

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

**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**

Samanta Fabris
Técnicóloga em Química Industrial

Prof. Dr. Felix Guillermo Reyes Reyes
Orientador

Prof. Dr. Maria Teresa de Alvarenga Freire
Co-orientadora

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos para a obtenção do título de Mestre em Ciências de Alimentos.

Campinas – SP
2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

F115d Fabris, Samanta
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 / Samanta Fabris. – Campinas, SP: [s.n.],
2007.

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

1. PET. 2. Contaminantes voláteis. 3. Validação. 4.
Cromatografia gasosa. I. Reyes Reyes, Felix Guillermo. II.
Freire, Maria Teresa de Alvarenga. III. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV.
Título.

(ckn/fea)

Titulo em ingles: Development and validation of an analytical method for the
determination of volatile contaminants from PET
(polyethylene terephthalate) packaging and its application in PET
post-consumption

Palavras-chave em inglês (Keywords): PET, Volatile contaminants, Validation,
Gas chromatography

Titulação: Mestre em Ciência de Alimentos

Banca examinadora: Felix Guillermo Reyes Reyes

Marisa Padula

Magali Conceição Monteiro da Silva

Flávia Pereira da Silva Airoidi Aguayo

Programa de Pós-Graduação: Programa em Ciência de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

.....
Felix Guillermo Reyes Reyes
FEA-UNICAMP
Presidente

.....
Marisa Padula
ITAL-Campinas
Membro

.....
Magali Conceição Monteiro da Silva
UNESP-Araraquara
Membro

.....
Flávia Pereira da Silva Airoidi Aguayo
FEA-UNICAMP
Membro

Campinas – SP

Dedico e agradeço especialmente a meus pais que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

Foi há alguns “dias” que comecei algo que agora apresento a vocês, e ao apresentá-lo sinto um sentimento de alívio como há muito não sentia.

Senti que brinquei com minha imaginação, meu conhecimento e minha capacidade. Uma pessoa impaciente como eu sou, que não consegue ver o significado da palavra "esperar", pode se dizer que tive muitos momentos difíceis até alcançar meu objetivo final: a dissertação.

Nesses anos arrisquei-me em uma nova cidade, em um novo trabalho, em novos amigos, novas “pedras no caminho”...

Hoje eu sei que o mais importante para mim é a aprendizagem. Aprender o que ainda não sei ainda. Ah!... E como existem coisas a serem aprendidas!

Eu creio que esta parte de agradecimentos é uma tarefa difícil, pois muitas vezes cometemos injustiças e por esquecimento não mencionamos nomes de pessoas que também contribuíram para o trabalho.

Nada na vida conquistamos sozinhos. Sempre precisamos de outras pessoas para alcançar os nossos objetivos. Muitas vezes um simples gesto pode mudar a nossa vida e contribuir para o nosso sucesso.

Primeiramente, devo agradecer a CAPES pela bolsa de estudo concedida, embora por apenas alguns meses, me ajudou muito.

Ao Laboratório de Toxicologia de Alimentos e ao Laboratório de Análise de Alimentos da UNICAMP por fornecer a infra-estrutura adequada.

Meus agradecimentos ao meu orientador, Professor Dr. Felix, que demonstrou acreditar no meu potencial, pela oportunidade oferecida, pela orientação e principalmente pelo bom convívio nestes anos de trabalho. Com ele tive a oportunidade de enriquecer meu conhecimento, com suas argumentações científicas e sugestões.

Meus mais do que sinceros muitos obrigadas à Prof. Maria Teresa pela orientação, por sempre ter me apoiado com palavras confortantes, com sua amizade e especial dedicação em se fazer presente constantemente.

Aos membros da banca examinadora: Profa. Dra. Magali Monteiro, Dr. Marisa Padula e Dra. Flávia Airoidi por terem aceitado a participar da avaliação deste trabalho e pelas sugestões apresentadas.

À USP-Pirassununga, em especial a Ednelí Monterrey, pelo auxílio na moagem das amostras.

Às empresas fornecedoras das amostras (anônimas).

Aos colegas do GTAF (Grupo de Toxicologia de Alimentos). Em especial aos colegas do laboratório de Toxicologia de Alimentos: Camila Dutra, Gustavo Tayar, Flavia Airoidi, Mônica Santos, Hellen Maluly, Marcela Sismotto e Silvia Helena Vitorino pelas valiosas conversas e sugestões.

Ao Roger, do Laboratório de Análise de Alimentos, pelo constante apoio técnico e científico na adequação das técnicas de análise. Em especial a atenção para a realização das análises por CG-EM.

Aos meus queridos amigos que sempre torcem por mim e se preocupam comigo: Rick, Tati M., Tati B., Ramon, Marcus, Murilo, Maria Eugênia, Ale, Orlando, Gabriel, Karina, Kiko, Carla, Roberto, Giovana, Toneto, e muitos....muitos outros, por todos os momentos divertidos que passamos juntos e pela nossa amizade. À Ilka por estar sempre disposta a ajudar e ser uma amiga para todas as horas.

Aos amigos eternos, Alysson e Gica pela amizade sólida e verdadeira, pela energia positiva e pelo carinho, que mesmo a distância sempre estiveram muito presentes.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram. Aos meus pais, Claudelir e Lurdes, que me deram não somente a vida, mas principalmente a minha educação e condições de estudo e pelo apoio que me conforta e me deixa mais forte para superar meus desafios. Aos meus irmãos Douglas e Sabrina por sempre torcerem por mim.

E finalmente a Deus por sempre me iluminar e me guiar...

Muito obrigada!!!

*“...Tendo consciência de que cada homem foi feito para fazer história.
Que todo homem é um milagre e traz em si uma revolução,
Sendo criado para construir pirâmides e versos,
Descobrir continentes e mundos,
E caminhar sempre,
Com um saco de interrogações na mão
E uma caixa de possibilidades na outra!”
(Autor desconhecido)*

ÍNDICE

RESUMO GERAL.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
INTRODUÇÃO GERAL.....	1

CAPÍTULO 1

EMBALAGENS PLÁSTICAS: TIPOS DE MATERIAIS, CONTAMINAÇÃO DE ALIMENTOS E ASPECTOS DE LEGISLAÇÃO.....	5
RESUMO.....	6
SUMMARY.....	7
1. Introdução.....	8
2. Tipos de embalagens e a sua importância.....	10
3. Plástico no setor de embalagens.....	12
4. Constituição das embalagens plásticas.....	16
5. A embalagem e o ambiente.....	19
6. Fontes de contaminação provenientes de embalagens plásticas.....	21
7. Legislação.....	23
8. Considerações finais.....	28
9. Agradecimentos.....	29
10. Referências Bibliográficas.....	30

CAPÍTULO 2

CONTAMINANTES VOLÁTEIS PROVENIENTES DE EMBALAGENS PLÁSTICAS: DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS.....	36
RESUMO.....	37
ABSTRACT.....	38
1. Introdução.....	39
2. Contaminação de Alimentos por Embalagens Plásticas.....	40

3. Métodos analíticos para determinação de contaminantes voláteis provenientes de embalagens plásticas.....	44
3.1 Validação de Métodos Analíticos.....	45
3.2 Técnicas para preparo de amostra e procedimentos de extração.....	51
3.3 Identificação e quantificação de compostos voláteis.....	57
4. Considerações finais.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

CAPÍTULO 3

MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES VOLÁTEIS PROVENIENTES DE EMBALAGENS DE POLIETILENO

TEREFTALATO (PET) E SUA APLICAÇÃO EM MATERIAIS PÓS-CONSUMO....	78
RESUMO.....	79
ABSTRACT.....	80
1. Introdução.....	81
2. Materiais e métodos.....	85
2.1 Reagentes.....	85
2.2 Amostras.....	86
2.3 Processo de extração.....	86
2.4 Equipamentos.....	87
2.4.1 CG/DIC (Cromatografia a gás com detector de ionização de chama).....	87
2.4.2 CG-EM (Cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas).....	88
2.5 Sistema cromatográfico.....	88
2.6 Validação do método.....	88
2.7 Avaliação Estatística.....	90
3. Resultados e discussão.....	90
3.1 Escolha das substâncias modelo.....	90
3.2 Otimização das condições cromatográficas.....	90
3.3 Otimização das condições de extração.....	92
3.4 Validação do método analítico.....	93
3.5 Análise das amostras do mercado – Identificação.....	95

3.6 Análise das amostras do mercado – Quantificação.....	100
4. Conclusões.....	101
Referências.....	105
 CONCLUSÕES GERAIS.....	 110

TABELAS

CAPÍTULO 1

EMBALAGENS PLÁSTICAS: TIPOS DE MATERIAIS, CONTAMINAÇÃO DE ALIMENTOS E ASPECTOS DE LEGISLAÇÃO

Tabela 1. Tipos de embalagens, uso e características.....	11
Tabela 2. Polímeros empregados para a fabricação de materiais de embalagem para contato com alimentos e suas respectivas aplicações.....	15
Tabela 3. Principais classes de aditivos empregadas no processo de conversão de embalagens e suas funções.....	18
Tabela 4. Resoluções MERCOSUL e ANVISA para materiais de embalagem pra contato com alimentos.....	25

CAPÍTULO 2

CONTAMINANTES VOLÁTEIS PROVENIENTES DE EMBALAGENS PLÁSTICAS: DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Tabela 1. Classificação de alimentos segundo a legislação brasileira.....	45
Tabela 2. Métodos analíticos utilizados para a análise de compostos voláteis, aplicadas para materiais de embalagens plásticas.....	63

CAPÍTULO 3

MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES

VOLÁTEIS PROVENIENTES DE EMBALAGENS DE POLIETILENO

TEREFTALATO (PET) E SUA APLICAÇÃO EM MATERIAIS PÓS-

CONSUMO.....

Tabela I	Parâmetros de adequabilidade do sistema cromatográfico.....	91
Tabela II	Parâmetros de validação para determinação de contaminantes voláteis por Concentração dinâmica do espaço livre – GC/FID.....	96
Tabela III	Compostos identificados por CG-EM em amostras de PET pós-consumo submetidas a dois diferentes regimes de lavagem e respectivos valores de índices de Kovats experimentais e relatados na literatura.....	97
Tabela IV	Concentração de contaminantes em µg Kg-1 PET após os processos de lavagem.	103

FIGURAS

CAPÍTULO 1

EMBALAGENS PLÁSTICAS: TIPOS DE MATERIAIS, CONTAMINAÇÃO DE

ALIMENTOS E ASPECTOS DE LEGISLAÇÃO

Figura 1.	Receita líquida de vendas nos diferentes segmentos da indústria brasileira de embalagens no ano de 2005.....	9
Figura 2.	Consumo Aparente de Resinas Termoplásticas – Segmentado por resina 2005	14
Figura 3.	Esquema de interações alimento/produto/ambiente em embalagens plásticas.....	23

CAPÍTULO 3

MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES

VOLÁTEIS PROVENIENTES DE EMBALAGENS DE POLIETILENO

TEREFTALATO (PET) E SUA APLICAÇÃO EM MATERIAIS PÓS-

CONSUMO.....

Figura 1.	Sistema de extração por concentração dinâmica do espaço livre com emprego de pressão reduzida.....	87
Figura 2.	Perfil cromatográfico de tolueno, clorobenzeno, benzaldeído, limoneno e linalol.....	92
Figura 3.	Recuperação de cada substância modelo em função do tempo de extração	93

ANEXOS

Anexo 1.	Cromatogramas típicos dos dois regimes de lavagem para o Fornecedor A, obtidos por CG-EM.....	112
Anexo 2.	Cromatogramas típicos dos dois regimes de lavagem para o Fornecedor B, obtidos por CG-EM.....	112
Anexo 3.	Cromatogramas típicos dos dois regimes de lavagem para o Fornecedor C, obtidos por CG-EM.....	113
Anexo 4.	Cromatogramas das garrafas virgens x solução com substâncias modelo, obtidos por CG-EM.....	113
Anexo 5.	Cromatogramas, obtidos por CG-EM, para comparação entre pellet virgem x pellet reciclado(x) x pellet reciclado (regime 2).....	114

RESUMO GERAL

O principal enfoque do presente trabalho foi o desenvolvimento e validação de um método analítico para a determinação de contaminantes voláteis provenientes de embalagens de polietileno tereftalato (PET), utilizando na etapa de extração a técnica de concentração dinâmica do espaço livre e técnicas cromatográficas para a identificação e quantificação. O método foi validado utilizando-se cromatografia a gás com detector de ionização de chama (CG/DIC). Cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) foi utilizada como técnica de confirmação na identificação de substâncias oriundas da embalagem PET. Na etapa de otimização e validação do sistema, tolueno, clorobenzeno, benzaldeído e limoneno foram utilizados como representantes de classes de substâncias voláteis apolares e polares. A condição ótima de extração foi de 155°C por um tempo de 90 minutos. O método desenvolvido foi utilizado para avaliar dois processos de lavagem de embalagens PET pós-consumo atualmente empregados no Brasil. Os resultados obtidos indicaram que os contaminantes voláteis não são totalmente removidos pelos processos de lavagem avaliados, podendo causar risco à saúde do consumidor se o material reciclado for utilizado para contato direto com alimentos.

Palavras-chave: PET, Contaminantes voláteis, Concentração dinâmica do espaço livre.

SUMMARY

The main approach of the present work was the development and validation of an analytical method for the determination of volatile contaminants from polyethylene terephthalate (PET) packaging, using the headspace dynamic concentration technique in the extraction stage and chromatographic techniques for identification and quantification. The method was validated using gas chromatography with flame ionization detector (GC/FID). Gas chromatography connected with mass spectrometer (GC-MS) was used as technique of confirmation in the substance identification of PET packaging. In the stage of system optimization and validation, toluene, chlorobenzene, benzaldehyde and limonene had been used as class representative of polar and apolar volatile substances. The best condition of extraction was 155°C for 90 minutes. The developed method was used to evaluate two washing processes of PET post-consumer packaging currently employed in Brazil. The results indicated that volatile contaminants are not totally removed by the evaluated washing processes, potentially causing risk to consumer health if the recycled material will be used in direct contact with foods.

Key words: PET, volatile contaminants, Headspace dynamic concentration.

INTRODUÇÃO GERAL

Dentre os materiais de embalagem disponíveis no mercado de embalagens plásticas, o polietileno tereftalato (PET) tem sido um dos polímeros de maior aplicação para a fabricação de embalagens para alimentos e também um dos mais reciclados atualmente (ABRE, 2006; ILSI, 2000). Sua popularidade deve-se às suas boas características: leveza, resistência mecânica, rigidez, transparência e propriedades de barreira à gases e umidade (ABIPET, 2006; HERNANDEZ *et al*, 2000; ROBERTSON, 1993).

A aplicação do PET como embalagem tem gerado uma grande quantidade de resíduos sólidos urbanos o que tem despertado grande interesse no reaproveitamento desse material a partir de processos de reciclagem. Embora exista esta necessidade, o mercado de garrafas de PET pós consumo ainda está muito limitado devido à falta de legislação que regulamente o uso de embalagens recicladas para contato com alimentos, baixa aceitação pública em razão da falta de informação sobre o potencial sustentável deste mercado, qualidade suspeita e valor econômico relativamente alto. Assim, o uso de plásticos pós-consumo ainda é restrito a aplicação para embalagens de produtos não-alimentícios, com poucas exceções (ABRE, 2006; ARVANITOYANNIS & BOSNEA, 2001, 2004).

Muitas pesquisas e investigações são necessárias para identificar alternativas de aplicações seguras e baratas a fim de promover a reciclagem do plástico para aplicação em embalagens para contato com alimentos e reduzir o uso de material virgem, contribuindo desta forma para a redução do lixo e para a preservação ambiental. (ARVANITOYANNIS & BOSNEA, 2001).

No caso de aplicação para contato com alimentos, o processo de reciclagem requer uma boa seleção dos materiais que serão reaproveitados, e um processo eficiente de descontaminação, para redução da concentração de contaminantes a um nível seguro (FDA, 2006; KUZNESOF & VANDERVEER, 1995; SADLER, 1995). Entre os processos de reciclagem existentes, a reciclagem secundária, que consiste em submeter os fardos a um processo de moagem e descontaminação (lavagem), tem sido alvo de intensas investigações (FRANZ *et al*, 2004).

Desta forma, verifica-se que o desenvolvimento de métodos analíticos torna-se indispensável para a obtenção de dados confiáveis que permitam a correta identificação e quantificação de contaminantes, os quais podem migrar do material reciclado para o produto alimentício. As informações obtidas por sua vez são essenciais para dar suporte aos órgãos regulamentadores não somente para decisões de aprovação de uso de materiais virgens e reciclados, aprovação de novos aditivos, como também para a determinação dos níveis de exposição de consumidores a substâncias com potencial tóxico.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de método analítico para a determinação de contaminantes voláteis provenientes de embalagens de polietileno tereftalato (PET), utilizando na etapa de extração a concentração dinâmica do espaço livre e para a quantificação e identificação, técnicas cromatográficas. Para tanto, utilizou-se cromatografia a gás com detector de ionização de chama (CG/DIC) na validação e quantificação e a cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) como técnica de confirmação na identificação de substâncias oriundas da embalagem PET pós consumo, após dois regimes diferentes de lavagem aplicados atualmente no Brasil.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET, Associação Brasileira da Indústria do PET. Oque é PET. Disponível em: <http://www.abipet.com.br/oqepet.php>. Acessado em novembro 2006.

ABRE. Associação Brasileira de Reciclagem. Reciclagem no Brasil. Disponível em: http://www.abre.org.br/meio_reci_brasil.php. Acessado em novembro 2006.

ARVANITOYANNIS, I. & BOSNEA, L. Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v.44, p.63–76, 2004.

ARVANITOYANNIS, I. & BOSNEA, L. Recycling of polymeric materials used for food packaging: current status and perspectives. Food Reviews International, v. 17, p.291-346, 2001.

FDA. U.S. Food and Drug Administration. CFSAN/Office of Food Additive Safety. Guidance for industry. Use of Recycled Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations. August, 2006.

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, v. 21, p. 265-286, 2004.

HERNANDEZ, R., J.; SELKE, S., E.; M. CULTER, J., D. Plastics packaging – properties, processing, applications and regulations. Munich: Hanser, 2000.

ILSI Europe. International Life Sciences Institute. Report on Packaging Materials: 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packaging Applications. Brussels: ILSI Europe Packaging Material Task Force. 2000.

KUZNESOF, P.M.; VANDERVEER, M.C. Recycled Plastics for Food-contact Applications: Science, Policy and Regulation. In: Plastics, Rubber and Paper Recycling: a Pragmatic Approach. Washington: American Chemical Society. p. 390-403, 1995.

ROBERTSON, G., L. Food Packaging: principles and practice. New York: Marcel Drekker, 1993.

SADLER, G.D. Recycling of polymers for food use – a current perspective. In: Plastics, Rubber and Paper Recycling: a Pragmatic Approach. Washington: American Chemical Society. p. 380-388, 1995.

CAPÍTULO 1

EMBALAGENS PLÁSTICAS: TIPOS DE MATERIAIS, CONTAMINAÇÃO DE ALIMENTOS E ASPECTOS DE LEGISLAÇÃO

Este trabalho foi submetido para publicação na Revista Brasileira de Toxicologia.

Embalagens plásticas: tipos de materiais, contaminação de alimentos e aspectos de legislação

RESUMO

Embalagens plásticas, por suas boas características, contribuem para a manutenção da qualidade e aumentam o alcance de distribuição de alimentos, favorecendo intercâmbios comerciais. No entanto, o desenvolvimento tecnológico e a diversidade de materiais disponíveis no mercado trazem consigo a possibilidade de exposição do consumidor a agentes químicos de potencial tóxico. A diversidade e o dinamismo desta cadeia produtiva têm também gerado grande aumento do volume de resíduo sólido, com importante prejuízo ao ambiente. Tendo em vista os vários aspectos desta cadeia, este trabalho de revisão traz uma abordagem sobre o mercado de embalagens plásticas, focando os principais tipos de materiais e sua relação com a contaminação de alimentos, incluindo aspectos de legislação.

Palavras-chave: embalagens plásticas, legislação, segurança alimentar.

Plastic packaging: types of materials, food contamination and legislation aspects

SUMMARY

Plastic packaging, for their good characteristics, contributes to maintenance of the quality and improves the distribution of foods, favoring commercial exchanges. However, the technological development and the diversity of available materials in the market bring the possibility of consumer exposure to chemical agents of toxicological concern. The diversity and the dynamism of this productive chain have also increased the volume of solid residue, with important damage to the environment. This article review brings an approach on the market of plastic packaging, focusing the main types of materials and their relationships with the contamination of foods, as well as current legislation aspects.

Keywords: plastic packaging, legislation, food safety

1. Introdução

No mundo globalizado em que vivemos, o mercado de embalagens está totalmente engajado ao crescimento da economia, sendo que, quanto maior a produção de bens de consumo e mercadorias, maior é a necessidade de embalagens. Essa presença constante se reveste de grande importância no cotidiano, para transportar e armazenar produtos.

O desenvolvimento da sociedade e a conseqüente alteração dos estilos de vida têm promovido fortes mudanças nos hábitos alimentares do consumidor, estimulando a evolução da tecnologia de embalagem e favorecendo um considerável aumento da oferta de alimentos pré-preparados.

A embalagem atua no processo de compra como instrumento de escolha de um produto, com maior ou menor peso, dependendo da categoria, evidenciando desta forma, uma relação consumidor/ produto / marca.

O setor de embalagens, no Brasil, movimentou cerca de R\$ 31 bilhões no ano de 2005, ocupando posição de destaque assumida pelo consumidor, conferindo cada vez mais importância a este item, relacionando sua qualidade à do próprio produto. Segundo estudo realizado pela Fundação Getúlio Vargas (FGV – RJ) para a Associação Brasileira de Embalagem (ABRE), o maior destaque foi para o setor de plásticos que gerou uma receita líquida de venda no valor aproximado de R\$ 10 bilhões em 2005 (ABRE, 2006). A Figura 1 **ilustra** a distribuição deste valor entre os diferentes segmentos da indústria brasileira.

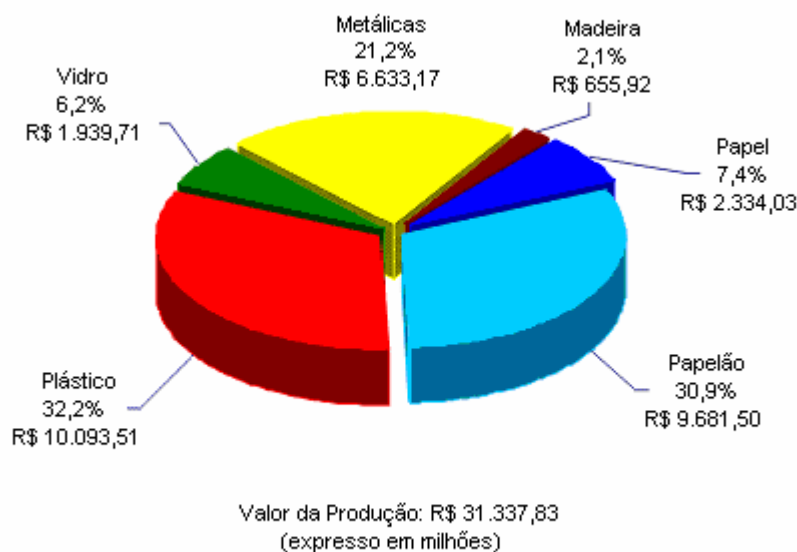


Figura 1 – Receita líquida de vendas nos diferentes segmentos da indústria brasileira de embalagens no ano de 2005 (ABRE, 2006).

Segundo a ABRE (2006), em 2005 a exportação de embalagens apresentou um crescimento de 4,3 % em relação ao ano anterior, sendo o setor de embalagens plásticas o que mais cresceu. As previsões para os próximos anos são muito promissoras, considerando que nos países desenvolvidos as indústrias de alimentos consomem cerca de 50% do total de embalagens produzidas. Vale lembrar que, no *ranking* de participação dos segmentos no mercado total, as embalagens plásticas levam a maior fatia, com 42% do total de artefatos plásticos produzidos (ABIPLAST, 2006).

Dada a importância do setor de embalagens na indústria de alimentos, este artigo de revisão tem por objetivo fazer uma abordagem sobre os principais tipos de materiais plásticos utilizados para contato com alimentos, suas relações com a contaminação de produtos acondicionados e considerações sobre aspectos da legislação aplicada ao setor.

2. Tipos de embalagens e a sua importância

As embalagens apresentam uma ampla variedade de formas e materiais e fazem parte do nosso cotidiano de diversas maneiras (ABRE, 2006; CABRAL e col., 1983; CASTRO & POUZADA, 1991). Uma concepção moderna e globalizada para a embalagem ressaltando suas funções tanto nas empresas como na sociedade é apresentada por Mestriner (2002). O autor comenta que a evolução de atividades econômicas associadas ao desenvolvimento humano levou à incorporação de novas funções às embalagens, tal como a evolução do *design* da embalagem com obtenção de maior eficiência no processo de venda, melhorando a etapa de comercialização;. A embalagem chama atenção, transmite informações básicas para compreensão do que está sendo oferecido, resalta atributos complementares do produto e agrega valores.

Proteger o produto é a principal função da embalagem. O material usado deve atender aos critérios de preservação do alimento e de seus nutrientes, resguardar da ação de fatores ambientais (tais como luz, umidade, oxigênio e microorganismos) de forma a impedir ou dificultar o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior, além de assegurar a integridade do produto durante o transporte e armazenamento. (SARANTÓPOULOS e col., 2002; ROBERTSON, 1993).

Os grupos de embalagens utilizadas para o acondicionamento de alimentos compreendem as compostas por vidro, papel e/ou cartão, metal e plásticos. A evolução da tecnologia também proporciona ao mercado a combinação entre materiais, constituindo as conhecidas embalagens multicamada (MESTRINER, 2002; HERNANDEZ e col., 2000; PAINE & PAINE, 1992; SARANTOPÓULOS e col., 2001). A Tabela 1 apresenta algumas características e exemplos de aplicações importantes dos diversos tipos de embalagens.

Tabela 1. Tipos de embalagens, uso e características (MESTRINER, 2002; HERNANDEZ e col., 2000; PAINE & PAINE, 1992; SARANTOPÓULOS e col., 2001).

Matéria-prima	Embalagens		Exemplos de aplicações	Características da matéria-prima
Vidro	Garrafas Potes Copos		<ul style="list-style-type: none"> • Cervejas, vinhos, destilados, bebidas finas • Conservas, geléias, café solúvel • Requeijão, extrato de tomate, geléias 	<ul style="list-style-type: none"> • Totalmente impermeável, desde que associado a um sistema de fechamento adequado. • Possibilidade de reutilização para o mesmo fim a que foi destinada primeiramente.
Papel e papelão (Celulose)	Cartão (semi-rígido)	Cartuchos Caixas	<ul style="list-style-type: none"> • Farinhas, “flakes”, hambúrgueres • Bombons 	<ul style="list-style-type: none"> • Não são inertes à migração de compostos da embalagem para o alimento. • Pode ser utilizado em composição multicamada.
	Papelão e Papelão micro-ondulado	Cartonados Caixas	<ul style="list-style-type: none"> • Leite Longa vida, sucos, bebidas lácteas • Frutas, embalagens de transporte 	
	Papel	Sacos	<ul style="list-style-type: none"> • Farinha de trigo, sementes, rações 	
Metal	Alumínio	Latas Selos	<ul style="list-style-type: none"> • Cervejas, refrigerantes • Tampas aluminizadas de iogurtes e água mineral 	<ul style="list-style-type: none"> • Suportam elevadas temperaturas e pressões. • Podem sofrer corrosão e permitir a migração de constituintes para os alimentos nela contidos
	Folha de Flandres	Latas	<ul style="list-style-type: none"> • Conservas, leite em pó, azeite 	
Plástico	Plásticos Rígidos	Potes Garrafas	<ul style="list-style-type: none"> • Achocolatados, sorvetes, “shakes” • Refrigerantes, sucos 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo, leveza, versatilidade, flexibilidade e possibilidade de reciclagem. • Sensíveis à oxidação e a elevadas temperaturas. Apresentam permeabilidade a gases, vapor de água e aromas. • Possibilidade da ocorrência de migração dos constituintes do material para os alimentos.
	Plásticos flexíveis	Sacos “Flow packs” Envoltórios	<ul style="list-style-type: none"> • Café, açúcar, arroz • Macarrão instantâneo, salgadinhos “snacks” • Biscoitos, balas, bombons 	

É importante ressaltar que a indústria da embalagem investe seus esforços para a melhoria das propriedades dos materiais. Este fato pode ser comprovado pela disponibilidade de diferentes variedades de estruturas, que combinam as boas propriedades de diversos materiais para atender aos requisitos de proteção de uma grande quantidade de produtos alimentícios. Uma das principais razões para combinação de diferentes resinas poliméricas ou combinações destes materiais com folha de alumínio e/ou cartão é a obtenção de resistência mecânica associada a propriedades de barreira a gases e aromas. Uma grande evolução tem também ocorrido com relação a sistemas de fechamento, visando a segurança do produto embalado (CABRAL e col., 1983; ROBERTSON, 1993).

3. Plástico no setor de embalagens

Desenvolvimentos tecnológicos na indústria do plástico têm sido responsáveis por grandes avanços na comercialização de alimentos, trazendo uma série de benefícios para a sociedade moderna, pois além de disponibilizar produtos, gera milhões de empregos e divisas para o país.

A indústria do plástico conquistou nos últimos 10 anos a primeira colocação no setor de embalagens, vindo substituir irreversivelmente diversos materiais tradicionais, como vidro, metais e fibras naturais, com menores custos de obtenção e produção, maior flexibilidade, diversidade de materiais, assepsia, formatos, estruturas e barreira. Entende-se por propriedade de barreira a capacidade de uma embalagem de resistir à absorção ou à evaporação de gases e vapores, bem como resistir à permeação de lípidos e à passagem de luz (HERNANDEZ e col., 2000; PAINE & PAINE, 1992).

A principal característica dos materiais termoplásticos é a sua habilidade, quando sólidos em seu formato final, de se tornarem fluidos e novamente serem moldados quando submetidos à ação do calor e pressão a temperaturas relativamente baixas se comparadas às condições utilizadas para o vidro e metais. Desta forma são materiais que podem ser deformados continuamente sem ruptura quando submetidos a uma determinada tensão durante o processamento. Quando resfriado, o plástico torna-se rígido e mantém a forma do molde (HERNANDEZ e col., 2000; PAINE & PAINE, 1992).

Atualmente, mais de trinta diferentes tipos de polímeros estão sendo utilizados como materiais de embalagens plásticas. A Figura 2 apresenta a distribuição de diferentes polímeros no mercado de embalagens. A maioria das embalagens plásticas é utilizada para o acondicionamento de alimentos, sendo que alguns materiais se destacam por seu baixo preço e grande facilidade de processamento, o que incentiva seu uso em larga escala. Para uma melhor elucidação, na Tabela 2 apresenta-se exemplos de aplicações para os principais materiais de embalagem disponíveis no mercado para contato com alimentos.

A utilização de polímeros como materiais de embalagem em sistemas monocamada em muitas situações não confere os requisitos de proteção necessários à conservação de alimentos. Desta forma, empregam-se sistemas chamados multicamadas, constituídos de duas ou mais camadas de um mesmo material ou de materiais diferentes. O propósito desta tecnologia é unir propriedades distintas de diferentes materiais conferindo melhores barreiras ao sistema como um todo se comparado ao uso de cada material, separadamente. Alguns exemplos de aplicação incluem embalagens compostas de PEAD/I e PEAD/EVA (cereais), PET/PE (cereais, misturas para bolo e sobremesas, carnes, aves e

pescados), PET/Al/PE (refresco em pó), PET/Al/PE (café), PVC/PE (carnes, aves e pescados) (SARANTÓPULOS e col., 2001).

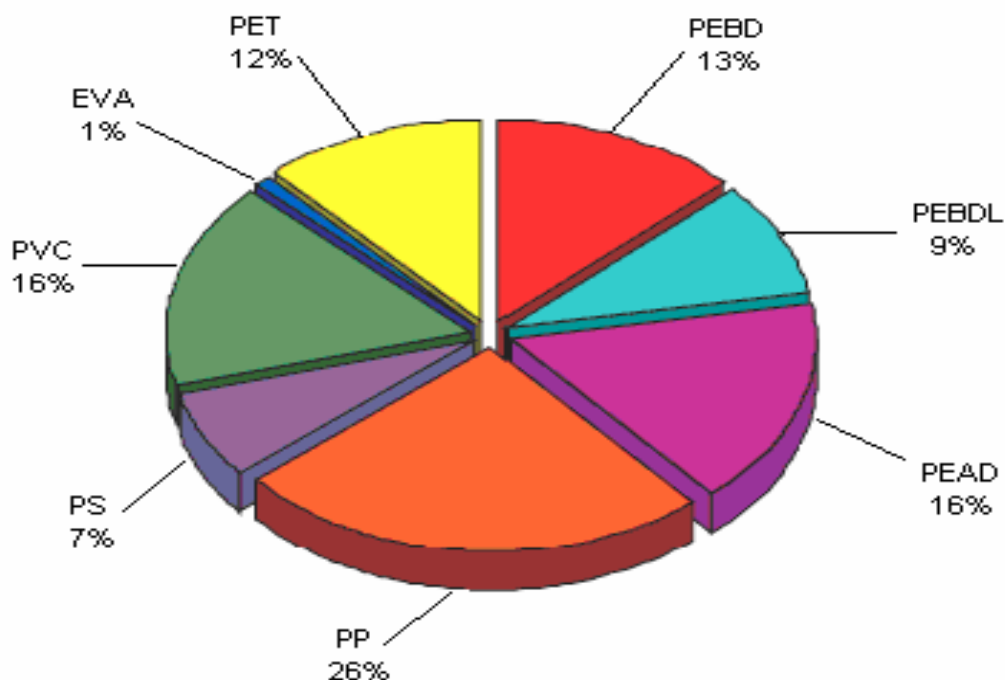


Figura 2. Consumo Aparente de Resinas Termoplásticas no ano de 2005 (ABIQUIM, 2006). [PET (polietileno tereftalato), PEBD (polietileno de baixa densidade), PEBDL (polietileno de baixa densidade linear), PEAD (polietileno de alta densidade), PP (polipropileno), PS (poliestireno), PVC (policloreto de vinila), EVA (acetato de vinil etileno)].

Tabela 2. Exemplos de polímeros empregados para a fabricação de materiais de embalagem para contato com alimentos e exemplos de suas respectivas aplicações (HERNANDEZ e col., 2000; PAINE & PAINE, 1992; SARANTÓPULOS e col., 2001).

Polímero	Exemplos de Aplicações
PEBD	Embalagens flexíveis multicamada: frutas e hortaliças desidratadas, pescados. Embalagens flexíveis grampeadas: queijos minal fresco e ricota. Sacos: grãos, sal, açúcar, produtos de panificação, leite pasteurizado. Potes e frascos: sorvete, mostarda.
PEAD	Alimentos sensíveis à umidade: cereais matinais, produtos desidratados. Produtos lácteos: leite esterilizado e pasteurizado, iogurte líquido. Óleos vegetais em embalagens institucionais, bombonas e engradados em indústrias. Arroz e pratos congelados prontos para consumo, arroz tipo “boil-in-bag”.
PP	Estruturas laminadas: doces, biscoitos, massas, snacks, chocolates. Garrafas sopradas: água mineral, sucos. Filmes monocamadas: frutas e hortaliças minimamente processados. Embalagens coextrusadas sopradas: molhos de tomate, maionese. Embalagens sopradas e biorientadas: produtos desidratados, frutas e hortaliças desidratadas. Embalagens termoformadas: água, margarinas, condimentos, queijos, pratos prontos, tampas. Copolímero PP: produtos de panificação, produtos perecíveis.
PVC	Embalagens rígidas: óleos comestíveis, água, maionese, vinagre. Embalagens termoformadas: blisters geléia, doces em pasta. Filmes: envoltórios para confeitos, filmes esticáveis: frutas, carnes e aves, queijos, vegetais.
PVDC	Material de barreira em recipientes termoformados semi-rígidos. Material em multicamada: co-extrusado com poliolefinas: carnes, queijos, alimentos sensíveis à umidade e gases. Recobrimento para: papel e cartão, celofane, filmes, recipientes rígidos.
PET	Garrafas de diferentes volumes para bebidas carbonatadas, água mineral, óleos comestíveis, molhos, temperos, maionese. Filmes laminados para café, biscoitos, laminados flexíveis esterilizáveis, bag-in-box, produtos cárneos, frutas e hortaliças congeladas. Embalagens termoformadas (PET cristalizado - 28 - 30%) para bandejas e potes para uso em forno de microondas e forno convencional em produtos como pratos prontos, sopas, molhos.
PA	Coextrusados: com poliolefinas para termosoldagem, barreira à umidade e redução de custo. Multicamadas: embalagem à vácuo para cárneos processados.
PS	Laminados para massas, carnes. Embalagens rígidas para balas, sorvetes. Bandejas rígidas para queijos cremosos.
EVOH	Co-extrusados: carne vermelha, carnes processadas, queijos. Laminados: condimentos. Recobrimento por extrusão: embalagens assépticas. Termoformagem: iogurte. Moldagem por co-extrusão: ketchup.
I	Recobrimentos e laminações. Termosselagem em estruturas multicamada e estruturas compostas em combinação com nylon, PET, PEBD e PVDC. Camada termosselante em filmes. Para produtos congelados - carnes e aves. Para queijos, snacks, sucos de fruta (embalagem tipo tetra pack). Para vinhos, água, óleo, margarina, frutas secas.

PEBD- polietileno de baixa densidade; PEAD- polietileno de alta densidade; PP- polipropileno; PVC- policloreto de vinila; PVDC- policloreto de vinilideno; PET- polietileno tereftalato; PA- poliamida; PS- poliestireno; EVOH- etileno vinil álcool; I- ionômero

4. Constituição das embalagens plásticas

As embalagens plásticas são obtidas a partir de polímeros sintéticos, que têm como principal matéria-prima a nafta, derivada do óleo bruto e do gás natural provenientes do petróleo. Desta matéria-prima são obtidos os monômeros, unidades estruturais de polímeros que, quando formados de um único tipo de monômero são chamados homopolímeros e quando compostos de dois ou mais tipos de monômeros são chamados copolímeros. A união de monômeros com formação de cadeias de alta massa molecular ocorre devido às reações de polimerização. Para possibilitar estas reações, são incorporados ao reator, além dos monômeros, agentes como catalisadores, iniciadores e terminadores de cadeia. Estas substâncias são importantes, pois auxiliam o controle de processo, favorecendo a obtenção de resinas com propriedades específicas para posterior processo de conversão em embalagem (HERNANDEZ e col., 2000; PAINE & PAINE, 1992). As características das resinas terão forte influência na maquinabilidade do processo de transformação e nas propriedades mecânicas finais do material de embalagem (SARANTÓPOULOS e col., 2002; HERNANDEZ e col., 2000; PAINE & PAINE, 1992; MONTEIRO, 2001).

A adição de compostos denominados aditivos é essencial ao processo de transformação das resinas em embalagem. Assim, resinas puras são raramente processadas. Os aditivos incorporados em uma resina variam conforme o tipo e aplicação. Entre suas funções pode-se destacar o melhoramento das condições de processamento, aumento da estabilidade da resina à oxidação, obtenção de melhor resistência ao impacto, aumento ou diminuição de dureza, controle da tensão de superfície, controle de bloqueio, redução de

custos e aumento da resistência à chama (SARANTÓPOULOS e col., 2002; HERNANDEZ e col., 2000; PAINE & PAINE, 1992; MONTEIRO, 2001). As principais classes de aditivos empregadas no processo de conversão de embalagens e suas funções são apresentadas na Tabela 3.

O dinamismo da indústria da embalagem proporciona constantemente novas oportunidades para a indústria de alimentos. Neste contexto, ressalta-se o conceito de embalagens ativas, onde a embalagem desempenha outras funções, além de constituir-se de uma barreira física entre o produto e seu entorno. Tradicionalmente, muitos esforços têm sido feitos para minimizar as interações entre embalagem e produtos acondicionados, com conseqüente contaminação indesejável de alimentos, como será discutido mais adiante. Porém, o conceito de embalagens ativas envolve o aproveitamento destas possíveis interações para a manutenção do valor nutricional dos alimentos, estender a vida útil de produtos acondicionados e promover a segurança alimentar, com conseqüente melhoramento da qualidade e aceitabilidade de produtos (BRODY e col., 2002; ALVAREZ, 2000; OZDEMIR & FLOROS, 2004). A contribuição de sistemas ativos (Tabela 3) dá-se, por exemplo, pelo uso de absorvedores de oxigênio para a prevenção de reações de oxidação lipídica, pelo uso de inibidores do crescimento de microrganismos deterioradores e patogênicos, ou ainda pelo uso de sistemas inteligentes que monitoram a qualidade do produto ou do seu e entorno para melhor medir ou predizer o tempo de vida útil (JONG e col., 2005; YAMAN e col., 2005).

Tabela 3- Classes de aditivos empregados no processo de conversão de embalagens e suas funções (HERNANDEZ e col., 2000; BRODY e col., 2002; ALVAREZ, 2000; OZDEMIR & FLOROS, 2004).

Aditivo	Exemplos de Polímeros	Função
Antioxidantes	PP, PE, PS, PP	Inibir ou retardar degradações termo-oxidativas
Estabilizantes ao calor	PE, PP, PVC, PVDC	Proteger o polímero da decomposição devido ao efeito das altas temperaturas utilizadas no processo de transformação
Plastificantes	PVC, PVDC	Reduzir temperatura de processamento Tornar o produto acabado mais flexível
Estabilizantes à luz UV	PVC, PE, PP, PET, PS	Proteger o polímero da degradação induzida pela radiação UV (290 a 400 nm)
Lubrificantes	PVC	Reduzir a tendência de plásticos a aderir a superfícies.
Agentes deslizantes	Poliiolefinas	Promover a remoção de plásticos de moldes ou cavidades.
Corantes	Uso geral	Promover melhor aspecto visual Evitar a penetração de luz para o interior da embalagem
Agentes anti-embaçantes	PVC	Evitar a opacidade pela condensação de vapor de água na superfície interna de embalagens
Agentes nucleantes	PET, PP	Reduzir o tamanho de cristais na estrutura polimérica auxiliando na manutenção da transparência e claridade da embalagem
Agentes anti-estáticos	PE, PS, PP, PET, PAN, PVC	Tornar a superfície do plástico mais condutiva Melhorar “maquinabilidade”
Cargas		Reduzir custos e/ou melhorar propriedades mecânicas (rigidez)

PE- polietileno; PP- polipropileno; PVC- policloreto de vinila; PVDC- policloreto de vinilideno; PET- polietileno tereftalato; PA- poliamida; PS- poliestireno; PAN- poliácridonitrila

5. A embalagem e o ambiente

Ao mesmo tempo em que novas tecnologias são desenvolvidas para a aplicação e processamento de materiais de embalagens de modo a satisfazer as necessidades do consumidor, torna-se necessário a aplicação de medidas que visem a proteção ambiental.

O aumento do consumo de materiais de embalagens resulta inevitavelmente em um crescimento gradativo de resíduos. Em consequência, os materiais plásticos estão se tornando as vítimas do próprio sucesso: a alta quantidade de plásticos usados como embalagens de alimentos e bebidas está conduzindo a um elevado volume de resíduo sólido urbano e, conseqüentemente, prejudicando o ambiente (DEVLIEGHERE e col., 1997).

Na prática, o desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis de maior eficiência para introdução de recicláveis na cadeia produtiva evoluem mais lentamente que a produção de resíduos gerados pelas embalagens.

Atualmente, a maior parte dos materiais pós-consumo produzidos neste setor é aproveitada para fins pouco nobres. Desta forma, a aplicação de tecnologias que tratam recicláveis para seu aproveitamento na cadeia produtiva de embalagem para contato com alimentos tem recebido maior atenção, especialmente nos países desenvolvidos (ARVANITOYANNIS & BOSNEA, 2001).

O lixo brasileiro contém de 5 a 10% de plásticos, conforme o local. Segundo pesquisa do “Compromisso Empresarial para Reciclagem – CEMPRE”, em 2004, do total de plásticos produzidos, somente cerca de 15% é mecanicamente reciclado, sendo que um dos obstáculos é a variedade dos tipos de plásticos (PLASTIVIDA, 2006).

O volume de plásticos pós-consumo é muito alto e a reciclagem com o intuito de produzir novas embalagens a partir destes resíduos passou a ser interessante para o

mercado, em especial o mercado de embalagens de alimentos e bebidas (ARVANITOYANNIS & BOSNEA., 2001).

Dentre os processos de reciclagem utilizados para transformação de embalagens pós-consumo, destaca-se a reciclagem mecânica que envolve as etapas de seleção dos materiais, classificação e rejeição de materiais inadequados, moagem, operações de lavagem, secagem, reprocessamento e transformação em produto acabado (SPINACÉ & DE PAOLI, 2005).

Na aplicação de reciclados para contato com alimentos, em especial para o PET, consideram-se os processos de transformação envolvendo fabricação de materiais em multicamada, constituída por uma camada externa de plástico virgem, uma camada intermediária de plástico reciclado e uma camada interna de plástico virgem conhecida como barreira funcional. A barreira funcional sob condições normais e planejadas de uso impede fisicamente a difusão de migrantes para o alimento a um nível insignificante sob o ponto de vista toxicológico e sensorial (ARVANITOYANNIS & BOSNEA, 2001; FRANZ, 2002; BAYER, 1997).

Cada um dos estágios no processo de reciclagem é único e pode ter efeito na qualidade final do plástico, influenciando a eficiência da operação de reciclagem em evitar ou remover possíveis contaminações, cujas procedências são dependentes da forma de descarte pelo consumidor e processos de disposição de resíduos (ARVANITOYANNIS & BOSNEA, 2001; SPINACÉ & DE PAOLI, 2005; FRANZ, 2002; WELLE, F, 2005).

6. Fontes de contaminação provenientes de embalagens plásticas

Quando um alimento entra em contato direto com um material de embalagem, de qualquer natureza, há interações entre eles. Estas interações podem levar à absorção de constituintes do alimento pelo material e conseqüente perda de características sensoriais e modificações químicas no alimento. Por outro lado, muitos compostos possuem baixa massa molecular e se difundem facilmente através do polímero. Como conseqüência, há uma tendência de transferência (migração) destes compostos para a superfície do material de embalagem, com posterior interação com o produto acondicionado. A contaminação dos alimentos por meio da migração de substâncias químicas provenientes das embalagens plásticas pode não somente alterar as características sensoriais dos produtos, como também causar a exposição do consumidor a substâncias com potencial tóxico (ARVANITOYANNIS & BOSNEA, 2004; MONTEIRO, 1997; MONTEIRO e col., 1999).

A transferência de substâncias da embalagem para o alimento varia de acordo com a composição do material, com o processo de fabricação da embalagem, com o nível de degradação do material decorrente dos processos de transformação, entre outros fatores (FREIRE, 1997; KONKOL e col., 2003). Dentre os possíveis contaminantes incluem-se monômeros, oligômeros e polímeros de baixa massa molecular; agentes de polimerização tais como catalisadores, emulsificantes, produtos de decomposição de iniciadores e aditivos; impurezas de agentes de polimerização e aditivos; aditivos utilizados para os processos de transformação, solventes provenientes da composição de tintas de impressão. Parâmetros relacionados à natureza química do produto embalado, além de condições de tempo e temperatura de contato entre produto e embalagem também são críticos para a determinação do risco potencial de contaminação (ARVANITOYANNIS & BOSNEA,

2004; KONKOL e col., 2003; KUZNESOF, 2002; CATALÁ & GAVARA, 2002; NASSER e col., 2005; MONTEIRO e col., 1999). Tais aspectos podem ser melhor visualizados na Figura 3.

Enfocando-se agora para a embalagem plástica pós-consumo, verifica-se que o principal problema para o seu aproveitamento na fabricação de embalagens para contato com alimentos relaciona-se à capacidade do material polimérico em absorver compostos químicos (ARVANITOYANNIS & BOSNEA, 2001; FRANZ, 2002; ARVANITOYANNIS & BOSNEA, 2004; DEVLIEGHERE & HUYGHEBAERT, 1997, DOLE e col., 2006). Estes poderiam ser originados dos alimentos acondicionados, como por exemplo, componentes de sucos de frutas como laranja e maçã; das más condições de armazenagem da embalagem pós-consumo (contaminação por óleos, graxas, resíduos orgânicos e do próprio solo) e do mau uso da embalagem pelo consumidor antes do descarte (ex. gasolina, defensivos agrícolas, inseticidas e raticidas, produtos de limpeza em geral). Todos esses compostos têm sido reportados como contaminantes especialmente em embalagens de PET pós-consumo (FRANZ, 2002; MANNHEIM e col., 1987; IMAI e col., 1990; ARORA e col., 1991; KONCZAL e col., 1992; BAYER, 2002; FRANZ & WELLE, 1999; FRANZ e col., 2004, WIDEN e col., 2004; FEIGENBAUM e col, 2005).

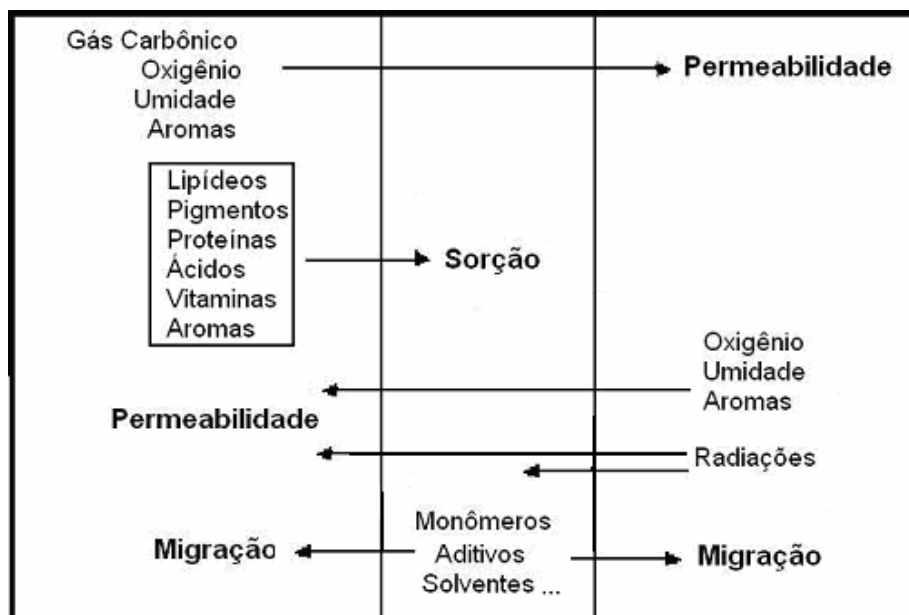


Figura 3. Esquema de interações alimento/produto/ambiente em embalagens plásticas (CATALÁ & GAVARA, 2002).

Há, portanto, um conflito entre requisitos opostos: a exigência por reciclar cada vez mais e a necessidade de garantir que o material reutilizado seja seguro para o contato com alimentos. Assim, para o correto aproveitamento de materiais recicláveis para contato com alimentos é necessário um controle rígido da qualidade dos materiais reciclados transformados em novas embalagens. Este controle é realizado por meio da determinação do nível de contaminantes residuais na embalagem final e por estudos de migração que geram informações mensuráveis quanto aos tipos e níveis de substâncias transferidas aos alimentos.

7. Legislação

Critérios de controle do uso de materiais para contato com alimentos e seus constituintes por meio de regulamentação não somente asseguram a qualidade de

embalagens sob o ponto de vista da segurança alimentar, como também viabilizam a correta especificação e adequação de embalagens para os mercados interno e externo.

Dado o grande intercâmbio comercial mundial, os parágrafos que se seguem dão ênfase às legislações Brasileira, do Mercado Comum do Sul (MERCOSUL), da Comunidade Econômica Européia (CEE) e dos Estados Unidos da América.

No Brasil, o atual sistema de legislação adotado se dá na forma de Portarias e Resoluções para cada tipo de material de embalagem, sendo que estas foram derivadas das Resoluções do MERCOSUL, internalizadas pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) do Ministério da Saúde. É importante ressaltar que Mercados Comuns têm como um de seus principais objetivos harmonizar as Legislações de seus países membros, contribuindo para o intercâmbio de produtos embalados.

No que se refere a embalagens plásticas, tanto a legislação MERCOSUL como a legislação brasileira apresentam em seu conteúdo, as chamadas “Listas Positivas”, constituídas de uma descrição de substâncias como polímeros, resinas e aditivos permitidos para uso. Nestas listas positivas, estão também especificadas restrições como limites de composição (LC), limites de migração específica (LME) e limite de migração total (LMT). A migração total é uma medida intrínseca da inércia do material, porém não garante a segurança toxicológica. A migração específica é uma medida mais importante para a segurança do consumidor, pois permite determinar a exposição a diversos agentes químicos de maior toxicidade, razão pela qual são estabelecidos limites de migração. As Resoluções MERCOSUL sobre materiais plásticos, internalizadas no Brasil pela sua publicação em Diário Oficial da União, são apresentadas na Resolução N° 105, de 1999 (ANVISA, 1999). A Tabela 4 apresenta uma síntese das Resoluções GMC do MERCOSUL e as

correspondentes Resoluções e Portarias da ANVISA sobre embalagens e equipamentos plásticos para contato com alimentos. Cabe ressaltar que as Resoluções GMC referentes à Lista Positiva de Resinas e Polímeros e Aditivos para Materiais Plásticos foram atualizadas, estando previstas suas internalizações na Resolução N° 105 (PADULA & CUERVO, 2004; NASSER e col., 2005).

Tabela 4. Resoluções MERCOSUL e ANVISA para materiais de embalagem pra contato com alimentos (ANVISA, 1999, 2001; PADULA & CUERVO, 2004; MERCOSUL, 2001, 2004).

Tema	Resoluções GMC N°	ANVISA
Disposições Gerais	56/92	Res. N° 105
Migração Total	36/92, 10/95, 33/97	Res. N° 105
Classificação de alimentos e simulantes	30/92, 32/97	Res. N° 105
Embalagens retornáveis de PET para bebidas não alcoólicas carbonatadas	16/93	Res. N° 105
Embalagens PET multicamada com camada intermediária contendo material reciclado para bebidas não alcoólicas carbonatadas	25/99	Port. N° 987/98
Corantes e pigmentos	56/92, 28/93	Res. N° 105
Cloreto de vinila residual (LC)	47/93, 13/97	Res. N° 105
Estireno residual (LC)	86/93, 14/97	Res. N° 105
Lista positiva de resinas e polímeros	24/04 ⁽¹⁾	Res. N° 105
Lista positiva de aditivos	50/01 ⁽²⁾	Res. N° 105
Etileno glicol e dietileno glicol (LME)	11/95, 15/97	Res. N° 105
Polietileno fluoretado	56/98	Res. N° 105
Preparados formadores de película à base de polímeros e/ou resinas destinados a recobrir alimentos	55/99	Res. N° 124/01

(1) Revogou as Resoluções GMC N° 87/93, 5/95, 34/97, 52/97, 11/99, 31/99, 29/99, 52/00.

(2) Revogou as Resoluções GMC N° 95/94, 36/97, 53/97, 9/99, 10/99, 12/99, 14/99.

Com relação à utilização de materiais reciclados, destaca-se a Resolução GMC 25/99, publicada no Brasil como Portaria nº 987/98, que estabelece o Regulamento Técnico para Embalagens Descartáveis de Polietileno Tereftalato – PET – multicamada, com barreira funcional de material virgem (camada em contato com a bebida) destinadas ao acondicionamento de bebidas não alcoólicas carbonatadas (BRASIL, 1998).

A União Européia (UE), através do Comitê Europeu de Normatização (CEN) desenvolve normas específicas para aplicação de legislações que estabelecem limites ou condições técnicas de materiais destinados a entrar em contato com alimentos. Cabe destacar o Regulamento N.º 1935/2004, relativo aos materiais e objetos destinados a entrar em contato com alimentos. Este Regulamento estabelece listas de substâncias autorizadas para a fabricação de materiais e objetos tradicionais, ativos ou inteligentes, condições especiais de utilização dessas substâncias, seus limites específicos e um limite global relativos à migração de constituintes, disposições para assegurar a rastreabilidade e medidas com relação à rotulagem de materiais e objetos ativos e inteligentes. Todas estas regulamentações são atribuídas de modo que os objetos/materiais sejam suficientemente inertes para excluir a transferência de substâncias para os alimentos em quantidades susceptíveis de representar risco para a saúde humana, ou de provocar uma alteração inaceitável na composição dos alimentos, ou uma deterioração das suas propriedades organolépticas. Também são incorporados por este regulamento, o símbolo que acompanha materiais e objetos destinados a entrar em contato com alimentos (UE, 2004).

As regulamentações estabelecidas nos Estados Unidos da América se dão através do Food and Drug Administration (FDA) e são apresentadas na forma de Listas Positivas no “Code of Federal Regulations” (CFR) nas partes 174 a 179. A estrutura das regulamentações para materiais de embalagem no que se refere a materiais plásticos para

contato com alimentos estabelece a identidade da substância e condições de inocuidade de uso, sua pureza e propriedades físicas. Também para este país, são estipulados limites para as substâncias extraíveis do artigo acabado, em especial para resinas poliméricas (KUZNESOF, 2002).

Em 1995, o FDA estabeleceu o Limiar de Regulamentação (“threshold of regulation”), através do qual se adota que a migração de uma substância não carcinogênica para o alimento pode ser considerada segura quando acontece em níveis tidos como “desprezíveis”, correspondentes a quantidades menores que 0,5 µg de contaminante/kg de dieta diária. Este nível equivale à ingestão de 1,5 µg/pessoa dia⁻¹, para a ingestão diária total de alimentos e bebidas de 3000 gramas (FDA, 1992; KUZNESOF & VANDERVEER, 1995; MUNRO e col., 2002). Esta política do “Limiar de Regulamentação” proposta pelo FDA também tem sido discutida no âmbito do MERCOSUL (FREIRE, 1997).

A Comunidade Européia, por sua vez, tem proposto uma política conhecida por Limiar Toxicológico (“threshold of toxicological concern” – TTC), cujo conceito refere-se ao estabelecimento de limiares de exposição humana para todas as substâncias químicas, abaixo dos quais não haveria risco apreciável à saúde. Este conceito seria particularmente útil, por exemplo, quando ocorre a descoberta da presença de um novo contaminante em alimentos, para o qual não há informação toxicológica. Seu emprego seria igualmente importante para o estabelecimento de prioridades para testes entre um grande número de substâncias químicas semelhantes entre si para as quais a exposição é em geral muito baixa, como é o caso de materiais que entram em contato com alimentos. Desta forma, os recursos disponíveis para estudos toxicológicos seriam destinados para aquelas substâncias que efetivamente causam risco real à saúde humana. Para o estabelecimento destas prioridades faz-se o uso de um número de informações obtidas ao longo de muitos anos, para muitas

substâncias relacionando estruturas químicas e efeitos toxicológicos. Este procedimento tem permitido classificar substâncias químicas em três grandes classes distintas de estruturas químicas, bem como um valor numérico para um TTC para cada classe (BARLOW, 2005).

É importante ressaltar que os sistemas de regulamentação para o Brasil, MERCOSUL, UE e FDA, incluem em seus conteúdos, métodos analíticos para a determinação de componentes extraíveis das embalagens, bem como métodos para a determinação da migração total e específica sob condições padronizadas de ensaio para o binômio tempo/temperatura, de acordo com as condições de uso do material de embalagem. Quando a constituição dos alimentos é complexa, os ensaios analíticos são realizados substituindo-se o produto alimentício por substâncias mais simples, conhecidas por simulantes de alimentos. Desta forma, as regulamentações apresentam ainda, uma lista de simulantes de alimentos, de acordo com a natureza química do produto alimentício de interesse (MONTEIRO, 1997).

8. Considerações finais

A grande variedade de materiais empregados como embalagem para contato com alimentos proporciona à indústria e ao mercado consumidor produtos de alta qualidade e maior vida-de-prateleira, com grande alcance de distribuição. Indubitavelmente, os plásticos e suas combinações, entre si e com outros materiais, ocupam posição privilegiada no momento atual. No entanto, por apresentarem em sua constituição substâncias químicas de potencial tóxico, sua utilização é controlada por órgãos regulamentadores. Como apresentado neste trabalho, verifica-se o dinamismo da indústria da embalagem com a

introdução continuada de novas tecnologias tanto para materiais como para processos de fabricação de plásticos, envolvendo a utilização de novas substâncias que melhoram a qualidade do material de embalagem. Portanto, é essencial que os órgãos regulamentadores acompanhem este dinamismo. Igualmente, o desenvolvimento tecnológico traz consigo efeitos colaterais, como o aumento excessivo de resíduo sólido acompanhado de sérios danos ambientais, fazendo com que políticas de reaproveitamento de materiais pós-consumo sejam estabelecidas. As alternativas aqui apresentadas, envolvendo o uso de reciclados como insumos para produção de novas embalagens para contato com alimentos merece atenção especial. Apesar do desenvolvimento de tecnologias que permitem sua aplicação, novas preocupações emergem quanto à segurança de uso de materiais pós-consumo recuperados, especialmente devido a contaminações residuais que podem ser transmitidas aos alimentos. Certamente políticas como “threshold of regulation” desenvolvida nos Estados Unidos da América e “threshold of concern”, em estudo na Comunidade Européia consideram estas questões e necessitam atualizações contínuas, de forma a assegurar a saúde do consumidor, evitando sua exposição de longo prazo a agentes de potencial tóxico. Estas políticas certamente irão nortear ações das agências de vigilância sanitária brasileira.

9. Agradecimentos

O autor agradece o apoio concedido pela CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo fomento de Bolsa de Mestrado.

10. Referências Bibliográficas

ABIPLAST. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Estimativa Abiplast. Em Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico 2005; São Paulo: Abiplast - Associação Brasileira da Indústria do Plástico (editor), 8p., 2006.

Abiquim. Relatório Anual SDI; Importação e Exportação – Sistema ALICE Jan/ 2006 – MDIC. Em Perfil da Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico 2005; São Paulo: Abiplast - Associação Brasileira da Indústria do Plástico (editor), 10p., 2006.

ABRE. Associação Brasileira de Embalagem. Centro de Informações: Dados de Mercado. Disponível em: http://www.abre.org.br/centro_dados.php. Acessado em 12/09/2006.

Alvarez, M. F. - Revisión: Envasado activo de los alimentos. *Food Sci. and Technol. Int.* vol.6, n. 2, p.97-108, 2000.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Regulamento Técnico sobre Preparados Formadores de Películas a base de Polímeros e/ou Resinas destinados a entrar em contato com alimentos. Resolução n. 124, de 19 de junho de 2001. Diário Oficial (da Republica Federal do Brasil), Brasília: 26 de junho de 2001.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos e seus anexos. Resolução n. 105, de 19 de maio de 1999. Diário Oficial (da Republica Federal do Brasil), p. 21-34, Brasília: 20 de maio de 1999.

Arora, D., K.; Hansen, A., P.; Armagost, M.; S. - Sorption of Flavor Compounds by Low Density Polyethylene Film. *J. Food Sci.* vol. 56, n.5, p.1421-1423, 1991.

Arvanitoyannis, I.S.; Bosnea, L.A. - Recycling of polymeric materials used for food packaging: current status and perspectives. *Fd. Rev. Int.* vol.17, n. 3, p.291-346, 2001.

Arvanitoyannis, I. and Bosnea, L. - Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* vol. 44, n.2, p.63–76. 2004.

Bayer, F., L. Polyethylene terephthalate recycling for food-contact applications: testing, safety and technologies: a global perspective. *Food Addit. Contam.* vol. 19, Supplement 1; p.111-134, 2002.

Bayer, F. The threshold of regulation and its application to indirect food additive contaminants in recycled plastics. *Food Addit. Contam.* vol. 14, n. 6-7, p. 661-670, 1997.

Barlow, S. -Threshold of toxicological concern (TTC). A tool for assessing substances of unknown toxicity present at low levels in the diet. International Life Sciences Institute, ILSI Europe. Concise Monograph Series, 32p, 2005.

Brasil. 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. 1998.

Brody, A. L., Strupinsky, E. R. & Kline, L. R. - *Active Food Packaging for Food Applications*, CRC Press LLC, Florida, United States of America, 2002.

Cabral, A., C.; Madi, L., F., C.; Soler, R., M., Ortiz, S., A. - *Embalagens de Produtos Alimentícios*. Campinas: ITAL, Campinas – SP, 1983.

Castro, A., G. e Pouzada, A., S. *As embalagens para a indústria alimentar*. Vila Real: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 1991.

Catalá, R; Gavara, R. – Fundamentos y mecanismos de los fenómenos de migración. In: Migración de componentes y residuos de envases em contacto com alimentos, Catalá, R.; Gavara, R., eds.; Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, CSIC: Valencia; p.1-17, 2002.

Dole, P.; Feigenbaum, A. E.; Cruz, C. D. L.; Pastorelli, S.; Paseiro, P.; Hankemeier, T.; Voulzatis, Y.; Aucejo, S.; Saillard, P.; papaspyrides, C. Typical diffusion behaviour in packaging polymers – application to functional barriers. *Food Addit. Contam.* vol. 23, n. 2, p. 202-211, 2006.

Devlieghere, F.; Huyghebaert, A. - Removal of micro-organisms from polymer bottles by caustic washing. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* vol. 30, n. 1, p.62-69, 1997.

Devlieghere, F.; Meulenaer, B.; Sekitoleko, P.; Garcia, A.; Huyghebaert, A. - Evaluation, modelling and optimization of the cleaning process of contaminated plastic food refillables. *Food Addit. Contam.* vol. 14, n. 6-7, p.671-683, 1997.

Feigenbaum, A.; Dole, P.; Aucejo, S.; Dainelli, D.; Garcia, C. C.; Hankemeier, T.; Gono, Y. N.; Papaspyrides, C. D.; Paseiros, P.; Pastorelli, P.; Pavlidou, S.; Pennarun, P. Y.; Saillard, P.; Vidal, L., Vitrac, O.; Voulzatis, Y. Functional barriers: Properties and evaluation. *Food Addit. Contam.* vol. 22, n. 10, p.956-967, 2005

FDA, U.S. Food and drug administration. Points to Consider for the Use of Recycled Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations. Washington, 1992.

Franz, R. - Programme on the recyclability of food-packaging materials with respect to food safety considerations: polyethylene terephthalate (PET), paper and board, and plastics covered by functional barriers. *Food Addit. Contam.* vol.19, Supplement 1, p.93 -110, 2002.

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 Addit. Contam.* vol. 21, n.3, p.265-286, 2004.

Franz, R.; Welle, F. - Analytical screening and assessment of commercial available post-consumer PET recyclates for the re-use in food packaging. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* vol. 95, n. 3 , p.94-100, 1999.

Freire, M., T. Avaliação da Estabilidade Térmica de Embalagens de Polietileno Tereftalato(PET): Estudo dos Oligômeros e Substâncias Voláteis. [Tese] Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1997.

Hernandez, R., J.; Selke, S., E.; Culter, J., D. - *Plastics packaging – properties, processing, applications and regulations*. Munich: Hanser, 2000.

Imai, T.; Harte, B., R.; Giacín, J., R. - Partition Distribution of Aroma Volatiles from orange juice into selected polymeric sealant films. *J. Food Sci.* vol. 55, n. 1, p.158-161, 1990.

Jong, A.R.; Boumans, H.; Slaghek, J.; Van Veen, J.; Rijk, R.; Van Zandvoort, M. - Active and intelligent packaging for food: Is it the future? . *Food Addit. Contam.* Vol. 22, n. 10, p.975-979, 2005.

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. II: Validation of extraction procedures, particle size sampling and crystallinity. *Food Addit. Contam.* vol. 20, n. 10, p.972-984. 2003.

Konczal, J.,B.; Harte, B.,R.; Hoojjat, P.; Giacín, J., R. - Apple Juice Flavor Compound Sorption by Sealant Films. *J. Food Sci.* vol. 57, n. 4, p.967-972, 1992.

Kuznesof, P., M.; Vanderveer, M., C. Recycled Plastics for Food-contact Applications: Science, Policy and Regulation in Plastics, Rubber and Paper Recycling: a Pragmatic Approach. Washington: American Chemical Society, 390-403, 1995.

Kuznesof, P. M. – Legislación sobre envases para alimentos en los Estados Unidos. In: Migración de componentes y residuos de envases em contacto com alimentos, Catalá, R.; Gavara, R., eds.; Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos, CSIC: Valencia, p.65-84, 2002.

Mannheim, C.H; Miltz, J; Letzter, A. Interaction between polyethylene laminated cartons and aseptically packed citrus juices. *J. Food Sci.* vol. 52, n. 3, p.737-740, 1987.

MERCOSUL. GMC/RES. Nº 24/04. Regulamento técnico Mercosul sobre a lista positiva de polímeros e resinas para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. Brasília 2004.

MERCOSUL. GMC/RES. Nº 50/01. Lista positiva de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos (modificação da RES. GMC Nº 95/94). Montevideu 2001.

Mestriner, F. - *Design de Embalagem. Curso avançado*. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2002.

Monteiro, M. Absorvedores de radiação ultravioleta em embalagens plásticas e em óleos vegetais: metodologia analítica e estudo de migração.[Tese] Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 1997.

Monteiro, M. HPLC X GC-MS: Qual a melhor escolha para determinar aditivos em embalagens plásticas? In: *Ciência de Alimentos: avanços e perspectivas*. Mercadante, A.; Bobbio, F.; Bobbio, P.; Pereira, J.; Pastore, G. Eds.; Editora da Unicamp, UNICAMP: Campinas, p.43-49, 2001.

Monteiro, M.; Nerín, C.; Reyes, F. G. R. Migration of Tinuvin P, and UV stabilizer from PET bottles into fatty-food simulants. *Packaging Techn.* vol. 12, p. 241-248, 1999.

Nasser, A. L. M.; Lopes L. M. X.; Monteiro, M. Oligômeros em embalagem de PET para água mineral e suco de fruta. Uma revisão. *Alimentos e Nutrição*. vol. 16, n. 2, p. 183-194, 2005.

Munro, I. C.; Hlywka, J. J.; Kennepohl, E. M. - Risk assessment of packaging materials. *Food Addit. Contam.* vol. 19, Supplement, p.3-12, 2002.

Ozdemir M. & Floros, J. - Active Food Packaging Technologies. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* vol. 44, n. 3, p.185-193, 2004.

Paine, F. A. & Paine H.Y. - *A Handbook of food packaging*, Glasgow, UK, 1992.

Padula, M.; Cuervo, M. - Legislação de embalagem para contato com alimentos: MERCOSUL e outros países Latinoamericanos. *Polímeros: Ciênc. Tecnol.* vol. 14, n.1, p.E8- E13, 2004.

Plastivida. Pesquisa de mercado. Disponível em http://www.plastivida.org.br/reciclagem/pes_mercado02.htm. Acessado em 12/09/2006.

Robertson, G., L. Food Packaging: principles and practice. New York: Marcel Drekker; 1993.

Sarantópoulos, C.I.G.L.; Oliveira, L.M.; Canavesi, E. - *Requisitos de conservação de alimentos em embalagens flexíveis*, Campinas: CETEA/ITAL, 2001.

Sarantópoulos, C., I., G., L.; Oliveira, L., M.; Padula, M.; Coltro, L.; Alves, R., M., V.; Garcia, E., E., C. - *Embalagens Plásticas Flexíveis. Principais polímeros e avaliação de propriedades*. Campinas: CETEA/ ITAL, 2002.

Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M. A. - A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Quim Nova* vol. 28, n. 1, p.65-72, 2005.

UE. Regulamento (CE) N.º 1935/2004 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de outubro de 2004, relativo aos materiais e objetos destinados a entrar em contato com os alimentos e que revoga as Diretivas 80/590/CEE e 89/109/CEE. Jornal Oficial da União Européia, L338/4 – L338/17. 13 Novembro 2004.

Welle, F. – Post-consumer contamination in high-density polyethylene (HDPE) milk bottles and the design of a bottle-to-bottle recycling process. *Food Addit. Contam.* vol. 22, n. 10, p. 999-1011, 2005

Widen, H.; Leufvén, A.; Nielsen, T. - Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulant and functional barrier. *Food Addit. Contam.* vol. 21, n. 10, p. 993-1006, 2004.

Yaman, K. L.; Takhistov, P. T.; Miltz, J. - Intelligent Packaging: Concepts and Applications. *J. Food Sci.* vol. 70, n. 1, p. R1-R10, 2005.

CAPÍTULO 2

CONTAMINANTES VOLÁTEIS PROVENIENTES DE EMBALAGENS PLÁSTICAS: DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Este trabalho será submetido para publicação na Revista Química Nova

Contaminantes Voláteis Provenientes de Embalagens Plásticas:

Desenvolvimento e Validação de Métodos Analíticos

RESUMO

O setor de embalagem plástica para contato com alimentos constitui-se atualmente de uma área de grande interesse científico e econômico devido ao irreversível processo de internacionalização e globalização de produtos alimentares, impulsionando muitas empresas ao contínuo desenvolvimento tecnológico. Apesar das vantagens oferecidas pelos atuais sistemas de embalagem plástica, muitas discussões têm emergido devido às questões de segurança relacionadas ao uso destes materiais. Para responder a esses questionamentos é de fundamental importância o desenvolvimento de métodos analíticos que possibilitem a determinação de substâncias químicas com potencial tóxico presentes na embalagem. Neste contexto, este trabalho de revisão traz uma abordagem sobre o desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos para a determinação de contaminantes voláteis provenientes de embalagens plásticas virgens e recicladas, ferramentas que auxiliam no gerenciamento do risco à saúde do consumidor.

Palavras-chave: embalagens plásticas, voláteis, métodos analíticos.

Volatile organic contaminants from plastic packaging: Development and validation of analytical methods

ABSTRACT

Plastic packaging materials intended to food contact is an area of great interest from the scientific and economic point of view due to the irreversible internationalization and globalization process of food products, stimulating the industry to continuous technological development. Besides the benefits offered by plastic packaging systems, a debate related to food safety aspects have emerged by the scientific community. Therefore, the development of analytical methods that allow identifying and quantifying chemical substances of toxicological potential in the packaging is considered essential. This review article focus on development and use of analytical methods to volatile organic compounds from virgin and recycled plastic food packaging materials, procedures that contribute in the consumer health risk management.

Key-words: plastic packaging, volatiles, analytical methods.

1. Introdução

Um dos alvos mais importantes da indústria moderna de alimentos é satisfazer as demandas do consumidor pela oferta de produtos diversificados e de alta qualidade. Este alvo seria inatingível sem o uso de embalagens, tanto que a indústria de alimentos é a sua maior usuária final, contando com 35% da indústria global de embalagem, proporcionando ao mercado consumidor alimentos seguros, de alta funcionalidade e praticidade. Dentre os vários aspectos que demonstram a importância da embalagem, destaca-se a crescente internacionalização e globalização dos negócios que têm impulsionado muitas empresas a reconsiderar os fatores que contribuem para alcançar maior vantagem competitiva. Uma embalagem inovadora pode mudar a percepção e criar uma nova posição de marketing. Desta forma, verifica-se que a embalagem constitui-se de um negócio atrativo ao mundo industrializado e vem se tornando mais participativo em vários âmbitos incluindo aqueles relacionados à logística. Este potencial de crescimento deve-se também a outros fatores, tais como aos novos estilos de vida e de residências e consumidores ávidos por conveniência¹.

Com relação a seus aspectos técnicos, a embalagem deve conter, preservar e proteger o produto, além de comunicar-se com o consumidor proporcionando detalhes sobre o seu conteúdo, tais como preços, capacidade, ingredientes, valor nutricional, instruções de uso e data de validade. Neste contexto, ressalta-se o uso das embalagens plásticas que têm crescido continuamente devido ao seu baixo peso e excelentes propriedades de barreira e assim proporcionando maior vida útil e distribuição a longas distâncias. A possibilidade de combinação com outros materiais associada ao desenvolvimento de tecnologias de acondicionamento cria oportunidades de aplicações muito diversificadas, favorecendo a

expansão do uso de plásticos para praticamente todos os tipos de alimentos industrializados^{2,3}.

Apesar da tão bem aceita conveniência oferecida pelos sistemas de embalagem plástica, muitas discussões têm emergido devido às questões de segurança alimentar e a impactos ambientais crescentes causados por estes materiais. O consumidor atual, mais informado e consciente sobre questões de saúde impulsiona o interesse das comunidades científicas e legislativas sobre questões de migração de componentes de embalagens para os alimentos.

Com relação aos aspectos relacionados à redução de impactos ambientais causados pelas embalagens plásticas, medidas legais têm sido implementadas mundialmente, incluindo estudos que viabilizem a utilização de materiais reciclados para contato com alimentos. O objetivo é minimizar o resíduo gerado por embalagens e reutilizar e reciclar de forma a reduzir a quantidade de material destinado às diferentes formas de disposição de resíduos. Por outro lado, os consumidores demandam por embalagens ecologicamente corretas, redução na quantidade de embalagem, uso de materiais recicláveis e reutilizáveis².

2. Contaminação de Alimentos por Embalagens Plásticas

Atualmente, há disponível no mercado mais de trinta diferentes tipos de plásticos. Da mesma forma, diferentes tipos de aditivos são incorporados no processo de transformação, proporcionado melhor desempenho no processo de fabricação de embalagens. Alguns exemplos de aditivos incluem antioxidantes, estabilizantes, lubrificantes, agentes anti-estáticos, agentes anti-bloqueio. Compostos reativos como monômeros, substâncias de partida para a produção de polímeros e oligômeros de baixa

massa molecular também estão presentes nos materiais de embalagem plástica, geralmente em níveis baixos tidos como residuais⁴⁻⁶. Alguns exemplos incluem estireno, cloreto de vinila, caprolactama. Além dos aditivos e monômeros residuais presentes nos materiais de embalagem, outros compostos químicos podem estar presentes, tais como produtos de degradação de polímeros e aditivos formados durante o processo de transformação, solventes residuais provenientes de tintas de impressão e outros resíduos químicos empregados no processamento do material de embalagem. Alguns produtos de decomposição de polímeros incluem benzeno e alquilbenzeno além de outros compostos voláteis, como cetonas e aldeídos. Desta forma, torna-se bastante claro que embalagens plásticas não são inertes, já que todas estas substâncias encontram-se dispersas na matriz polimérica que entrará em contato direto com alimentos e podem tornar-se contaminantes se transferidas aos produtos acondicionados por processos conhecidos por migração⁵⁻⁷.

O termo migração geralmente é descrito como um processo de difusão, que pode ser fortemente influenciado pelas interações entre componentes do alimento e o material de embalagem⁸. Estas interações podem afetar não somente as propriedades sensoriais dos alimentos acondicionados, como também podem alterar substancialmente as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material de embalagem. Os fatores que afetam a migração de contaminantes de embalagem incluem a difusão da substância na matriz polimérica, sua solvatação na interface polímero-alimento, sua dispersão na matriz alimentícia, tempo e temperatura de contato. Por outro lado, componentes dos alimentos, particularmente gorduras, podem ser transferidos aos plásticos, tais como PE (polietileno) ou PP (polipropileno), e aumentarão consideravelmente a mobilidade dos componentes dispersos na matriz polimérica, portanto, acentuando a migração de agentes químicos ao alimento contido na embalagem⁷.

A migração é considerada assunto de saúde pública. Por este motivo, muitos sistemas de legislação têm buscado políticas de harmonização, onde as regulamentações dão-se principalmente por meio de listas positivas, ou seja, listas de substâncias autorizadas e suas restrições de uso⁹.

Apesar da existência de modelos matemáticos que buscam a avaliação e a predição da migração, é importante esclarecer que sua avaliação por meio de análises químicas é insubstituível tanto para alimentos como para material de embalagem⁷. Vários métodos analíticos são descritos na legislação de muitos países, incluindo o Brasil.

Com relação à utilização de embalagens recicladas, deve-se assegurar que o material recuperado tenha pureza suficiente para o contato com alimentos, e que atenda às mesmas especificações existentes para o material virgem. O principal problema para o aproveitamento de reciclados na fabricação de embalagens para contato com alimentos relaciona-se à capacidade do material polimérico em absorver compostos químicos¹⁰. Estes poderiam ser originados dos alimentos acondicionados, como por exemplo, componentes de sucos de frutas como laranja e maçã¹¹⁻¹⁴, das más condições de armazenagem da embalagem pós-consumo (contaminação por óleos, graxas, resíduos orgânicos e do próprio solo) e do mau uso da embalagem pelo consumidor antes do descarte (gasolina, defensivos agrícolas, inseticidas e raticidas, detergentes, desinfetantes e desodorizantes)¹⁵. Todos esses compostos têm sido reportados como contaminantes especialmente em embalagens PET pós-consumo¹⁵⁻¹⁷.

Diversos métodos têm sido propostos para o tratamento de reciclados com enfoque às reais preocupações com respeito aos resíduos de contaminantes que podem estar presentes nos materiais pós-consumo. Alguns aspectos considerados envolvem a obtenção de informação sobre a procedência do material pós-consumo, processos de seleção de

materiais, tecnologias de descontaminação, obtenção de informação sobre os níveis de contaminação em plásticos pós-consumo antes e após os processos de descontaminação^{2,18,19}.

Devido a estas questões, há preferência de uso de reciclados pós-industriais, ou seja, materiais não aproveitados que permaneceram na indústria transformadora e que não tiveram contato com o produto a ser acondicionado, não foram expostos aos sistemas convencionais de disposição de resíduos e que, portanto, não apresentam as contaminações esperadas para materiais pós-consumo.

A tecnologia de aplicação mais conhecida para reciclados pós-consumo destinados a contato com alimentos são as chamadas barreiras funcionais, atualmente aprovadas no Brasil somente para PET, constituídas de um sistema multicamada com o reciclado de PET presente na camada intermediária. Desta forma, não há o contato direto do reciclado com o alimento, reduzindo a possibilidade de migração de contaminantes residuais do material pós-consumo para o produto alimentício²⁰.

Estudos recentes buscam o desenvolvimento de tecnologias de descontaminação de reciclados pós-consumo com obtenção de material de alta qualidade para utilização em processos de transformação em embalagens para contato direto com alimentos.

Com base nas argumentações apresentadas, verifica-se que o desenvolvimento de métodos analíticos torna-se fundamental para a obtenção de dados confiáveis que permitirão a correta identificação e quantificação de contaminantes de embalagens. As informações alcançadas por sua vez são essenciais para dar suporte aos órgãos regulamentadores não somente para decisões de aprovação de uso de materiais virgens e reciclados, aprovação de novos aditivos, como também para o gerenciamento do risco à saúde do consumidor.

3. Métodos analíticos para determinação de contaminantes voláteis provenientes de embalagens plásticas

Para mensurar as interações entre embalagens plásticas e alimentos é preciso o desenvolvimento e validação de métodos analíticos que expressem o valor real das medidas qualitativas e quantitativas obtidas.

Conceitualmente, o desenvolvimento de odores e sabores estranhos em alimentos está associado a processos de permeação de substâncias provenientes do meio ambiente para o interior da embalagem, enquanto que a contaminação de produtos por componentes de potencial tóxico provenientes do material de embalagem é decorrente de processos de migração^{21,22}. Por outro lado, componentes de alimentos quando transferidos ao material de embalagem podem permanecer absorvidos. Este processo pode ocasionar depreciação de qualidade do produto, principalmente pela perda de aroma. Esta ocorrência específica também é de grande importância para situações de reciclagem quando há intenção de uso do material pós-consumo em aplicações para contato com alimentos, pois compostos absorvidos no primeiro uso passam a ser considerados contaminantes, podendo ser transferidos ao conteúdo da embalagem por migração.

Por conseguinte, os procedimentos que envolvem o desenvolvimento de métodos analíticos associam-se aos fenômenos de transferência de massa envolvidos, tipos de alimentos acondicionados, condições de estocagem do produto e condições de uso da embalagem. Quando procedimentos de reciclagem são empregados, considera-se também os aspectos de manejo da embalagem pós-consumo antes do descarte, procedimentos de disposição, procedimentos de descontaminação e processos específicos de transformação.

Na prática, devido às dificuldades analíticas encontradas em análises sistemáticas realizadas com alimentos, uma grande parte dos estudos realizados é efetuada com simulantes de alimentos, constituídos por soluções cujo comportamento é representativo para o alimento em estudo^{6,9}. Assim, de acordo com a legislação brasileira, os alimentos são divididos em categorias conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1- Classificação de alimentos segundo a legislação brasileira²³.

Tipo	Classificação dos alimentos	Simulante
I	Aquosos não ácidos (pH > 5)	A. Água destilada
II	Aquosos ácidos (pH < 5)	B. Solução de ácido acético em água destilada, a 3% (m/v)
III	a) Alimentos aquosos não ácidos contendo óleo ou gordura	Água destilada, azeite de oliva refinado; alternativo: n-heptano
	b) Alimentos aquosos ácidos contendo óleo ou gordura	Solução de ácido acético em água destilada, a 3% (m/v), azeite de oliva refinado; alternativo: n-heptano
IV	Oleosos ou gordurosos	D. Azeite de oliva refinado D. Alternativo: n-heptano
V	Alimentos alcoólicos (conteúdo em álcool superior a 5% (v/v))	C. Solução de etanol em água destilada a 15% ou na concentração mais próxima da real de uso
VI	Alimentos sólidos secos ou de ação extrativa pouco significativa	Nenhum, ou ocasionalmente simulante A, B, C ou D, dependendo do tipo de alimento

3.1 Validação de Métodos Analíticos

A confiabilidade de resultados analíticos está associada ao trabalho criterioso envolvendo procedimentos de preparação da amostra, extração das substâncias de interesse, remoção de interferentes e o passo de determinação final. Portanto, a avaliação da

eficiência de um método requer que este seja validado. A validação deve ser considerada quando se desenvolve ou efetua adaptações em metodologias já validadas, inclusão de novas técnicas ou uso de diferentes equipamentos. O método analítico validado oferece às agências reguladoras evidências objetivas de que os métodos e os sistemas são adequados para o uso proposto.

A maior parte dos estudos de migração são validados no laboratório, sendo este procedimento conhecido por validação “in house”. No Brasil, os procedimentos adotados baseiam-se em guias disponibilizados por órgãos credenciadores nacionais como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia e Qualidade Industrial (INMETRO). Podem também ser baseados em guias internacionais como “International Standardization for Organization” (ISO), “International Conference on Harmonization” (ICH), ou ainda nas Diretivas da Comunidade Européia, e guias disponibilizados pelo “United States – Food and Drug Administration” (US-FDA).

Os parâmetros de validação empregados para métodos analíticos incluem a seletividade, linearidade e faixa de aplicação, exatidão, precisão (repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e robustez²⁴⁻²⁶.

A maior parte dos estudos que envolvem determinação de compostos voláteis provenientes de materiais de embalagem faz uso de técnicas instrumentais de separação por cromatografia em fase gasosa. Por esta razão, os aspectos de validação comentados a seguir, terão enfoque para esta técnica.

Um método que produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito da de outros, conhecidos como interferentes, é chamado seletivo.

Assim, a seletividade garante que o pico cromatográfico de resposta seja exclusivamente do composto em estudo. Na prática, a seletividade pode ser obtida pela comparação analítica entre uma matriz isenta da substância de interesse e uma matriz adicionada de substâncias padrão, sendo que nenhum interferente deve eluir no mesmo tempo de retenção da substância em estudo. Como substâncias diferentes podem apresentar respostas similares em dadas condições pode-se proceder a análises comprobatórias posteriores, tais como a espectrometria de massas. Neste caso, compara-se os espectros obtidos para as substâncias de interesse com espectros de um padrão, o resultado positivo sendo indicativo da presença do composto puro na amostra^{24,26,27}.

A linearidade refere-se à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância de interesse, dentro de uma faixa de aplicação. A relação matemática que descreve esta proporcionalidade geralmente é expressa pela curva analítica. A qualidade desta curva é avaliada por parâmetros estatísticos, tais como o coeficiente de correlação linear (r), obtido a partir do método matemático de regressão linear. Para a quantificação são utilizados métodos como a padronização externa, padronização interna, superposição de matriz e adição de padrão. No método de padronização externa relaciona-se as áreas dos picos cromatográficos obtidos para o composto a ser quantificado com as respectivas áreas obtidas de soluções padrão de concentrações conhecidas. Este método é sensível a erros de preparo de amostra e a erros de injeção. A padronização interna consiste do preparo de soluções padrão em concentrações conhecidas da substância de interesse, adicionadas de uma quantidade fixa e conhecida de um composto chamado de padrão interno. A amostra é também adicionada da mesma quantidade do padrão interno aplicado às soluções padrão. A quantificação é efetuada pela medida da razão entre as áreas obtidas para a substância de interesse e o

padrão interno. Este método independe de pequenas mudanças em variáveis experimentais, tais como temperatura de coluna e tamanho de amostra. A superposição de matriz consiste na adição do padrão da substância de interesse em diversas concentrações em uma matriz similar à da amostra, isenta da substância, e construção da curva analítica relacionando as áreas obtidas com as concentrações dos padrões. Pode ser utilizado tanto com padronização externa como com padronização interna. Este método compensa efeitos de matriz, mas não elimina a intensidade de um efeito. Além disso, deve-se considerar que a concentração de interferentes pode variar de uma matriz ou de uma amostra para outra. O método de adição de padrão consiste na adição de quantidades conhecidas da substância de interesse que está sendo analisada a quantidades conhecidas de amostra, antes de seu preparo. Este método é recomendado quando interações com a matriz são significativas e quando há dificuldade de encontrar um padrão interno adequado ou uma matriz isenta da substância de interesse^{24,26,27}.

A precisão de um método representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas. Para um número pequeno de determinações, costuma-se calcular a precisão pela estimativa do desvio padrão absoluto (s). Para processos de validação, a precisão é considerada em três níveis distintos; repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade. A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, quais sejam, mesmo local, procedimento, analista e instrumento usado sob as mesmas condições, repetições efetuadas em curto intervalo de tempo. A avaliação do efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias ou diferentes

analistas ou diferentes equipamentos ou uma combinação destes fatores é medida pela chamada precisão intermediária. Tanto a repetitividade como a precisão intermediária são expressas por meio da estimativa do desvio padrão (RSD), e o número de repetições recomendado para o cálculo do RSD varia de sete a nove, de acordo com as recomendações das agências credenciadoras. A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas em diferentes laboratórios, portanto sob condições variadas, tais como diferentes operadores, local, equipamentos, entre outros. Refere-se, conseqüentemente, a estudos colaborativos, que podem também contribuir para testar a exatidão do método^{24,26,27}.

A exatidão representa o grau de concordância entre os resultados individuais encontrados em um determinado ensaio e um valor de referência aceito como verdadeiro. Qualquer que seja o método empregado, a expressão de exatidão está sempre associada a um nível de confiança (valores de precisão), sendo os resultados constituídos pela média, desvio padrão ou coeficiente de variação. Para tanto, recomenda-se a repetição de ensaios em números que variam de acordo com as recomendações de agências credenciadoras. Os processos mais utilizados para este fim envolvem o uso de materiais de referência certificados (CRM), comparação de métodos, ensaios de recuperação e adição de padrão. Os CRM são materiais de referência acompanhados de um certificado que possui o valor de concentração de uma dada substância, ou outra grandeza para cada parâmetro e uma incerteza associada. O procedimento de comparação de métodos compara resultados obtidos de um método em desenvolvimento com aqueles obtidos de um método de referência. A recuperação é avaliada por meio do chamado fator de recuperação (R), que é definido como a proporção da quantidade da substância de interesse, presente ou

adicionada na porção analítica do material teste, que é passível de ser extraída e quantificada. Para tanto, pode-se utilizar um CRM ou composto substituto. Compostos substitutos podem ser de vários tipos, como padrão da substância adicionado à matriz (fortificação ou “spiking”), versão da substância modificada isotopicamente ou um composto quimicamente diferente da substância de interesse, mas representativo de seu comportamento. A limitação do procedimento de recuperação é a de que a substância adicionada não está, necessariamente, na mesma forma que a presente na amostra. Como consequência, resultados superestimados da recuperação podem ser obtidos. O método da adição de padrão é usado quando é difícil ou impossível preparar um branco da matriz sem a substância de interesse. Neste método, quantidades conhecidas da substância são adicionadas em diferentes níveis numa matriz da amostra que contenha quantidades desconhecidas do composto, antes do seu procedimento de preparo^{24,26,27}.

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração do composto de interesse que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, por meio de um procedimento experimental. O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em estudo que pode ser medida por meio de um procedimento experimental, com registro das determinações de exatidão e precisão. Tanto LD como LQ podem ser calculados por método visual, pela relação sinal-ruído ou ser baseado em parâmetros da curva analítica. Para análises cromatográficas, a medição do ruído não é simples, picos maiores tendem a aumentar a relação sinal-ruído, resultando em LD e LQ mais baixos. O emprego de parâmetros da curva analítica, estatisticamente mais confiáveis, podem substituir a técnica sinal-ruído^{24,26,27}.

A robustez de um método de ensaio mede a sensibilidade que este apresenta face a pequenas variações. Um método diz-se robusto se for praticamente insensível a pequenas variações que possam ocorrer quando está sendo executado. Para determinar a robustez de um método de ensaio, pode-se recorrer ao teste de *Youden*. Trata-se de um teste que permite não só avaliar a robustez do método, como também ordenar a influência de cada uma das variações nos resultados finais, indicando qual o tipo de influência de cada uma dessas variações. Quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança desse relacionamento à sua precisão. Nesse método são realizados oito ensaios, separados para determinar os efeitos da variação das sete diferentes etapas, no procedimento analítico. As oito medições podem ser realizadas numa ordem aleatória²⁶.

3.2 Técnicas para preparo de amostra e procedimentos de extração

A eficiência da extração dos analitos de interesse de uma matriz varia de acordo com o tratamento dado à amostra. Compostos voláteis de matrizes sólidas podem ser analisados por extração sólido-líquido com solventes, como por exemplo, sistema Soxhlet⁶. Estudos realizados através da cinética de extração do Soxhlet têm demonstrado que tamanhos intermediários de partículas da matriz sólida (maiores que 300-425 μm) proporcionam resultados de extração até seis vezes mais rápidos no tempo de extração que em pequenas partículas (0-300 μm) devido à agregação destas últimas²⁸. Apesar de suas vantagens, a extração sólido-líquido pode causar a perda de analitos por evaporação quando estes possuem alta volatilidade. Técnicas como o ultra-som, extração assistida por

microondas, extração acelerada por solvente e ainda extração com fluido supercrítico também têm sido relatadas na literatura científica ^{6,29,30}.

Tendo em vista o exposto acima, pesquisas consideram a observação das limitações e potenciais das técnicas de separação e detecção de substâncias químicas, desenvolvendo tecnologias para o preparo e extração de analitos, mais seletivas, rápidas, baratas e ecologicamente corretas ³¹.

Matrizes sólidas, especialmente materiais de embalagem podem ser, em muitos casos, largamente insolúveis e em sua maior parte não podem ser analisados diretamente.

Para materiais de embalagem, o uso de técnicas de extração de voláteis está associado a avaliações qualitativas e quantitativas dos processos de permeação, sorção e migração, envolvendo medidas de coeficientes de partição, constantes de difusão e determinação de curvas de sorção para substâncias permeantes ^{7,32}.

Técnicas para a extração de compostos voláteis absorvidos por materiais de embalagem podem ser realizadas com emprego de solventes, concentração do extrato e posterior determinação por cromatografia em fase gasosa ^{6,33-38}. Alguns autores comentam que o aumento da concentração de analitos pode ser obtido por destilação ou evaporação a vácuo ^{22,33,39,40}.

Técnicas mais recentes para extração de voláteis de materiais de embalagem empregam um sistema fechado aquecido, onde uma alíquota do vapor presente no sistema é analisada por cromatografia em fase gasosa. Esta técnica é conhecida por análise do espaço livre ^{17,34,41,42}. Variações desta técnica vêm sendo implantadas, e atualmente são as mais conhecidas: análise estática direta do espaço livre, concentração estática do espaço livre e concentração dinâmica do espaço livre ^{38,43}.

Medidas de sorção utilizando a técnica de extração direta do espaço livre acoplada à cromatografia em fase gasosa para analisar quantitativamente os compostos de sabor adsorvidos pelo material de embalagem têm sido descritas na literatura ^{33,40}. Os procedimentos envolvem o uso de um recipiente fechado contendo o permeante e o material de embalagem de forma a permitir o contato direto entre ambos. Após intervalos de tempo pré-determinados, amostras do espaço livre do recipiente são removidas pelo uso de seringas à prova de gás e analisadas por cromatografia em fase gasosa. Os resultados obtidos pela análise do espaço livre do recipiente permitem o cálculo posterior das concentrações de equilíbrio dos compostos voláteis no material de embalagem ^{22,33}. Estudos de sorção podem ainda ser associados à avaliação sensorial e sensores eletrônicos ^{40,42}.

Medidas de permeabilidade basicamente fazem uso de uma célula de difusão constituída de duas câmaras, a primeira, onde o vapor permeante a uma concentração constante é gerado e a segunda, onde o vapor permeado é detectado e quantificado. As medidas são dependentes de fatores como temperatura, umidade relativa e concentração do permeante ⁴⁴.

Embora ainda utilizada, a análise direta do espaço livre apresenta limitações, tais como necessidade de grandes volumes de injeção e pouca sensibilidade para baixas concentrações de voláteis presentes na amostra. Desta forma, introduziu-se a técnica de concentração do espaço livre, que consiste do aprisionamento dos compostos voláteis em armadilhas constituídas de polímeros porosos que retêm as substâncias extraídas por absorção e adsorção. Como esta técnica faz uso de matrizes sólidas para a captura de voláteis é também conhecida por análise do espaço livre com extração em fase sólida.

Tanto técnicas de extração por concentração estática como por concentração dinâmica do espaço livre têm sido usadas para transferência de componentes voláteis de

matrizes para a fase gasosa. Para estas técnicas, a recuperação dos compostos voláteis depende de fatores tais como a temperatura de desorção dos analitos e da temperatura de amostragem ⁴⁵. Uma desvantagem para ambas as técnicas está na necessidade de avaliar a eficiência da extração.

Outro aspecto a ser considerado refere-se ao emprego de temperaturas elevadas no preparo da amostra por análise dinâmica do espaço livre, geralmente empregada para extração de compostos semi-voláteis. Nesta situação pode ocorrer degradação química do material polimérico. Portanto compostos de degradação gerados pelo método analítico devem ser diferenciados dos componentes originais da amostra ⁴⁶.

O ponto crucial do modo estático de extração é o estabelecimento de um equilíbrio entre a amostra sólida e a fase gasosa no recipiente da amostra, que pode não ser alcançado completamente devido a efeitos da matriz, tais como forças de adsorção. Para que esta limitação seja contornada, sugere-se que matriz e analitos sejam dissolvidos em solventes adequados. Esta solução não pode ser aplicada para materiais de embalagem. Desta forma, alguns autores têm proposto o emprego de substâncias que compitam com o analito pelos sítios de adsorção da matriz da embalagem. Um exemplo é o emprego da água para deslocamento de aldeídos de matrizes celulósicas. A técnica de extração dinâmica do espaço livre baseia-se no fluxo de um gás inerte sobre a amostra a uma determinada temperatura com conseqüente transferência dos compostos voláteis para a armadilha. A maior vantagem desta técnica está no fato de que o equilíbrio termodinâmico não é obrigatoriamente necessário e a sensibilidade do método é aumentada pelo enriquecimento da armadilha com os analitos de interesse. No entanto, assim como para o modo estático, a extração completa nem sempre é alcançada para matrizes sólidas como materiais de embalagem ^{6,47-49}.

Após a etapa de extração pelo uso de matrizes sólidas, é necessário fazer a eluição dos analitos presentes na armadilha. Para isso uma grande variedade de solventes pode ser utilizada para remover e concentrar seletivamente os analitos presentes oriundos da matriz complexa.

Cartuchos, armadilhas ou discos usados para a captura dos compostos voláteis podem ser feitos de diferentes materiais adsorventes, sendo caracterizados pela sua afinidade a compostos orgânicos. Comercialmente são encontrados vários tipos, sendo que para extração de compostos voláteis, tais como aromas destacam-se o carbono ativado, zeólitos e polímeros. O carbono ativado feito de grafite, de característica apolar e vários tamanhos de poros, é usado para adsorção de compostos de aroma. Zeólitos são constituídos de alumino silicatos cristalinos porosos. Polímeros são os de uso mais freqüente, sendo constituídos de poliestireno, ésteres poliacrílicos ou resinas fenólicas. Alguns polímeros, como polidimetilsiloxano e poliacrilato apresentam-se líquidos na temperatura de extração, comportando-se, portanto, como solventes. Polímeros com estrutura composta de 2,6 difenileneoxida, comercialmente conhecidos por Tenax, bem como seus derivados e polímeros com estrutura composta de estireno-divinil benzeno e seus derivados, comercialmente conhecidos por Porapak, têm sido também utilizados ⁴⁹.

A extração de voláteis por técnicas de amostragem do espaço livre têm sido continuamente estudada e desenvolvida, com o objetivo de simplificar os processos preliminares de preparo de amostra e facilitar a automação. Avanços alcançados incluem sistemas automáticos que permitem o acoplamento do amostrador do espaço livre ao injetor de um cromatógrafo a gás, conhecido por sistema de injeção *purge and trap*. O sistema *purge and trap* estático é constituído de um amostrador com uma interface que permite sua

conexão a um sistema injetor do tipo *split/splitless* de um cromatógrafo em fase gasosa. O amostrador, por sua vez, é constituído de um recipiente para a amostra, que é aquecido para que as substâncias voláteis sejam transferidas ao espaço livre. O amostrador automático pode ser operado em um sistema de múltiplos estágios. Neste caso, não há concentração das substâncias em armadilhas^{34,35,37,47,50}. O concentrador *purge and trap* dinâmico emprega uma armadilha (matriz sólida) para captura das substâncias voláteis e está diretamente acoplado ao injetor do cromatógrafo a gás. O amostrador é submetido a uma pressão de gás inerte e os analitos são removidos da amostra em direção à armadilha, onde são adsorvidos. A desorção dos analitos concentrados na armadilha é feita pelo aquecimento do injetor a temperaturas e tempos que variam de acordo com as características químicas das substâncias de interesse^{37,47}.

Uma modificação introduzida para análise em fase sólida de matrizes como materiais de embalagem, é o sistema de extração de voláteis conhecido por micro-extração em fase sólida⁵¹. A análise do espaço livre por esta técnica envolve o preparo de amostra sem uso de solventes para a desorção de analitos. O preparo de amostra envolve o emprego de uma fibra de sílica fundida recoberta com líquido orgânico polimérico, que é colocada no espaço livre logo acima da amostra. Os analitos orgânicos volatilizados são extraídos e concentrados na fibra. Após a extração, a fibra é transferida ao injetor de um cromatógrafo em fase gasosa para desorção dos analitos. Esta modificação apresenta como uma de suas principais vantagens um menor tempo de extração^{50,52,53}.

Vários parâmetros que afetam a cinética de extração e a capacidade do adsorvente devem ser otimizados quando se desenvolve um método de extração por esta técnica. Estes parâmetros são divididos em três grupos: características físico-químicas do adsorvente, tais como sua porosidade e hidrofobia; características físico-químicas dos compostos voláteis

(entre elas o coeficiente de partição entre amostra e adsorvente, que determina a afinidade pelo adsorvente, e a massa volumétrica que influencia a difusão nos poros do adsorvente); e os parâmetros extrínsecos, que dependem das condições de amostragem como pH, temperatura, gás ou fluxo de solvente, tempo e composição da amostra ⁴⁹.

Cuidados adicionais citados na literatura referem-se a aspectos de validação de métodos analíticos, quando para obtenção de curvas de calibração faz-se uso de analitos dissolvidos e diluídos em solventes com posterior extração por micro extração em fase sólida, uma vez que a inclinação da reta obtida para o analito pode variar porque as constantes de distribuição fibra/solvente de calibração e fibra/matriz de amostra são diferentes ^{53,54}. Uma variação desta técnica é a extração em múltiplos estágios com o objetivo de eliminar a influência da matriz sólida (amostra) na análise quantitativa de componentes voláteis, uma vez que teoricamente sucessivas extrações ocasionam um declínio exponencial de extração, promovendo uma melhor recuperação dos analitos de interesse ⁵³. O sorvente mais utilizado para captura de voláteis por esta técnica é o polidimetil siloxano (PDMS). Materiais alternativos, como poli butil acrilatos, de natureza polar têm sido também utilizados para análise de compostos mais polares que possuem pouca afinidade pelo PDMS⁵⁵. Fibras mistas contendo mais do que um tipo de polímero também são encontradas comercialmente.

3.3 Identificação e quantificação de compostos voláteis

Os principais objetivos em estudos de migração de componentes de embalagens para alimentos incluem a identificação e a determinação dos níveis residuais de substâncias migrantes potenciais, tais como monômeros, aditivos e outros contaminantes nos materiais

de embalagem, além da identificação de fatores que afetam o processo de migração e a estimativa da dose diária máxima tolerável de contaminantes resultantes do uso da embalagem.

Dentre as técnicas empregadas para identificar e quantificar contaminantes, os métodos de separação por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE) e cromatografia em fase gasosa (CG) são os mais utilizados. Técnicas como a ressonância magnética nuclear (RMN) e infravermelho (IV), especialmente com transformada de Fourier (FTIR) também são empregadas para a determinação de contaminantes de embalagens^{6,7}.

Considerando a análise química para compostos voláteis, destaca-se a cromatografia em fase gasosa, devido ao seu bom desempenho para análises qualitativa e quantitativa^{6,56}.

A identificação e quantificação de um composto estão associadas ao uso de detectores, dentre os quais destaca-se o de ionização de chama (DIC). A identificação de substâncias pode ser obtida pela comparação entre o tempo de retenção do analito e um padrão, por meio de co-cromatografia que consiste da adição de padrão à amostra e verificação do aumento do tamanho do pico cromatográfico ou aparecimento de um pico adicional, ou ainda pelo uso de índices de retenção (ex. índice de Kovatz), entre outras^{57,58}. No entanto, a separação de misturas complexas pode ser bastante desafiante, e o auxílio de outras técnicas instrumentais pode se necessária.

Acoplamentos entre técnicas para confirmar a identidade de compostos químicos têm sido relatados na literatura, tais como a cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)^{5-7,30,36,45,46,48,54,59-61} e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrofotometria de infravermelho (IV), especialmente com transformada de

Fourier (CG-FTIR)^{62, 63}. Feigenbaum *et al* (2002)⁴⁶ citam o emprego de CG-FTIR-EM com colunas muito longas e injeção direta de extratos. Informações da literatura científica apontam também para a cromatografia multi-dimensional, que envolve o uso de duas ou mais colunas, associada à espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier e/ou à detecção por espectrometria de massas para a confirmação da identidade de compostos químicos⁶².

Arvanitoyannis & Bosnea (2004)⁷, comentam alguns aspectos sobre RMN e CG. Segundo os autores, a técnica por RMN pode ser empregada para a determinação de substâncias não voláteis e semi-voláteis, permitindo a obtenção da “impressão digital” de substâncias migrantes, a identificação de seus grupos funcionais (exceção para hidrocarbonetos saturados) e a identificação de substâncias específicas com auxílio de um banco de dados. A CG, por sua vez, permite a análise de substâncias semi-voláteis, com identificação de grupos funcionais e identificação específica dos compostos químicos pelo acoplamento com a espectrometria de massas e auxílio de uma biblioteca e índices de retenção.

É bem aceito pela comunidade científica que a combinação da técnica CG com métodos espectrais de detecção como EM e FTIR constitui-se de uma poderosa ferramenta para a análise de misturas complexas. Em especial, sistemas analíticos multi-espectrais são ainda mais poderosos do que aqueles que empregam um único detector espectrométrico^{62,63}.

Para sistemas que aplicam uma única técnica espectrométrica destaca-se a comparação entre CG-EM e CG- FTIR, com preferência à primeira devido a sua alta sensibilidade e seletividade e principalmente devido aos limites de detecção superiores e disponibilidade de um maior número de protocolos padrão para CG-EM. Alguns autores

comentam que a disponibilidade de espectros padrão provenientes de bibliotecas comerciais é bem maior para CG-EM. Por outro lado, as informações relativas a grupos funcionais geradas pela espectrometria de infravermelho reduzem a necessidade de bibliotecas extensas, uma vez que as equivalências alcançadas pela espectrometria IR podem ser utilizadas de forma a simplificar a análise por EM eliminando muitas das comparações com bibliotecas da EM. Assim como ocorreu para a espectrometria de massas, avanços tecnológicos permitiram o desenvolvimento de interfaces para o acoplamento entre a cromatografia e a espectrometria de infravermelho, aumentando a versatilidade da técnica e permitindo, por exemplo, a aquisição de espectros em fase gasosa. Algumas das limitações encontradas para CG/FTIR estão relacionadas ao volumes das células, que devem ser tais que contenham os analitos em quantidades suficientes para gerar limites de detecção razoáveis, mas pequenos o suficiente para minimizar alargamentos de banda. A introdução de métodos com armadilhas criogênicas para sistemas de infravermelho, que oferecem um melhor limite de detecção, tem favorecido a utilização de CG-FTIR. É importante mencionar que o uso de CG-EM não exclui o uso de CG-FTIR, pois são técnicas complementares. Além disso, embora espectros de massa e de infravermelho sejam necessários, nem sempre é necessário que ambos sejam obtidos simultaneamente^{62,63}.

Quando o detector de massas é combinado com FTIR (CG-FTIR-EM), a habilidade de analisar completamente uma amostra complexa aumenta. Espectros de massa de isômeros estruturais são muito semelhantes, assim como espectros IR de homólogos são também semelhantes, dificultando a identificação livre de ambigüidades quando apenas uma das técnicas é empregada. No entanto, o espectro de massas de homólogos e os espectros IR de isômeros exibem diferenças visíveis, evidenciando a natureza complementar das duas técnicas e, portanto, as vantagens da utilização de ambos os tipos

de detecção. Outro fator a ser considerado para CG-FTIR-EM, refere-se a um menor risco de ambigüidade de identificação, uma vez que os espectros obtidos por ambas as técnicas serão provenientes do mesmo pico cromatográfico. A grande desvantagem deste sistema é o seu alto custo^{62,63}.

As principais aplicações para CG-FTIR-EM ocorrem nas áreas da Química Orgânica, em sistemas biológicos, poluentes ambientais, polímeros e produtos do petróleo. Quase não se encontra informação sobre a aplicação desta técnica na determinação de contaminantes voláteis provenientes de materiais de embalagens. Para esta área, há uma indiscutível predominância do emprego da CG-EM^{62,63}.

A Tabela 2 apresenta uma compilação das técnicas de extração, identificação e quantificação de compostos voláteis, aplicadas para materiais de embalagens plásticas destinadas ao primeiro uso e de embalagens plásticas pós-consumo recuperadas para avaliação de sua adequação à aplicação para contato com alimentos.

4. Considerações finais

A grande variedade de materiais empregados como materiais de embalagem para contato com alimentos proporciona à indústria e ao mercado consumidor produtos de alta qualidade e maior vida-de-prateleira, com grande alcance de distribuição. No entanto, por apresentarem em sua constituição substâncias químicas de potencial tóxico, sua utilização é controlada por órgãos regulamentadores. Apesar do desenvolvimento de tecnologias que permitem sua aplicação, preocupações adicionais emergem quanto à segurança de uso de materiais pós-consumo recuperados, especialmente devido a contaminações residuais que

podem ser transmitidas aos alimentos. É preciso ressaltar que 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, investimentos em equipamentos e na formação de recursos humanos para o desenvolvimento e validação de métodos analíticos de alta sensibilidade e especificidade são cruciais no estabelecimento da segurança alimentar. Técnicas como, por exemplo, CG-EM de alta especificidade e detectabilidade têm sido aplicadas com sucesso. Técnicas pouco exploradas até o momento, como CG-FTIR e CG-FTIR-EM, também vêm de encontro a estas expectativas. Estudos científicos que permitam verificar a aplicação destas técnicas na determinação de compostos voláteis provenientes de embalagens plásticas poderão ser de grande valia à comunidade científica, órgãos regulamentadores e indústria.

Tabela 2. Métodos analíticos utilizados para a análise de compostos voláteis, aplicadas para materiais de embalagens plásticas.

Material de embalagem	Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Extração	Identificação/Detecção	Tipo de Interação	Referencia Bibliográfica
PEBD	Sistema Limoneno/ PEBD virgem em solução de acidez média	Compostos de aroma: Limoneno, etil butirato, γ -terpineno, octanal, nonanal, linalol, citral, α -terpineol, perilaldeído, disulfito de dimetila, hexanal, butanol, heptanona e nonanona.	Análise da concentração de aromas nos filmes poliméricos por extração com éter dietílico.	CG/DIC Injetor purge and trap	Sorção	Reynier et al, 2004 (37)
			Análise da concentração de aromas em extratos de solução aquosa (água desoxigenada) por extração com éter dietílico.		Migração	
PET	Flakes de PET após lavagem comercial, pellets reciclados reprocessados, pellets após super-lavagem	Acetaldeído e limoneno	Análise do espaço livre à elevada temperatura	CG/DIC	Migração	Franz et al, 2004 (17)
	Garrafas virgens de PET	Substâncias modelo: tolueno, clorobenzeno, fenil ciclohexano, benzofenona, metil estearato.	Extração por solvente: 1,1,1,3,3,3 – hexafluoro-iso-propanol (HFIP) e iso-propanol (IP)		Absorção	
PP	Solução modelo acidificada	Compostos de aroma cítrico: pinenos, mirceno, limoneno, octanal, decanal, 2-metilbutirato de etila, 2-nonanona, α -terpineol e citral	Comparação entre extração por solvente (com pentano) – na solução e filme; e por análise múltipla do espaço livre com sistema de injeção Purge and trap – na solução aquosa e filme.	CG/DIC	Absorção	Lebossé et al, 1997 (35)
	Filmes de PP virgem			CG-EM (para verificar a formação de produtos de degradação)		
PEAD	Regrânulos de garrafas de PEAD reciclado	Compostos de aroma e preservativos, limoneno, dietilhexil ftalato, éster isopropil de ácidos mirístico e palmítico	Extração por Soxhlet Solvente: diclorometano	CG/DIC e CG-EM	Migração	Huber & Franz, 1997 (61)

Tabela 2: Métodos analíticos utilizados para a análise de compostos voláteis, aplicadas para materiais de embalagens plásticas (continuação).

Material de embalagem	Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Extração	Identificação/Detecção	Tipo de Interação	Referencia Bibliográfica
PEBD, I, filmes de PET (virgens)	Alimento: suco de laranja concentrado	Componentes do sabor de laranja: butirato de etila, mircenos e limoneno	Análise do espaço livre com uso de vácuo – em dessecador	CG/DIC	Sorção	Paik, 1992 (33)
				CG-EM (para identificar picos mais relevantes no suco de laranja)		
PEBD, PC, PET	Alimento: Suco de laranja	Compostos de aroma do suco de laranja: limoneno, mircenos e decanal.	Análise estática do espaço livre com uso de solvente hexano. (suco de laranja e solução modelo)	CG/DIC	Absorção	Van Willige et al, 2003 (42)
	Soluções modelo	Compostos de aroma da solução modelo: octanal, decanal, 2-nonanona, linalol, valenceno, etil butirato e acetato de hexila		LVI-CG (compostos de aroma em tiras dos plásticos)		
PET	Flakes de PET reciclado	Soluções modelo - compostos semi-voláteis: ácido dodecanóico, 2-butoxietanol, limoneno, benzofenona, metil salicilato, 2-metil-naftaleno	Soxhlet com solvente diclorometano	CG-EM	Migração	Konkol et al, 2003 (64)
PSAI	Flakes de PSAI reciclado	Substâncias modelo voláteis e semi-voláteis: 1,1,1-tricloroetano, metilbenzeno, clorobenzeno e fenilciclohexano	Amostra dissolvida em dimetilsulfoxido seguida de extração por análise em injetor Purge and trap ou Co-evaporação (processo de análise do espaço livre estático modificado) com Hexano.	CG-EM	Migração	Salafranca et al, 2000 (65)
		PSAI virgem (para referencia)	Amostra dissolvida em dimetilacetamida seguida de extração por co-evaporação com hexano			
		PSAI virgem	Extração por Dissolução Total com dimetilacetamida, n-pentano e dimetilformamida			

Tabela 2: Métodos analíticos utilizados para a análise de compostos voláteis, aplicadas para materiais de embalagens plásticas (continuação).

Material de embalagem	Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Extração	Identificação/Detecção	Tipo de Interação	Referencia Bibliográfica
Embalagem flexível multicamada (celulose/ polietileno/ alumínio/ polietileno)	Embalagem flexível multicamada virgem	Compostos voláteis orgânicos: aldeídos, cetonas, tolueno, ciclohexano (em hexadecano)	HS-SPME Múltiplo	CG-EM	Migração	Ezquerro et al, 2003 (53)
		Compostos voláteis orgânicos: aldeídos, cetonas, tolueno (feitos em metanol e diluídos em água)				
Embalagem flexível multicamada (celulose/ polietileno/ alumínio/ polietileno)	Embalagem flexível multicamada virgem	Compostos voláteis orgânicos: aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos formados pela degradação termooxidativa do polietileno (em hexadecano)	HS-SPME	CG-EM	Migração	Ezquerro et al, 2003 (66)
PEAD azul	Amostras de água que entraram em contato com pellets virgens de PEAD contendo diferentes quantidades de Abscentos (zeolito combinado)	Compostos causadores de Off-flavor: aldeídos e cetonas	Análise por Injeção Purge and trap	CG-EM/SNIFF	Migração	Villberg et al, 1998 (50)
PEAD	Água potável	Compostos causadores de Off-flavor: aldeídos, cetonas e ésteres	Análise por Injeção Purge and trap, com uso de Tenax CG, utilizando-se água como solvente	CG-EM e CG-EM/SNIFF	Migração	Villberg et al, 1997 (45)
	Grânulos virgens de PEAD usados para fabricação de galões de água			GC/FTIR/SNIFF (confirmação de grupos funcionais do polímero)		
PET	Garrafas, filmes multicamadas, laminados, sacos para assar (ambos sem contaminação)	Substâncias modelo: tolueno, acetofenona, clorobenzeno, p-xileno, ciclohexilbenzeno, benzofenona, fenildecano	Método de concentração através de armadilha de Tenax, utilizando-se éter dietílico como solvente.	CG-EM	Migração	Freire et al, 1998 (36)
				Infravermelho (filmes e garrafas)		

Tabela 2: Métodos analíticos utilizados para a análise de compostos voláteis, aplicadas para materiais de embalagens plásticas (continuação).

Material de embalagem	Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Extração	Identificação/Detecção	Tipo de Interação	Referencia Bibliográfica
PP	Polipropileno virgem	Compostos voláteis desprendidos pelo polímero	Correlação cromatográfica (CC) e Purge and trap com a utilização de reator termocromatográfico;	CG/DIC	Migração	Kaljurand & Smit, 1994 (34)
			Análise do espaço livre com concentração dos voláteis em Tenax e carvão ativado			
Embalagem flexível multicamada (celulose/ polietileno/ alumínio/ polietileno)	Embalagem flexível multicamada virgem	Compostos da degradação termooxidativa de polímeros durante a manufatura: compostos carbonílicos, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos (em hexadecano)	HS-SPME Múltiplo	CG-EM	Migração	Ezquerro et al, 2003 (54)
Nylon	Embalagem para microondas e saco para assar virgens	Compostos voláteis: ciclopentano, 2-ciclofenil ciclopentano, hexadecano, heptadecano, octadecano e e-caprolactam	Análise dinâmica do espaço livre com emprego de Tenax TA	CG-EM	Migração	Soto- Valdez et al, 1997 (43)
	Óleo de oliva	Não voláteis: Monômeros cíclicos e oligômeros	Extração com solvente em Extrator Soxhlet Solvente: Metanol/água	CLAE/EM		
PEE	PEE virgem em pedaços	Compostos organicos volateis: monômeros de estireno (suas impurezas e produtos de oxidação), pentano residual	HS-SPME	CG-EM	Migração	Kusch & Knupp, 2004 (67)
Poliamida 6,6 PEBD e Borracha	Poliamida 6,6 termo-oxidada e Poliamida 6,6 (para reciclagem)	Aditivos (plastificantes não voláteis) e produtos de degradação voláteis.	Análise do espaço livre e HS-SPME	CG-EM	Migração	Hakkarainen et al, 2003 (41)
	Borracha nitrilica					
	PEBD					

Tabela 2: Métodos analíticos utilizados para a análise de compostos voláteis, aplicadas para materiais de embalagens plásticas (continuação).

Material de embalagem	Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Extração	Identificação/Deteção	Tipo de Interação	Referencia Bibliográfica
PET	Água mineral e Refrigerantes	Compostos de aroma e produtos de degradação do alimento	Análise do espaço livre dinâmico (com uso de Tenax)	CG/DIC/EM com sistema automático de desorção térmica e CG/DIC	Absorção	Widén et al, 2005 (38)
	Garrafas de PET reciclado	Compostos Off-flavor: 2-metoxinaftaleno, dimetil dissulfito, anethole, produtos do petróleo, etanol, com álcool isoamilico, éteres, tricloroanisole			Migração	
PET	Embalagem de PET virgem	Substancias modelo: Tolueno, clorobenzeno, tricloroetano, fenil ciclohexano, benzofenona, metil estearato	Extração com solvente 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-iso-propanol (HFIP) e iso-propanol (IP)	CG/DIC e GC/DCE (para 1,1,1-tricloroetano)	Absorção	Franz & Welle, 2002 (68)
	Garrafas contaminadas e flakes reciclados	Simulantes: 95% (v/v) etanol, 10% (v/v) etanol e ácido acético (para substancias modelo não voláteis)	Extração com solvente n-hexano	CG-EM	Migração	
PET	Flakes de PET reciclado (após super-lavagem)	Substancias modelo: tolueno, clorobenzeno, ciclohexilbenzeno, benzofenona e metil estearato	Análise do espaço livre estático à alta temperatura Extração Líquida com diclorometano ou etanol	CG-EM	Migração	Nerin et al, 2003 (30)
		Compostos de aroma: aldeídos aromáticos, éteres, ácidos alifáticos, compostos aromáticos, alcanos de alto peso molecular, plastificantes, cetonas álcoois, éteres	Extração com fluido supercrítico (CO ₂)	ICP/EM (para testes de migração – substâncias inorgânicas)		
PEAD	Embalagem de PEAD virgem	Compostos Off-flavor de plástico: 8-nonenal	Destilação/ Extração Solventes: Água e diclorometano	CG/O (para localizar compostos desagradáveis)	Migração	Sanders et al, 2005 (69)
	Chips de Milho			CG-EM e 2-D CG-EM (identificar o maior contribuidor de odor)		

Tabela 2: Métodos analíticos utilizados para a análise de compostos voláteis, aplicadas para materiais de embalagens plásticas (continuação).

Material de embalagem	Matrizes analisadas	Compostos quantificados	Extração	Identificação/Deteção	Tipo de Interação	Referencia Bibliográfica
Embalagem flexível multicamada (celulose/ polietileno/ alumínio/ polietileno)	Embalagem flexível multicamada virgem	Compostos voláteis causadores de odor: compostos carbonílicos, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos (em hexadecano)	HS-SPME Múltiplo	CG-EM	Migração	Ezquerro et al, 2002 (59)
	Matéria prima usada na manufatura de embalagem flexível multicamada: celulose, alumínio, polietileno.					
PET	Garrafas de PET reciclado	Mistura de contaminantes: Ésteres e cetonas, hidrocarbonetos, clorocarbonetos, alcoois	Extração com solvente Solvente: Diclorometano	CG-EM	Migração	Nielsen et al, 1997 (31)
Embalagem flexível multicamada (celulose/ polietileno/ alumínio/ polietileno)	Embalagens flexíveis multicamadas virgens manufaturadas sob diferentes condições	Compostos voláteis orgânicos: ácido pentanóico, pentanal, 2,4-pentanodiona, hexanal, heptanal, octanal, tolueno, ácido acético, ácido hexanóico, decanal, 3-heptanona (em Hexadecano)	HS-SPME Múltiplo	CG-EM	Migração	Ezquerro et al, 2003 (70)
PET	Garrafas de PET virgem	Solução ácida aquosa contendo limoneno, linalol e acetato de linalila	Extração por fluido supercrítico (CO ₂)	CG-EM	Absorção	Safa e Bourelle, 1999 (29)
	Água		Extração líquido-líquido com diclorometano		Migração	
PET	PET reciclado (barreira funcional)	Compostos modelo: clorofórmio, tolueno, benzofenona, lindano Simulantes: água, 10% etanol, 3% ácido acético e isooctano	SPME	CG-EM	Migração	Cruz et al, 2006 (71)

Legenda das Siglas: PEBD= Polietileno de baixa densidade; CG= Cromatografia gasosa; DIC= Detector de ionização de chama; PET= Polietileno tereftalato; HFIP= Hexafluoro-iso-propanol; IP= Iso-propanol; PP= Polipropileno; EM= Espectrometria de massas; I= Ionometro; PC= policarbonato; LVI= Large volume injection (injeção de grande volume de amostra); PSAl= Poliestireno de alto impacto; HS-SPME= Headspace – Solid phase microextraction (análise do espaço livre com microextração em fase sólida); PEAD= Polietileno de alta densidade; SNIFF= Sistema olfatométrico; FTIR = Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectrofotometro de Infra-vermelho por Transformada de Fourier); CLAE= Cromatografia líquida de alta eficiência; PEE= Poliestireno expandido; DCE= detector de captura de elétrons; ICP= Inductively coupled plasma (plasma indutivamente acoplado); O= Olfatométrico

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RUNDH, B. The multi-faceted dimension of packaging Marketing logistic or marketing tool. *British Food Journal*, vol. 107, no. 9, p. 670-684, 2005.
2. ARVANITOYANNIS, I. And BOSNEA, L. Recycling of polymeric materials used for food packaging: current status and perspectives, *Food Reviews International*, vol. 17, no 3, p. 291–346, 2001.
3. AHMED, A., AHMED, N., SALMAN, A. Critical issues in packaged food business. *British Food Journal*, vol. 107, no. 10, p. 760-780, 2005.
4. HERNANDEZ, R., J.; SELKE, S., E., M. CULTER, J., D. *Plastics packaging – properties, processing, applications and regulations*. Hanser: Munich, 2000.
5. GARCÍA, R. S., SILVA, A. S., COOPER, I., FRANZ, R., LOSADA, P. P. Revision of analytical strategies to evaluate different migrants from food packaging materials. *Trends in Food Science & Technology*, vol. 17, p. 354–366, 2006.
6. SILVA, A. S., GARCÍA, R. S., COOPER, I., FRANZ, R., LOSADA, P. P. Compilation of analytical methods and guidelines for the determination of selected model migrants from plastic packaging. *Trends in Food Science and Technology* , vol. 17, p. 535-546, 2006.
7. ARVANITOYANNIS, I. And BOSNEA, L. Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 44, p. 63–76, 2004.
8. CATALÁ, R. & GAVARA, R. Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos. Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. CSIC. Valencia: Grafica Barrastil. 346p. 2002.
9. PADULA, M.; CUERVO, M. - Legislação de embalagem para contato com alimentos: MERCOSUL e outros países Latinoamericados. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* vol. 14, n.1, p.E8- E13, 2004.

10. DEVLIEGHERE, F.; MEULENAER, B.; SEKITOLEKO, P.; GARCIA, A., HUYGHEBAERT, A. Evaluation, modelling and optimization of the cleaning process of contaminated plastic food refillables. *Food Additives and Contaminants*, vol. 14, n. 6-7, p. 671-683, 1997.
11. MANNHEIM, C.H; MILTZ, J; LETZTER, A. Interaction between polyethylene laminated cartons and aseptically packed citrus juices. *Journal of Food Science*, vol. 52, n. 3, p.737-740, 1987.
12. IMAI, T.; HARTE, B., R; GIACIN, J., R. - Partition Distribution of Aroma Volatiles from orange juice into selected polymeric sealant films. *Journal of Food Science*, vol. 55, n. 1, p.158-161, 1990.
13. ARORA, D., K.; HANSEN, A., P.; ARMAGOST, M.; S. - Sorption of Flavor Compounds by Low Density Polyethylene Film. *Journal of Food Science*, vol. 56, n.5, p.1421-1423, 1991.
14. KONCZAL, J.,B.; HARTE, B.,R.; HOOJJAT, P.; GIACIN, J., R. - Apple Juice Flavor Compound Sorption by Sealant Films. *Journal of Food Science*, vol. 57, n. 4, p. 967-972, 1992.
15. BAYER, F., L. - Polyethylene terephthalate recycling for food-contact applications: testing, safety and technologies: a global perspective. *Food Additives and Contaminants*, vol. 19, Supplement 1; p.111-134, 2002.
16. FRANZ, R.; WELLE, F. Analytical screening and assessment of commercial available post-consumer PET recyclates for the re-use in food packaging. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, v. 95, p. 94-100, 1999.
17. 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 Cotnaminants*, vol. 21, no. 3, p. 265-286, 2004.

18. 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*, vol. 22, no 10, p. 999–1011, 2005.
19. WIDÉN, H., LEUFVÉN, A., NIELSEN, T. Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulant and functional barrier. *Food Additives and Contaminants*, vol. 21, no. 10, p. 993–1006, 2004.
20. FEIGENBAUM, A., DOLE, P., AUCEJO, S., DAINELLI, D., GARCIA, C. DE LA CRUZ, HANKEMEIER, T., N'GONO, Y., PAPASPYRIDES, C. D., PASEIRO, P., PASTORELLI, S., PAVLIDOU, S., PENNARUN, P.Y., SAILLARD, P., VIDAL, L., VITRAC, O., VOULZATIS, Y. Functional barriers: Properties and evaluation, *Food Additives and Contaminants*, vol. 22, n. 10, p. 956–967, 2005.
21. GNANASEKHARAN, V.; FLOROS, J. D. Migration and sorption phenomena in packaged foods. *Critical Review of Food Science Nutrition*, v. 37, n. 6, p. 519-559, 1997.
22. MOTTRAM, D. S. Chemical tainting of foods. *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 33, p. 19-29, 1998.
23. ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos e seus anexos. Resolução n. 105, de 19 de maio de 1999. *Diário Oficial (da Republica Federal do Brasil)*, p. 21-34, Brasília: 20 de maio de 1999.
24. RIBANI, M.; BOTTOLI, C.; COLLINS, C.; JARDIM, I., C., S., F., MELO, L.; F., C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quimica Nova*, v.27, n. 5, p. 771-780, 2004.
25. VALENTE SOARES, L., M. Como obter resultados confiáveis em cromatografia. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 60, n. 1, p. 79-84, 2001.
26. INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos e ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.

27. BRITO, N. M., JUNIOR, O. P. A., POLESE, L., RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente*, Curitiba, v. 13, jan./dez., p. 129-146, jan./dez. 2003
28. 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. II: Validation of extraction procedures, particle size sampling and crystallinity. *Food Additives and Contaminants*, vol. 20, n. 10, p. 972-984, 2003.
29. SAFA, H., L. & BOURELLE, F. Sorption- Desorption of Aromas on Multi-use PET Bottles. A Test Procedure. *Packaging Technology Science*, vol.12, p. 37-44, 1999.
30. 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*, vol. 20, n. 7, p. 668-677, 2003.
31. NIELSEN, T.; DAMANT, A. P.; CASTLE, L. Validation studies of a quick test for predicting the sorption and washing properties of refillable plastic bottles. *Food Additives and Contaminants*, vol. 14, n. 6-7, p. 685-693, 1997.
32. TEHRANY, E., A. & DESOBRY, S. Partition coefficients in food/packaging systems: a review. *Food Additives and Contaminants*, vol. 21, n. 12, p. 1186-1202, 2004.
33. PAIK, J. S. Comparison of sorption in orange flavor components by packaging films using the headspace technique. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, vol. 40, p. 1822-1825, 1992.
34. KALJURAND, M.; SMIT, H. C. Comparison of sample concentration methods and correlation chromatography for polymer dynamic headspace studies. *Chromatographia*, vol.39, n. 3-4, p. 210-215, 1994.
35. LEBOSSÉ, R.; DUCRUET, V.; FEIGENBAUM, A. Interactions between reactive aroma compounds from model citrus juice with polypropylene packaging film. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, vol. 45, n. 8, p. 2836-2842, 1997.

36. FREIRE, M. T. de A.; CASTLE, L.; REYES, F. G. R.; DAMANT, A. P. Thermal stability of polyethylene terephthalate food contact material: formation of volatiles from retail samples and implications for recycling. *Food Additives and Contaminants*, vol. 15, n. 4, p. 473-480, 1998.
37. REYNIER, A.; DOLE, P.; FRICOTEAUX, F.; SAILLARD, P.; FEIGENBAUM, A. Stabilization of aroma compounds through sorption-release by packaging polymers. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, vol. 52, p. 5653- 5662, 2004.
38. WIDÉN, H.; LEUFVÉN, A.; NIELSEN, T. Identification of chemicals, possibly originating from misuse of refillable PET bottles, responsible for consumer complaints about off-odours in water and soft drinks. *Food Additives and Contaminants*, vol. 22, n. 7, p. 681-692, 2005.
39. KWAPONG & HOTCHKISS, Comparative sorption of aroma compounds by polyethylene and ionomer food-contact plastics, *Journal of Food Science*, vol. 52, no. 3, p. 761-785, 1987.
40. LANDY, P., NICKLAUS, S., SEAMON, E., MIELLE, P., GUICHARD, E. Representativeness of extracts of offset paper packaging and analysis of the main odor-active compounds. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, vol. 52, p. 2326-2334, 2004.
41. HAKKARAINEN, M.; GRONING, M.; ALBERTSSON, A. Solid-phase microextraction (SPME) in polymer characterization – Long-term properties and quality control of polymeric materials. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, n. 3, p. 867-873, 2003.
42. VAN WILLIGE, R. W. G.; LINSSEN, J. P. H.; LEGGER-HUYSMAN, A.; VORAGEN, A. G. J. Influence of flavour absorption by food-packaging materials (low-density polyethylene, polycarbonate and polyethylene terephthalate) on taste perception of a model solution and orange juice. *Food Additives and Contaminants*, vol. 20, p. 84-91, 2003.

43. SOTO-VALDEZ, H.; GRAMSHAW, J. W.; VANDENGURG, H. J. Determination of potencial migrants present in Nylon 'microwave and roasting bags' and migration into olive oil. *Food Additives and Contaminants*, vol. 14, n. 3, p. 309-318, 1997.
44. ZHOU, Q., GUTHRIE, B., CADWALLADER, K. R. Development of a system for measurement of permeability of aroma compounds through multilayer polymer films by coupling dynamic vapour sorption with purge-and- trap/fast gas chromatography, *Packaging Technology and Science*, vol. 17, p.175–185, 2004.
45. VILLBERG, K.; VEIJANEN, A.; GUSTAFSSON, I.; WICKSTROM, K. Analysis of odour and taste problems in high-density polyethene. *Journal Chromatography A*, vol. 791, n. 1-2, p. 213-219, 1997.
46. FEIGENBAUM, A., SCHOLLER, D., BOUQUANT, J., BRIGOT, G., FERRIER, D., FRANZ, R., LILLEMARCK, L., RIQUET, A. M., PETERSEN, J. H., VAN LIEROP, B., YAGOUBI, N. Safety and quality of food contact materials. Part 1: Evaluation of analytical strategies to introduce migration testing into good manufacturing practice. *Food Additives and Contaminants*, vol. 19, no. 2, p. 184-201, 2002.
47. WEZL, T. & LANKMAYR, Comparative studies of the static and dynamic headspace extraction of saturated short chain aldehydes from cellulose-based packaging materials, *Analatycal Bioanalytical Chemistry*, vol. 372, p. 649-653, 2002.
48. GARRIGÓS, M. C.; MARIN, M. L.; CANTO, A.; SÁNCHEZ, A. Determination of residual styrene monomer in polystyrene granules by gás chromatography-mass spectrometry. *Journal Chromatography A*, vol. 1061, n. 2, p. 211-216, 2004.
49. NONGONIERMA, A., CAYOT, P., QUÉRÉ, J-L, SPRINGETT, M., VOILLEY, M. Mechanims of extraction of aroma compounds from foods, using adsorvents. Effect of various parameters. *Food Reviews International*, vol. 22, p. 51-94, 2006.
50. VILLBERG, K.; VEIJANEN, A.; GUSTAFSSON, I. Identification of off-flavour compounds in high-density polyethylene (HDPE) with different amounts of abscents. *Polymer Engineeering and Science*, vol. 38, n. 6, p. 922-925, 1998.

51. ZHANG, Z., PAWLISZYN, J. headspace solid-phase microextraction, *Analytical Chemistry*, vol. 65, p. 1843-1852, 1993.
52. PAWLISZYN, J.; *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. New York: Wiley-VHC, 1997.
53. EZQUERRO, O.; PONS, B.; TENA, M. T. Multiple headspace solid-phase microextraction for the quantitative determination of volatile organic compounds in multilayer packagings. *Journal Chromatography A*, vol. 999, p. 155-164, 2003.
54. EZQUERRO, O.; PONS, B.; TENA, M. T. Evaluation of multiple solid-phase microextraction as a technique to remove the matrix effect in packaging analysis for determination of volatile organic compounds. *Journal Chromatography A*, vol. 1020, n. 2, p. 189-197, 2003.
55. BALTUSSEN, E., CRAMERS, C. A., SANDRA, P. J. F. Sorptive sample preparation – a review, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, vol. 373, p. 3-22, 2002.
56. LAOUBI, S.; VERGNAUD, J.M. Modelling transport between a monolayer and a bi-layer polymeric package and food. *Food Additives and Contaminants*, vol. 14, n. 6-7, p. 641-647, 1997.
57. LANÇAS, F. M. *Cromatografia em Fase Gasosa*. 1 ed. São Carlos: Acta Eventos, vol. 1, p.240, 1993.
58. VALENTE SOARES, L. M. Como obter resultados confiáveis em cromatografia. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, Vol. 60, no 1, p. 79-84, 2001.
59. EZQUERRO, O.; PONS, B.; TENA, M. T. Development of a headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the identification of odour-causing volatile compounds in packaging materials. *Journal Chromatography A*, vol. 963, n. 1-2, p. 381-392, 2002.
60. GROB, K. Comprehensive analysis of migrates from food-packaging materials: a challenge. *Food Additives and Contaminants*, Vol. 19, p. 185-191, 2002.

61. HUBER, M.; FRANZ, R. Identification of migratable substances in recycled high density polyethylene collected from household waste. *Journal of High Resolution Chromatography*, v. 20, n. 8, p. 427-430, 1997.
62. TOMLINSON, M. J., SASAKI, T. A., WILKINS, C.L. Applications of multidimensional - gas chromatography - mass spectrometry and gas chromatography – Fourier Transform infrared – mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, vol. 15, p. 1-14, 1996.
63. SASAKI, T. A. WILKINS, C. L. Gas chromatography with Fourier transform infrared and mass spectral detection. *Journal Chromatography A*, vol. 842, p. 341-349, 1999.
64. 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*, vol. 20, n. 9, p. 859-874, 2003.
65. SALAFRANCA, J.; CACHO, J.; NERIN, C. Determination of volatile and semivolatile model contaminants in recycled high impact polystyrene from food contact applications comparison of purge and trap, coevaporation and total dissolution methods. *Journal Chromatography A*, vol. 51, p. 615-622, 2000.
66. EZQUERRO, O.; PONS, B.; TENA, M. T.; Direct quantification of volatile organic compounds in packaging materials by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal Chromatography A*, vol. 985, n.1-2, p. 247-257, 2003.
67. KUSCH, P.; KNUPP, G. Headspace-SPME-GC-MS identification of volatile organic compounds released from expanded polystyrene. *Journal Polymer Environmental*, vol. 12, n. 2, p. 83-87, 2004
68. FRANZ, R.; WELLE, F. Recycled poly (ethylene terephthalate) for direct food contact applications: challenge test of an inline recycling process. *Food Additives and Contaminants*, v. 19, n. 5, p. 502-511, 2002.

69. SANDERS, R. A.; ZYZAK, D. V.; MORSCH, T. R.; ZIMMERMAN, S. P.; SEARLES, P. M.; STROTHERS, M. A.; EBERHART, B. L.; WOO, A.K. Identification of 8-nonenal as an important contributor to “plastic” off-odor in polyethylene packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 53, n. 5, p. 1713-1716, 2005.
70. EZQUERRO, O.; PONS, B.; TENA, M. T. Headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry applied to quality control in multilayer-packaging manufacture. *Journal Chromatography A*, vol. 1008, n. 1, p. 123-128, 2003.
71. CRUZ, S. A.; ZANIN, M.; NERIN, C.; MORAES, M. A. B. 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*, vol. 23, n. 1, p. 100-106, 2006.

CAPÍTULO 3

MÉTODO ANALÍTICO PARA A DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES VOLÁTEIS PROVENIENTES DE EMBALAGENS DE POLIETILENO TEREFTALATO (PET) E SUA APLICAÇÃO EM MATERIAIS PÓS-CONSUMO

Este trabalho será submetido para publicação na Revista *Food Additives and Contaminants*

Método analítico para a determinação de contaminantes voláteis provenientes de embalagens de polietileno tereftalato (PET) e sua aplicação em materiais pós-consumo

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um método cromatográfico (cromatografia gasosa com detector de ionização de chama – CG/DIC) simples, prático e de baixo custo baseado em técnica de extração com concentração dinâmica do espaço livre em armadilha de tenax para a determinação de contaminantes voláteis presentes em embalagens de polietileno tereftalato (PET). A confirmação da identidade dos contaminantes foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e pelo índice de Kovats. À pressão reduzida de 11 cmHg, a temperatura ótima de extração foi de 155°C durante 90 minutos. As condições cromatográficas foram: coluna DB-5 de 60 m x 0,32 mm i.d. x 0,25 μ m, fluxo do gás de arraste (N_2) de 1,3 mL min⁻¹, temperatura do injetor de 250°C, do detector 300°C e tempo *splitless* de 0,75min. A temperatura inicial do forno foi de 40°C, mantida por 8 min, e então aquecido a 130°C a 3°C min⁻¹ e mantida por 1 min; de 130°C a 250°C a 6°C min⁻¹, mantida por 5 min. O método foi validado mediante avaliação dos seguintes parâmetros analíticos: seletividade, sensibilidade, linearidade e faixa linear de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão intra e inter-ensaios e aplicado na análise de materiais de PET pós-consumo que tinham sido submetidos a dois regimes diferentes de lavagem que são aplicados atualmente no Brasil.

Palavras chave: Extração, Validação, Cromatografia gasosa, PET

ABSTRACT

A chromatographic method (gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID)) that is simple, practical and of low cost, based on the technique of headspace with dynamic concentration using tenax trap, is presented for the determination of the volatile contaminants in polyethylene terephthalate (PET) packaging. The identity of the volatile contaminants was established by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and the Kovats index. At the reduced pressure of 11 cmHg the optimized temperature of extraction was 155°C, for 90 minutes. The chromatographic conditions were: DB-5 column (60 m x 0.32 mm i.d. x 0.25 µm), gas flow (N₂) 1.3 mL min⁻¹, injector temperature 250°C, detector temperature 300°C and splitless time of 0.75 min. The initial oven temperature was held at 40°C for 8 min, then heated to 130°C at 3 °C min⁻¹ and held for 1 min, and then to 250°C at 6°C min⁻¹ and held for 5 min. The method was validated through the following performance criteria: selectivity, sensitivity, linearity and linear range, detection and quantitation limits, accuracy and intra and inter-assays precision. The method was applied in the analysis of samples of PET post-consumption submitted to two different washing procedures currently applied in Brazil.

Key words: Extraction, Validation, Gas chromatography, PET

1. Introdução

O aumento da produção do resíduo sólido urbano é um fato que vem ocorrendo em nível mundial, em proporções que dependem do tamanho da população e do desenvolvimento econômico local. Nos últimos anos, a preocupação em relação ao aumento do volume de resíduos proveniente de materiais plásticos tem recebido maior destaque. Em consequência, o reaproveitamento de materiais plásticos descartados nos resíduos urbano e residencial, por meio de seu reprocessamento vem ganhando apoio em todo o mundo, principalmente através de entidades que se preocupam com a preservação ambiental.

Dentre os materiais de embalagens plásticas disponíveis no mercado consumidor, o PET, tem sido um dos polímeros de maior aplicação na atualidade [ILSI, 2000; Freire *et al*, 1997]. Poliéster termoplástico, o PET tem como boas características a leveza, a resistência mecânica, rigidez, transparência e propriedades de barreira à gases, gordura e umidade, sendo empregado em larga escala para fabricação de garrafas para refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis, destilados, isotônicos e cervejas. Este polímero também é aplicado como filmes em estruturas multicamadas para café, biscoitos, laminados flexíveis esterilizáveis, *bag-in-box*, produtos cárneos, entre outras aplicações [Abipet, 2006; Hernandez *et al*, 2004; Robertson, 2005; ILSI, 2000].

Materiais de embalagem possuem em sua composição não somente o polímero base, mas também resíduos provenientes do processo de polimerização, tais como monômeros, oligômeros, catalisadores, entre outras substâncias, além de aditivos incorporados durante o processo de transformação. Por processo de migração essas substâncias poderão ser transferidas aos alimentos com os quais entrem em contato. Por

outro lado, há a preocupação de que constituintes dos alimentos sejam transferidos à estrutura da embalagem, permanecendo absorvidos e comprometendo, assim, as propriedades físico-mecânicas da mesma [Catalá e Gavara, 2002].

No que se refere a processos de reciclagem para posterior uso do material reciclado em alimentos, deve-se considerar não somente a contaminação das embalagens por compostos químicos provenientes do alimento acondicionado como, por exemplo, aromas de sucos de fruta, como também por substâncias provenientes da má utilização da embalagem pelo consumidor antes do descarte [Bayer, 2002]. A presença de contaminantes intrínsecos provenientes do processo de transformação, tais como aditivos químicos e seus produtos de degradação devem ser igualmente considerados, uma vez que os processos convencionais de reprocessamento ocorrem a temperaturas elevadas [Widén *et al*, 2004]. Desta forma, deve-se assegurar que o material recuperado, quando destinado ao contato com alimentos, apresente as mesmas características apresentadas pelo material virgem de uso aprovado pelos órgãos regulamentadores [Kuznesof & Vanderveer, 1995].

A aplicação de reciclados para contato com alimentos tem sido possível graças ao desenvolvimento de tecnologias de descontaminação. Os principais processos comumente aplicados para PET incluem a lavagem convencional e a super lavagem. A lavagem convencional envolve somente a seleção, moagem, lavagem e secagem dos *flakes* de PET. 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 [Franz *et al*, 2004; Triantafyllou *et al*, 2002]. 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 alta temperatura (225°C) e vácuo potente [Franz *et al*, 2004; Franz & Welle, 2002].

O produto reciclado, após este último processo, poderia ser comparável ao material virgem e sua aplicação na produção de embalagens para contato direto com alimentos seria viável. Porém, apesar dos bons resultados obtidos por esta tecnologia, no Brasil questiona-se sua eficiência para garrafas de PET pós-consumo. Este questionamento baseia-se nas diferentes características do material pós-consumo brasileiro, uma vez que não há neste país um sistema de coleta seletiva eficiente, sendo grande parte do material pós-consumo direcionada aos lixões.

Dadas as incertezas associadas à qualidade de materiais recuperados para aplicação no contato direto com alimentos, foi desenvolvido o sistema multicamada para PET reciclado, com uma camada como barreira funcional. Este sistema é constituído por três camadas PET, sendo a intermediária constituída do reciclado e a camada externa e interna de material virgem, desta forma separando os possíveis contaminantes do contato com o produto alimentício. Ainda assim a camada de polímero virgem não proporciona uma barreira completa e a migração ocorre de forma mais lenta enquanto os contaminantes difundem-se através do material virgem. Conseqüentemente, torna-se importante avaliar a qualidade química de materiais reciclados [Nielsen *et al*, 1997; Sadler, 1995]. Para tanto, faz-se necessário o desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos para a determinação

de contaminantes provenientes de embalagens plásticas virgens e recicladas que auxiliam no gerenciamento do risco à saúde do consumidor.

Técnicas para a extração de compostos voláteis absorvidos pelo material de embalagem incluem o emprego de solventes, concentração do extrato e posterior determinação por cromatografia em fase gasosa (CG), utilizando detector de ionização de chama (DIC) ou espectrometria de massas (EM) [Lebossé *et al*, 1997; Paik, 1992; Reynier *et al*, 2004; Freire *et al*, 1998; Kaljurand & Smit, 1994; Widén *et al*, 2005]. Atualmente, os sistemas de extração mais empregados envolvem a análise do espaço livre. Há variações para esta técnica analítica, tais como a análise direta do espaço livre, concentração estática e dinâmica do espaço livre com utilização de armadilhas constituídas de polímeros porosos, em especial o tenax [Franz *et al*, 2004; Van Willige *et al*, 2003; Kaljurand & Smit, 1994; Hakkarainen *et al*, 2003; Soto-Valdez *et al*, 1997; Widén *et al*, 2005; Nongonierma *et al*, 2006]. Avanços alcançados incluem sistemas automáticos que permitem o acoplamento do amostrador do espaço livre ao injetor do cromatógrafo a gás, conhecido por sistema de injeção *purge and trap* [Lebossé, 1997; Wezl T. & Lankmayr, 2002; Reynier *et al*, 2004; Villberg *et al*, 1998; Kaljurand & Smit, 1994]. Uma modificação recente introduzida para a análise em fase sólida em matrizes como materiais de embalagem é o sistema por microextração em fase sólida [Zhang & Pawliszyn, 1993; Ezquerro *et al*, 2003; Pawliszyn, 1997].

Para a identificação de compostos voláteis a técnica de maior aplicação é a cromatografia em fase gasosa com detector de espectrometria de massas, auxiliada pelo emprego de diversas ferramentas auxiliares, tais como comparação entre tempo de retenção do analito e do padrão, co-cromatografia que consiste da adição de padrão à amostra e verificação do aumento do tamanho do pico cromatográfico ou aparecimento de um pico

adicional, índices de retenção (ex. índice de Kovatz), entre outras [Lanças, 1993; Valente Soares, 2001].

No presente estudo foi desenvolvido e validado método analítico para a determinação de contaminantes voláteis em embalagens de PET, utilizando na etapa de extração a concentração dinâmica do espaço livre e para separação, identificação e quantificação técnicas cromatográficas. Para tanto, cromatografia a gás com detector de ionização de chama (CG/DIC) foi utilizada na validação e quantificação e a cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) como técnica de confirmação na identificação de substâncias oriundas da embalagem de PET. O método desenvolvido foi utilizado para avaliar dois regimes diferentes de lavagem de embalagens PET pós-consumo atualmente aplicados industrialmente no Brasil.

2. Materiais e métodos

2.1 Reagentes

Foram utilizados tolueno (grau de pureza 99,9%), clorobenzeno (grau de pureza 99%), benzaldeído (grau de pureza 99%) e linalol (grau de pureza 98%), todos provenientes da Merck (Alemanha); e (R) – (+) - limoneno (grau de pureza 97%) da Sigma-Aldrich (EUA). As soluções foram preparadas através de diluição em n-hexano (para cromatografia em fase líquida, com pureza de 98%) da Merck (Alemanha).

2.2 Amostras

Amostras de garrafas de PET virgem foram doadas pela Engepack Embalagens S.A., localizada em São Paulo, SP. Amostras de PET pós-consumo foram doadas por empresa brasileira de reciclagem do Estado de São Paulo, as quais consistiam de amostras submetidas a tratamento de lavagem com água (Regime de Lavagem 1: amostras A, B e C) e de amostras do Regime de Lavagem 1 posteriormente submetidas a etapas de processamento que incluíram: lavagem dos *flakes* a quente com hidróxido de sódio e detergentes, lavagem por fricção e secagem do material (Regime de Lavagem 2: Amostras A₁, B₁ e C₁). Todas as amostras foram trituradas em Moinho Marconi Modelo MA580 (Brasil) até obtenção de granulometria inferior a 20 mesh (850 micron).

2.3 Processo de extração

Os contaminantes voláteis foram extraídos usando a técnica modificada de concentração dinâmica do espaço livre descrita por Franco & Rodriguez, 1983. Na Figura 1 está apresentado o sistema utilizado para obtenção dos extratos. Vinte e oito gramas de amostra, correspondentes ao peso de uma garrafa de PET com capacidade de 510 mL, foram colocadas no balão de 250 mL. A armadilha, contendo 100 mg de Tenax TA 60/80 mesh (Supelco, USA) foi adaptada à saída do balão e colocado dentro de um banho de resfriamento com temperatura de $-10 \pm 3^{\circ}\text{C}$. As condições de análise foram: pressão reduzida de 14.600 Pa (11 cmHg), temperatura de $155^{\circ}\text{C} (\pm 5^{\circ}\text{C})$ e 90 minutos de extração. As substâncias voláteis capturadas no Tenax foram eluídas utilizando n-hexano em quantidade suficiente para completar um volume de 1,5 mL sendo diretamente colocados

em frascos com capacidade de 2 mL, juntamente com 30 μL de linalol $17,4 \mu\text{g L}^{-1}$ (usado como padrão interno).

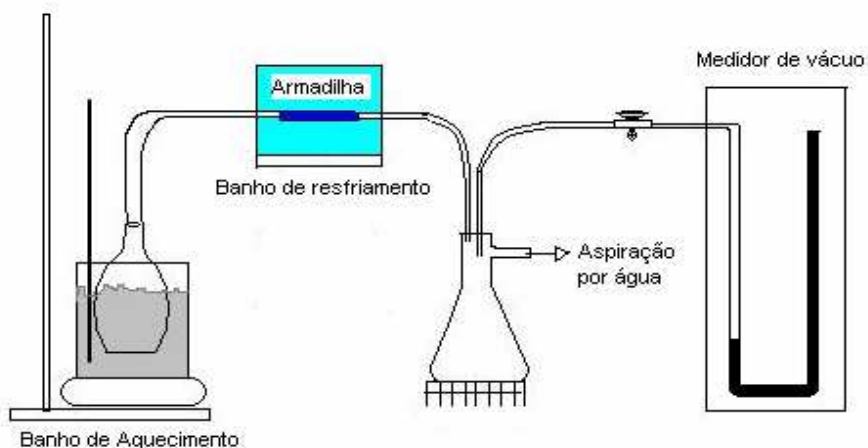


Figura 1. Sistema de extração por concentração dinâmica do espaço livre com emprego de pressão reduzida.

2.4 Equipamentos

2.4.1 CG/DIC (Cromatografia a gás com detector de ionização de chama)

Foi utilizado cromatógrafo Varian, modelo 3400, com injetor *split/splitless* modelo 1075, coluna DB-5 (J&W Scientific, USA) de 60 m x 0,32 mm i.d. x 0,25 μm . As condições de operação do CG foram as seguintes: gás de arraste (N_2) a uma pressão constante de 20 psi e fluxo de $1,3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (quando determinado na temperatura de forno de 100°C); temperatura do injetor de 250°C , do detector 300°C e tempo *splitless* de 0,75 min. O volume injetado foi de 2 μL . A temperatura inicial do forno foi de 40°C , mantida por 8min, e então aquecido a 130°C a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantida por 1 min ; de 130°C a 250°C a $6^\circ\text{C}/\text{min}$, mantida por 5 min.

2.4.2 CG-EM (Cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massas)

Utilizou-se equipamento Shimadzu, QP5000 system, faixa de massa de 35 - 450 m/z, com uma coluna DB-5 (J&W Scientific, USA) de 60 m x 0,32 mm i.d. x 0,25 µm. As condições de operação do CG foram as seguintes: gás de arraste (He a uma pressão constante de 69,6 KPa e fluxo de 1,3 mL.min⁻¹ (quando determinado na temperatura de forno de 100°C); a temperatura do injetor e do detector foi de 250°C e o tempo *splitless* de 0,75 min. O volume injetado foi de 2 µL. A temperatura inicial do forno foi de 40°C, mantida por 8 min, e então aquecido a 130°C a 3°C/min e mantida por 1 min ; de 130°C a 250°C a 6°C/min, mantida por 5 min.

2.5 Sistema cromatográfico

Os parâmetros empregados para avaliar a separação cromatográfica das substâncias modelo no CG/DIC foram: fator de retenção (k), resolução (Rs) e fator de separação (α). Esses parâmetros foram calculados a partir de valores extraídos dos cromatogramas conforme descrito por Bruce *et al*, 1998.

2.6 Validação do método

O método foi validado em nosso laboratório (in-house) conforme os seguintes critérios: linearidade e faixa linear de trabalho, seletividade, sensibilidade, limites de detecção e de quantificação, exatidão e precisão intra e inter-ensaios (Ribani *et al*, 2004 e Valente Soares, 2001).

A linearidade, faixa linear de trabalho, sensibilidade e os limites de detecção e quantificação foram estabelecidos segundo os dados da curva analítica obtida pela

determinação em triplicata de quatro substâncias modelo (tolueno, clorobenzeno, benzaldeído e limoneno) em cinco níveis de concentração: 36, 83, 155, 298, 597 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para tolueno; 34, 80, 148, 285, 571 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para clorobenzeno; 16, 32, 76, 140, 270, 540 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para benzaldeído e 17, 35, 81, 150, 289, 578 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para limoneno. A sensibilidade foi expressa pelo coeficiente angular da curva analítica. Os limites de detecção e quantificação para cada substância modelo foram calculados de acordo com Miller & Miller, 1993, usando as seguintes expressões: $LOD=3s_{y/x}/m$ e $LOQ=10 s_{y/x}/m$ onde $s_{y/x}$ é o desvio padrão dos resíduos e m é o coeficiente angular da curva de calibração.

A seletividade foi avaliada comparando-se os cromatogramas dos extratos obtidos para a matriz isenta da substância de interesse e a matriz adicionada com cada uma das substâncias modelo.

A precisão intra-ensaio do método foi expressa como o desvio padrão relativo (% RSD) da medida da área dos picos ($n=3$). Os resultados obtidos foram avaliados com o método operando durante um mesmo dia nas mesmas condições, usando-se as soluções de cada analito em três níveis diferentes de concentração, sendo eles 1,2x LQ, 2x LQ e 5x LQ. A precisão inter-ensaio foi determinada para estes mesmos níveis de concentração, em dias diferentes, avaliando-se as recuperações de nove extrações para cada nível, expressas também em % RSD.

A exatidão do método foi determinada através da recuperação de nove extrações de um mesmo nível em dias diferentes, expressas em porcentagem de recuperação.

2.7 Avaliação Estatística

A avaliação estatística dos dados na etapa de otimização das condições de extração (item 3.3) foi feita utilizando o programa SIMCA - P software (v. 11.0, Umetrics, Umea, Sweden) para a análise do componente principal (PCA) utilizando o *Loading Column Plot*.

Para a construção das curvas analíticas e obtenção de dados para a validação, foi utilizado o Programa GraphPad Software, versão 2.01 (GraphPad Software, Inc.).

3. Resultados e discussão

3.1 Escolha das substâncias modelo

No presente estudo, tolueno, clorobenzeno, benzaldeído e limoneno foram escolhidos como substâncias modelo representativas dos contaminantes voláteis. Assim, conforme protocolo do US-FDA, 2006, tolueno e clorobenzeno foram selecionados como representantes das substâncias voláteis apolares e limoneno como representante de compostos de aroma, os quais são freqüentemente determinados na análise de material pós-consumo. A presença de benzaldeído em embalagens de PET recicladas tem sido freqüentemente relatada por vários autores, sendo também considerado como composto de aroma [Bayer, 2002; Pierce *et al*, 1995; Nerín *et al*, 2003].

3.2 Otimização das condições cromatográficas

Devido à complexidade das amostras, a primeira fase deste estudo fundamentou-se na determinação das condições ótimas de análise cromatográfica. Para o desenvolvimento do método cromatográfico foram considerados os parâmetros de

adequabilidade do sistema (N , R_s , α , k) calculados segundo Bruce *et al*, 1998, os quais estão apresentados na Tabela I.

Como existem muitas classes diferentes de contaminantes voláteis com diferentes polaridades que podem estar presentes no material plástico pós-consumo, as condições cromatográficas foram estabelecidas visando uma boa resolução entre tolueno, clorobenzeno, benzaldeído, limoneno e linalol (usado como padrão interno).

Tabela I. Parâmetros de adequabilidade do sistema cromatográfico.

Parâmetros de adequabilidade do sistema	Tolueno	Clorobenzeno	Benzaldeído	Limoneno	Linalol (PI)
Número de pratos/m (N)	7.600	14.517	33.303	47.814	65.108
Fator de retenção (k)	2,06	3,19	5,45	6,84	8,16
	Clorob./Tol.	Benz./Clorob.	Lim./Benz.	Linal./Lim.	
Resolução (R_s)	64,57	124,83	75,65	71,49	
Fator de Separação (α)	1,55	1,71	1,25	1,19	

Quanto ao fator de retenção (k) e de separação (α) todos os resultados se apresentaram dentro dos valores recomendados pela literatura ($k > 2$ e $1,05 < \alpha < 2,0$, respectivamente). Já para quantificação é recomendado uma resolução mínima de 1 entre os dois picos mais próximos, e todos os resultados se apresentaram dentro deste valor ($R_s > 1$), [Bruce *et al*, 1998]. Estes parâmetros indicam separação e resolução adequadas dos contaminantes modelo nas condições estabelecidas.

O perfil cromatográfico, obtido por CG/DIC, das substâncias modelo e do extrato das garrafas virgens de PET é apresentado na Figura 2.

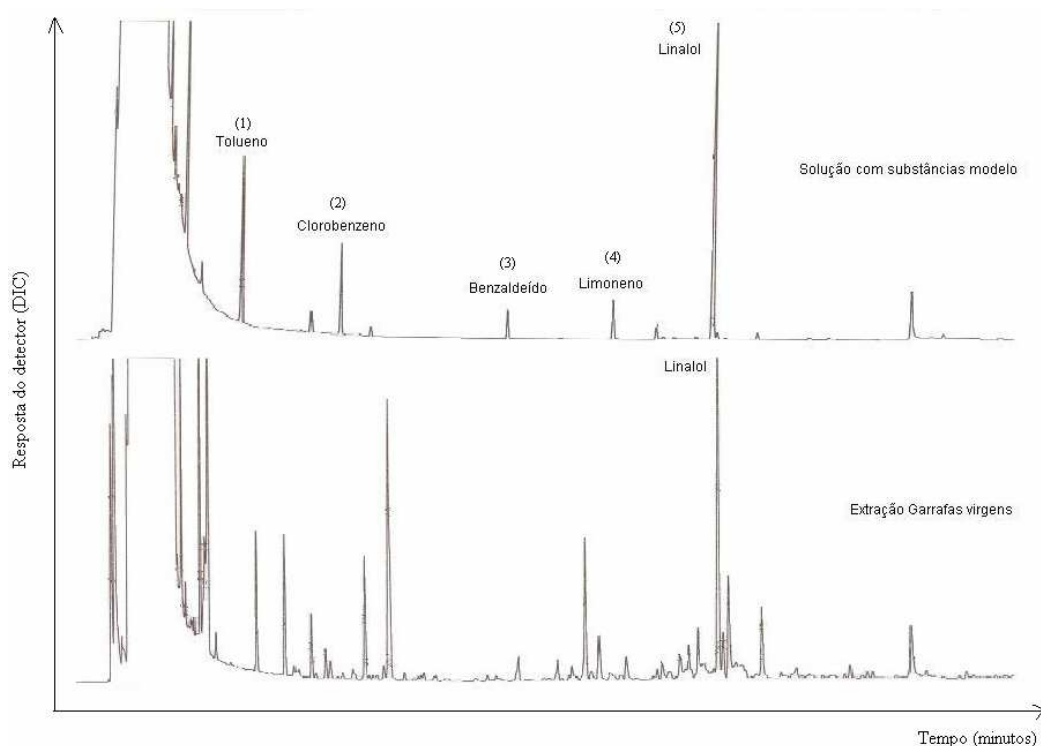


Figura 2. Perfil cromatográfico de (1) tolueno, (2) clorobenzeno, (3) benzaldeído, (4) limoneno e (5) linalol (tr_1 7.4 min, tr_2 10.6 min, tr_3 16.4 min, tr_4 20.3 min, tr_5 24.2 min, respectivamente). Condições cromatográficas: Coluna DB-5 de 60m x 0,32mm i.d. x 0,25 μ m, nitrogênio como gás de arraste, temperatura do injetor de 250°C e do detector de 300°C, temperatura de programação de 40°C/8min a 130°C/1min, 3°C/min; e de 130°C/1min a 250°C/5min, 6°C/min.

3.3 Otimização das condições de extração

Ensaio preliminares para extração de voláteis demonstraram que a utilização de temperaturas acima de 170°C causavam mudança de coloração (amarelo) do material de embalagem, indicando degradação indesejável do polímero. Nestas condições, verificou-se igualmente a degradação acentuada do limoneno, demonstrada pelos baixos níveis de recuperação encontrados.

Com base nestes resultados, a temperatura de 155°C foi selecionada, variando-se o tempo de extração para a avaliação dos níveis de recuperação das substâncias modelo. A Figura 3 mostra o perfil de recuperação em 4 diferentes tempos: 30, 60, 90 e 120 minutos.

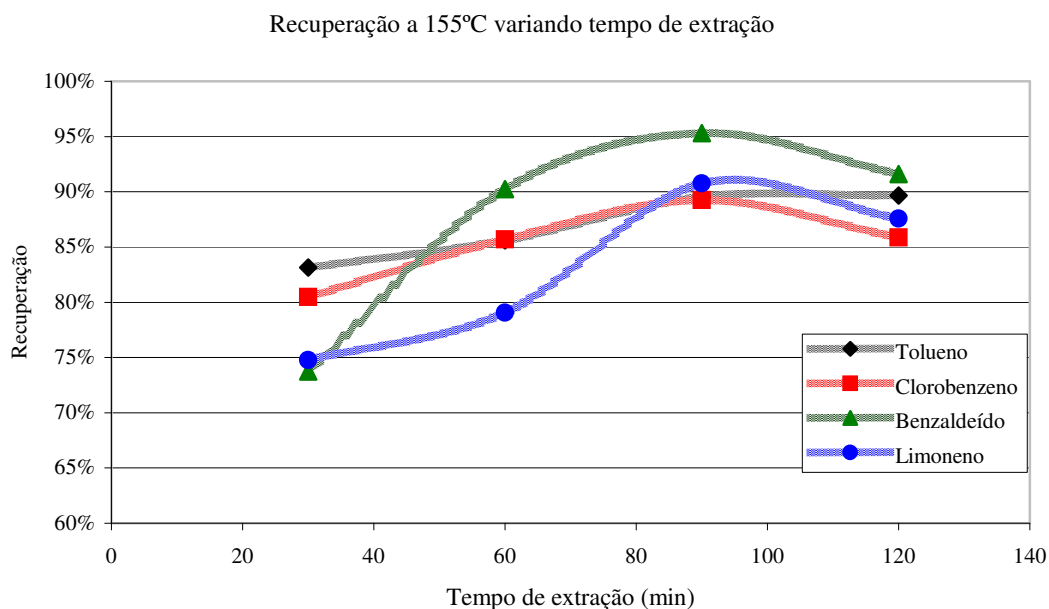


Figura 3. Recuperação de cada substância modelo em função do tempo de extração.

A avaliação estatística (*Loading Column Plot*) dos dados apresentados na Figura 3 indicou que a melhor condição de extração dos contaminantes voláteis foi a de 155°C durante 90 minutos de extração, a qual apresentou porcentagem de recuperação superior a 89 % para todas as substâncias avaliadas.

3.4 Validação do método analítico

Os parâmetros de validação do método determinados para cada uma das substâncias modelo são apresentados na Tabela II.

Cabe ressaltar que neste estudo utilizou-se uma ampla faixa de trabalho, devido ao desconhecimento do histórico e conseqüentemente dos níveis de concentração de contaminantes possivelmente presentes das amostras avaliadas. Os resultados apresentados demonstram que, para a faixa de concentração avaliada, obteve-se proporcionalidade confiável entre a concentração dos analitos e as áreas correspondentes aos picos cromatográficos.

A seletividade foi avaliada para cada substância modelo comparando-se o sinal cromatográfico no tempo de retenção de cada analito com um extrato da matriz de garrafa virgem e um extrato da matriz contendo esses contaminantes, sendo que nenhum interferente eluiu no mesmo tempo de retenção destas substâncias modelo, com boa resolução entre os picos ao longo do cromatograma (Figura 2).

Levando-se em conta o nível máximo de resíduo de contaminantes considerado negligenciável pelo US-FDA, 2006, para materiais reciclados direcionados ao contato com alimentos ($220 \mu\text{g Kg}^{-1}$), verifica-se que o método desenvolvido por apresentar alta detectabilidade, atende esse limite, visto que os limites de quantificação apresentados pelas substâncias modelo foram uma ordem de magnitude mais baixos do que o limite de contaminação considerado negligenciável (Tabela II).

Em geral, tanto a precisão intra-ensaio como a inter-ensaios apresentaram valores de RSD menores do que 15 % (Tabela II). Segundo Huber 1998, em métodos de análise de traços e impurezas, são aceitos RSD de até 20 %, dependendo da complexidade da amostra.

A exatidão do método foi avaliada mediante testes de recuperação das substâncias modelo. Os intervalos aceitáveis de recuperação para análise de resíduos geralmente são entre 70 e 120 %, com RSD de até ± 20 % [Huber, 1998]. Desta forma, os valores de

recuperação obtidos para o Tolueno (90-119 %), Clorobenzeno (80-105 %), Benzaldeído (108-115 %) e Limoneno (96-112 %) demonstraram a exatidão adequada do método.

3.5 Análise das amostras do mercado – Identificação

As amostras testadas foram *flakes* de PET pós-consumo, as quais foram submetidas a dois regimes de lavagem: amostras do Regime 1 (A, B, C) e do Regime 2 (A₁, B₁, C₁). Os regimes de lavagem estão descritos no item 2.2.

Em todas as amostras analisadas por CG-EM, 47 compostos voláteis com massa molecular no intervalo de 86 a 282u foram identificados. Estes compostos pertencem principalmente a grupos de aldeídos e hidrocarbonetos (alcanos). Na Tabela III são apresentados os compostos voláteis identificados nas embalagens de PET pós-consumo submetidas aos dois regimes de lavagem. Com o intuito de corroborar a identidade de cada um dos compostos identificados por CG-EM, na Tabela II também são apresentados os valores de índices de Kovats experimentais e aqueles obtidos por outros autores e que são relatados no *National Institute of Standards and Technology Chemistry Webbook* (NIST, 2005).

Tabela II: Parâmetros de validação para determinação de contaminantes voláteis por Concentração dinâmica do espaço livre – GC/FID.

Parâmetros de validação	Tolueno			Clorobenzeno			Benzaldeído			Limoneno		
Equação da curva analítica	y=0,1556x + 0,0644			y=0,1106x + 0,0583			y=0,1129x + 0,0817			y=0,1488x + 0,0353		
Faixa linear de trabalho (µg. kg ⁻¹)	40 a 600			35 a 570			20 a 540			20 a 580		
Linearidade^a	0,9994			0,9997			0,9999			0,9999		
Sensibilidade (u.a.ng⁻¹)	0,1556			0,1106			0,1129			0,1488		
Níveis de concentração (µg. kg ⁻¹) ^b	72	119	298	72	119	297	30	49	122	31	51	127
Precisão intra-ensaio 1 (% RSD, n=3)	3,8	6,3	7,8	9,3	1,6	9,1	8,5	4,7	8,0	4,5	4,5	17,7
Precisão intra-ensaio 2 (%RSD, n=3)	6,6	13,1	13,4	8,9	13,5	7,7	7,8	4,5	5,2	14,1	6,8	6,1
Precisão intra-ensaio 3 (%RSD, n=3)	5,4	5,6	5,9	1,3	3,5	2,9	0,6	2,0	0,2	4,9	19,6	2,3
Precisão inter-ensaios (% RSD, n=9)	9,4	11,6	9,6	17,8	11,7	6,2	6,3	5,8	6,5	9,5	14,3	11,3
Recuperação n=9 (%)^c	105,4	119,0	90,3	80,5	105,6	91,8	115,5	110,3	108,3	109,8	112,5	95,8
Limite de detecção (µg kg ⁻¹) ^d	15			10			7			7		
Limite de quantificação (µg kg ⁻¹) ^d	40			35			20			20		

^aLinearidade expressa como coeficiente de correlação linear da curva de calibração.

^bNíveis de concentração calculados com base em 1,2x LQ / 2x LQ / 5x LQ, considerando que os ensaios posteriores serão executados com 28g de PET (peso representativo de uma garrafa de 510 mL)

^cA recuperação foi determinada em amostras de PET virgem fortificadas.

^dOs limites de detecção e determinação determinados pelos resultados do desvio da curva de calibração

Tabela III. Compostos identificados por CG-EM em amostras de PET pós-consumo submetidas a dois diferentes regimes de lavagem e respectivos valores de índices de Kovats experimentais e relatados na literatura.

Compostos identificados	KI (Exp)	KI (Lit)	Regime de Lavagem 1	Regime de Lavagem 2
<i>Aldeídos</i>				
Pentanal	682	683	A, B, C	-----
Hexanal ^{av}	798	798	A, B, C	B ₁ , C ₁
Heptanal	899	899	B, C	B ₁ , C ₁
2-heptenal	958	957	B, C	C ₁
Octanal ^{av}	1001	1001	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
2-octenal	1059	1060	A, B, C	B ₁ , C ₁
Nonanal ^{av}	1102	1102	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Decanal ^{av}	1204	1204	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
2-decenal	1262	1262	A, B, C	B ₁ , B ₁
Trans-2-undecenal	1367	1365	A, B, C	A ₁ , C ₁
<i>Alcoois</i>				
2-hexanol ^{av}	795	797	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
2-metil fenol ou o-cresol	1056	1055	C	B ₁ , C ₁
3-metil fenol ou m-cresol	1076	1077	-----	C ₁
<i>Cetonas</i>				
3-hexanona ^{av}	784	784	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
2-hexanona ^{av}	788	787	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Isopentil acetato*	881	881	B	B ₁
Acetofenona	1066	1066	B, C	B ₁
<i>Ácidos carboxílicos</i>				
Acido hexanóico	996	997	C	-----
Acido octanóico	1176	1175	C	-----
<i>Hidrocarbonetos</i>				
n-heptano** ^{av}	702	700	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Tolueno ^{av}	766	767	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
1-octeno ^{av}	791	791	B	B ₁ , C ₁
p-xileno	863	862	A, B, C	B ₁ , C ₁
m-xileno ^{av}	871	872	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Estireno	890	889	B, C	B ₁
o-xileno	891	891	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Cumeno	956	956	B, C	B ₁
o-etil tolueno	980	980	B	B ₁
Hemelitol ou 1,2,3-trimetilbenzeno	1022	1023	C	A ₁
p-cimeno	1026	1026	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
4-etil o-xileno ^{av}	1085	1085	B, C	A ₁ , B ₁
1-metil-4-(1-metiletetil) benzeno	1089	1089	B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Dureno ^{av}	1116	1116	B, C	A ₁ , C ₁
5-metil indano	1140	1140	B, C	B ₁
Naftaleno	1184	1185	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Dodecano**	1199	1200	B, C	B ₁ , C ₁

Tabela III. Compostos identificados por CG-EM em amostras de PET pós-consumo submetidas a dois diferentes regimes de lavagem e respectivos valores de índices de Kovats experimentais e relatados na literatura (continuação).

Compostos identificados	KI (Exp)	KI (Lit)	Regime de Lavagem 1	Regime de Lavagem 2
Tridecano** ^{av}	1299	1300	A, B, C	A ₁ , B ₁
Tetradecano** ^{av}	1399	1400	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Pentadecano** ^{av}	1499	1500	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Tolueno hidroxi-butilado ^{av}	1518	1518	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Hexadecano** ^{av}	1599	1600	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Heptadecano** ^{av}	1699	1700	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Octadecano** ^{av}	1800	1800	C	A ₁
Eicosadecano** ^{av}	1998	2000	B	A ₁
<i>Terpenos</i>				
Benzaldeído	960	960	B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Limoneno	1032	1032	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁
Mirceno	992	992	A, B, C	A ₁ , B ₁ , C ₁

Índices de Kovats relatados no NIST Chemistry Webbook (NIST, 2005), com exceção daqueles relatados por *Adams, 1995 e **Von Kovats, 1958. ^{av} Substâncias também identificadas na amostra de PET virgem.

Conforme relatado por Dzieciol & Trzeszczynski 2000, durante as etapas de produção, processamento e reciclagem, o PET é submetido a temperaturas na faixa dos 200-300°C sob vácuo, nitrogênio ou ar. Estas condições resultam em reações de degradação, que geram mudanças nas propriedades dos polímeros (por exemplo, redução do massa molecular e viscosidade intrínseca e descoloração) e a emissão de substâncias voláteis. Estas substâncias produzidas durante a degradação térmica do PET, possuem potencial tóxico e consistem de monóxido de carbono, aldeídos (acetaldeído, formaldeído, benzaldeído), hidrocarbonetos alifáticos C₁ – C₄, hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, estireno), ésteres (vinil benzeno, metil acetato), acetofenona, metil álcool e 2-metil-1,3-dioxolano. A baixas temperaturas, acetaldeído, formaldeído e monóxido de carbono são os principais produtos de degradação. A concentração de monóxido de carbono, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e metil acetato são

aumentados com a temperatura [Dzieciol & Trzeszczynski, 1998]. Assim, alguns dos compostos identificados no presente estudo podem ter sido formados por reações de degradação do PET.

Outras formas de contaminação também devem ser consideradas. Em trabalho recente realizado por Widén et al 2005, foram identificadas substâncias que acredita-se terem sido veiculadas ao material de embalagem retornável. São sugeridas pelos autores três possíveis fontes de contaminação: oriundas do mau uso do consumidor envolvendo produtos alimentícios (bebidas alcoólicas licorosas e fermentadas) e envolvendo produtos não-alimentícios (produtos do petróleo, detergentes e produtos de limpeza, compostos contendo éteres e produtos desconhecidos), além de outros compostos provenientes da deterioração do produto original e da estocagem em lugar inadequado.

Limoneno é comumente encontrado no PET pós-consumo e tem origem do contato recente com refrigerantes ou sucos de frutas [Franz, 2002; Nerín *et al*, 2003]. É um composto volátil considerado precursor de compostos *off-flavor* em alimentos, portanto a determinação desta substância no PET deveria ser usada para garantir que o material reciclado pós-consumo fosse livre de contaminantes [García *et al*, 2006; Cava *et al*, 2005].

Embora alguns trabalhos tenham concluído que a sorção do limoneno pela embalagem não cause mudanças sensoriais relevantes em suco de laranja [Van Willige *et al*, 2003], o estudo dos mecanismos de transporte do limoneno é importante pois este componente pode afetar as propriedades do recipiente e assim, facilitar a perda de outros compostos voláteis de maior relevância através da plastificação da parede da embalagem [Fayoux *et al*, 1997].

Fayoux *et al*, 1997, verificaram que mesmo após severos tratamentos de lavagem não houve remoção da maioria dos terpenos absorvidos pelo PET, desta forma, os compostos *off-flavours* poderiam aparecer no próximo produto de embalagem.

Cabe mencionar que a maioria dos contaminantes identificados nas amostras do presente estudo tem sido previamente relatada por outros autores como estando presentes em material de PET reciclado [Nerín *et al*, 2003; Widén *et al*, 2005; Nielsen *et al*, 1997; Franz & Welle, 2002; Reynier *et al*, 2004; Konkol *et al*, 2003].

3.6 Análise das amostras do mercado – Quantificação

Uma estimativa do nível de contaminação das substâncias identificadas por CG-EM e Índice de Kovats e presentes nas amostras provenientes dos dois regimes de lavagem foi realizada utilizando-se as curvas analíticas das substâncias modelo (tolueno, clorobenzeno, benzaldeído e limoneno). Os resultados são apresentados na Tabela IV.

Comparando-se os resultados obtidos dos fornecedores que aplicam o Regime de Lavagem 1, verificou-se que hexanal, 2-metil fenol, tolueno, p-xileno, m-xileno, estireno, cumeno, hemelitol, benzaldeído, limoneno e mirceno estavam presentes em todas as amostras. Octanal, 3-metil fenol e 4-etil-o-xileno estavam presentes em apenas algumas amostras. Ácido octanóico, dureneno e naftaleno apesar de terem sido identificados por CG-EM (Tabela III) não foram possíveis de serem quantificados por CG/DIC (Tabela IV). A presença de alguns contaminantes em níveis elevados é resultado do uso indevido do material PET pós consumo, assim como a falta de controle na coleta do material e, conseqüentemente, o desconhecimento da fonte e da origem de contaminação.

Após o Regime de Lavagem 2, poucos destes contaminantes foram removidos totalmente. Desta forma, observamos que mesmo após um processo de lavagem adicional,

uma quantidade de contaminantes remanescentes pode causar risco à saúde do consumidor, caso estas embalagens sejam utilizadas para contato com alimentos.

Segundo o US-FDA, o nível máximo aceitável de um contaminante residual no polímero, que corresponde a uma taxa estimada diária igual a $1,5 \mu\text{g}/\text{pessoa}/\text{dia}$ vai depender da densidade do polímero, da sua espessura e do fator de consumo. Com base nisto, foi proposto um valor máximo de resíduo de $220 \mu\text{g kg}^{-1}$ no PET reciclado (com densidade de $1,4 \text{ g cm}^{-3}$), assumindo a suposição conservadora de que todos os tipos de alimentos fazem uso de embalagens com este polímero e que o item final consistirá de 100 % de PET reciclado. Os resultados obtidos indicam que tolueno, p-xileno, m-xileno, estireno, hemelitol, limoneno e mirceno, mesmo após o Regime de Lavagem 2, apresentam um valor superior a esse limiar de $220 \mu\text{g kg}^{-1}$. Ácido octanóico, dureno e naftaleno foram quantificados somente na amostra obtida da Regime 2, isto pode ter ocorrido devido a recontaminação no sistema de reciclagem ou, até mesmo, por contaminação externa.

Tal situação demonstra a necessidade de se avaliar a eficiência do processo de lavagem em todos os estágios da descontaminação, bem como a proposição de uma legislação específica para o produto reciclado o que permitiria o monitoramento adequado, com a utilização de um método analítico confiável, do material PET pós-consumo.

4. Conclusões

O método analítico proposto utilizando a técnica de extração com concentração dinâmica do espaço livre e cromatografia gasosa com detector de ionização de chama demonstrou ser simples, prático, de baixo custo e ecologicamente correto, pois utiliza quantidade reduzida de solventes orgânicos. O método apresenta adequada seletividade e

detectabilidade na determinação de contaminantes voláteis presentes em material PET pós-consumo. Desta forma, poderia ser facilmente usado para o controle da qualidade na produção de PET reciclado.

Os resultados do presente estudo indicaram que as amostras de PET pós-consumo (*flakes*) apresentaram contaminantes voláteis em níveis não considerados seguros segundo a legislação estabelecida pelo US-FDA. Recomenda-se que estudos adicionais sejam realizados para avaliar os níveis de contaminantes voláteis em *pellets* que venham a serem produzidos a partir dos *flakes* avaliados.

Tabela IV. Concentração de contaminantes em $\mu\text{g kg}^{-1}$ PET após os processos de lavagem.

Compostos quantificados	Faixa de quantificação (µg kg ⁻¹)						Comentários
	Regime de Lavagem 1			Regime de Lavagem 2			
	A	B	C	A ₁	B ₁	C ₁	
<i>Aldeídos</i>							
Hexanal ¹	136,6	346,9	2356,0	NQ	197,1	178,8	Usado como aromatizante em alimentos e empregado na produção de plastificantes, borrachas, corantes, resinas plásticas e inseticidas.
Octanal ⁴	NQ	NQ	423,4	164,0	NQ	28,6	Substância aromatizante sintética
Nonanal ⁴	76,5	131,5	NQ	NQ	NQ	116,1	Líquido oleoso com odor frutal
<i>Alcoois</i>							
2-metil fenol ou o-cresol ⁴	138,2	173,5	327,5	ND	ND	ND	Os cresóis são compostos orgânicos intermediários na manufatura de resinas e plastificantes fenólicos e epóxidos, usados como antioxidantes em herbicidas, borrachas e plásticos, além de serem usados como compostos realçadores de odor e desodorantes, compostos de limpeza, adesivos, desinfetantes e preservadores de madeira.
3-metil fenol ou m-cresol ⁴	NQ	NQ	852,6	NQ	NQ	91,25	
<i>Ácidos Carboxílicos</i>							
Acido Octanóico ⁴	ND	ND	ND	NQ	NQ	108,2	É usado como um intermediário na produção de ésteres. Usados como fragrâncias, no processo de produção de corantes e na produção de substâncias antisépticas.
<i>Hidrocarbonetos</i>							
Tolueno ¹	455,6	15941,5	597,0	220,9	6512,4	275,1	Comumente usado na industria de solventes para a manufatura de tintas, borrachas, produtos químicos e farmacêuticos. É adicionado à gasolina e usado na produção de benzeno.
p-xileno ²	169,8	4059,7	422,0	NQ	3009,1	NQ	Os xilenos são geralmente usados como solventes industriais, na tipografia, na indústria de borrachas e couro. P-xileno é usado como matéria-prima na produção de ácido tereftálico, o qual é um monômero usado na produção de polímeros (ex. garrafas de PET para refrigerantes). São usados como agentes de limpeza para aço, ou como pesticidas, removedores de tintas e em tintas e vernizes em geral. O-xileno é largamente usado na produção de anidrido ftálico.
m-xileno ²	266,4	3661,3	1712,9	114,7	3237,99	265,55	
4-etil o-xileno ⁴	NQ	NQ	281,6	NQ	NQ	130,3	

Tabela IV. Concentração de contaminantes em $\mu\text{g kg}^{-1}$ PET após os processos de lavagem (continuação).

Compostos quantificados	Faixa de quantificação (µg kg ⁻¹)						Comentários
	Regime de Lavagem 1			Regime de Lavagem 2			
	A	B	C	A ₁	B ₁	C ₁	
Estireno ²	NQ	800,4	592,5	NQ	689,0	113,5	É um monômero do poliestireno. Produto comum na pirólise do polímero. Usado como resinas de poliéster e atua como um agente de <i>cross-linking</i> .
Cumeno ³	NQ	357,6	182,9	ND	ND	ND	Constituinte do petróleo cru e do combustível refinado. É liberado no ambiente como o resultado de sua produção e processamento pelo refinamento, evaporação e combustão de produtos do petróleo.
Hemelitol ou 1,2,3-trimetillbenzeno ⁴	200,5	430,2	234,0	99,7	322,7	NQ	Preparado através do petróleo e do carvão de alcatrão (<i>coal tar</i>) e usado como solventes para resinas, gomas e nitrocelulose, também é usado como um intermediário para a manufatura de outros compostos químicos.
Dureno ⁴	ND	ND	ND	NQ	NQ	89,8	Hidrocarboneto identificado como um dos constituintes do carvão de alcatrão, é usado principalmente na produção de resinas de poliamida, plastificantes, corantes, pesticidas, agentes ativos de superfície, etc.
Naftaleno ⁴	ND	ND	ND	86,1	NQ	345,1	Usado principalmente na industria petroquímica e para a formulação de repelentes, fungicidas, lubrificantes, resinas sintéticas, explosivos, solventes, tratamento de tecidos, entre outros.
Terpenos							
Benzaldeído ³	56,3	823,2	272,1	65,3	172,5	50,1	Componente importante da essência de amêndoas. Comumente empregado como um aromatizante comercial para alimentos ou como solvente industrial, também é usado na síntese de outros compostos orgânicos, desde produtos farmacêuticos até aditivos para plásticos. Importante intermediário para o processamento de perfumes e compostos de aroma e na preparação de certas anilinas.
Limoneno ⁴	NQ	61,0	1066,9	214,6	1097,9	104,8	Usado como o principal constituinte de odor de citrus, utilizado em refrigerantes. D-limoneno é usado na produção de alimentos como aromatizante, também adicionado a produtos de limpeza como auxiliar de detergência dando uma fragrância de limão-laranja. É empregado como um solvente para propósitos de limpeza, tais como a remoção de óleo em partes de maquinas.
Mirceno ³	125,7	1361,4	1448,6	154,4	278,5	431,0	Usado na indústria de perfumes e intermediário para a preparação de aromas e fragrâncias como o mentol, citral, citronelol, citronelal, geraniol, nerol e linalol.

ND, não detectado, limites de detecção de 15 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para o tolueno, 10 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para o clorobenzeno e 7 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para o benzaldeído e limoneno.

NQ, não determinado por estar abaixo dos limites de quantificação de 40 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para o tolueno, 35 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para o clorobenzeno, 20 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para o benzaldeído e limoneno.

^{1, 2, 3, 4} Compostos quantificados usando a curva analítica do ¹ tolueno, ² clorobenzeno, ³ benzaldeído, ⁴ limoneno.

Referências

- Adams RP. 1995. Identification of essential oil components by gas chromatography/ mass spectrometry. Carol Stream, Illinois: Allured Publishing Corporation. p 31-43.
- Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET). O que é PET. Disponível em: <http://www.abipet.com.br/oqepet.php>. Acessado em 07 de novembro de 2006.
- Bayer FL. 2002. Polyethylene terephthalate recycling for food contact applications: testing, safety and technologies: a global perspective. Food Additives and Contaminants 19(Suppl.): 111-134.
- Bruce P, Minkinen P, Riekkola ML. 1998. Practical method validation sufficient for in analysis method. Microchim. Acta 128:93-106.
- Cava D, Catalá R, Gavara R, Lagaron JM. 2005. Testing limonene diffusion through food contact polyethylene by FT-IR spectroscopy: Film thickness, permeant concentration and outer medium effects. Polymer Testing 24:483-489.
- Catalá R, Gavara R. 2002. Migración de componentes y residuos de envases en contacto con alimentos. Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. CSIC. Valencia: Grafica Barrastil. p 346.
- Dzieciol M, Trzeczynski J. 2000. Volatile Products of Poly(ethylene terephthalate) Thermal Degradation in Nitrogen Atmosphere. Journal of Applied Polymer Science 77: 1894-1901.
- Dzieciol M, Zieciol M, Trzeczynski J. 1998. Studies of Temperature Influence on Volatile Thermal Degradation Products of Poly(ethylene terephthalate). Journal of Applied Polymer Science 69: 2377-2381.
- Ezquerro O, Pons B, Tena MT. 2003. Multiple headspace solid-phase microextraction for the quantitative determination of volatile organic compounds in multilayer packagings. Journal of Chromatography A 999: 155-164.
- Fayoux SC, Seuvre A, Voilley AJ. 1997. Aroma Transfers in and through Plastic Packagings: Orange Juice and d-Limonene. A Review. Part I: Orange Juice Aroma Sorption. Packaging Technology and Science 10: 69-82.

- Franco MRB, Rodriguez DBA. 1983. Trapping of Soursop (*Annona muricata*) Juice Volatiles on Porapak Q by Suction. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 34: 293-299.
- Franz R, Mauer A, Welle F. 2004. 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* 21: 265-286.
- Franz R, Welle F. 2002. Recycled poly (ethylene terephthalate) for direct food contact applications: challenge test of an inline recycling process. *Food Additives and Contaminants* 19: 502-511.
- Franz R. 2002. Programme on the recyclability of food-packaging materials with respect to food safety considerations: polyethylene terephthalate (PET), paper and board, and plastics covered by functional barriers. *Food Additives and Contaminants* 19: 93-110.
- Freire MTA, Castle L, Reyes FGR, Damant AP. 1998. Thermal stability of polyethylene terephthalate food contact material: formation of volatiles from retail samples and implications for recycling. *Food Additives and Contaminants* 15: 473-480.
- Freire MTA, Reyes FGR. 1997. A importância do polietileno tereftalato (PET) na indústria de embalagens para alimentos. *Boletim SBCTA* 31: 129-136.
- García RS, Silva AS, Cooper I, Franz R, Losada PP. 2006. Revision of analytical strategies to evaluate different migrants from food packaging materials. *Trends in Food Science & Technology* 17: 354-366.
- Hakkarainen M, Groning M, Albertsson, A. 2003. Solid-phase microextraction (SPME) in polymer characterization – Long-term properties and quality control of polymeric materials. *Journal of Applied Polymer Science* 89: 867-873.
- Hernandez RJ, Selke SEM, Culter JD. 2004. *Plastics packaging – properties, processing, applications and regulations*. 2nd ed. Munich: Hanser. p 448.
- Huber L. 1998. Validation of analytical methods: review and strategy. *LC/GC Int.* 11: 96-105.

- International Life Sciences Institute (ILSI Europe). 2000. Report on Packaging Materials: 1. Polyethylene Terephthalate (PET) for Food Packaging Applications. Brussels: ILSI Europe Packaging Material Task Force.
- Kaljurand M, Smit HC. 1994. Comparison of sample concentration methods and correlation chromatography for polymer dynamic head-space studies. *Chromatographia* 39: 210-215.
- Konkol LM, Cross RF, Harding IH, Kosior E. 2003. Contaminants and levels of occurrence in washed and shredded poly (ethylene terephthalate) from curbside collection. Part 1: Extraction conditions. *Food Additives and Contaminants* 20: 859-874.
- Kuznesof PM, Vanderveer, MC. 1995. Recycled Plastics for Food-contact Applications: Science, Policy and Regulation. In: Rader CP, Baldwin SD, Cornell DD, Sadler GD, Stockel RF, editors. *Plastics, Rubber and Paper Recycling: a Pragmatic Approach*. Washington: American Chemical Society (ACS). p 390-403.
- Lanças FM. 1993. *Cromatografia em Fase Gasosa*. 1 ed. São Carlos: Acta Eventos. p 240.
- Lebossé R, Ducruet V, Feigenbaum A. 1997. Interactions between reactive aroma compounds from model citrus juice with polypropylene packaging film. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 2836-2842.
- Miller JC, Miller JN. 1993. *Statistics for Analytical Chemistry*. 3rd ed. New York: Ellis Horwood, p 233.
- Nerín C, Albiñana J, Philo MR, Castle L, Raffael B, Simoneau C. 2003. Evaluation of some screening methods for the analysis of contaminants in recycled polyethylene terephthalate flakes. *Food Additives and Contaminants* 20: 668-677.
- Nielsen T, Damant AP, Castle L. 1997. Validation studies of a quick test for predicting the sorption and washing properties of refillable plastic bottles. *Food Additives and Contaminants* 14: 685-693.
- NIST. National Institute of Standards and Technology - Chemistry Webbook. [internet]. NIST Standard Reference Database 69. 2005 June. Available from: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acessado em 22 de Novembro de 2006.

- Nongonierma A, Cayot P, Quéré J-L, Springett M, Voilley M. 2006. Mechanisms of extraction of aroma compounds from foods, using adsorbents. Effect of various parameters. *Food Reviews International* 22: 51-94.
- Paik JS. 1992. Comparison of sorption in orange flavor components by packaging films using the headspace technique. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40: 1822-1825.
- Pawliszyn J. 1997. *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*. New York: Wiley-VHC. p 264.
- Pierce DE, King DB, Sadler GD. 1995. Analysis of contaminants in recycled poly(ethylene terephthalate) by thermal-extraction gas chromatography-mass spectroscopy. *Plastic, Rubber, and Paper Recycling: A Pragmatic Approach*, edited by C. Rader, S. Baldwin, D. Cornell, G. Sadler and R. Stockel (Washington, DC: ACS), p 458-471.
- Reynier A, Dole P, Fricoteaux F, Saillard P, Feigenbaum A. 2004. Stabilization of aroma compounds through sorption-release by packaging polymers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 5653- 5662.
- Ribani M, Bottoli C, Collins C, Jardim ICSF, Melo LFC. 2004. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quimica Nova* 27: 771-780.
- Robertson GL. 2005. *Food Packaging: principles and practice*. 2nd ed. New York: Marcel Drekker. p 568.
- Sadler GD. 1995. Recycling of polymers for food use – a current perspective. In: Rader CP, Baldwin SD, Cornell DD, Sadler GD, Stockel RF, editors. *Plastics, Rubber and Paper Recycling: a Pragmatic Approach*. Washington: American Chemical Society (ACS). p 380-388.
- Soto-Valdez H, Gramshaw JW, Vandengurg HJ. 1997. Determination of potencial migrants present in Nylon ‘microwave and roasting bags’ and migration into olive oil. *Food Additives and Contaminants* 14: 309-318.
- Triantafyllou V, Karamani AG, Akrida-Demertzi K, Demertzis PG. 2002. Studies on the usability of recycled PET for food packaging applications. *Eur Food Res Technol* 215:243-248.

- US Food and Drug Administration (FDA) [internet]. CFSAN/Office of Food Additive Safety. Guidance for industry. Use of Recycled Plastics in Food Packaging: Chemistry Considerations. Disponível em: <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa2cg3b.html>. Acessado em 14 de Agosto de 2006.
- Valente Soares LM. 2001. Como obter resultados confiáveis em cromatografia. *Revista do Instituto Adolfo Lutz* 60: 79-84.
- Van Willige RWG, Linssen JPH, Legger-Huysman A, Voragen AGJ. 2003. Influence of flavour absorption by food-packaging materials (low-density polyethylene, polycarbonate and polyethylene terephthalate) on taste perception of a model solution and orange juice. *Food Additives and Contaminants* 20: 84-91.
- Villberg K, Veijanen A, Gustafsson I. 1998. Identification of off-flavour compounds in high-density polyethylene (HDPE) with different amounts of absents. *Polymer Engineering and Science* 38: 922-925.
- Von Kovats E. 1958. Gas-chromatographische Charakterisierung organischer Verbindungen, Teil 1: Retentions indices aliphatischer Halogenide, Alkohole, Aldehyde und Ketone. *Helvetica Chimica Acta* 10: 1915-1932.
- Wezl T, Lankmayr EP. 2002. Comparative studies of the static and dynamic headspace extraction of saturated short chain aldehydes from cellulose-based packaging materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 372:649-653.
- Widén H, Leufvén A, Nielsen T. 2004. Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food stimulant and functional barrier. *Food Additives and Contaminants* 21: 993-1006.
- Widén H, Leufvén A, Nielsen T. 2005. Identification of chemicals, possibly originating from misuse of refillable PET bottles, responsible for consumer complaints about off-odours in water and soft drinks. *Food Additives and Contaminants* 22: 681-692.
- Zhang Z, Pawliszyn J. 1993. Headspace Solid-Phase Microextraction. *Analytical Chemistry* 65:1843-1852.

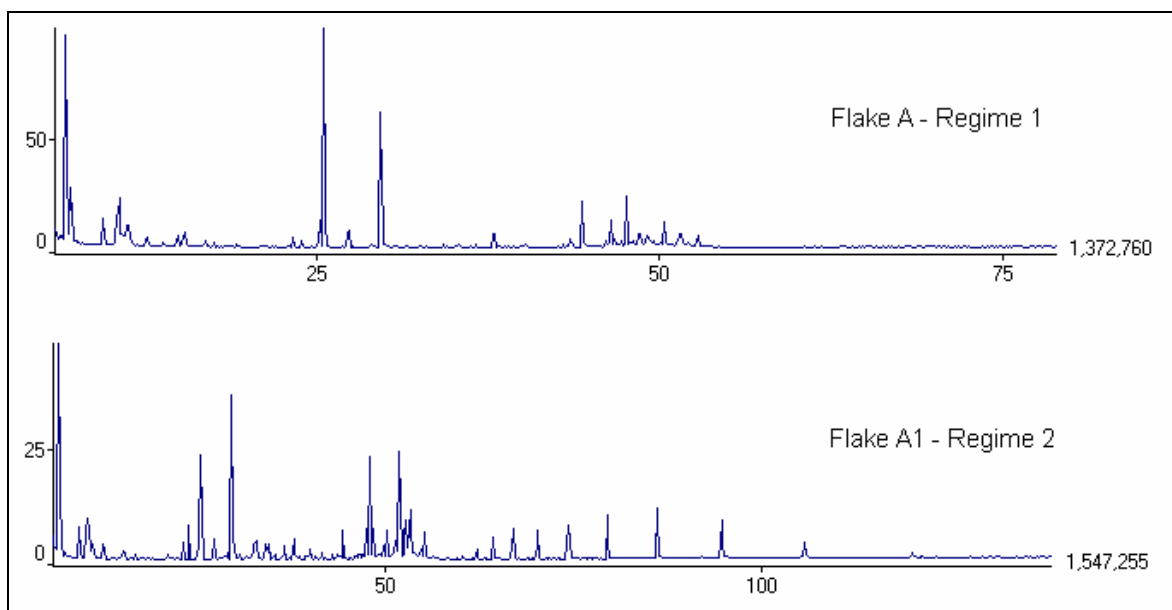
CONCLUSÕES GERAIS

Apesar do desenvolvimento de tecnologias de descontaminação capazes de produzir um material reciclado de alta qualidade para uso em embalagens para contato com alimentos, novas preocupações emergem quanto à segurança de uso de materiais pós-consumo recuperados, especialmente devido a contaminações residuais que podem ser transmitidas aos alimentos. Assim, o presente trabalho mostra a importância do estudo de novas metodologias analíticas, simples, práticas, de baixo custo e ecologicamente corretas para a determinação de contaminantes voláteis oriundos de embalagens de PET pós-consumo, tendo-se em vista a sua aplicação para contato com alimentos.

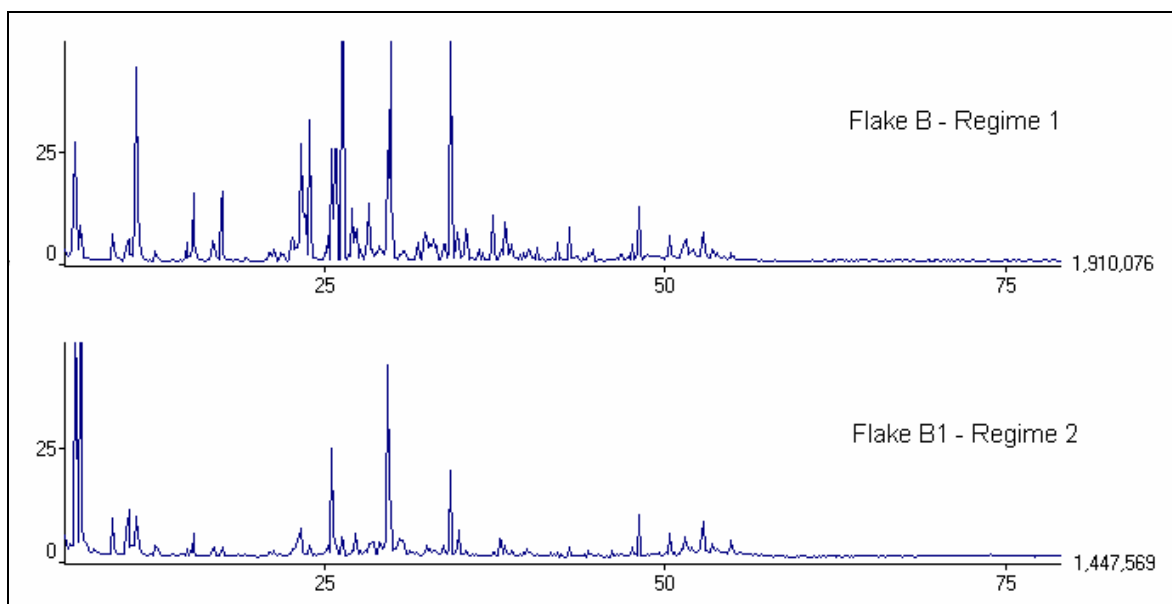
A metodologia analítica desenvolvida, concentração dinâmica do espaço livre e determinação por CG/DIC, demonstrou-se eficaz para a quantificação de compostos voláteis presentes em material de embalagem PET. Desta forma, este método poderia ser facilmente utilizado para o controle de qualidade na produção de PET reciclado.

As amostras de PET pós-consumo (*flakes*) estudadas apresentaram contaminantes voláteis em níveis não considerados seguros segundo a legislação estabelecida pelo US-FDA. Assim, recomenda-se que estudos adicionais sejam realizados para avaliar os níveis de contaminantes voláteis em *pellets* que venham a serem produzidos a partir dos *flakes* avaliados.

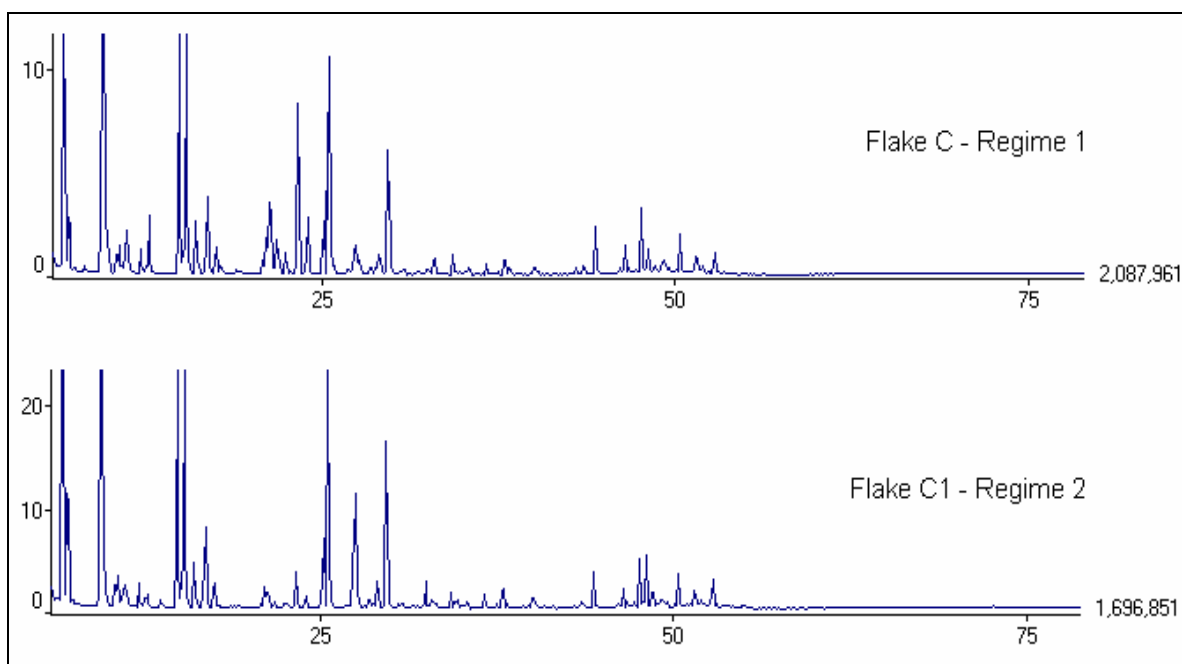
ANEXOS



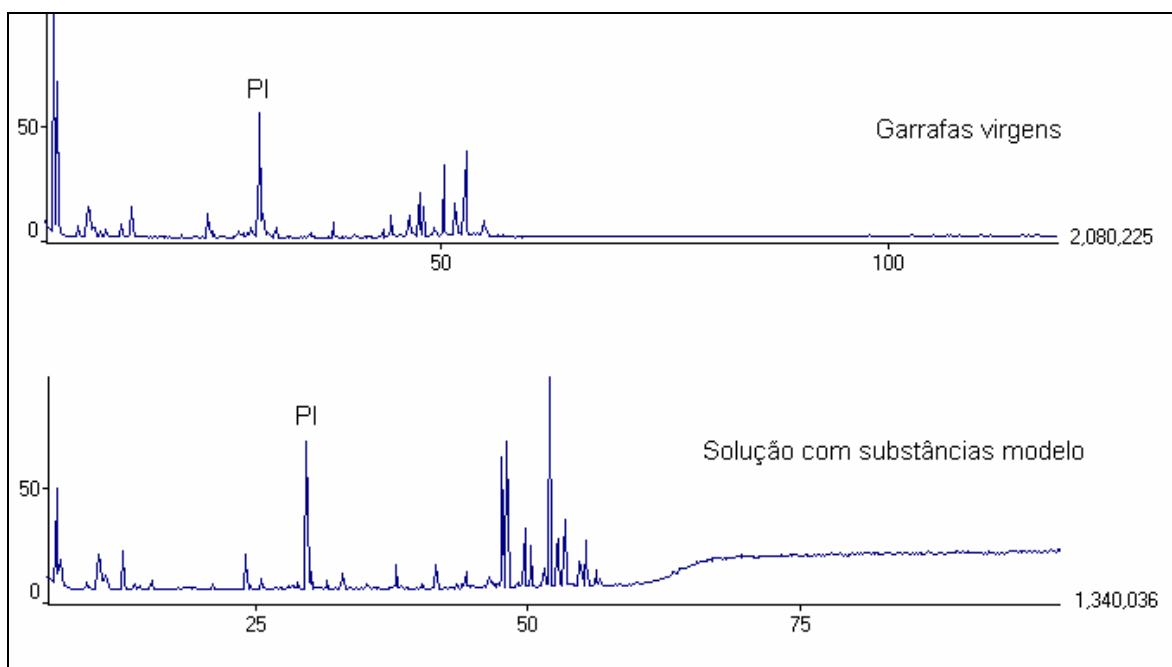
Anexo 1. Cromatogramas típicos dos dois regimes de lavagem para o Fornecedor A, obtidos por CG-EM.



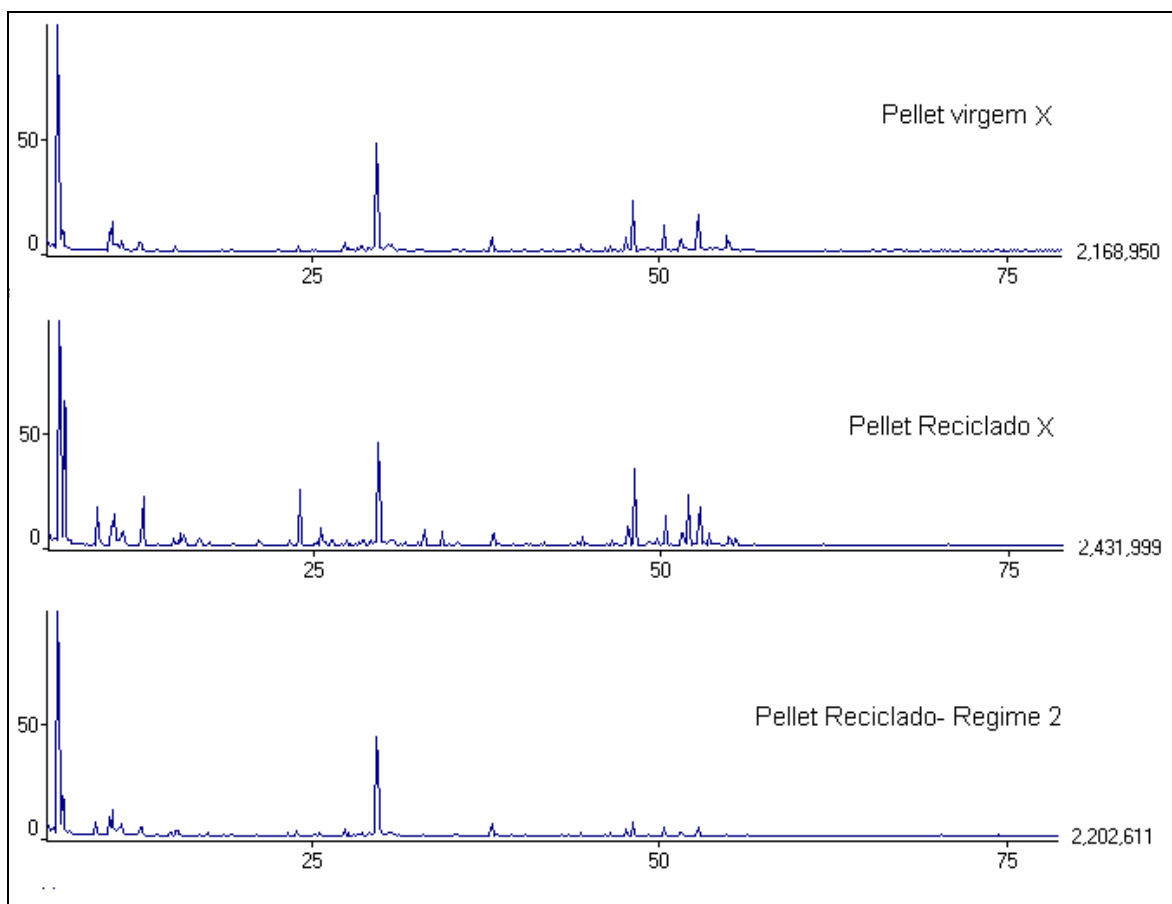
Anexo 2. Cromatogramas típicos dos dois regimes de lavagem para o Fornecedor B, obtidos por CG-EM.



Anexo 3. Cromatogramas típicos dos dois regimes de lavagem para o Fornecedor C, obtidos por CG-EM.



Anexo 4. Cromatogramas das garrafas virgens x solução com substâncias modelo, obtidos por CG-EM.



Anexo 5. Cromatogramas, obtidos por CG-EM, para comparação entre pellet virgem x pellet reciclado(x) x pellet reciclado (regime 2).