amostra de PET e PEAD pós-consumo. Sendo assim o método pode ser usado para avaliar a eficiência do processo de descontaminação do PET, assim como a qualidade do PET e PEAD reciclado. O estudo realizado mostrou que o processo de lavagem *deep cleaning* é eficiente na remoção de contaminantes orgânicos voláteis do PET reciclado pós-consumo e, em relação às embalagens de PEAD, apesar de ter sido verificada a presença de compostos voláteis nas amostras de PEAD reciclado, esses contaminantes não sofreram migração no simulante gorduroso avaliado.

Na análise de compostos não voláteis em amostras de PET pós-consumo foi observada uma redução na quantidade destes compostos como consequência do processo de descontaminação das amostras. A amostra de PEAD reciclado apresentou uma maior quantidade de compostos não voláteis quando comparada com as embalagens de PEAD multicamada.

Em relação aos elementos inorgânicos, os níveis verificados nas amostras de PET estiveram abaixo dos níveis considerados seguros na União Européia e no Brasil, o qual poderá ser devido ao fato do PET não absorver tais elementos, assim como à eficiência do processo de limpeza em remover esses elementos. Cabe mencionar que, em geral, as amostras de PEAD apresentaram baixos níveis de elementos inorgânicos, sendo que as maiores concentrações foram verificadas no PEAD multicamada (5 camadas).