



INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
Centro de Tecnologia de Embalagem - Cetea

MARIA HELENA KRUEGER

**AVALIAÇÃO DE BENZENO EM EMBALAGENS PRODUZIDAS A PARTIR DE
PET PÓS-CONSUMO RECICLADO (PET-PCR)**

CAMPINAS
2023

MARIA HELENA KRUEGER

**AVALIAÇÃO DE BENZENO EM EMBALAGENS PRODUZIDAS A PARTIR DE
PET PÓS-CONSUMO RECICLADO (PET-PCR)**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Tecnologia de Alimentos para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Tecnologia de
Alimentos.*

Aluna: Maria Helena Krueger

Orientadora: Profa. Dra. Marisa Padula

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida pela aluna
Maria Helena Krueger e orientada pela Profa. Dra. Marisa Padula

CAMPINAS

2023

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada por: Lucilene Paulina da Silva – Bibliotecária CRB/8 - 8507
Biblioteca do Instituto de Tecnologia de Alimentos

K94a Krueger, Maria Helena

Avaliação de benzeno em embalagens produzidas a partir de PET pós-consumo reciclado (PET-PCR). / Maria Helena Krueger. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, SP: Ital, 2024.

148 f.

Orientadora: Profa. Dra. Marisa Padula

1. Polietileno tereftalato pós-consumo reciclado (PET-PCR). 2. Benzeno. 3. Embalagem alimento. 4. Garrafas PET. 5. GC-MS. 6. Migração específica. I. Instituto de Tecnologia de Alimentos (Ital). Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA). II. Padula, Marisa. III. Título.

Título em inglês: Evaluation of benzene in packaging produced from post-consumer recycled PET (rPET)

Key-words: post-consumer recycled polyethylene terephthalate (rPET); benzene; food packaging; GC-MS; specific migration

Titulação: Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Banca Examinadora: Dra. Marisa Padula, Dra. Adriana Pavesi Ariseto Bragotto, Dr. Paulo Henrique Massaharu Kiyataka, Dr. Eduardo Vicente.

Data da Defesa: 30 de junho de 2023

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Maria Helena Krueger, aprovada pela Comissão Julgadora em 30 de junho de 2023.

Profa. Dra. Marisa Padula
Instituto de Tecnologia dos Alimentos – ITAL/ Cetea (Presidente)

Dra. Adriana Pavesi Ariseto Bragotto
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP/FEA (titular)

Dr. Paulo Henrique Massaharu Kiyataka
Instituto de Tecnologia dos Alimentos - ITAL/ Cetea (titular)

Dr. Eduardo Vicente
Instituto de Tecnologia dos Alimentos – ITAL/CCQA (suplente)

A ata de defesa de dissertação de mestrado com as respectivas assinaturas dos membros da banca encontra-se arquivada junto à documentação do aluno.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe Maria do Carmo, à minha avó Gilda (*in memoriam*), pelo exemplo e inspiração de mulheres fortes. E ao meu filho Gustavo, pela luz e paz que traz na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por todo suporte e presença em todos os momentos de alegrias e dificuldades ao longo da minha trajetória nesta vida.

Às minhas amigas pelos momentos de leveza, em especial para Flávia Corbari Féres, pela grande força e suporte nos momentos finais deste projeto.

Ao ITAL e ao Cetea, pela oportunidade de fazer esse mestrado e toda estrutura disponibilizada para todas as análises acontecerem. À CAPES pela concessão da bolsa.

À minha orientadora Profa. Dra. Marisa Padula, por novamente fazer parte e me ajudar em minha trajetória, me aceitar como sua orientanda no mestrado, transmitir seu imenso conhecimento e me acompanhar durante todo o tempo do projeto.

Aos docentes das disciplinas que cursei ao longo do mestrado, fundamentais para meu aprendizado e formação.

Aos Luis Fernando Ceribelli Madi e Claire I. G. L. Sarantópoulos por me acompanharem desde o início da minha trajetória acadêmica e profissional, sendo sempre meu exemplo, fonte de informação e grande influência.

A toda equipe do Cetea, em especial a todas as colegas dos laboratórios da Croma e da Crominha, no Cetea, pelo companheirismo, além de dicas, sugestões e ideias valiosas para os momentos de dificuldade com o aparelho. À Beatriz Bertane pela paciência e ajuda fundamental ao longo de todas as análises nas diferentes etapas deste projeto. À Mayra Hamdan pela total disponibilidade e ajuda não só no laboratório, mas também com compartilhamento de conhecimentos nas provas difíceis de disciplinas. À Cleomara Souza da Silva e time da ADI pela grande ajuda em obter as publicações. Aos Mary Ângela Fávaro Perez, Luís Marangoni Júnior e Fabiana Ramos por todo suporte e várias orientações.

À Profa. Dra. Renata Kelly Mendes Valente pelo acolhimento em meu estágio de docência e pela inspiração que o acompanhamento de sua aula me trouxe. À PUC Campinas e, em especial, à Diretora da Faculdade de Química –

Curso de Engenharia Química Betania Hoss Lunelli pela atenção e grande oportunidade disponibilizada.

Ao profissional Celso Blatt pela disponibilidade e total abertura em me ajudar com escolhas para o equipamento no começo do trabalho.

Às empresas que disponibilizaram todas as matérias-primas e amostras, em todas as particularidades necessárias para os entendimentos deste projeto. E também a todos os seus colaboradores envolvidos pela gentileza nas trocas e conversas.

Por fim, a todos que contribuíram para meu sucesso na realização deste trabalho.

RESUMO

A crescente demanda de embalagens com percentual de resina PET pós-consumo reciclada (PET-PCR) e o aumento crescente do teor de resina PET-PCR contido nestas embalagens, aliados ao conhecimento da possível presença de contaminantes na resina reciclada PET, demonstram que a avaliação da qualidade desse material é de vital importância. Dentre possíveis contaminantes, a literatura indica que benzeno pode ser encontrado como consequência de processos de degradação, sendo uma substância não intencionalmente adicionada (NIAS) ao material plástico. Em função de ser substância preocupante se presente em embalagem, pelo potencial de migração para o produto contido na mesma, este trabalho teve objetivo de identificar, quantificar e entender a presença e os possíveis fatores que favoreçam a formação do benzeno. Foram analisadas amostras de resinas e garrafas contendo percentual de PET-PCR de 0% (100% resina virgem), 20%, 40%, 60%, 80% e 100% através de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa (CG/MS). Na sequência realizadas análise de migração específica a 40°C e 60°C por 10 dias, conforme condições previstas na Resolução N° 51 da ANVISA (2010) e no Regulamento 10/2011 da União Europeia, respectivamente. Os resultados indicam que o percentual de PET-PCR presente no material plástico influenciou diretamente na quantidade de benzeno encontrada em todas as análises. Benzeno não foi identificado em qualquer amostra produzida apenas com plástico virgem. Valores crescentes de 13 a 39ppb de benzeno foram encontrados nas resinas com percentual de PET-PCR de 40% a 100%. As garrafas apresentaram valores superiores, entre 73 a 429ppb de benzeno, indicando que o processo de fabricação das embalagens tem direto impacto na geração do benzeno, muito provavelmente pelas altas temperaturas empregadas. Apesar dos maiores valores encontrados nas garrafas, as análises de migração a 40°C indicam que pouco do benzeno migra, com valores médios de migração específica entre 5,1 a 13,6µg/kg. Os valores de migração a 60°C foram superiores, porém tal condição foi agressiva para o PET e não deve ser considerada, conforme orienta a legislação europeia. Apesar dos resultados da migração estarem acima dos 5ppb indicados nas legislações

brasileiras de água, pelo potencial extrativo do simulante etanol 95% é previsto que a migração com simulantes específicos para cada alimento indicados nas legislações devam atender a este limite, mas estando o benzeno presente no material, fica o alerta que deve ser observado, avaliado e controlado na produção de embalagens para alimentos a partir de material PET-PCR.

Palavras-chave:

Polietileno tereftalato pós-consumo reciclado (PET-PCR); benzeno; embalagem alimento; garrafas PET; CG-MS; migração específica.

ABSTRACT

The growing demand for packaging with percentage of post-consumer recycled PET resin (rPET) and the increase in the content of rPET resin contained in these packages, together with knowledge of the possible presence of contaminants in recycled PET resin, demonstrate that the evaluation of the quality of this material is of vital importance. Among possible contaminants, the literature indicates that benzene can be found because of degradation processes, being a non-intentionally added substance (NIAS) to plastic material. As it is a worrisome substance if present in packaging, due to the potential for migration to the product contained therein, this study aimed to identify, quantify, and understand the presence and possible factors that favor the formation of benzene. Samples of resins and bottles containing a rPET percentage of 0% (100% virgin resin), 20%, 40%, 60%, 80% and 100% were analyzed using gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC/ MS). Next, specific migration analysis was carried out at 40°C and 60°C for 10 days, according to the conditions provided for in ANVISA Resolution No. 51 (2010) and European Union Regulation 10/2011, respectively. The results indicate that the percentage of rPET present in the plastic material directly influenced the amount of benzene found in all analyses. No benzene was identified in any sample produced only with virgin plastic. Increasing values from 13 to 39ppb of benzene were found in resins with a rPET percentage from 40% to 100%. The bottles showed higher values, between 73 and 429ppb of benzene, indicating that the packaging manufacturing process has a direct impact on the generation of benzene, most likely due to the high temperatures used. Despite the higher values found in the bottles, the migration analyzes at 40°C show that little benzene migrates, with average specific migration values between 5,1 to 13,6µg/kg. Migration values at 60°C were higher, but this condition was aggressive for PET and should not be considered, as oriented by European legislation. Even though the migration results being above the 5ppb indicated in the Brazilian water legislation, due to the extractive potential of the 95% ethanol simulant, it is foreseen that migration with specific simulants for each food indicated in the legislation must meet this limit, but since benzene is present in the material, there

is a warning that it must be observed, evaluated, and controlled to produce food packaging from rPET material.

Key words:

post-consumer recycled polyethylene terephthalate (rPET); benzene; food packaging; PET bottles; GC-MS; specific migration.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	ix
SUMÁRIO	xi
Sumário de tabelas.....	xiv
Sumário de Figuras	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
Objetivo principal	2
Objetivos específicos	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1. Política Nacional de Resíduos Sólidos.....	5
3.2. Polietileno tereftalato (PET)	9
3.3. Legislação no Brasil.....	14
3.4. Formação de benzeno em PET-PCR	18
3.5. O benzeno.....	22
3.6. Estudos da presença de benzeno em PET-PCR	25
4. MATERIAL E MÉTODOS	27
4.1. Material	27
4.1.1. Amostras.....	27
4.1.2. Reagentes e soluções.....	30
4.1.3. Equipamentos.....	31
4.2. Métodos	33
4.2.1. Ensaios preliminares – Validação metodologia de análise do teor de benzeno no material plástico (resinas e garrafas).....	35

4.2.1.1. Linearidade/Sensibilidade	35
4.2.1.2. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).....	37
4.2.1.3. Tendência/Exatidão/Recuperação.....	38
4.2.1.4. Precisão.....	39
4.2.1.4.1. Repetibilidade	40
4.2.1.4.2. Precisão Intermediária.....	40
4.2.1.5. Seletividade	42
4.2.2. Ensaios preliminares – Validação metodologia de análise de migração das garrafas.....	43
4.2.2.1. Linearidade/Sensibilidade	43
4.2.2.2. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).....	44
4.2.2.3. Tendência/Exatidão/Recuperação.....	46
4.2.2.4. Precisão.....	47
4.2.2.4.1. Repetibilidade	47
4.2.2.4.2. Precisão Intermediária.....	48
4.2.2.5. Seletividade	50
4.2.3. Análises do teor de benzeno no material das amostras – resinas e garrafas.....	50
4.2.3.1. Análises do teor de benzeno nas amostras de Resinas.....	51
4.2.3.2. Análises do teor de benzeno nas amostras de Garrafas	52
4.2.4. Análises do teor de benzeno no simulante em contato com garrafas – migração específica.....	53
4.2.4.1. Condição de contato simulante com garrafas a 40°C por 10 dias	54
4.2.4.2. Condição de contato simulante com garrafas a 60°C por 10 dias	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1. Validação metodologia de análise do teor de benzeno no material	60

5.1.1. Linearidade/Sensibilidade.....	60
5.1.2. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	62
5.1.3. Tendência/Exatidão - Recuperação.....	63
5.1.4. Precisão	64
5.1.4.1. Repetibilidade.....	64
5.1.4.2. Precisão Intermediária	65
5.1.5. Seletividade.....	67
5.2. Validação metodologia de análise do teor de benzeno na migração das garrafas	68
5.2.1. Linearidade/Sensibilidade.....	68
5.2.2. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	70
5.2.3. Tendência/Exatidão/Recuperação	71
5.2.4. Precisão	72
5.2.4.1. Repetibilidade.....	72
5.2.4.2. Precisão Intermediária	73
5.2.5. Seletividade.....	75
5.3. Análises do teor de benzeno no material das amostras	76
5.3.1. Teor de benzeno nas amostras de Resinas.....	77
5.3.2. Teor de benzeno nas amostras de Garrafas	81
5.4. Análises do teor de benzeno no simulante em contato com garrafas – migração específica	85
5.4.1. Condição de contato do simulante com garrafas a 40°C por 10 dias	86
5.4.2. Condição de contato do simulante com garrafas a 60°C por 10 dias	92
6. CONCLUSÕES.....	96
7. REFERÊNCIAS.....	98

8. ANEXOS	108
-----------------	-----

SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela 1. Amostras recebidas e respectivas identificações para cada análise.....	29
Tabela 2. Parâmetros do método do CG/MS validado – BENZENOPETSIM1	34
Tabela 3. Resultado teste de Cochran - confirmação homocedasticidade para o método de análise do teor de benzeno no material	61
Tabela 4. Valores de Limite de Detecção e Limite de Quantificação para o método de análise do teor de benzeno no material.....	63
Tabela 5. Exatidão / Recuperação para o método de análise do teor de benzeno no material.....	64
Tabela 6. Repetibilidade para o método de análise do teor de benzeno no material.....	65
Tabela 7. Precisão Intermediária para o método de análise do teor de benzeno no material.....	66
Tabela 8. Resultado teste de Cochran - confirmação homocedasticidade para o método de análise de migração.....	69
Tabela 9. Valores de Limite de Detecção e Limite de Quantificação para o método de análise de migração	71
Tabela 10. Exatidão / Recuperação para o método de análise de migração	72
Tabela 11. Repetibilidade para o método de análise de migração.....	73
Tabela 12. Precisão Intermediária para o método de análise de migração.	75
Tabela 13. Teores de benzeno obtidos nas amostras de resinas	79
Tabela 14. Teores de benzeno obtidos nas amostras de garrafas.....	84
Tabela 15. Migração Específica de benzeno a 40°C por 10 dias.	87
Tabela 16. Correções para Migração Específica do benzeno a 40°C por 10 dias.....	90
Tabela 17. Migração Específica de benzeno a 60°C por 10 dias.	93

Tabela 18. Correções para Migração Específica do benzeno a 60°C por 10 dias.....	94
--	----

SUMÁRIO DE FIGURAS

Figura 1. Reação simplificada de formação do PET.	9
Figura 2. Fluxograma do processo inicial de reciclagem mecânica dos plásticos	11
Figura 3. Rota de formação do benzeno na degradação do PET.....	19
Figura 4. Estrutura química benzeno.....	22
Figura 5. Amostras com diferentes percentuais de PET-PCR: (a) forma de recebimento das amostras; (b) garrafas; (c) pré-formas.	27
Figura 6. Amostras das resinas nas diferentes misturas de materiais PET-PCR e virgem.....	28
Figura 7. Cromatógrafo a gás com detector espectrômetro de massas e sistema automático de amostragem “Headspace”.	32
Figura 8. Amostra e microseringa para injeção manual.	44
Figura 9. Moinho de facas tipo croton: (a) moinho preparado para moagem; (b) moinho em processo de moagem, regiões brancas internas e na bandeja embaixo mostram o gelo seco.	51
Figura 10. Amostras de garrafas moídas preparadas para serem colocadas no sistema "Headspace"	53
Figura 11. Amostras preparadas para a análise de migração a 40°C.	56
Figura 12. Amostras retiradas do período de contato na estufa 40°C.	56
Figura 13. Medições para determinação da área interna da garrafa.	57
Figura 14. Amostras preparadas para a análise de migração a 60°C.	58
Figura 15. Análise de Migração a 60°C em andamento: (a) controle diário de temperatura; (b) amostras acondicionadas na estufa no terceiro dia de análise.	59
Figura 16. Amostras deformadas retiradas do período de contato na estufa 60°C.....	59
Figura 17. Gráfico de resíduos - validação da análise do teor de benzeno no material	61

Figura 18. Curva de calibração para análise do teor de benzeno no material.....	62
Figura 19. Ampliação do cromatograma e o espectro de massa do benzeno encontrados em análise da validação do método de análise do teor de benzeno no material.	67
Figura 20. Gráfico de resíduos - validação da análise de migração.....	69
Figura 21. Curva de calibração para análise do teor de benzeno na análise de migração.....	70
Figura 22. Cromatograma e espectro de massa encontrados em análise de validação do método de análise do teor de benzeno na análise de migração.	76
Figura 23. Cromatogramas (Abundância x tempo), na mesma escala, das análises do teor de benzeno nas amostras do grupo Resinas: (a) RA com escala 10 vezes maior; (b) RB; (c) RC; (d) RD; (e) RE; (f) RF.	78
Figura 24. Teores médios de benzeno encontrados nas amostras de resinas. Resultado do grupo RB é abaixo do LD e foi representado pelo ponto em vermelho no valor de 2,5µg/kg.	80
Figura 25. Cromatogramas (Abundância x tempo), na mesma escala, das análises de teor de benzeno nas amostras do grupo Garrafas: (a) GA; (b) GB; (c) GC; (d) GD; (e) GE; (f) GF.	82
Figura 26. Teores médios de benzeno encontrados nas amostras de garrafas. Curva Maior G - curva de calibração para cálculo das concentrações maiores encontradas.	83
Figura 27. Teores médios de benzeno encontrados nas análises de migração específica a 40°C.....	87
Figura 28. Cromatogramas (Abundância x tempo), na mesma escala, das análises de migração a 40°C por 10 dias nas amostras dos grupos: (a) MA; (b) MB; (c) MC; (d) MD; (e) ME; (f) MF.	89
Figura 29. Teores médios de benzeno encontrados nas análises de migração a 60°C.....	95
Figura 30. Cromatogramas (Abundância x tempo), na mesma escala, das análises de migração a 60°C por 10 dias nas amostras dos grupos: (a) MA; (b) MB; (c) MC; (d) MD; (e) ME; (f) MF.	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRELPE	Associação brasileira de empresas de limpeza pública e resíduos especiais
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
BHET	Bihidroxietil tereftalato
CGCRE/Inmetro	Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro
CG/MS	Cromatógrafo a gás acoplado com detector por espectrometria de massas.
EFSA	European Food Safety Authority
FDA	U.S. Food and Drug Administration
IARC	International Agency for Research on Cancer
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IV	Viscosidade Intrínseca
Inmetro	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de Detecção
LME	Limites de Migração Específica
LQ	Limite de Quantificação
NIAS	Substâncias não intencionalmente adicionadas
NIST	National Institute of Standards and Technology
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
p.a.	Padrão analítico
PET	Polietileno tereftalato
PET-PCR	Polietileno tereftalato pós-consumo reciclado
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de Vinila
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada (ANVISA)
SSP	Polimerização em estado sólido ou Policondensação em estado sólido

1.INTRODUÇÃO

A evolução dos processos de reciclagem de embalagens de PET (polietileno tereftalato), a crescente demanda de embalagens com percentual de resina PET pós-consumo reciclada (PET-PCR) e o aumento crescente do teor de resina PET-PCR grau alimentício adicionado em embalagens de alimentos e bebidas, com interesse industrial de incremento de até 100%, demonstram que a avaliação da qualidade desse material é de vital importância.

Dentre os estudos identificados como necessários, o entendimento de possíveis contaminantes presentes na resina reciclada PET se mostra fundamental. E dentre possíveis contaminantes, o benzeno pode vir a ser detectado na embalagem final como consequência de processos de degradação ocorridos pela presença de materiais com PVC (policloreto de vinila) durante o processamento da resina reciclada de PET. Mesmo pequenas quantidades de PVC já são suficientes para desencadear as reações que levarão à produção do benzeno (THODEN VAN VELZEN, *et al.*, 2020), (BROUWER, *et al.*, 2020) ou ainda, o PVC ser o próprio precursor da formação do benzeno (THODEN VAN VELZEN, *et al.*, 2020).

Há entendimento claro que o benzeno não é encontrado na resina virgem de PET, o que indica que a formação do benzeno é uma consequência direta do processo de reciclagem (THODEN VAN VELZEN, *et al.*, 2020) (VENKATACHALAM, *et al.*, 2012). As referências mencionam a presença do PVC no processo de reciclagem da resina de PET como um contaminante indesejável para o processo de reciclagem. Essa presença provavelmente ocorre pela dificuldade na separação de embalagens de PVC durante a etapa inicial do processo de reciclagem (VENKATACHALAM, *et al.*, 2012). Em resumo, na primeira etapa do processo de reciclagem, que é a separação dos materiais, pode não ocorrer a separação adequada de plásticos diferentes do PET nos materiais provenientes das coletas pós-consumo. Desta forma, embalagens/materiais de outros tipos de plásticos, como por exemplo o PVC, são moídos e carregados juntamente com o PET, seguindo juntos no processamento e com isso levando a interferências nas resinas recicladas de PET (WELLE, 2011). Dentre os impactos

negativos gerados pela presença de PVC, é indicada a possível formação de benzeno (THODEN VAN VELZEN, *et al.*, 2020).

Por ser muito difícil a medição quantitativa da concentração de PVC nas resinas de PET (THODEN VAN VELZEN, *et al.*, 2020), é indicada como alternativa fazer a medição do benzeno, já que sua formação é atribuída à presença do PVC no processamento do PET.

A presença do benzeno é entendida como uma substância não intencionalmente adicionada (“non-intentionally added substances” – NIAS), porém em função de ser uma substância bastante preocupante se presente nas embalagens, já que é classificada como carcinogênica pelo IARC – International Agency for Research on Cancer (IARC, 2018), e pelo potencial de migração para o produto contido na embalagem, o estudo da presença, das possíveis origens e dos possíveis fatores que favoreçam essa presença e consequente migração dessa substância para o produto a partir das embalagens se torna essencial.

2.OBJETIVOS

OBJETIVO PRINCIPAL

Detectar a presença de benzeno em embalagens plásticas rígidas produzidas a partir de PET, avaliando as possíveis correlações entre o incremento de material reciclado pós-consumo e a quantidade de benzeno presente.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Validar método para análise de benzeno presente em embalagem de PET utilizando CG-MS;
- Validar método para análise de benzeno obtido por migração através de simulante em contato com embalagem de PET utilizando CG-MS;
- Analisar a presença de benzeno em amostras com diferentes adições de resina reciclada;
- Determinar a migração de benzeno de embalagens com PET-PCR em diferentes teores do material reciclado para simulante de alimentos;

- Entender os fatores que possam favorecer a presença dessa substância não esperada e indesejada, durante as etapas de processamento para formação da garrafa de PET.

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A sociedade tem cada vez mais externado seu interesse em ações sustentáveis de controles e diminuição de produção de lixo e descartes de embalagens. Dentre o foco dessas reduções, vemos uma evolução muito grande nas técnicas de reciclagem de embalagens como importante ferramenta para contribuir com a redução do lixo gerado e direcionado para aterros sanitários, favorecendo o aproveitamento de resíduos dentro de uma economia circular.

O conceito de economia circular abrange o entendimento de que as matérias e energia utilizadas nos processos produtivos dentro do sistema econômico devem “recircular” para reduzir a geração de resíduos (CNI, 2019). É um conceito que sugere a mudança da economia linear atual, relacionada com extração – manufatura – consumo – descarte, para um sistema que leva em conta regenerar para reaproveitar os descartes como geração de novas matérias-primas que vão entrar novamente no ciclo produtivo, assim substituindo a extração como fonte das matérias base para produção de um novo produto. Deste modo, a redução de descartes favorece a diminuição e, eventualmente, a eliminação da extração e dependência de matérias-primas virgens, criando um ciclo onde ambos são conectados. A economia circular tem como base a reutilização, remanufatura e reciclagem de materiais.

Dentro do conceito da economia circular, a indústria tem papel de inserir o uso das matérias-primas recuperadas do material descartado, implementar tecnologias que diminuam o consumo energético e perdas nos processos produtivos e elaborar produtos que tenham o seu desenvolvimento feito de modo a permitir a recuperação após o consumo. Nova etapa fundamental para o *loop* acontecer é a construção de canais de logística reversa, para o desenvolvimento

da indústria de reciclagem. Paralelo ao processo produtivo, as políticas públicas são fundamentais para estimular e promover a transição para a economia circular, relacionadas com legislações, favorecimento fiscal, estímulo à pesquisa e investimentos financeiros em infraestrutura (CNI, 2019).

The Ellen MacArthur Foundation, uma organização não governamental comprometida com o desenvolvimento e promoção da ideia da economia circular, afirma que a mesma é uma poderosa estrutura de criação de valor que permite parar e reverter a perda de biodiversidade. Sobre as embalagens plásticas, a fundação cita que a maior parte dos plásticos segue no sistema linear sendo desperdiçados e, inclusive, ameaçando a biodiversidade ao poluir os habitats naturais. Pela economia circular um amplo sistema é proposto para transformar o modo como se produz e utiliza plástico. Nesse sistema, The Ellen MacArthur Foundation estimula a eliminação de plástico não necessário e manutenção do plástico necessário, sempre com o conceito de circularidade, que envolve reuso e reciclagem (THE ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, 2021).

Os números da produção de resíduos mostram que a preocupação é bastante válida: entre 2010 e 2019, a geração de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil teve incremento de 67 milhões para 79 milhões de tonelada por ano e a geração per capita aumentou de 348 kg/ ano para 379 kg/ano. A quantidade de resíduos produzidos cresceu em todas as regiões do país (ABRELPE, 2020).

Nos levantamentos apresentados pela ABRELPE em 2020 (ABRELPE, 2020), do total de resíduos sólidos gerados, os resíduos recicláveis secos somam 35%, sendo compostos principalmente pelos plásticos (16,8%), papel e papelão (10,4%), além dos vidros (2,7%), metais (2,3%) e embalagens multicamadas (1,4%). A projeção da geração de resíduos sólidos urbanos no país em 2020 prevê que até 2050 o Brasil observará um aumento de quase 50% no montante total, em comparação ao ano base de 2019 (ABRELPE, 2020). Nos dados atualizados de 2022 (ABRELPE, 2022) é indicado o impacto da pandemia de COVID-19 na geração de resíduos. Durante o período de isolamento houve aumento do descarte, medido em 2021 incremento de 4,5% em comparação com período pré-pandemia, medido em 2019. Tal fato ocorreu pelo maior consumo individualizado por residência e não mais em pontos coletivos, como locais de trabalho e escolas, porém, com a retomada das atividades de modo mais

“normal”, o dado de 2022 apresentou diminuição nos resíduos sólidos urbanos gerados em relação a 2021, fato que chamou atenção por ser a primeira vez que aconteceu uma redução nos descartes.

Os últimos dados da ABRELPE (2022) indicam que os resíduos gerados em 2022 aumentaram em 3,5%, em comparação com valores de 2019, apresentados no documento de 2020 (ABRELPE, 2020). Dos materiais de embalagem coletados em programas de logística reversa em 2022 (até segunda quinzena de novembro), foram recuperados em torno de 306.000 toneladas de material pós-consumo, das quais 40,1% de papeis e papelão, 23,9% de metais, 23,2% de plásticos, além de 11,2% de vidros e 1,6% de outros materiais (ABRELPE, 2022).

A ABRELPE (2022) mediu que a coleta em 2022 teve uma melhora no percentual coletado comparado com 2019, ou seja, mesmo com aumento no descarte, foi atingido aumento também na coleta. Os dados indicam que valor de coleta tem apresentado incremento consistente desde 2010, muito relacionado com importante legislação publicada naquele ano.

3.1. POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Importante fator que também favoreceu e estimulou a reciclagem nos últimos anos foi a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12.305/2010) (BRASIL, 2010), que estabelece a responsabilidade de toda cadeia de produção através da logística reversa. Após a publicação desta Política, os setores produtivos passaram a buscar ações para garantir a logística reversa das embalagens pós-consumo. Adicionalmente, em 2015 várias associações dos setores de papel, plástico e alumínio firmaram um Acordo Setorial para Implementação do Sistema de Logística Reversa de Embalagens em Geral (ABRELPE, 2020).

Referente às embalagens utilizadas para bens de consumo em geral, o que abrange também a comercialização de alimentos, há forte movimento da sociedade para que os materiais tenham cada vez mais redução e/ou

possibilidade de reutilização ou reciclagem ou ainda mesmo seja produzido com material reciclado. O conceito de 5 R's, onde são consideradas Reciclagem, Reutilização, tem sido aplicado cada vez mais para nos projetos de desenvolvimento de novas embalagens. O conceito de reciclagem tem se mostrado bastante forte, inclusive como justificativa ao consumidor da vantagem do uso da embalagem no produto que foi adquirido.

De acordo com a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), entende-se por rejeitos “resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada”. A Lei indica as seguintes ações para a gestão de resíduos sólidos: a não geração, envolvendo a não produção quando não houver necessidade e também o controle de perdas no processo; a redução, envolvendo melhores tecnologias que permitam a otimização de processos e produtos; a reutilização, considerando o reaproveitamento e recirculação do mesmo material em novo ciclo do processo; a reciclagem, tratando da transformação dos resíduos por alterações de propriedades físicas, físico-químicas ou biológicas em novos insumos ou produtos; o tratamento dos resíduos sólidos e a disposição final adequada, garantindo que o descarte não traga prejuízos ao meio ambiente e à sociedade.

Assim, percebemos que as ações diretamente relacionadas ao descarte de uma embalagem, que foi necessária para conter e proteger um produto, estão relacionadas com a busca mandatória pela reutilização e reciclagem, já que a disposição final deveria ser o último recurso empregado para a embalagem após sua utilização. Estas ações são mencionadas para todos os resíduos sólidos não perigosos, envolvendo resíduos domiciliares, industriais, de estabelecimentos comerciais, de limpeza pública, dentre outros. A Lei 12.305/2010 (BRASIL, 2010) deixa claro que todos os participantes do sistema econômico, desde fabricantes até consumidores, passando pelo poder público, tem participação e atuação direta nestas ações de controle dos resíduos, descrevendo ser uma responsabilidade compartilhada (BRASIL, 2010). Dentro da responsabilidade compartilhada, o poder público tem obrigação de estabelecer coleta seletiva, organizar medidas junto com todas as partes envolvidas para o retorno dos resíduos reutilizáveis e

recicláveis, implantar sistema de compostagem e favorecer a utilização do composto produzido, além de garantir que os resíduos sólidos oriundos da limpeza urbana e do seu respectivo manejo tenham também a mesma tratativa de reutilização, reciclagem e disposição adequada ambientalmente. A responsabilidade das pessoas físicas, dentre outras, envolve não jogar resíduos sólidos ou rejeitos em praias, mar ou qualquer fonte hídrica, não jogar resíduos a céu aberto e não realizar queimas a céu aberto sem licença ou controles por parte de órgãos competentes (BRASIL, 2010).

Das responsabilidades do poder público, dados indicam que o país está aquém nos investimentos e implementações. A coleta seletiva é indicada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) em 2008 como sendo 1087 o número de municípios com serviço de coleta seletiva de lixo, correspondente a um percentual de apenas 19,5% (IBGE, 2008). Dados de 2021, indicam que o número de municípios com alguma iniciativa de coleta seletiva seria de 4183, correspondente a um valor de apenas 75,1% do total de municípios do Brasil (ABRELPE, 2022), mesmo após 11 anos de publicação da lei. O IBGE ainda indica que existiam no ano de 2000 em todo país ínfimas 251 usinas de compostagem e 3834 lixões dentro das unidades de destinação final dos resíduos sólidos domiciliares e/ou públicos (IBGE, 2000) e os dados mais atuais levam ao entendimento que essa situação pouco mudou, considerando que a maior parte dos resíduos gerados são orgânicos - 45,3% (ABRELPE, 2020), que ainda 61% dos resíduos são destinados para aterros sanitários e 39% para lixões (ABRELPE, 2022).

Provavelmente pela necessidade de reforçar e acelerar o avanço nas implementações, em especial as previstas na legislação desde 2010 sobre reutilização, reciclagem e disposição final adequada ambientalmente, em 2022 novas legislações regendo estas áreas foram editadas: o Decreto nº 10.936, de 12 de janeiro de 2022 e o Decreto nº 11.043, de 13 de abril de 2022 (BRASIL, 2022).

O Decreto 10.936/2022 (BRASIL, 2022) regulamenta a Lei 12.305/2010 (BRASIL, 2010), reforçando o papel de toda sociedade - poder público e das pessoas física e jurídicas - no controle, manejo, descarte adequado dos resíduos gerados no território nacional, enfatizando e direcionando ações: de coleta

seletiva implementada pelo serviço público e correta separação pelos geradores de resíduos, de logística reversa e de participação das cooperativas ou associações de catadores. Institui o Programa Nacional de Logística Reversa, sob coordenação do Ministério do Meio Ambiente e obrigatória gestão pelas pessoas jurídicas envolvidas em toda cadeia, como importante conjunto de ações que viabilizam a coleta e retorno dos resíduos para empresas que seguirão com a reciclagem e/ou reaproveitamento e, deste modo, ponto chave para garantir a economia circular. E em particular, é indicado que os sistemas de logística reversa abrangem também as embalagens plásticas, metálicas ou de vidro. O Decreto 11.043/2022 (BRASIL, 2022) instituiu o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (Planares), que apresenta em detalhes as metas, diretrizes e ações a serem alcançadas na tratativa de resíduos sólidos nos próximos 20 anos, com importantes metas de: 100% dos municípios com taxas para manejo de resíduos até 2024; 100% dos municípios com planos de gestão dos resíduos urbanos; eliminar disposição final inadequada, com “Lixão Zero” até 2024; recuperação de 48% dos resíduos sólidos até 2040; inclusão social dos catadores de materiais recicláveis.

Especificamente sobre as embalagens, a Política Nacional de Resíduos Sólidos cita diretamente que devem ser produzidas de material que permita a reutilização ou reciclagem, descrevendo também que devem ser desenvolvidas com tamanho e peso adequados para garantir proteção e comercialização do produto que vai conter, sendo os responsáveis por assegurar essas características os fornecedores de materiais para fabricação da embalagem, fabricantes da embalagem em si e os fabricantes dos produtos que serão embalados em qualquer etapa da cadeia de comércio (BRASIL, 2010). No Planares (BRASIL, 2022) espera-se que a logística reversa seja implementada para se atingir um nível de reciclagem de embalagens de 50% em 2040.

Dentro dos interesses de reciclagem, o material PET se mostra fortemente favorável ao reaproveitamento devido às suas características.

3.2. POLIETILENO TEREFTALATO (PET)

Sarantópoulos *et al.* (2017) mencionam que o material PET é especialmente usado em embalagens rígidas para confecção de garrafas e frascos. Trazem também a descrição de como ocorre a polimerização do PET virgem, que demanda a ocorrência de algumas reações para a produção de uma resina adequada à produção de tais embalagens.

Primeiramente é realizada a esterificação dos monômeros ácido tereftálico e etilenoglicol. Ambos monômeros produzidos a partir da nafta do petróleo – do p-xileno é formado o ácido tereftálico e do etileno é formado o etilenoglicol (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2017).

Da esterificação inicial é produzido o composto intermediário BHET (bihidroxietil tereftalato), que segue com processo de condensação. Na realidade, neste caso teremos uma policondensação, já que estamos falando da união de várias moléculas de BHET para a formação de uma molécula de cadeia longa, o polímero PET (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2017). Na etapa de esterificação, imediatamente seguida pela policondensação, temos reações com produção de água, que é removida por vácuo (WELLE, 2011).

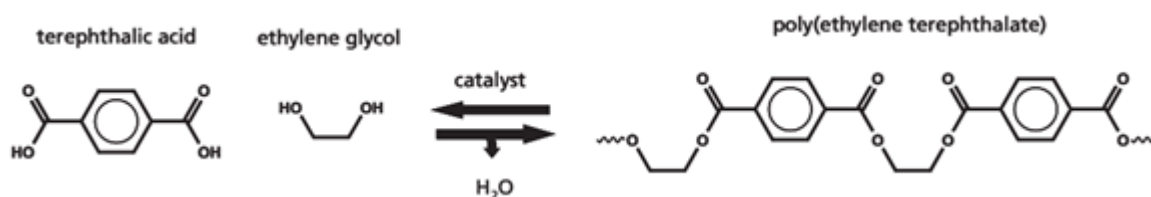


Figura 1. Reação simplificada de formação do PET.

(Fonte: WELLE, 2011)

Uma característica importante para o processamento do PET em embalagem é a sua Viscosidade Intrínseca (IV), propriedade que está diretamente

relacionada com o peso molecular do polímero formado (SARANTÓPOULOS *et al.* 2017).

A etapa de policondensação só consegue produzir moléculas de polímero PET com um tamanho tal que permite produção apenas de fibras têxteis e filmes simples. Para produção de garrafas e frascos de PET, a resina precisa ter polímeros com um peso molecular ainda maior. Para chegar nessas moléculas com cadeias maiores, um novo processo adicional é necessário: a polimerização em estado sólido (SSP) ou pós-condensação (SARANTÓPOULOS *et al.* 2017).

Como vemos na Figura 1, a polimerização é uma reação reversível, sendo facilmente obtida a reação inversa de despolimerização, bastando submeter novamente o polímero a condições de altas temperaturas na presença de umidade, podendo as cadeias serem quebradas e até mesmo voltar novamente ao estágio de monômeros, ambas situações permitindo um novo ciclo de polimerização basicamente similar à da resina virgem (VENKATACHALAM, *et al.*, 2012) (WELLE, 2011).

Welle (2011) apresenta estudo detalhado dos processos de reciclagem de PET, indicando que dos principais métodos utilizados, o método de reciclagem mecânica tem a descontaminação de pellets de PET na etapa denominada “Solid State Polycondensation” (SSP), a qual segue exatamente o processo usado na produção da resina de PET virgem e, por isso, conseguimos obter resinas recicladas similares às próprias resinas virgens. Adicionalmente, o processo de SSP também é o responsável por trazer a segurança quanto à eliminação de possíveis contaminantes quando usado no processo de reciclagem.

No Brasil, a principal tecnologia usada para reciclagem do PET é a mecânica, que pode ser visualizada na Figura 1.

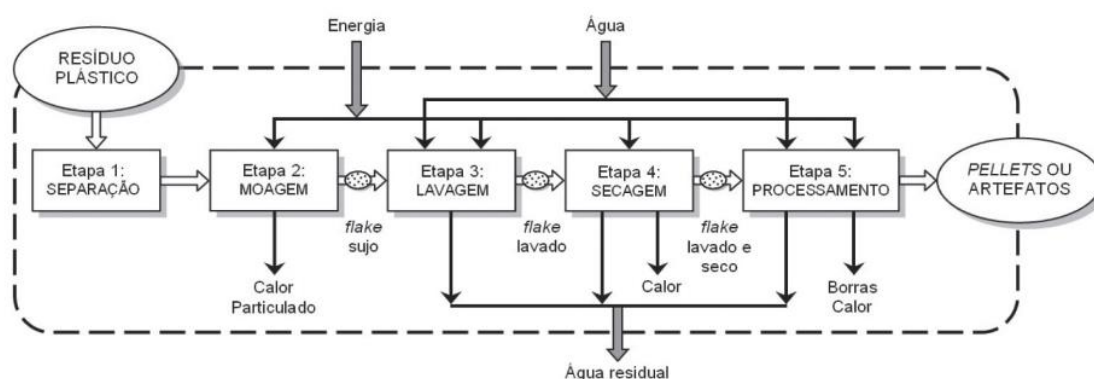


Figura 2. Fluxograma do processo inicial de reciclagem mecânica dos plásticos

(Fonte: Faria e Pacheco, 2011).

O processo de reciclagem mecânica prevê como primeira etapa a separação das embalagens. As matérias-primas usadas pelas usinas de reciclagem são embalagens plásticas pós-consumo provenientes da coleta seletiva feita por cooperativas de catadores. As embalagens plásticas pós-consumo recebidas pelas usinas de reciclagem são entregues compactadas em fardos, já separadas por tipo de material e muitas vezes também separadas pela cor. Mesmo com o entendimento que o material foi selecionado, uma equipe fica a postos nas esteiras iniciais de descarregamento das embalagens, com operadores treinados para identificar e separar os materiais já reconhecidos como problemáticos para o processo de produção da resina final reciclada.

Os plásticos selecionados na etapa anterior seguem através de esteiras para a etapa de moagem, onde serão fragmentados em partes menores por conjuntos de facas em equipamento moinho. Todo plástico recebido é moído junto. Tais plásticos moídos são chamados “*flakes*”.

Na sequência ocorre a separação dos “*flakes*” pela diferença de densidade na etapa de lavagem com água, que pode ocorrer com acréscimo de aditivos e detergentes (FARIA e PACHECO, 2011) (WELLE, 2011). Outros plásticos diferentes do PET podem não ser retirados na triagem inicial e seguir no processo do reciclador, porém, para que não sejam um problema, é fundamental

que tenham uma faixa de densidade diferente da do PET em comparação com a água. Como o PET tem a densidade maior que a da água, variando entre 1,335 e 1,455 g/cm³ (SARANTÓPOULOS *et al.* 2017), seus “*flakes*” vão afundar na lavagem. Não será um problema para seu processo de reciclagem a presença de materiais plásticos que tenham densidade menor que a da água, já que irão flutuar e, conseqüentemente, serão devidamente segregados, não trazendo problemas para o material final a ser obtido pela reciclagem. Porém, todos os materiais que tenham densidade maior que 1g/cm³ vão afundar, serão arrastados junto com o PET e acabarão sendo contaminantes e um problema para o processo de reciclagem.

De exemplos de materiais que podem entrar no sistema, sem trazer nenhum tipo de comprometimento ou problema, temos o Polipropileno, ou PP, com densidade específica da ordem de 0,90 g/cm³ (SARANTÓPOULOS *et al.* 2017) e os diferentes tipos de Polietilenos, ou PE, com densidades variando desde 0,89 até 0,965 g/cm³ (SARANTÓPOULOS *et al.* 2017).

Dentre os materiais que devem ser retirados do sistema de reciclagem, porque serão potenciais contaminantes na reciclagem do PET, podemos citar o Poliestireno, ou PS cristal, com densidade da ordem de 1,04 a 1,11 g/cm³ (SARANTÓPOULOS *et al.* 2017) e o Policloreto de Vinila, ou PVC, com densidade na faixa de 1,4 g/cm³ (SARANTÓPOULOS *et al.* 2017). Vemos aqui que o PVC tem densidade muito similar à do PET, de onde entendemos a dificuldade real em separá-lo caso entre no processo de reciclagem.

Essas etapas de separação, tanto manual quanto pela densidade, são os pontos críticos para não termos a presença de materiais diferentes ao PET (FARIA e PACHECO, 2011), que fatalmente vão levar às reações indesejáveis, diferentes das reações normais previstas na polimerização do PET, com potencial formação de substâncias contaminantes, como já mencionado ser o caso da presença de PVC na matriz que será reciclada (VENKATACHALAM, *et al.*, 2012) (WELLE, 2011).

O processo de lavagem é capaz de remover contaminantes e fazer uma descontaminação superficial, mas não elimina a presença de substâncias indesejadas e eventualmente nocivas trazidas junto ao material pós-consumo que podem ter se ligado à cadeia do polímero. Após a lavagem teremos resinas que

podem ser usadas para produção de outros materiais plásticos feitos de PET ou produção de produtos têxteis de poliéster, mas ainda não podem ser utilizadas para produção de embalagens primárias para contato direto com alimentos.

O processo de descontaminação principal e efetivo ocorre na etapa de policondensação em estado sólido (SSP). Algumas transformações fundamentais acontecerão no material PET reciclado no processo “SSP”: o material que eventualmente foi parcialmente degradado/despolimerizado não só pelas etapas anteriores de reciclagem, mas também nas etapas de fabricação das próprias embalagens originais, será novamente polimerizado em longas cadeias similares às da resina virgem. Com o aumento da molécula de polímero será favorecido o controle e aumento da Viscosidade Intrínseca (IV) adequada para formação de embalagens, que é a função principal do processo de “SSP” na produção da resina virgem (WELLE, 2011). Deste modo, os diferentes tipos (*grades*) de PET que entraram no processo serão “ajustados” para atingirem o “IV” final que entregue a característica esperada do PET no lote específico que está sendo produzido, visando a aplicação final desejada.

Em paralelo ao controle do “IV”, o processo “SSP” fará com que a umidade presente na resina e eventuais contaminantes que estejam ligados sejam retirados e eliminados do meio da cadeia do polímero, levando à descontaminação final. Quando realizada no tempo adequado, a policondensação em estado sólido feita em alta temperatura e em condição de vácuo favorece a migração da umidade e das substâncias estranhas, ou contaminantes, do interior da molécula para sua superfície. Em função da redução da temperatura de ebulição dentro do sistema pelo vácuo, todas as substâncias indesejadas irão evaporar assim que alcançarem a superfície da molécula do PET, sendo então arrastadas e eliminadas de dentro do sistema (WELLE, 2011).

Agora sim, conseguimos obter resinas recicladas muito similares às próprias resinas virgens e com segurança quanto à eliminação dos possíveis contaminantes. Temos, então, uma resina com grau alimentício que poderá ter a permissão de uso em novas embalagens de alimentos e bebidas, desde que atendam devidamente às legislações ANVISA.

3.3. LEGISLAÇÃO NO BRASIL

Em seu Informe Técnico n. 71, de 11 de fevereiro de 2016, a ANVISA considera e prevê que o PET-PCR grau alimentício (PET pós-consumo reciclado de grau alimentício), que indica como sendo “o PET obtido após um processo de reciclagem e descontaminação”, é passível de ter contaminação, uma vez que “as condições de reciclagem podem não ser suficientes para eliminar possíveis contaminantes adsorvidos pelo material após seu uso e descarte ou formados pela degradação do polímero” (ANVISA, 2016). Percebe-se que na utilização dos plásticos pós-consumo, sem um processo adequado e controlado, pode haver substâncias eventualmente prejudiciais à saúde, pela possível migração destes compostos para o produto contido nas embalagens produzidas de tais plásticos e especial preocupação quanto ao produto ser um alimento.

Em função desta possibilidade preocupante, não só a legislação brasileira, mas também as legislações europeia e americana, regidas respectivamente pelo EFSA (European Food Safety Authority) e pelo FDA (U.S. Food and Drug Administration), relatam a necessidade de uma sequência de comprovações que os processos de reciclagem têm alta eficiência de descontaminação (EFSA, 2021) (FDA, 2021). São denominados “procedimento de validação normalizado” ou “*challenge test*”, e com a aprovação do processo é emitida a “Carta de não objeção” pela FDA e/ou “Opinião” pela EFSA. No Brasil/Mercosul, essas autorizações são chamadas de “autorização especial de uso”.

No Brasil, temos a Resolução RDC nº 20 de 2008 (ANVISA, 2008), que estabelece as etapas que devem ser consideradas para que as resinas recicladas possam ser consideradas PET-PCR grau alimentício e então liberadas para produção de uma nova embalagem para alimentos. Essa Resolução indica que somente as resinas devidamente aprovadas e registradas que podem ser utilizadas para a elaboração de embalagens para contato direto com os alimentos.

A Resolução RDC nº 20 de 2008 (ANVISA, 2008) prevê as seguintes etapas para aprovação de uma resina PET-PCR como grau alimentício:

1 - A resina reciclada tem obrigatoriedade de registro e deve haver apresentação de documentação à ANVISA para solicitação de registro. Devem ser apresentados (ANVISA, 2016):

- Fluxograma detalhado do processo de fabricação da resina, incluindo o tipo de processo de descontaminação que será usado;
- Informação da origem das matérias-primas, inclusive com sua rastreabilidade, já que restringe que só pode ser usado como matéria-prima para produção de nova embalagem para contato com alimentos um material pós-consumo que era PET grau alimentício;
- Autorização especial de uso ou Carta de Não Objeção emitida pelas entidades americana (FDA) ou europeia (EFSA);
- Procedimento de validação “*Challenge test*” para comprovação da eficiência do processo de descontaminação nos exatos parâmetros de processo que serão usados para produção da resina, sendo que qualquer alteração no processo demanda comunicação à ANVISA e, eventualmente, novo procedimento de validação *challenge test* (ANVISA, 2008);
- Procedimentos escritos de Boas Práticas de Fabricação e Sistema de Garantia de Qualidade, além de pessoal com capacitação específica para atuar em cada etapa do processo (ANVISA, 2008);
- Confirmação da existência de um laboratório para realização de análises constantes dos lotes produzidos para determinar a qualidade e a eficiência do processo de descontaminação (ANVISA, 2008).

Vemos que dentre os documentos a serem apresentados, já deve ter sido providenciada previamente a verificação da eficiência do processo de descontaminação.

Esta comprovação é feita através de um protocolo de análise chamado “*Challenge test*”, que é realizado para avaliar a eficiência do processo de descontaminação de uma tecnologia de reciclagem física ou química. Na própria legislação brasileira (ANVISA, 2008) está indicado que devem ser considerados os parâmetros estabelecidos pelas legislações das entidades Food and Drug

Administration (FDA) dos EUA, pela European Food Safety Authority (EFSA) ou outra entidade pertinente da União Europeia.

No “*Challenge test*” os “*flakes*” devem ser propositadamente contaminados com altas quantidades conhecidas de contaminantes modelo (os “*surrogates*”) e então devem seguir pelo processo de descontaminação que se pretende validar. O FDA recomenda as substâncias a serem usadas como “*surrogates*”, considerando que deve ser feita uma escolha de compostos orgânicos abrangendo as diferentes categorias: uma polar volátil e uma não volátil, uma apolar volátil e uma não volátil (FDA, 2021).

Após o processamento, a quantidade de “*surrogates*” é medida e verificada se a quantidade final ainda presente nos “*flakes*” atende ao previsto pela legislação vigente. Do resultado do “*Challenge test*” também há o entendimento se a resina pode ser usada 100% ou se apenas em um percentual, pois o nível esperado de descontaminação pode não ser totalmente atingido, mas se usada em mistura com resina virgem pode atender e ficar dentro dos limites máximos estabelecidos.

A RDC nº 20 de 2008 (ANVISA, 2008) descreve o esperado como resultado do “*Challenge test*”: “no procedimento de validação normalizado (“*challenge test*” ou equivalente) se deve verificar o cumprimento do limite de concentração de contaminantes modelo no PET-PCR grau alimentício de 220ppb ($\mu\text{g/kg}$) (para cada contaminante), ou do limite de migração específica de contaminantes modelo de 10ppb ($\mu\text{g/kg}$) em embalagens (para cada contaminante). Estes dois limites para o caso de PET-PCR grau alimentício derivam da concentração máxima de contaminantes admitidos na dieta humana de 0,5ppb ($\mu\text{g/kg}$ de alimento) (umbral de regulação (*Threshold of Regulation*))”.

Também já deve ter sido providenciado e apresentado documento de Carta de não Objeção (“*no objection letter*”), indicando que o processo que se está querendo autorização foi previamente analisado pela Food and Drug Administration (FDA) dos EUA ou pela European Food Safety Authority (EFSA). No Brasil, essas autorizações são chamadas de “autorização especial de uso”.

2 – As embalagens produzidas de resina PET-PCR grau alimentício deverão também ser registradas, sempre obrigatoriamente produzidas a partir de

resinas devidamente registradas pela ANVISA, conforme o item 1 acima. Devem ser registradas ou as embalagens ou seus “precursores”, por exemplo, respectivas pré-formas. Novamente as autorizações são chamadas de “autorização especial de uso”.

Para o registro da embalagem (ou do precursor) também são obrigatórios os envios de documentos (ANVISA, 2016):

- Fluxograma detalhado do processo, incluindo especificação dos equipamentos utilizados;
- Especificação da resina PET-PCR grau alimentício a ser usada com indicação do fornecedor e efetivo registro;
- Indicação do percentual de resina PET-PCR grau alimentício na formulação e de outras eventuais matérias-primas que venham a ser adicionadas à resina PET-PCR grau alimentício (por exemplo, resina virgem para caso de embalagens que não são 100% PET-PCR grau alimentício e aditivos);
- Procedimentos escritos de BPF e Garantia de Qualidade que previna contaminação com outras matérias-primas não permitidas para embalagens para contato com alimentos, além de pessoal com capacitação específica para atuar em cada etapa do processo (ANVISA, 2008);
- Declaração do tipo de embalagem a ser produzida, se garrafa, frasco, filme, dentre outros, e condição de uso, como por exemplo, se uso único ou retornável;
- Indicação dos alimentos a serem acondicionados nas embalagens que se quer registrar;
- Laudos de migração total e específica (em especial para ácido tereftálico, ácido isoftálico, mono e dietilenoglicol, isoftalato de dimetila, acetaldeído dentro dos limites máximos estabelecidos).

As embalagens produzidas devem ser aprovadas nos testes de migração normalmente previstos para as embalagens de materiais plásticos que entrarão

em contato com alimentos, levando em consideração o produto alimentício que será acondicionado, como indicado nas referentes regulamentações (ANVISA, 2016).

Adicionalmente, a RDC nº 20 de 2008 também estabelece que dentro do sistema de garantia de qualidade deve ser realizada análise sensorial, para assegurar que o PET-PCR grau alimentício não altere sensorialmente os alimentos contidos. Deve ser realizada com “frequência adequada” e conforme a norma ISO 13302 “Sensory analysis - Methods for assessing modifications to the flavour of foodstuffs due to packaging” ou equivalentes (ANVISA, 2008).

3 – Toda embalagem final produzida de PET-PCR grau alimentício necessariamente precisa ter a expressão “PET-PCR” e deve indicar seu fabricante, além de ter controle de lote que garanta rastreabilidade total.

Dentre as possíveis contaminações do material plástico reciclado indicadas pela ANVISA, é descrita a possibilidade de estarem presentes substâncias provenientes da degradação de polímeros e aditivos utilizados na fabricação de materiais plásticos e explicitamente citado como exemplo de substância gerada o benzeno (ANVISA, 2016). Apesar desta referência, nenhuma legislação considera limites para o benzeno por entender que não deve estar presente no material plástico.

3.4. FORMAÇÃO DE BENZENO EM PET-PCR

Na literatura podem ser encontradas várias publicações relatando as reações químicas e processos de degradação do PET.

Levchik e Weil (2004) fizeram uma revisão de estudos sobre a decomposição térmica do PET. O acetaldeído é um produto de degradação de PET bastante entendido e identificada sua formação mesmo quando em baixas temperaturas, sendo inclusive previsto um limite para sua migração específica (ANVISA, 2012). É mencionado que essa rota acaba favorecendo a regeneração

da cadeia polimérica, mantendo um grau médio de polimerização e pouca mudança de qualidade no reprocessamento do PET. (LEVCHIK; WEIL, 2004)

Dentre os produtos primários da degradação do PET temos o divinil tereftalato, a partir do qual ocorre a rota de formação do benzeno. Na Figura 3 vemos as etapas finais de descarboxilação que gera benzoato de vinila, ácido benzoico e benzeno. (LEVCHIK; WEIL, 2004)

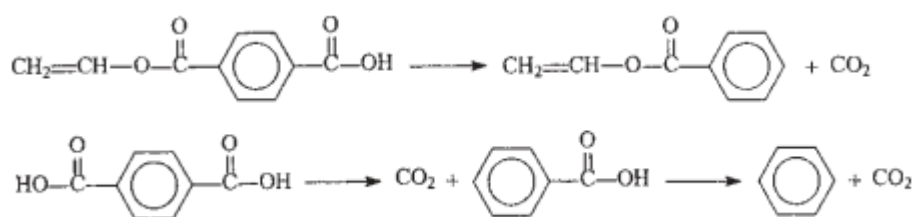


Figura 3. Rota de formação do benzeno na degradação do PET.

(Fonte: Levchik e Weil, 2004).

Thoden van Velzen *et al.* (2020) mencionam as reações dentro da matriz de PET reciclado que são induzidas por altas temperaturas e presença de contaminantes. Identificaram a migração de benzeno a partir de PET-PCR como uma substância não intencionalmente adicionada (*"non-intentionally added substances"* – NIAS), sendo gerada pela pirólise do PET na presença de catalisadores, incluindo compostos ácidos e substâncias cloradas, facilmente produzidos pela presença de contaminantes no processo de reciclagem. Dos possíveis contaminantes citados, foi dado especial destaque para o PVC, bastante conhecido por produzir ácido clorídrico (HCl) em temperaturas elevadas e, assim, sendo possível responsável pela catálise e formação do benzeno.

Schyns e Shaver (2020) indicam a degradação térmica que ocorre no processo de extrusão, em especial referenciando o processo de extrusão realizado nas operações de reciclagem mecânica para geração de resinas a partir dos *"flakes"* lavados, levando à degradações e despolimerização da cadeia de

PET. Também reforçam que a presença de HCl acelera as degradações do PET na extrusora, além de causar danos ao equipamento.

Venkatachalam *et al.* (2012) relatam que durante a reciclagem, degradações térmicas e oxidativas são evidenciadas e, em especial, as temperaturas de secagem utilizadas afetam fortemente o processamento e qualidades visual e mecânicas das pré-formas e garrafas produzidas quando há presença de PVC no PET. Uso de temperaturas de secagem mais baixas (120°C por 24 horas) fornece um PET mais transparente, porém com presença de HCl que catalisa reações de hidrólise e fatalmente levam à formação de benzeno, além de cadeias de PET mais frágeis. Por outro lado, nas temperaturas de secagem altas (230°C por 4 horas) há a remoção do HCl, melhorando as propriedades do PET, mas formando pontos pretos com aspecto negativo no visual da embalagem que será produzida.

Artigos indicam que benzeno não é encontrado na resina virgem por não haver a contaminação de PVC na sua fabricação (THODEN VAN VELZEN, *et al.*, 2020), (VENKATACHALAM, *et al.*, 2012). A presença do PVC na resina de PET reciclada ocorre pela dificuldade na separação de embalagens de PVC durante a etapa inicial do processo de reciclagem (VENKATACHALAM, *et al.*, 2012). Mesmo pequenas quantidades de PVC já são suficientes para desencadear as reações que levarão à produção do benzeno (THODEN VAN VELZEN, *et al.*, 2020), (BROUWER, *et al.*, 2020) ou ainda, ser o precursor da formação do benzeno (THODEN VAN VELZEN, *et al.*, 2020).

Por ser muito difícil a medição quantitativa da concentração de PVC nas resinas de PET (THODEN VAN VELZEN, *et al.*, 2020) (BROUWER, *et al.*, 2020), há a indicação que a alternativa é fazer a medição do benzeno que será composto formado pela presença do PVC no processamento do PET.

Apesar da menção na ANVISA (ANVISA, 2016) de possível contaminante presente no PET reciclado ser o benzeno e da preocupação do FDA e da EFSA de garantirem a segurança do material reciclado, não há uma recomendação específica de identificação e quantificação do benzeno. O benzeno é uma substância que não deve estar presente e ter migração e, portanto, não é

estabelecido um limite de detecção e migração para a presença dessa substância em materiais de embalagem.

Nas Resoluções da Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, RDC nº 326/2019 (ANVISA, 2019), RDC nº 56/2012 (ANVISA, 2012) e RDC nº 589/2021 (ANVISA, 2021), referentes às listas positivas de aditivos e polímeros, estão descritas as substâncias que podem ser utilizadas para a fabricação de materiais plásticos para uso em contato direto com alimentos. Essas resoluções também indicam que os materiais plásticos devem atender a limites de migração específica (LME) caso sejam substâncias referenciadas com restrições.

Ainda na RDC nº 326/2019, é mencionado que substâncias residuais ou substâncias não intencionalmente adicionadas (NIAS) não estão indicadas na lista positiva, mas podem eventualmente ser encontradas no material plástico como resultado, dentre outras, de decomposições ou reações (ANVISA, 2019), como é o caso do benzeno.

A Resolução da Diretoria Colegiada da ANVISA RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010 estabelece os critérios gerais para a determinação da migração de componentes de embalagens plásticas para contato direto com alimentos. Nesta resolução está detalhada a metodologia para avaliação do cumprimento dos limites de migração estabelecidos nas RDC nº 326/2019 (ANVISA, 2019), RDC nº 56/2012 (ANVISA, 2012) e RDC nº 589/2021 (ANVISA, 2021), e portanto, será a metodologia utilizada para análises no presente projeto.

Pela possibilidade do benzeno estar presente em embalagens produzidas a partir de PET-PCR, percebemos a importância em se controlar e quantificar o teor de benzeno nas garrafas e frascos produzidos a partir do PET reciclado e identificar as etapas do fluxo de valor onde ele é encontrado e, com isso, avaliar os possíveis controles para inibição de sua formação.

3.5. O BENZENO

O benzeno é líquido incolor à temperatura ambiente. Sua estrutura apresenta seis átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio em forma conhecida como aromática, sendo sua molécula bastante estável (BRASKEM, 2021) (IARC, 2018).

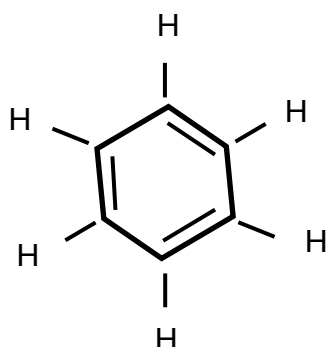


Figura 4. Estrutura química benzeno.

(Fonte: própria autora)

O número CAS do benzeno é 71- 43- 2. É um hidrocarboneto de massa molar 78,11g/mol, ponto de fusão 5,51°C. Seus vapores são mais pesados que o ar, com densidade 876 kg/m³. O ponto de ebulição 80,1°C, ponto de fulgor -11°C, taxa de evaporação relativa 2,8 e pressão de vapor 77mmHg a 20°C (BRASKEM, 2021). Estas últimas características indicam a alta volatilidade do benzeno e sua compatibilidade com análises em cromatógrafo a gás. Holler *et. al.* (2009) indicam que os métodos de cromatografia gasosa são os mais eficientes para separação de amostras complexas orgânicas e para sistemas bioquímicos com compostos voláteis.

Quanto aos melhores solventes para preparação de suas soluções nas análises, como todo hidrocarboneto, o benzeno é substancia apolar e se apresenta solúvel na maior parte de solventes orgânicos – ácido acético, acetona, clorofórmio, éter etílico, etanol e hexano e levemente solúvel em água (1,8g/L a

25°C). É incompatível com agentes oxidantes, ácidos fortes, compostos halogenados (BRASKEM, 2021) (IARC, 2018).

O IARC (International Agency for Research on Cancer), a agência intergovernamental da Organização Mundial da Saúde (OMS) das Nações Unidas, (ONU) com papel de conduzir e coordenar pesquisas sobre as causas do câncer, dentro de seus estudos e publicações apresenta várias monografias sobre agentes capazes de causar câncer. Os agentes são classificados em quatro grupos conforme as evidências existentes de carcinogenicidade, sendo a substância benzeno referenciada como do grupo 1, onde se menciona haver evidências suficientes para concluir que pode causar câncer nos seres humanos (IARC, 2018). Esse é o grupo mais crítico da classificação.

Adicionalmente também é classificado como altamente inflamável, mutagênico, irritante à pele (BRASKEM, 2021). É entendido que é facilmente absorvido pelo organismo e apresenta toxicidade após ser metabolizado, especialmente no fígado e no pulmão. Se espalha para vários tecidos, inclusive para a medula óssea, sendo que os mesmos metabólitos gerados tendem a ser excretados. É responsável por vários tipos de cânceres, em especial diferentes tipos de leucemias, mielomas e linfoma.

O benzeno está presente em toda parte no meio ambiente, mas muito principalmente pela ação do homem. Ocorre naturalmente em petróleo e é produzido pela queima de materiais orgânicos e sintéticos, como consequência de incêndios tanto municipais quanto florestais, além de queimas de carvão e óleo (IARC, 2018), sendo inalação a forma mais comum de exposição e absorção pelo organismo, mas também por absorção pela pele e, em menor escala, por ingestão de água e alimentos (IARC, 2018) (HESHMATI et al., 2018) (DOS SANTOS et al., 2015) (MEDEIROS VINCI et al., 2012).

Relacionado com a exposição individual, o benzeno está presente especialmente na queima do tabaco, mas eventualmente também na água e em alimentos. A quantidade de benzeno presente no cigarro é estimada entre 32 a 69ppm (IARC, 2018).

A presença de benzeno em alimentos já foi foco de vários estudos. Identificados os maiores teores médios, entre 18-19ppb, em miúdos de carne (DOS SANTOS et al., 2015) e em peixes defumados, seguidos por teores de 3 a 7ppb em peixes gordurosos crus, carnes defumadas, cereais matinais e peixes enlatados (MEDEIROS VINCI et al., 2012). Ainda em alimentos minimamente processados ou mesmo não processados, como saladas prontas (3ppb), carnes cruas (0,31ppb) e peixes não gordurosos crus (0,52ppb), foi encontrada a presença de benzeno (IARC, 2018) (MEDEIROS VINCI et al., 2012). Também são descritas presenças em bebidas como cafés e chás, bebidas alcoólicas, molhos, laticínios, azeitonas, óleos, chocolate e pickles (HESHMATI et al., 2018) (DOS SANTOS et al., 2015) (MEDEIROS VINCI et al., 2012).

No início dos anos 2000, bebidas não alcoólicas foram alvo de investigações, inclusive pelo FDA (FDA, 2022) e pelo Departamento de Saúde do Canadá (HEALTH CANADA, 2008), para entendimento sobre a presença do benzeno, em especial por possuírem aditivo benzoato e ácido ascórbico (HESHMATI et al., 2018) (DOS SANTOS et al., 2015) (MEDEIROS VINCI et al., 2012), mas encontraram muito poucos produtos com teores acima dos previstos na legislação de água mineral e os seus fabricantes foram acionados para alterarem suas formulações, passando então todas bebidas serem consideradas seguras para consumo.

Também é entendido que o benzeno pode estar presente nas embalagens que contém os alimentos (HESHMATI et al., 2018) (DOS SANTOS et al., 2015) (MEDEIROS VINCI et al., 2012), inclusive por absorção pelas mesmas de benzeno presente no ar do local onde os produtos estão expostos (EZRIN E LAVIGNE, 2003).

Todos os estudos em alimentos e ponderações sobre seus consumos indicam que os valores presentes de benzeno nos mais diversos tipos de alimentos, processados ou *in natura*, e nas respectivas embalagens sempre se mostram muito abaixo dos limites considerados como críticos para exposição ao benzeno de 0,5µg por peso corpóreo por dia (MEDEIROS VINCI et al., 2012).

As legislações trabalhistas de vários países estabelecem rígidos controles à exposição do benzeno, sendo o limite mais comum para uma exposição máxima

em um turno de trabalho (8 horas) de 1ppm, em países como, por exemplo, Austrália, Nova Zelândia, Reino Unido e vários países da União Europeia e de 0,5ppm, em Israel, Suíça e Suécia (IARC, 2018).

Ainda na monografia do IARC (2018), a mesma referencia os limites recomendados para a presença de benzeno em água potável em 0,01mg/L pela Organização Mundial da Saúde (OMS), em 0,001mg/L pela Comissão Europeia em 1998 e a Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos indicando um limite diário de 0,004mg/kg. No Brasil, tanto a Portaria GM/MS nº 888 do Ministério da Saúde (2021) que estabelece o padrão de potabilidade para água, quanto a Resolução da ANVISA RDC nº 717/2022 que traz o regulamento técnico para águas envasadas, definem um limite máximo para o benzeno de 0,005mg/L.

Todos esses dados reforçam ser composto que demanda muito controle e entendimento quanto à sua presença.

3.6. ESTUDOS DA PRESENÇA DE BENZENO EM PET-PCR

Na literatura vários estudos relacionados com materiais PET, sua reciclagem e estudos de análises de migração são encontrados, porém não são muitos os que abordam a presença de benzeno em específico.

Schmid e Welle (2020) fizeram ampla revisão a respeito de migração em várias embalagens para uso em bebidas, incluindo o PET, mas não mencionaram a presença do benzeno, apesar de referenciar as substâncias não intencionalmente adicionadas (NIAS). Gehring e Welle (2018) apresentam interessante estudo comparativo entre migrações com simulantes em várias condições de testes versus condições reais de contato com alimentos e de armazenamento, mas não chegaram a mencionar a presença de NIAS. Franz e Welle (2008) determinaram a cinética da migração específica de compostos de baixo peso molecular a partir da garrafa de polietileno tereftalato para refrigerantes e sucos de frutas em comparação com simuladores de alimentos, porém não incluíram o benzeno como composto considerado.

Thoden van velzen, *et al.* (2020) estudaram especificamente o impacto da presença de material reciclado na qualidade de garrafas de PET, avaliando

pellets, garrafas, além disso realizaram ensaios de migração. Identificaram a presença de várias substâncias através de análises em CG-MS, em particular se preocuparam com as NIAS e quantificaram a presença de benzeno tanto nos materiais quanto em teste de migração em água a 40°C por 10 dias. Seus métodos possuíam limites de detecção de benzeno de 0,1mg/kg para amostras do material e de 0,01µg/L para a análise de migração específica.

Mencionam que em alguns dos materiais com presença de reciclado foi identificado benzeno, fato correlacionado com a qualidade da resina reciclada presente, sendo encontrado teor máximo de benzeno de 1,8 mg/kg de material. Nas análises de migração entenderam que os valores encontrados eram extremamente baixos, com valores máximos na ordem de 0,44µg/L (THODEN VAN VELZEN, *et al.*, 2020).

Franz e Welle (2020) estudaram a contaminação de garrafas PET utilizadas em produtos não alimentícios e o impacto na sua reciclagem para uso como embalagens para contato direto com alimentos. Encontraram valores médios de 0,15mg/kg de benzeno em um dos materiais, em análises realizadas em CG com múltipla extração em “Headspace”.

Thoden van velzen, *et al.* (2016) avaliaram o impacto do processo de reciclagem do PET na qualidade do material reciclado. Conseguiram identificar e quantificar benzeno, obtendo valores entre 0,002 e 1,602µg/g de benzeno nos *flakes*, mas confirmaram que após processamento em condições adequadas de SSP (policondensação em estado sólido) e correta separação, não havia mais nenhum teor de benzeno no PET-PCR. Utilizaram metodologia de análise em CG-MS. Não deixaram explícito o limite de detecção do método, mas apresentaram resultados de SSP em condições não corretas de separação de 0,0009 µg/g.

Ezrin e Lavigne (2003) avaliaram a presença de hidrocarbonetos aromáticos em embalagens de diferentes materiais plásticos obtidas em pontos de venda. Dos materiais analisados, o PET apresentou o menor teor detectado de benzeno por mg de material, com resultado 40 vezes menor que o plástico com a segunda menor detecção, demonstrando seu baixo potencial de absorção.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. MATERIAL

4.1.1. Amostras

Foram recebidas amostras das resinas, das suas respectivas pré-formas injetadas e de garrafas sopradas produzidas a partir das pré-formas com diferentes teores de PET-PCR.

As amostras continham um percentual crescente de um mesmo material reciclado, com valores de 0% (ou 100% resina virgem), 20%, 40%, 60%, 80% e 100%, sempre complementando com uma única resina virgem o percentual para atingimento de 100% de material. Todas as amostras estavam embrulhadas individualmente em papel alumínio, agrupadas em sacos plásticos por composição de material e mantidas deste modo em temperatura ambiente até o momento da análise. Tal cuidado foi realizado para minimizar a perda do composto benzeno, ou evitar eventual absorção, entre a produção da embalagem e a análise.

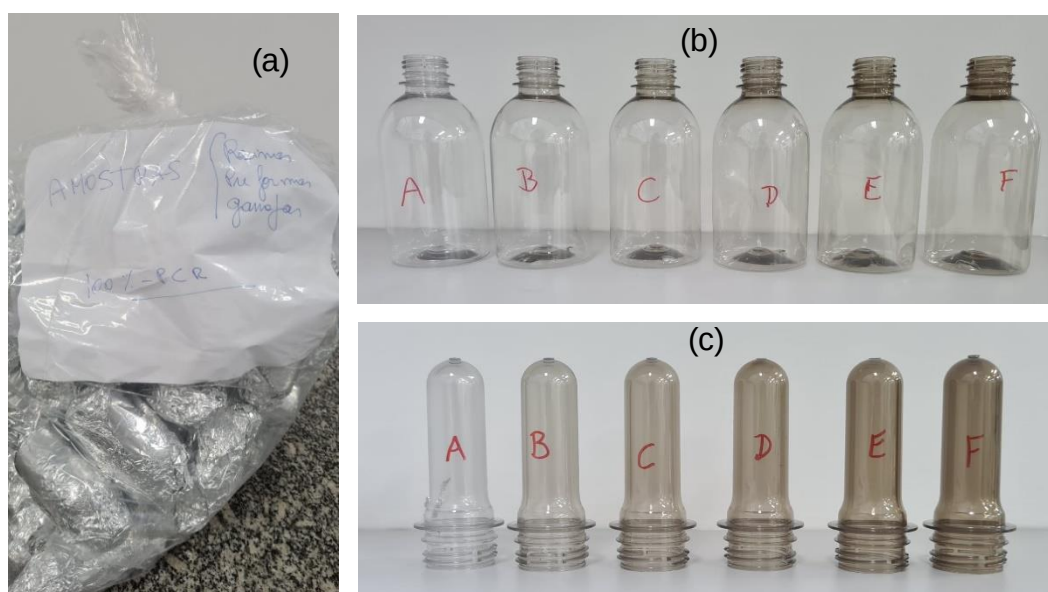


Figura 5. Amostras com diferentes percentuais de PET-PCR: (a) forma de recebimento das amostras; (b) garrafas; (c) pré-formas.



Figura 6. Amostras das resinas nas diferentes misturas de materiais PET-PCR e virgem.

As diferentes colorações percebidas na Figura 5. são bastante indicativas dos percentuais crescentes de PET-PCR, uma vez que a mistura de materiais diferentes para produção da resina reciclada gera um material não efetivamente transparente como o da resina virgem, mas com um tom geralmente acinzentado. Isso é claramente percebido nas amostras.

Todas as amostras foram produzidas pelos mesmos fabricantes do mercado brasileiro, tanto do setor de produção e reciclagem do PET quanto do setor de produção de garrafas plásticas de PET, em condições normais de processo produtivo ao longo de todas as etapas: produção da resina, da injeção da pré-forma e do sopro da garrafa plástica.

A amostragem utilizada foi aleatória ao acaso simples.

As amostras foram analisadas sempre em cinco repetições, com dois diferentes focos de avaliação:

- teor de benzeno presente na parede do material e
- teor de benzeno em análise de migração.

A descrição detalhada de cada metodologia está na seção 4.2. MÉTODOS.

As amostras foram separadas por grupo, conforme o incremento de material PET-PCR na mistura das resinas para fabricação da garrafa, sendo o material 0% (ou 100% resina virgem) identificado como Grupo A e sequencialmente até o Grupo F com 100% PET-PCR (0% resina virgem). Cada amostra foi codificada também para controle durante todas as diferentes análises com códigos distintos e individuais. Este detalhamento está indicado na Tabela 1.

Tabela 1. Amostras recebidas e respectivas identificações para cada análise

GRUPO	Amostra	Identificação amostra				
A	Garrafa 100% virgem	GA1	GA2	GA3	GA4	GA5
	Resina 100% virgem	RA1	RA2	RA3	RA4	RA5
	Pré-forma 100% virgem	PA1	PA2	PA3	PA4	PA5
	Migração 100% virgem	MA1	MA2	MA3	MA4	MA5
B	Garrafa 80% virgem + 20% PET-PCR	GB1	GB2	GB3	GB4	GB5
	Resina 80% virgem + 20% PET-PCR	RB1	RB2	RB3	RB4	RB5
	Pré-forma 80% virgem + 20% PET-PCR	PB1	PB2	PB3	PB4	PB5
	Migração 80% virgem + 20% PET-PCR	MB1	MB2	MB3	MB4	MB5
C	Garrafa 60% virgem + 40% PET-PCR	GC1	GC2	GC3	GC4	GC5
	Resina 60% virgem + 40% PET-PCR	RC1	RC2	RC3	RC4	RC5
	Pré-forma 60% virgem + 40% PET-PCR	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
	Migração 60% virgem + 40% PET-PCR	MC1	MC2	MC3	MC4	MC5
D	Garrafa 40% virgem + 60% PET-PCR	GD1	GD2	GD3	GD4	GD5
	Resina 40% virgem + 60% PET-PCR	RD1	RD2	RD3	RD4	RD5
	Pré-forma 40% virgem + 60% PET-PCR	PD1	PD2	PD3	PD4	PD5
	Migração 40% virgem + 60% PET-PCR	MD1	MD2	MD3	MD4	MD5
E	Garrafa 20% virgem + 80% PET-PCR	GE1	GE2	GE3	GE4	GE5
	Resina 20% virgem + 80% PET-PCR	RE1	RE2	RE3	RE4	RE5
	Pré-forma 20% virgem + 80% PET-PCR	PE1	PE2	PE3	PE4	PE5
	Migração 20% virgem + 80% PET-PCR	ME1	ME2	ME3	ME4	ME5

F	Garrafa 100% PET-PCR	GF1	GF2	GF3	GF4	GF5
	Resina 100% PET-PCR	RF1	RF2	RF3	RF4	RF5
	Pré-forma 100% PET-PCR	PF1	PF2	PF3	PF4	PF5
	Migração 100% PET-PCR	MF1	MF2	MF3	MF4	MF5

4.1.2. Reagentes e soluções

Para as duas validações de método realizadas, foi usado Benzeno p.a. (Dinâmica Química Contemporânea Ltda., Indaiatuba, SP, Brasil), pureza de 99%, para diluição nos respectivos solventes indicados para o preparado de cada tipo de solução.

Para a validação do método de análise de teor de benzeno no material plástico, foi usado reagente n-hexano (Merck KGaA., Darmstadt, Germany) pureza de 99,2%, como solvente para preparo de solução padrão de 100ppm. Para obtenção da mesma, aproximadamente 5,00mg de benzeno p.a. foi pesado em balão volumétrico de 50mL e o volume completado com n-hexano p.a..

Para a validação do método de análise de migração das garrafas foi usado solvente etanol de grau cromatográfico (Merck KGaA., Darmstadt, Germany), pureza de 99,9%, adicionado de água ultrapura Grau I (Milli-Q), para preparo do solvente etanol 95% (v/v), que então foi utilizado para obtenção da solução padrão. A solução aquosa de etanol a 95% (v/v) foi preparada medindo-se 950mL de etanol grau cromatográfico em proveta, esse volume transferido para balão 1000mL e o volume completado com água ultrapura. A partir de solução padrão de 100ppm - obtida pela pesagem de 5,00mg de benzeno p.a. em balão volumétrico de 50mL e volume completado com a solução etanol 95% - nova diluição foi realizada, com volume de 0,5mL transferido para balão de 10mL e completado com etanol 95% para obtenção de solução padrão intermediário de 5ppm de benzeno p.a. em etanol 95% e então preparadas as soluções com diferentes concentrações de benzeno p.a..

A mesma solução aquosa de etanol a 95% (v/v) também foi utilizada como simulante de alimento em todas as análises de migração das garrafas.

Para as limpezas da seringa entre cada injeção manual, fui utilizado metanol padrão analítico (Merck KGaA., Darmstadt, Germany) e na sequência a solução de etanol 95%.

4.1.3. Equipamentos

Cromatógrafo

Equipamento utilizado em todas as análises, cromatógrafo a gás (Hewlett Packard, modelo HP6890 – GC System, Estados Unidos da América) equipado com sistema automático de amostragem (Hewlett Packard, modelo HP7694E – Headspace sampler, Estados Unidos da América) e sistema de injeção controlado eletronicamente tipo split/splitless acoplado com detector por espectrometria de massas (Hewlett Packard, modelo HP5973 – Mass selective detector, Estados Unidos da América), formando o sistema do CG/MS. Foi utilizada a coluna capilar apolar HP-5MS (Agilent Technologies, “part number” 19091S-433, Estados Unidos da América), com fase estacionária “crosslinked” 5% fenil-metil siloxano (30m x 0,25mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura do filme).

Tempos de retenção foram usados para identificação qualitativa e as áreas dos picos para informações quantitativas, porém a cromatografia gasosa é bastante limitada em termos de identificação qualitativa dos compostos (HOLLER *et. al.*, 2009), por isso, foi utilizado equipamento acoplado a um espectrômetro de massas, de modo então a combinar a capacidade de separação excelente de um GC com a propriedade de identificação superior do MS.



Figura 7. Cromatógrafo a gás com detector espectrômetro de massas e sistema automático de amostragem “Headspace”.

Os resultados foram medidos e a identificação do benzeno foi confirmada em cada análise pelo tempo de retenção (t_r) do benzeno, identificado pelas análises das soluções padrão externo, e pelas referências do espectrômetro na biblioteca NIST (The NIST mass spectral Search program, version 2.0g, NIST – National Institute of Standards and Technology, Estados Unidos da América). A fonte de ionização por impacto de elétrons (EI) produziu os íons que foram detectados no analisador de massas.

A aquisição dos cromatogramas e espectros de massa foi feita pelo software ChemStation (MSD ChemStation, version E.02.02.1431, Agilent, Estados Unidos da América).

Estufa

Foram usadas estufas a 40°C (Nova Ética, modelo 400 – 5 NDE, Brasil) e a 60°C (Binder, BD 400, Alemanha) previamente estabilizadas e com rotina diária de monitoramento da temperatura (2 vezes ao dia).

Moinho

Para preparo das amostras das resinas e das garrafas foi usado moinho de facas (Tecnal, modelo TE-625 – Tipo Croton, Brasil).

Para a preparação das amostras foi usada água ultra pura tipo I, tratada por sistema de purificação Milli-Q (Merck Millipore, Milli-Q Direct 8, França).

Todos os equipamentos, vidrarias, pipetas e micropipetas automáticas e demais instrumentos do laboratório estavam corretamente calibrados conforme Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2017).

4.2. MÉTODOS

Foram consideradas como referência as orientações previstas na Resolução RDC nº 20/2008 para registro das embalagens produzidas com resinas recicladas com o PET-PCR grau alimentício (ANVISA, 2008), porém com foco em identificar e quantificar a presença específica de benzeno.

Para confirmação e segurança dos resultados, foram desenvolvidos neste projeto métodos analíticos específicos para a análise de benzeno, considerando o previsto (ANVISA, 2021) caso não haja metodologia de referência para a análise específica do analito, o que é o caso do benzeno (ANVISA, 2008) (ANVISA, 2010) (ANVISA, 2012) (ANVISA, 2019) (ANVISA, 2021) (EC, 2011) (CEN, 2004).

Para garantir que as medições seriam feitas com precisão e exatidão, foram realizados os procedimentos de validação dos métodos de medição. As validações foram feitas seguindo as instruções previstas no documento “Orientação sobre validação de métodos analíticos” - DOQ-CGCRE-008 do Inmetro (INMETRO, 2020). Os parâmetros de desempenho escolhidos para confirmação da validação foram: Seletividade, Linearidade/Sensibilidade, Limite de detecção (LD), Limite de quantificação (LQ), Tendência/Recuperação e Precisão (repetibilidade e precisão intermediária). Os critérios de aceitação de cada parâmetro estão descritos com detalhamento nos itens 4.2.1. e 4.2.2..

Tabela 2. Parâmetros do método do CG/MS validado – BENZENOPETSIM1

Parâmetros	Condições CG/MS	
“Headspace” – aquecimento amostra	150°C por 60 minutos	
“Headspace” – tempo injeção (min)	0,50	
“Headspace” – tempo pressurização (min)	0,20	
“Headspace” – temperatura loop (°C)	160	
“Headspace” – temperatura linha transferência (°C)	170	
Modo injeção	split	razão split = 15 : 1 vazão do split = 14,7mL/min
Liner	injetor split	sem lâ de vidro 5183-4647
Temperatura injetor (°C)	250	
Fluxo total gás de arraste (mL/min)	18,5	
Fluxo injeção para coluna (mL/min)	1,0	
Volume injetado – manual	0,5µL	
Volume injetado – “Headspace”	1,0mL	
Gás de arraste	Hélio	alta pureza (99,999%)
Fluxo do gás de arraste (mL/min)	1,0	
Velocidade linear (cm/s)	36	
Pressão do gás de arraste (psi)	6,86	
Temperatura inicial forno (°C)	40	
Tempo inicial forno (min)	5	
Rampa aquecimento (°C/min)	15	
Temperatura final forno (°C)	100	
Tempo final forno (min)	3	
Tempo total corrida (min)	12	
Modo MS	SIM	(selected ion monitoring)
Temperatura linha de transferência (°C)	280	
Temperatura fonte (°C)	250	
Temperatura quadrupolo (°C)	150	
Íon pico base (“quantifier”) – m/z	78	Benzeno
Íons qualificadores (“qualifier”) – m/z	51; 74; 77	
Dwell time (ms)	20	
Frequência aquisição (ciclos/s)	5,38	
Solvent delay (min)	2,20	

Antes das validações efetivas, várias configurações do cromatógrafo foram ajustadas para definir as condições do método do cromatógrafo. Foram usados como referências métodos já anteriormente validados internamente no laboratório de Cromatografia do Cetea. Os parâmetros definidos para o método do CG/MS e aplicados nas validações e em todas análises estão indicados na Tabela 2.

Apesar do tempo de retenção do benzeno ser em torno de 3 minutos, foi escolhido deixar a corrida seguir até 12 minutos e o uso de rampa de aquecimento para garantir a limpeza da coluna.

4.2.1. Ensaios preliminares – Validação metodologia de análise do teor de benzeno no material plástico (resinas e garrafas)

4.2.1.1. Linearidade/Sensibilidade

Primeira etapa da validação foi a confirmação do método apresentar linearidade, indicando ser possível obter resultados diretamente proporcionais à concentração do benzeno nas amostras que serão analisadas. E a sensibilidade verificou se as respostas das análises corresponderam a mudança de quantidade medida (INMETRO, 2020).

O procedimento para avaliar a linearidade e a sensibilidade envolveu a verificação de que na faixa de concentração do benzeno houve uma resposta linear do cromatógrafo e não houve comportamento inesperado que afetasse negativamente os resultados. A faixa de trabalho considerada foi de 10 a 100ppb.

Para a confirmação que a resposta linear estava na faixa de trabalho, foi verificada a possibilidade de traçar uma reta com os resultados das concentrações de benzeno p.a. nas soluções padrão em n-hexano p.a.. Foram usados seis níveis de concentração diferentes, uniformemente distribuídos ao

longo da faixa de trabalho. Cada concentração avaliada em triplicata e as corridas feitas em ordem aleatória de injeção (INMETRO, 2020).

Para aceitação da linearidade foram consideradas que as curvas deveriam apresentar um coeficiente de determinação (R^2) e respectivo coeficiente de correlação linear (r) acima de 0,99. Além disso, a linearidade foi confirmada também pela ausência de valores aberrantes (“*outliers*”) e a homogeneidade da variância dos resíduos pelo teste Cochran (homocedasticidade) – cuja aleatoriedade dos resíduos foi avaliada pela representação gráfica dos mesmos, seguindo as orientações indicadas no documento do INMETRO (2020).

A sensibilidade foi obtida pela inclinação da curva.

Para construção de cada curva, foram preparados de modo independente seis concentrações diferentes a partir da solução padrão de 100ppm indicada no item 4.1.2..

O n-hexano p.a. foi escolhido em função das suas características e alta volatilidade, que o leva a não interferir nos resultados do benzeno durante a análise cromatográfica. Por essa alta volatilidade do solvente, todas as coletas e transferências das diferentes alíquotas foram feitas com microseringas de vidro, de 10 μ L e 50 μ L, entre frascos lacrados e através de selos de teflon, de modo a manter as soluções o máximo possível em ambientes herméticos.

As diluições foram feitas colocando diretamente em frascos de vidro lacrados (“*vials*” específicos para uso no “Headspace” do CG) quantidades da solução padrão. Os frascos possuíam o volume constante de 20mL e as alíquotas retiradas da solução padrão foram de 2 μ L, 4 μ L, 8 μ L, 12 μ L, 16 μ L e 20 μ L para que concentrações finais tivessem 10ppb, 20ppb, 40ppb, 60ppb, 80ppb e 100ppb, respectivamente. Cada repetição de concentração preparada a partir de soluções padrão diferentes. Sempre feita homogeneização da solução preparada antes de cada consumo.

Um frasco sem amostra foi fechado hermeticamente para ser o branco.

No cromatógrafo primeiramente foi injetado o branco e depois as soluções padrão em ordem aleatória. Foram avaliadas pelo cromatógrafo pelo método BENZENOPETSIM1, alterando o tempo de aquecimento do “Headspace” para 150°C por 30 minutos.

4.2.1.2. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Inicialmente foi feita uma avaliação visual dos cromatogramas, realizando corridas de diluições sucessivas a partir da menor concentração da curva, 10ppb, para encontrar a menor concentração que pudesse ser diferenciada do branco, sendo entendida como 0,5ppb. Outra percepção desta avaliação foi que as concentrações entre 0,5 e 2,0ppb apresentavam picos ainda muito próximos do ruído da linha de base e na concentração 2,5ppb houve uma melhor percepção do pico.

Em seguida, o procedimento escolhido para comprovar o Limite de Detecção neste trabalho foi pela “estimativa a partir da curva analítica – método simplificado” descrita no item 10.2.3.3.1 (INMETRO, 2020), que indica que o LD seja estimado pela equação (1):

$$LD = 3,3 \cdot \frac{s}{b} \quad (1)$$

onde,

s : desvio padrão da resposta do branco;

b : inclinação (coeficiente angular) da curva analítica.

O procedimento para avaliar o Limite de Quantificação foi pela “estimativa a partir da curva analítica” descrita no item 10.2.4.3 (INMETRO, 2020), que indica que o LQ seja determinado pela equação (2):

$$LQ = 10 \cdot \frac{s}{b} \quad (2)$$

onde,

s : desvio padrão da resposta do branco;

b : inclinação (coeficiente angular) da curva analítica.

Tais métodos para determinação do LD e do LQ são indicados para análises com resultados previstos ao nível de traços. Há a recomendação de que quando o branco não gera sinal, que é o caso da presente validação, pode-se usar o desvio padrão da menor concentração da curva analítica.

Para confirmação do LD, foram analisadas seis replicatas independentes elaboradas a partir de alíquota de 0,5µL de solução padrão diretamente colocada em frascos de vidro lacrados de 20mL (*"vials"* para uso no "Headspace" do CG), para uma concentração final de 2,5ppb.

Para confirmação do LQ, foram analisadas sete replicatas independentes elaboradas a partir de alíquota de 2µL de solução padrão diretamente colocada em frascos de vidro lacrados de 20mL (*"vials"* para uso no "Headspace" do CG), para uma concentração final de 10ppb.

Considerado para validação do método que o LD fosse detectado em todas as replicatas e que seu valor estivesse fora e abaixo da faixa de trabalho de interesse e que o LQ apresentasse valores de precisão e recuperação aceitáveis, conforme os critérios de aceitação indicados no documento do INMETRO (2020).

4.2.1.3. Tendência/Exatidão/Recuperação

O procedimento para avaliar a tendência neste trabalho foi por meio de ensaios de recuperação, descritos no item 10.2.5.2 (INMETRO, 2020), para confirmar a exatidão e se os erros encontrados nas análises foram aleatórios e sistemáticos.

Foram utilizadas três concentrações de benzeno diferentes, todas dentro da faixa de trabalho linear confirmada de 10 a 100ppb e com valores nas regiões baixa, média e alta.

As diluições foram feitas colocando diretamente nos *"vials"* de 20mL alíquotas de 3µL, 11µL e 18µL da solução padrão de 100ppm, para que as

concentrações finais tivessem 15ppb, 55ppb, e 90ppb, respectivamente. As amostras foram medidas em sete replicatas de cada concentração e verificadas as concordâncias do resultado obtido com o valor inicialmente adicionado, o que indicará a exatidão do método de medição.

A Tendência/Exatidão é avaliada por meio da Recuperação analítica, calculada pela equação (3):

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_1}{C_2} \times 100 \quad (3)$$

onde,

C_1 : concentração média de benzeno medido nas amostras;

C_2 : concentração real de analito adicionado.

No documento do INMETRO (2020) são indicados os critérios de aceitação da recuperação para cada diferente percentual de benzeno usado nas amostras, sendo esperada uma recuperação média entre 80 a 110% para concentração de analito na ordem de 100ppb e entre 60 a 115% para concentração na ordem de 10ppb.

4.2.1.4. Precisão

A confirmação da precisão dos ensaios foi realizada pelas repetibilidade e precisão intermediária, para avaliar o grau de similaridade entre resultados de ensaios independentes.

O procedimento previsto no documento do INMETRO (2020) para avaliar a precisão será por meio do desvio padrão e do desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV).

4.2.1.4.1. Repetibilidade

Na repetibilidade de uma análise, realizada sempre com as condições exatamente iguais, esperamos que os resultados das repetições realizadas em um curto espaço de tempo tenham uma dispersão pequena, ficando todos os resultados com valores muito próximos. Para esta confirmação, foram analisadas em um mesmo dia sete repetições de amostras independentes para cada uma das mesmas concentrações consideradas para a recuperação – com os valores nas regiões baixa, média e alta de 15ppb, 55ppb e 90ppb.

A preparação das diluições seguiu exatamente os mesmos procedimentos indicados no item 4.2.1.3. Tendência/Exatidão/Recuperação.

Para a repetibilidade, o desvio padrão relativo (DPR) - o mesmo que coeficiente de variação (CV) - foi calculado pela equação (4) :

$$DPR = CV (\%) = \frac{DP}{CMD} . 100 \quad (4)$$

onde,

DP: desvio padrão;

CMD: concentração média determinada.

No item 10.2.6.1.1 (INMETRO, 2020) temos os critérios de aceitação indicados para a repetibilidade, com o desvio padrão relativo calculado que idealmente deve ser encontrado, sendo esperado um valor máximo de 15% para concentração de analito na ordem de 100ppb e máximo de 21% para concentração na ordem de 10ppb.

4.2.1.4.2. Precisão Intermediária

Na precisão intermediária foi considerado um tempo maior para as repetições, sendo realizadas medições em três dias diferentes de sete repetições

de amostras independentes em cada dia para cada uma das concentrações nas regiões baixa, média e alta de 15ppb, 55ppb e 90ppb, num total de vinte e uma amostras analisadas por concentração. Esta avaliação representa a variabilidade de resultados do laboratório e foi medida pelo desvio padrão da precisão intermediária, com equações para seu cálculo apresentadas no documento INMETRO (2020).

O documento apresenta duas equações, que podem ser aplicadas após a avaliação e eliminação de resultados aberrantes. A validação considerou ambas equações apresentadas. A primeira equação considera todo o conjunto de repetições, juntando os dados de todas as concentrações e é indicada pela equação do desvio padrão da precisão intermediária (Spi) (5) :

$$Spi_{(j,k)} = \sqrt{\frac{1}{m(n-1)} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2} \quad (5)$$

onde,

m : quantidade de concentrações diferentes medidas (= 3);

n : total de repetições para a mesma concentração (= 21);

j : identificação de cada concentração diferente (1 a 3);

k : identificação de cada ensaio para cada concentração (1 a 21)

y_{jk} : resultado medido para o 'j' e 'k' específico

$\bar{y}_j$: média dos resultados da mesma concentração

Para a equação do desvio padrão da precisão intermediária (Spi) há a orientação que o valor de $m(n - 1)$ seja no mínimo 15.

A segunda equação é indicada como sendo um método simplificado, considerando apenas todos os resultados de uma mesma concentração e é indicada pela equação do desvio padrão de precisão intermediária de cada grupo de concentração (Si) (6) :

$$Si_{(j,k)} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad (6)$$

onde,

n : total de repetições para a mesma concentração (= 21);

k : identificação de cada ensaio de cada concentração (1 a 21)

y_k : resultado medido do ensaio 'k'

$\bar{y}$: média dos resultados da mesma concentração

Para a equação do desvio padrão de precisão intermediária de cada grupo de concentração (Si), há orientação que sejam feitas no mínimo 15 medições (n).

Sendo os valores de Sp_i e de Si referentes ao desvio padrão da precisão intermediária, tais valores foram usados como desvio padrão na equação (4) da precisão e o aceite foi realizado considerando as referências do item 10.2.6.1.1 (INMETRO, 2020) para os respectivos desvios padrão relativos (DPR), sendo esperado um valor máximo de 15% para concentração de analito na ordem de 100ppb.

4.2.1.5. Seletividade

Através da seletividade é possível confirmar que o método é capaz de quantificar o analito de interesse benzeno na presença de vários outros compostos que estarão presentes na matriz, sendo avaliado em todos os cromatogramas obtidos por picos referentes apenas ao benzeno e separados em relação às demais substâncias que estiverem presentes nas amostras.

4.2.2. Ensaios preliminares – Validação metodologia de análise de migração das garrafas

4.2.2.1. Linearidade/Sensibilidade

Primeira etapa da validação foi a confirmação do método apresentar linearidade, indicando a possibilidade de resultados diretamente proporcionais à concentração do benzeno nas amostras a serem analisadas. Pela sensibilidade foi confirmado se as respostas das análises corresponderam a mudança de quantidade medida (INMETRO, 2020).

O procedimento para avaliação da linearidade e da sensibilidade envolveu a verificação de que na faixa de concentração do benzeno houve uma resposta linear do cromatógrafo e não houve comportamento inesperado afetando os resultados. A faixa de trabalho considerada foi de 3 a 30ppb.

Para a confirmação da resposta linear na faixa de trabalho, foi verificada a possibilidade de traçar uma reta com os resultados das diferentes concentrações de benzeno p.a. em soluções padrão de etanol 95%. Foram usados sete níveis de concentração diferentes, uniformemente distribuídos ao longo da faixa de trabalho. Cada concentração avaliada em triplicata e as corridas feitas em ordem aleatória de injeção (INMETRO, 2020).

Para aceite da linearidade foi considerado que a curva deveria apresentar um coeficiente de determinação (R^2) e respectivo coeficiente de correlação linear (r) acima de 0,99 e também avaliada a presença de valores aberrantes (“*outliers*”) e a homogeneidade da variância dos resíduos (homocedasticidade) – cuja aleatoriedade dos resíduos foi avaliada pela representação gráfica dos mesmos, seguindo as orientações indicadas no documento do INMETRO (2020).

A sensibilidade foi obtida pela inclinação da curva.

Para construção da curva, foram preparados de modo independente sete padrões diferentes a partir da solução padrão intermediária de 5ppm de benzeno p.a. em etanol 95%, indicada no item 4.1.2..

A escolha da diluição do benzeno em solução de etanol a 95% (v/v) é explicada pela metodologia da análise de migração, que é o foco principal deste estudo e está descrita item 4.2.4..

As diluições foram feitas colocando em balões de 10mL alíquotas retiradas da solução padrão intermediário de 6 μ L, 10 μ L, 20 μ L, 30 μ L, 40 μ L, 50 μ L e 60 μ L para que concentrações finais tivessem 3ppb, 5ppb, 10ppb, 15ppb, 20ppb, 25ppb, e 30ppb, respectivamente. Cada repetição de concentração preparada a partir de soluções padrão diferentes. Sempre feita homogeneização da solução preparada antes de cada consumo.

Para as análises de migração as injeções foram feitas de modo manual, com injeção de 0,5 μ L de solução por microseringa de vidro, que pode ser visualizada na Figura 8. No cromatógrafo primeiramente foi injetado o branco da amostra e em seguida as soluções padrão em ordem aleatória. Avaliadas no cromatógrafo pelo método BENZENOPETSIM1.



Figura 8. Amostra e microseringa para injeção manual.

4.2.2.2. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O procedimento escolhido para comprovar o Limite de Detecção neste trabalho foi pela “estimativa pelo desvio padrão do branco – branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito” descrita no item

10.2.3.4.2 (INMETRO, 2020), que indica que o LD seja estimado pela equação (7):

$$LD = 0 + t(n - 1, 1 - \alpha) . s \quad (7)$$

onde,

t : distribuição de Student, dependente do tamanho da amostra (n) e do nível de significância (α);

s : desvio padrão amostral dos brancos da amostra com adição do analito.

O procedimento para avaliar o Limite de Quantificação foi pela “estimativa pelo desvio padrão do branco – branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito” descrita no item 10.2.4.4.2 (INMETRO, 2020), que indica que o LQ seja determinado pela equação (8):

$$LQ = 0 + 10 . s \quad (8)$$

onde,

s : desvio padrão amostral dos brancos da amostra com adição do analito.

Foram analisadas sete replicatas independentes, elaboradas a partir da colocação de alíquota de 6µL de solução padrão intermediário em balão de 10mL, para uma concentração final de 3ppb do benzeno p.a. em solução de etanol a 95% (v/v).

Com as sete replicatas a análise terá 6 graus de liberdade e um valor de t unilateral com 99% de confiança de 3,143. Assim, o LD pôde ser calculado como

3,143 vezes o desvio padrão amostral e o LQ calculado como 10 vezes o desvio padrão amostral (INMETRO, 2020).

Considerado para validação do método que o LD fosse calculado com t unilateral para 99% de grau de confiança e que seu valor estivesse fora e abaixo da faixa de trabalho de interesse e que o LQ apresentasse valores de precisão e recuperação aceitáveis, considerando os critérios de aceitação indicados no documento do INMETRO (2020).

4.2.2.3. Tendência/Exatidão/Recuperação

O procedimento para avaliar a tendência foi por ensaios de recuperação, descritos no item 10.2.5.2 (INMETRO, 2020), para confirmar a exatidão e se os erros encontrados nas análises foram aleatórios e sistemáticos.

Foram utilizadas três concentrações de benzeno diferentes, todas dentro da faixa de trabalho linear confirmada de 3 a 20ppb e com valores nas regiões baixa, média e alta.

As diluições foram feitas colocando alíquotas de 16 μ L, 24 μ L e 36 μ L da solução padrão intermediário de 5ppm em balões de 10mL, para que concentrações finais tivessem 8ppb, 12ppb, e 18ppb, respectivamente. As amostras foram medidas em sete replicatas de cada concentração e avaliadas as concordâncias do resultado obtido com o valor da concentração preparada, o que indica a exatidão do método de medição.

A Tendência/Exatidão é avaliada por meio da Recuperação analítica, calculada pela equação (9):

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_1}{C_2} \times 100 \quad (9)$$

onde,

C_1 : concentração média de benzeno medido nas amostras;

C_2 : concentração real de analito adicionado.

No documento do INMETRO (2020) temos os critérios de aceitação da recuperação para cada diferente percentual de benzeno usado nas amostras, sendo esperada uma recuperação média entre 60 a 115% para concentração de analito na ordem de 10ppb e entre 40 a 120% para concentração na ordem de 1ppb.

4.2.2.4. Precisão

A confirmação da precisão foi realizada pelas repetibilidade e precisão intermediária, para avaliar o grau de similaridade entre resultados de ensaios independentes.

O procedimento previsto no documento do INMETRO (2020) para avaliar a precisão será por meio do desvio padrão e do desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV).

4.2.2.4.1. Repetibilidade

Para esta confirmação, foram analisadas em um mesmo dia sete repetições de amostras independentes para cada uma das mesmas concentrações consideradas para a recuperação – com os valores nas regiões baixa, média e alta de 8ppb, 12ppb e 18ppb.

A preparação das diluições seguiu exatamente os mesmos procedimentos indicados no item 4.2.2.3. Tendência/Exatidão/Recuperação.

Para a repetibilidade, o desvio padrão relativo (DPR) - o mesmo que coeficiente de variação (CV) - foi calculado pela equação (10) :

$$DPR = CV (\%) = \frac{DP}{CMD} . 100 \quad (10)$$

onde,

DP: desvio padrão;

CMD: concentração média determinada.

No item 10.2.6.1.1 (INMETRO, 2020) temos os critérios de aceitação indicados para a repetibilidade, com o desvio padrão relativo que idealmente deve ser encontrado, sendo esperado um valor máximo de 15% para concentração de analito na ordem de 100ppb e máximo de 21% para concentração na ordem de 10ppb.

4.2.2.4.2. Precisão Intermediária

Na precisão intermediária foi considerado um tempo entre repetições, sendo realizadas em três dias diferentes medições de sete repetições de amostras independentes para cada uma das concentrações nas regiões baixa, média e alta de 8ppb, 12ppb e 18ppb, num total de vinte e uma amostras analisadas por concentração. A avaliação foi medida pelo desvio padrão da precisão intermediária, com equações para seu cálculo apresentada no documento INMETRO (2020).

A avaliação considerou as duas equações apresentadas, que podem ser aplicadas após a avaliação e eliminação de resultados aberrantes. A primeira equação considera todas as repetições de todas as concentrações e é indicada pela equação do desvio padrão da precisão intermediária (Spi) (11) :

$$Spi_{(j,k)} = \sqrt{\frac{1}{m(n-1)} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2} \quad (11)$$

onde,

m : quantidade de concentrações diferentes medidas (= 3);

n : total de repetições para a mesma concentração (= 21);
 j : identificação de cada concentração diferente (1 a 3);
 k : identificação de cada ensaio de cada concentração (1 a 21)
 y_{jk} : resultados medidos
 $\bar{y}_j$: média dos resultados da mesma concentração

Para a equação do desvio padrão da precisão intermediária (S_{pi}) há a orientação que o valor de $m(n - 1)$ seja no mínimo 15.

A segunda equação é o método simplificado, considerando apenas os resultados de uma mesma concentração e é indicada pela equação do desvio padrão de precisão intermediária de cada grupo de concentração (S_i) (12) :

$$S_{i(j,k)} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad (12)$$

onde,

n : total de repetições para a mesma concentração (= 21);
 k : identificação de cada ensaio de cada concentração (1 a 21)
 y_k : resultados medidos
 $\bar{y}$: média dos resultados da mesma concentração

Para a equação do desvio padrão de precisão intermediária de cada grupo de concentração (S_i), há orientação que sejam feitas no mínimo 15 medições (n).

Sendo os valores de S_{pi} e de S_i os desvios padrão da precisão intermediária, os mesmos foram usados como desvio padrão na equação (10) da precisão e o aceite realizado considerando as referências do item 10.2.6.1.1 (INMETRO, 2020) para os respectivos desvios padrão relativos (DPR), sendo esperado um valor máximo de 21% para concentração de analito na ordem de 10ppb.

4.2.2.5. Seletividade

Através da seletividade é possível confirmar que o método é capaz de quantificar o analito de interesse benzeno na presença de vários outros compostos que estarão presentes na matriz, sendo avaliado em todos os cromatogramas obtidos por picos referentes apenas ao benzeno e separados em relação às demais substâncias que estiverem presentes nas amostras.

4.2.3. Análises do teor de benzeno no material das amostras – resinas e garrafas

Para a medição de benzeno presente no material PET foram seguidos procedimentos de identificação de voláteis pela técnica de espaço-livre (PADULA, 2008) (SARANTÓPOULOS, 2017).

O foco das análises foi nas amostras das resinas e das garrafas. No presente projeto não houve tempo para análise das pré-formas, que foram usadas para confirmação do peso de material médio das garrafas.

4.2.3.1. Análises do teor de benzeno nas amostras de Resinas

As resinas puras de PET virgem, PET reciclado e suas diferentes misturas foram moídas separadamente em moinho de facas. O objetivo da moagem foi aumentar a superfície exposta do material e favorecer a liberação do benzeno.

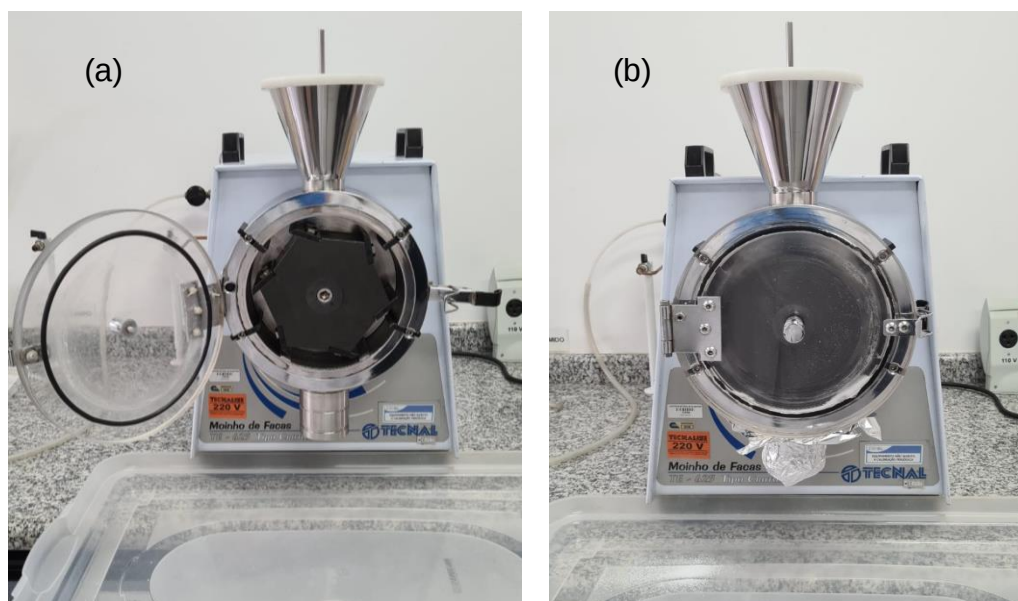


Figura 9. Moinho de facas tipo croton: (a) moinho preparado para moagem; (b) moinho em processo de moagem, regiões brancas internas e na bandeja embaixo mostram o gelo seco.

No início e entre cada moagem foi realizada limpeza minuciosa do moinho com ar comprimido, pincel e gelo seco para garantir não contaminação entre amostras. Junto com as resinas foram colocadas dentro do moinho pedras de gelo seco, para impedir ao máximo a perda de voláteis neste processo. Com o mesmo cuidado, cada grupo moído foi coletado em folhas de papel alumínio até colocação do material moído em frascos herméticos.

Imediatamente após a moagem, uma quantidade de $3,00 \pm 0,10\text{g}$ de cada resina moída foi pesada em balança analítica e acondicionada em frascos de

vidro (*vials*) de 20mL em quintuplicatas e fechados hermeticamente com septo de teflon e lacre de alumínio. Cada frasco devidamente identificado com seu respectivo código previsto na Tabela 1. Os frascos posicionados no equipamento “Headspace” para a amostragem automática, onde foram aquecidos por 1 hora à 150°C. Uma alíquota de 1mL do espaço-livre de cada frasco foi injetada automaticamente pelo sistema no cromatógrafo. Um frasco vazio foi fechado de modo hermético e utilizado como branco antes da sequência de análise das resinas moídas.

As alíquotas do espaço-livre das resinas foram avaliadas pelo cromatógrafo pelo método BENZENOPETSIM1 e a quantificação do benzeno foi realizada por padronização externa.

4.2.3.2. Análises do teor de benzeno nas amostras de Garrafas

As garrafas com os diferentes teores de resina reciclada foram previamente cortadas com estilete em partes menores e então moídas separadamente em moinho de facas. O objetivo da moagem foi aumentar a superfície exposta do material e favorecer a liberação do benzeno.

No início e entre cada moagem foi mantido o mesmo procedimento usado para as resinas quanto a limpeza cuidadosa para garantir não contaminação entre amostras.

Junto com as garrafas cortadas foram colocadas dentro do moinho pedras de gelo seco, para impedir ao máximo a perda de voláteis neste processo e na sequência cada grupo moído foi coletado em folhas de papel alumínio até a colocação em frascos herméticos.

Assim como no procedimento para resinas, imediatamente após a moagem, uma quantidade de $3,00 \pm 0,10\text{g}$ de cada garrafa moída foi pesada e acondicionada em frascos de vidro de 20mL (*vials*) em quintuplicatas e fechados de modo hermético com septo de teflon e lacre de alumínio. Cada frasco identificado com respectivo código previsto na Tabela 1. Os frascos posicionados no “Headspace” para a amostragem automática, aquecidos por 1 hora à 150°C. Uma alíquota de 1mL do espaço-livre de cada frasco foi injetada automaticamente

pelo sistema no cromatógrafo. Um frasco vazio foi fechado de modo hermético e utilizado como branco antes da sequência de análise das resinas moídas.

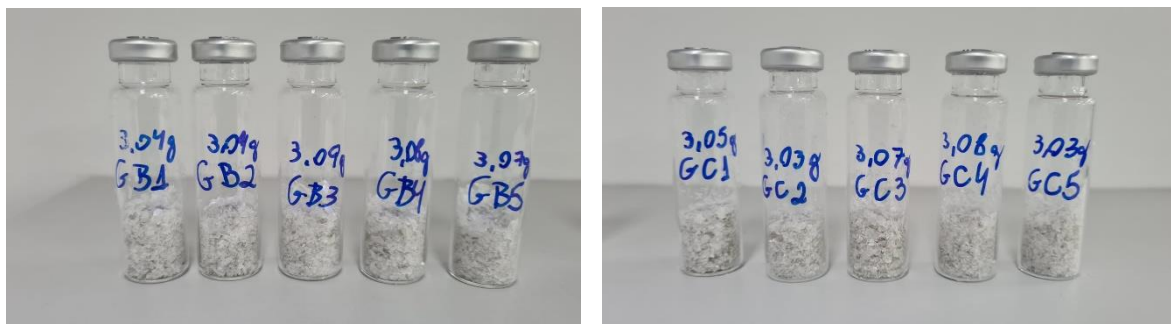


Figura 10. Amostras de garrafas moídas preparadas para serem colocadas no sistema "Headspace"

As alíquotas do espaço-livre das garrafas foram avaliadas pelo cromatógrafo pelo método BENZENOPETSIM1 e a quantificação do benzeno foi realizada por padronização externa.

4.2.4. Análises do teor de benzeno no simulante em contato com garrafas – migração específica

Análise de teor de benzeno por migração foi realizada para detecção do potencial de benzeno presente na parede do material da embalagem que pode migrar para o alimento.

A Resolução ANVISA RDC n° 51/2010 (ANVISA, 2010) apresenta as instruções para realização da análise de migração, com primeiras considerações relacionadas com o entendimento de qual alimento se quer acondicionar, sua classificação e o simulante que deve ser usado nos ensaios de migração. A princípio, para se demonstrar a possibilidade de uso de uma embalagem plástica com bebidas não alcoólicas, que são os principais produtos envasados em garrafas com PET-PCR, é previsto uso de simulantes A (água destilada) ou B

(solução de ácido acético a 3% (m/v) em água destilada). Na Resolução ANVISA RDC nº 326/2019, o item 6.2. afirma que “Para determinação da migração específica, quando pertinente, os ensaios poderão ser realizados somente com o simulante considerado mais crítico para aquele material e substância em avaliação”. Com esse direcionamento e considerando que o projeto busca entender a migração específica da substância benzeno, foi realizada análise apenas com o simulante mais crítico.

A definição do simulante mais crítico levou em conta dados da literatura, que demonstraram maior poder extrativo da solução de etanol 95% (SCHMID e WELLE, 2020) (GEHRING e WELLE, 2018) (FRANZ e WELLE, 2008). Deste modo foi utilizada a solução de etanol a 95% (v/v) em água destilada ou deionizada como simulante, que é o Simulante D descrito no ensaio de migração específica (ANVISA, 2010).

Dentre as recomendações para efetivação das análises, há a indicação que as amostras sejam o máximo possível semelhante entre si e é especificamente mencionado que para os testes em amostras de garrafas é mais conveniente encher com o simulante diretamente nestas embalagens (CEN, 2004). Há a orientação de que devem ser preenchidas com simulante até a posição que cubra toda superfície prevista para o contato efetivo com o produto a ser envasado e que a área dessa superfície seja conhecida (EC, 2011). Essas considerações foram levadas em conta tanto para os testes da condição a 40°C quanto para a condição a 60°C.

Os resultados obtidos nos ensaios de migração foram correlacionados com os valores de benzeno mensurados nas garrafas com diferentes teores de resina reciclada.

4.2.4.1. Condição de contato simulante com garrafas a 40°C por 10 dias

Usado como referência o procedimento descrito na Resolução RDC nº 51 (ANVISA, 2010), que traz os critérios para a determinação de migração de

embalagens plásticas e a EN 13130-1 (CEN, 2004), que a própria RDC nº 51/2010 indica como referência de metodologia de migração específica.

O teste se divide em duas partes. A primeira é a exposição do material plástico ao contato com simulante que representa o alimento a ser envasado em condições de tempo e temperatura que correspondam às mais críticas esperadas para o contato da embalagem com o produto alimentício. A segunda etapa é a determinação do migrante presente no simulante após o período de exposição (contato) e o cálculo do nível de migração.

Foram escolhidos os parâmetros para exposição da garrafa ao simulante:

- elaboração do alimento: não foi considerada condição especial para elaboração do alimento que impactasse a embalagem;

- armazenamento do alimento: considerado cenário mais crítico de contato prolongado do alimento com a embalagem em temperatura ambiente ou refrigeração;

- consumo do alimento: não foi considerada condição especial para consumo o alimento que impactasse a embalagem;

- classificação do alimento e seleção do simulante: definido como D – Solução aquosa de etanol a 95% (v/v), pelo seu alto potencial de extração (CEN, 2004);

- tempo e temperatura: considerando condições para elaboração, armazenamento e consumo e o simulante escolhido – 10 dias a 40°C.

Para primeira parte da exposição, cada uma das cinco repetições das garrafas devidamente identificadas foi enchida com 220mL do simulante – solução aquosa de etanol a 95% (v/v) – de modo que ocupasse o volume útil da garrafa. O gargalo foi vedado com folha de alumínio para minimizar perdas por evaporação. O nível inicial de simulante foi marcado para controle que não houve evaporação e a garantia da manutenção da área de contato e volume do simulante.

As amostras foram colocadas em estufa previamente estabilizada em 40°C e mantidas nessa condição por 10 dias. A estufa teve sua temperatura monitorada duas vezes ao dia durante todos os dias da análise, não apresentando variação na temperatura medida maior que $\pm 1^\circ\text{C}$ permitido (CEN,

2004). O horário inicial que amostras foram colocadas foi marcado para atender a tolerância de tempo, não podendo ser menor que o horário inicial e até um máximo de 5 horas (CEN, 2004), sendo retiradas no décimo dia com 15 minutos a mais da hora inicial.



Figura 11. Amostras preparadas para a análise de migração a 40°C.

Finalizado o tempo de contato, as amostras foram retiradas do aquecimento e imediatamente transferidas para frascos de vidro para evitar qualquer migração adicional. Antes da transferência, cada uma das garrafas foi avaliada quanto ao nível de solvente – nenhuma garrafa teve perda significativa de simulante. Adicionalmente, as garrafas foram avaliadas também visualmente para constatação se houve alguma alteração e nada foi identificado.



Figura 12. Amostras retiradas do período de contato na estufa 40°C.

Para a segunda parte da análise, foi coletada uma fração da solução com microseringa e 0,5µL foi medido e injetado no cromatógrafo por injeção manual.

A migração de benzeno das garrafas para o simulante foi avaliada pelo cromatógrafo pelo método BENZENOPETSIM1 e a quantificação do benzeno foi realizada por padronização externa.

A área superficial interna foi medida para posterior comparação com o limite de migração específica (LME). A altura de enchimento não ultrapassou a parede reta e, com isso, o cálculo da área foi simplificado para um cilindro. O valor calculado da área interna de contato foi de 1,70dm². O volume de simulante adicionado foi de 220mL.

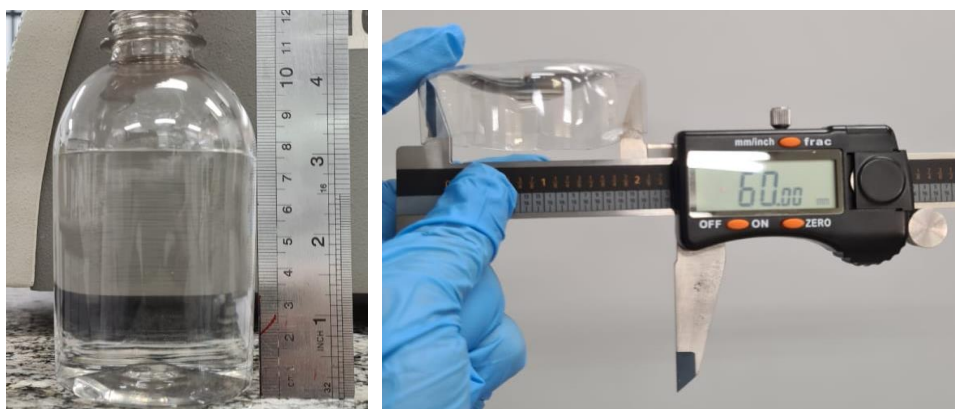


Figura 13. Medições para determinação da área interna da garrafa.

4.2.4.2. Condição de contato simulante com garrafas a 60°C por 10 dias

Para avaliação de condição ainda mais crítica, foi feita a análise das amostras considerando procedimento previsto no Anexo V do Regulamento 10/2011 da União Europeia (EC, 2011). Assim como na legislação brasileira (ANVISA, 2010), são indicados os simulantes de alimentos, mas existem diferenças entre os simulantes indicados em cada legislação e para ser possível uma comparação coerente, foi usada como simulante a solução aquosa de etanol a 95% (v/v) escolhido para o teste a 40°C. No Regulamento 10/2011 (EC, 2011) o

etanol 95% é opção apenas para um único tipo de bebida alcoólica e na Norma EN 13130-1 (CEN, 2004) é considerado substituto de simulantes gordurosos e com a orientação de aplicar fator de redução entre 2 a 5 na análise dos resultados pelo maior potencial de extração.

No Regulamento 10/2011 (EC, 2011) é indicado que a condição máxima de teste em 10 dias a 60°C é referente ao armazenamento acima de 6 meses em temperatura ambiente. Há orientação de que a temperatura máxima deve respeitar a temperatura de transição de fase do polímero, já que não deve haver alterações ou deformações no plástico. A temperatura de transição vítrea do poliéster, acima da qual ele fica amolecido e com comportamento elastomérico, é indicada por Braun *et al.* (2013) como sendo 69°C e por Roussak e Gesser (2013) como 70°C, foi avaliado ser possível realizar o teste na temperatura de 60°C.

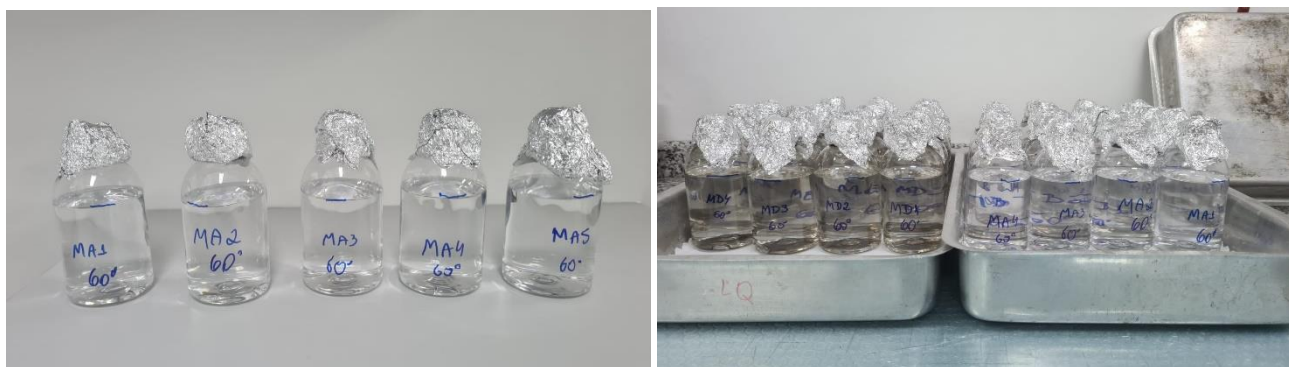


Figura 14. Amostras preparadas para a análise de migração a 60°C.

A metodologia para migração a 60°C foi similar à descrita no item 4.2.4.1., também o teste dividido em duas partes.

Para primeira parte da exposição, a diferença foi que as amostras foram colocadas em estufa ajustada em 60°C e, então, mantidas nessa condição pelos mesmos 10 dias. A estufa teve sua temperatura controlada duas vezes ao dia durante todos os dias da análise, não apresentando variação na temperatura medida maior que $\pm 2^\circ\text{C}$ permitido (CEN, 2004). O horário inicial que amostras foram colocadas foi marcado para atender a tolerância de tempo, não podendo

ser menor que o horário inicial e até um máximo de 5 horas (CEN, 2004), sendo retiradas no décimo dia com 12 minutos a mais da hora inicial.

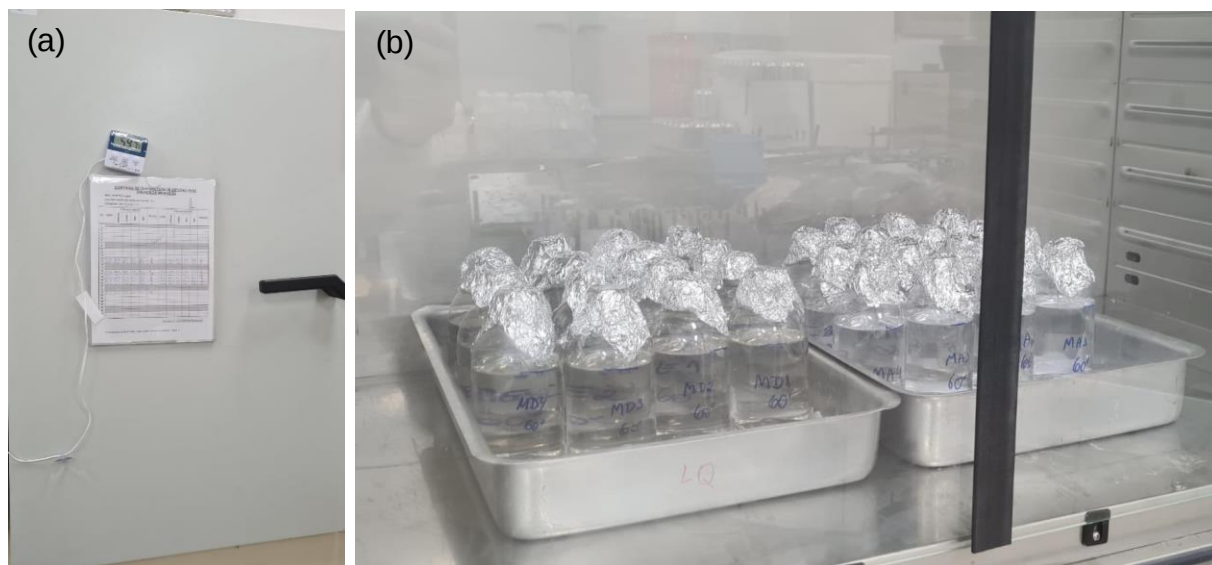


Figura 15. Análise de Migração a 60°C em andamento: (a) controle diário de temperatura; (b) amostras acondicionadas na estufa no terceiro dia de análise.

Finalizado o tempo de contato, as amostras foram avaliadas visualmente para constatação se houve alguma alteração e foram percebidas deformações nos frascos (Figura 16), o que mostra que a análise foi muito agressiva para o material e previsto que não deve ser considerada (EC, 2011). As amostras foram imediatamente transferidas para frascos de vidro para evitar qualquer migração adicional.



Figura 16. Amostras deformadas retiradas do período de contato na estufa 60°C.

Mesmo com o entendimento que não deveria ser considerada, foram feitas as análises para coleta de dados. Para a segunda parte da análise, do mesmo modo que na análise em 40°C, foi coletada uma fração da solução com microseringa e 0,5µL foi medido e injetado no cromatógrafo por injeção manual.

A migração de benzeno das garrafas para o simulante foi avaliada no cromatógrafo pelo método BENZENOPETSIM1 e a quantificação do benzeno foi realizada por padronização externa.

A mesma área superficial interna da garrafa e volume de simulante adicionado foram considerados para a posterior comparação com o limite de migração específica (LME).

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. VALIDAÇÃO METODOLOGIA DE ANÁLISE DO TEOR DE BENZENO NO MATERIAL

A seguir são avaliados os resultados de todas as etapas mandatórias para validação de um método. Os detalhes de cada etapa são indicados e por terem sido atendidos os critérios de aceite em todas as etapas, foi confirmada a validação da análise do material plástico.

5.1.1. Linearidade/Sensibilidade

A validação ocorreu por meio de padrão externo, sendo a faixa preliminar escolhida para a faixa de trabalho entre 10 a 100ppb, em função dos teores esperados de benzeno nos materiais. As avaliações confirmaram ser também a faixa de trabalho linear.

Para os resultados das análises de soluções independentes, com seis concentrações em triplicatas de 10, 20, 40, 60, 80 e 100ppb de benzeno p.a. em n-hexano p.a., analisadas em ordem aleatória, foi verificada a homogeneidade da variância (homocedasticidade) pelo teste de Cochran e pela representação gráfica

dos resíduos, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3 e Figura 17. Para a homocedasticidade ser aceita, o valor calculado no teste de Cochran deve ser menor que o valor tabelado. Ambas avaliações confirmam o comportamento aleatório da distribuição dos dados e variância constante.

Tabela 3. Resultado teste de Cochran - confirmação homocedasticidade para o método de análise do teor de benzeno no material

Teste estatístico	Valor Calculado	Valor Tabelado (*)
Cochran	0,411	0,616

(*) para 6 pontos em triplicata e nível de significância de 5%

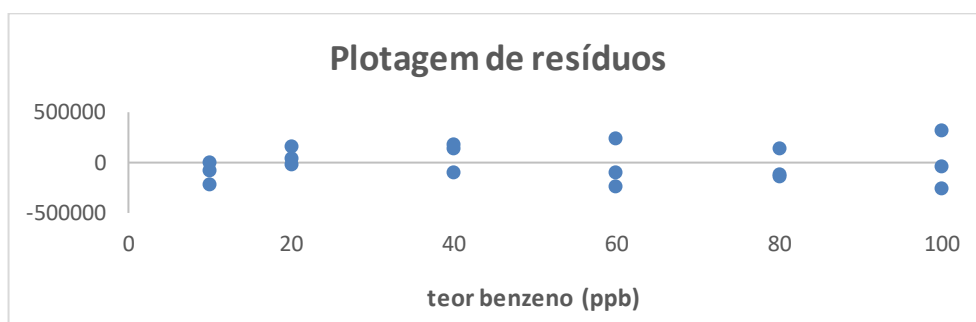


Figura 17. Gráfico de resíduos - validação da análise do teor de benzeno no material

Após estas confirmações de comportamento linear, foi plotada e calculada a equação da curva e verificados o coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente de correlação linear (r), apresentados na Figura 18.

Todos os dados indicam que o método atende à Linearidade.

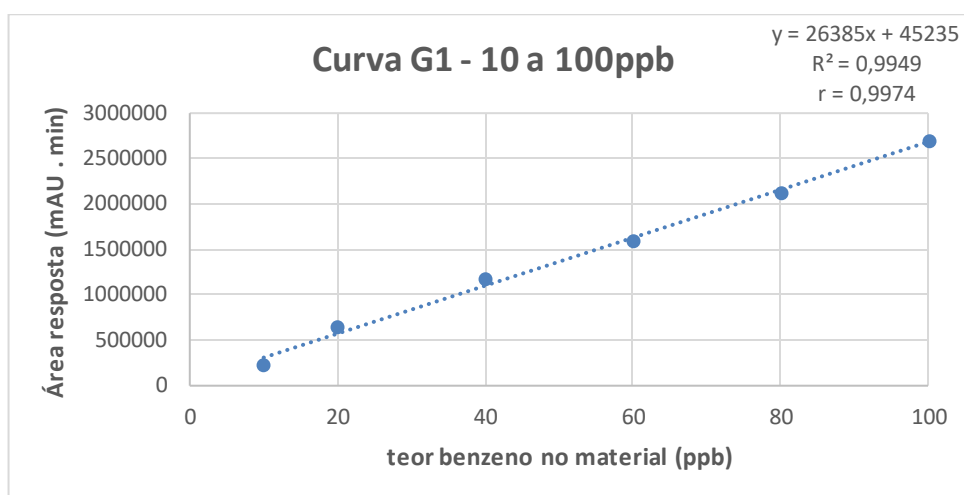


Figura 18. Curva de calibração para análise do teor de benzeno no material.

5.1.2. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os valores de LD e LQ foram calculados pelas equações (1) e (2) apresentadas no item 4.2.1.2. e são apresentados na Tabela 4.

Como o branco não gera sinal, foi considerado o valor do desvio padrão da menor concentração da curva - 10ppb.

Apesar do valor calculado de LD ser de 3,6ppb, as análises prévias já haviam indicado que na concentração de 2,5ppb de benzeno era obtido sinal consistente. Deste modo, foram realizadas seis repetições independentes, sendo confirmado que 2,5ppb é detectado em todas replicatas e o LD abaixo da faixa de trabalho.

É recomendado adotar um LQ com a menor concentração da curva para nível de traços (INMETRO, 2020), por isso o interesse foi validar 10ppb em vez do 11ppb calculado.

Para confirmação do LQ, análises independentes de sete repetições de soluções de 10ppb de benzeno p.a. em n-hexano p.a. e verificado seus valores de

recuperação (%) e do desvio padrão relativo (%), calculados respectivamente pelas equações (3) no item 4.2.1.3. e (4) no item 4.2.1.4.1.. Para o aceite, os percentuais são comparados com as respectivas tabelas indicadas no documento INMETRO (2020). Tais informações são apresentadas na Tabela 4.

Todos os resultados obtidos atendendo critérios de aceite ainda menor - na faixa de concentração de 100ppb – o que indicou o aceite do LD de 2,5µg/kg e LQ de 10µg/kg de benzeno. O valor de LD encontrado se mostrou melhor que apresentado em trabalho com limite de detecção do método de 0,1mg/kg (THODEN VAN VELZEN, *et al.*, 2020).

Tabela 4. Valores de Limite de Detecção e Limite de Quantificação para o método de análise do teor de benzeno no material

	calculado (ppb)	confirmado (ppb)	Média repetições (ppb)	Desvio Padrão (ppb)	Recuperação (%)	DPR (%)
LD	3,6	2,5 ⁽¹⁾	-	-	-	-
LQ	11	10	10,2 ⁽²⁾	1,0	102 ⁽³⁾	10 ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ 6 replicatas

⁽²⁾ 7 replicatas

⁽³⁾ Critério de aceite para recuperação – atende faixa 100ppb – resposta dentro da faixa de 80-110%

⁽⁴⁾ Critério de aceite do desvio padrão relativo (DPR) – atende faixa 100ppb – máximo 15%

5.1.3. Tendência/Exatidão - Recuperação

A Tendência foi avaliada pelos ensaios de recuperação do analito, realizados a partir de amostras com adição de benzeno p.a. em solução de n-hexano p.a. em três diferentes concentrações distribuídas ao longo da faixa de trabalho linear e valores nas regiões baixa, média e alta da mesma. A exatidão avaliada numericamente por meio da tendência (INMETRO, 2020).

Realizadas análises independentes de sete replicatas de soluções de 15ppb, 55ppb e 90ppb e verificados respectivos valores de recuperação (%), calculados pela equação (3) presente no item 4.2.1.3.. Valores avaliados em relação ao intervalo exigido no documento INMETRO (2020) e as informações apresentadas na Tabela 5.

Todos os dados estão adequados e indicam que o método atendeu à Tendência/Exatidão requerida.

Tabela 5. Exatidão / Recuperação para o método de análise do teor de benzeno no material

Concentração (ppb)	Média repetições ⁽¹⁾ (ppb)	Desvio Padrão (ppb)	Recuperação ⁽²⁾ (%)
15	15,8	1,2	105
55	50,1	3,6	91
90	89,1	3,0	99

⁽¹⁾ 7 replicatas

⁽²⁾ Critério de aceite para recuperação – atende faixa 100ppb – resposta dentro da faixa de 80-110%

5.1.4. Precisão

5.1.4.1. Repetibilidade

A Precisão foi avaliada pelos ensaios de repetibilidade, com análises de cada concentração repetidas no mesmo dia, com mesmas condições, equipamento e analista.

Realizadas com três diferentes concentrações da faixa de trabalho linear, em valores da região baixa, média e alta da mesma. Definidas as concentrações de 15, 55 e 90ppb em sete replicatas independentes. O cálculo da repetibilidade,

pelo desvio padrão relativo (%), é feito pela equação (4) no item 4.2.1.4.1. e o critério de aceitação indicado pelo INMETRO (2020).

Todos os resultados de DPR atendendo os critérios de aceite e, com isso, indicam que o método atende ao parâmetro Repetibilidade. São apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Repetibilidade para o método de análise do teor de benzeno no material

Concentração (ppb)	Média repetições ⁽¹⁾ (ppb)	Desvio padrão (ppb)	CV (%)
15	15,8	1,2	7,8 ⁽²⁾
55	50,1	3,6	7,2 ⁽³⁾
90	89,1	3,0	3,4 ⁽³⁾

⁽¹⁾ 7 replicatas no mesmo dia

⁽²⁾ Critério de aceite para coeficiente de variação – atende faixa 100ppb – máximo 15%

5.1.4.2. Precisão Intermediária

A Precisão intermediária foi avaliada com análises de cada concentração nas mesmas condições, equipamento e analista, mas variando o tempo, com repetições realizadas em três dias diferentes.

Realizadas com três diferentes concentrações da faixa de trabalho linear, em valores da região baixa, média e alta da mesma. Foram consideradas as concentrações de 15, 55 e 90ppp, analisadas em sete replicatas, num total de vinte e uma repetições de cada concentração.

A avaliação da precisão intermediária foi feita pelos dois procedimentos indicados pelo INMETRO (2020). Primeiramente, calculado o desvio padrão da precisão intermediária (*Spi*) pela equação (5) e no segundo método calculado o

desvio padrão de precisão intermediária de cada grupo de concentração (S_i), pela equação (6). Ambas equações no item 4.2.1.4.2..

Há a recomendação adicional para ambos cálculos que dados aberrantes devem ser descartados. A confirmação da presença de “outliers” foi feita pelo teste de Grubbs e foi verificado que nenhum valor obtido nas repetições foi considerado aberrante.

É solicitado que para o procedimento S_{pi} o valor do termo $m(n - 1)$ seja, no mínimo, igual a 15. Para os dados analisados na presente validação da análise do material este valor é de 60, atendendo ao requisito.

Para o procedimento S_i é solicitado que o valor da variável n (total de repetições da concentração) seja maior ou igual a 15. Nesta validação para análise do material, temos vinte e uma repetições.

Para avaliação da conformidade de S_{pi} e de S_i , estes desvios padrão foram utilizados na equação do DPR – equação (4) – e estes DPR calculados comparados com a referência na tabela para desvio padrão relativo (DPR) para a condição mais crítica – faixa de 100ppb (INMETRO, 2020). Resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Precisão Intermediária para o método de análise do teor de benzeno no material

Concentração (ppb)	S_{pi} calculado (ppb)	S_i calculado (ppb)	DPR ⁽³⁾ calculado (%)	Média repetições (ppb)
15	-	1,32	9,0	14,7 ⁽¹⁾
55	-	5,79	11,2	51,7 ⁽¹⁾
90	-	3,53	3,9	89,9 ⁽¹⁾
	3,99	-	7,7	52,1 ⁽²⁾

⁽¹⁾ 21 replicatas para cada concentração = 7 replicatas em 3 dias diferentes
⁽²⁾ Média de todos 63 resultados, ou seja, dos resultados das três concentrações analisadas
⁽³⁾ Critério de aceite do desvio padrão relativo (DPR) – atende faixa 100ppb – máximo 15%

5.1.5. Seletividade

A seletividade foi avaliada pelos resultados dos cromatogramas e espectros de massas, considerando a não existência de outros compostos identificados no tempo de retenção do pico do benzeno, confirmado e verificado pelo tempo de retenção (t_R) encontrado para o benzeno e as confirmações pela biblioteca NIST do espectrômetro. Tais gráficos são apresentados na Figura 19, para uma das repetições. Dos três picos, temos a confirmação do benzeno e apenas benzeno ser o pico com tempo de retenção de 3,042 minutos. A identificação em 90% ("Quality") como benzeno.

O valor do t_R encontrado para o benzeno em todas as análises nesta validação estava em torno de 2,980 minutos, com valor mínimo encontrado de 2,945 minutos e o valor máximo de 3,061 minutos. Para confirmação, foram consideradas identificações acima de 80% de certeza ("Quality"). Todas integrações de área feitas automaticamente.

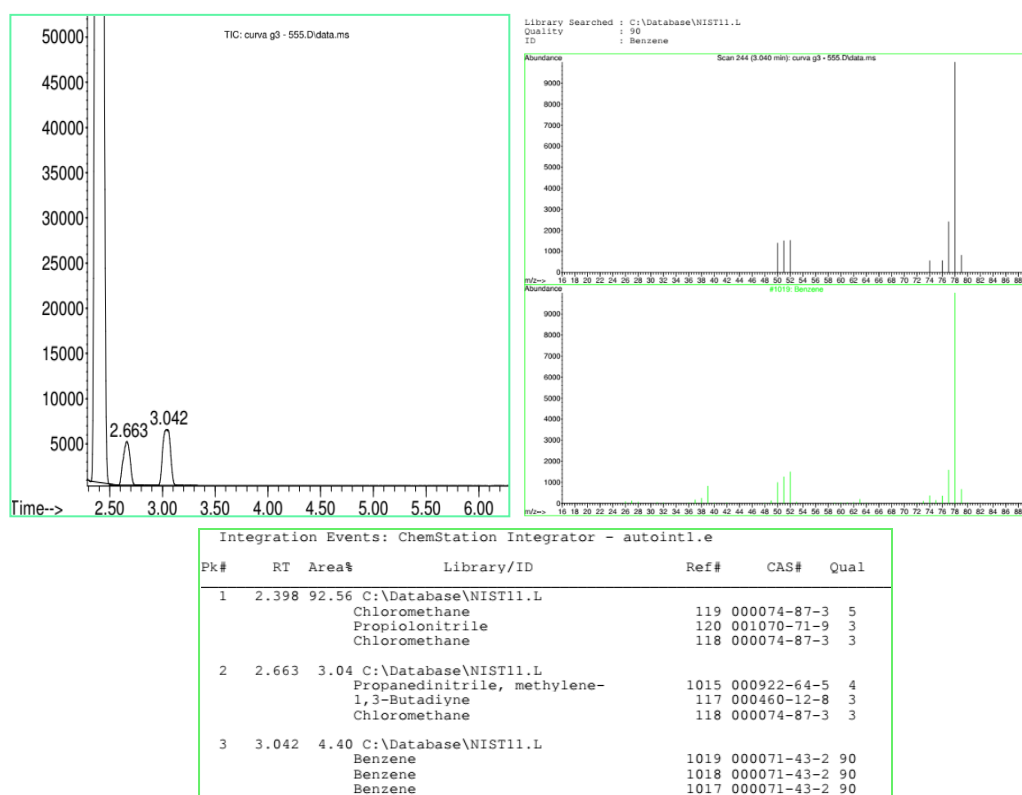


Figura 19. Ampliação do cromatograma e o espectro de massa do benzeno encontrados em análise da validação do método de análise do teor de benzeno no material.

5.2. VALIDAÇÃO METODOLOGIA DE ANÁLISE DO TEOR DE BENZENO NA MIGRAÇÃO DAS GARRAFAS

A seguir são avaliadas todas as etapas mandatórias para validação de um método.

Segundo Holler *et. al.* (2009) a causa mais impactante de erro em um método cromatográfico é a variação de volume injetado de amostra, aumentado eventualmente também pela velocidade de injeção. Ainda indicam que o efeito do erro é ainda maior em uma análise por cromatografia gasosa, pelo injetor aquecido que já leva à evaporação na ponta da agulha da microseringa. O uso de injetor automático reduz esses erros, que foi possível ser utilizado para as análises das garrafas, porém não foi para a análise de migração (por características do equipamento “Headspace”), onde seria esperada uma variação de resultados maior pela injeção manual. Mesmo com essa condição desfavorável, foi confirmada a validação do método de análise de migração.

5.2.1. Linearidade/Sensibilidade

A validação ocorreu por padrão externo, sendo a faixa preliminar escolhida como faixa de trabalho entre 3 a 30ppb, pelos teores esperados nas migrações e pelo LQ desejado menor que 5ppb de benzeno, cuja escolha está justificada no item 5.4.. As avaliações confirmaram que a faixa de trabalho linear ficou entre 3 a 20ppb e para esta faixa que são apresentados os valores a seguir.

Análises em triplicatas de soluções independentes nas concentrações de 3, 5, 10, 15 e 20ppb de benzeno p.a. em etanol 95%, realizadas em ordem aleatória e verificada a homogeneidade da variância (homocedasticidade) pelo teste de Cochran e pela representação gráfica dos resíduos, cujos resultados estão apresentados na Tabela 8 e Figura 20. Para a homocedasticidade ser aceita, o valor calculado no teste de Cochran deve ser menor que o valor

tabelado. Ambas avaliações confirmam o comportamento aleatório da distribuição dos dados e variância constante.

Tabela 8. Resultado teste de Cochran - confirmação homocedasticidade para o método de análise de migração

Teste estatístico	Valor Calculado	Valor tabelado (*)
Cochran	0,427	0,684

(*) para 5 pontos em triplicata e nível de significância de 5%

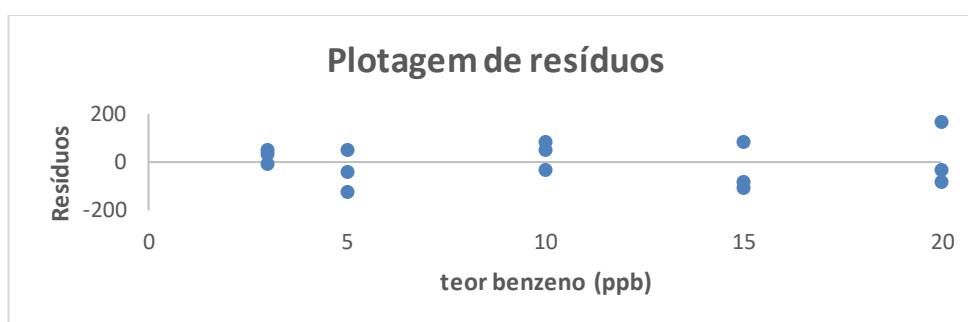


Figura 20. Gráfico de resíduos - validação da análise de migração

Após estas confirmações de comportamento linear, foi plotada e calculada a equação da curva e verificados o coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente de correlação linear (r), apresentados na Figura 21.

Todos os dados indicam que o método atende à Linearidade para a faixa de 3 a 20ppb.

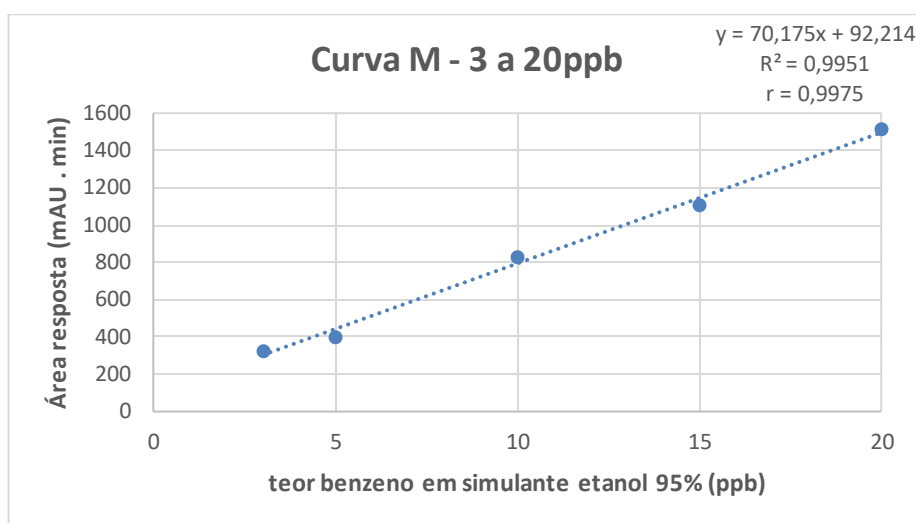


Figura 21. Curva de calibração para análise do teor de benzeno na análise de migração

5.2.2. Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os valores de LD e LQ foram calculados pelas equações (7) e (8) apresentadas no item 4.2.2.2. e são apresentados na Tabela 9.

O LD foi calculado pela equação prevista e, na sequência, o resultado avaliado por quatro repetições de soluções independentes de 1ppb de benzeno p.a. em solução de etanol 95%, sendo confirmado que 1ppb é detectado em todas replicatas e que o valor de LD se encontra fora e abaixo da faixa de trabalho de interesse.

O LQ foi calculado pela equação prevista e confirmado através de análises de nove repetições de soluções independentes de 3ppb de benzeno p.a. em solução de etanol 95%. As replicatas foram avaliadas em relação aos seus valores de recuperação (%) e do desvio padrão relativo (%), calculados respectivamente pelas equações (9) no item 4.2.2.3. e (10) no item 4.2.2.4.1.. Para o aceite, os percentuais são comparados com as respectivas tabelas

indicadas no documento INMETRO (2020). Tais valores são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de Limite de Detecção e Limite de Quantificação para o método de análise de migração

	calculado (ppb)	confirmado (ppb)	Média repetições (ppb)	Desvio Padrão (ppb)	Recuperação (%)	DPR (%)
LD	0,9	1 ⁽¹⁾	-	-	-	-
LQ	3,0	3	3,3 ⁽²⁾	0,3	111 ⁽³⁾	9,1 ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ 4 replicatas

⁽²⁾ 9 replicatas

⁽³⁾ Critério de aceite para recuperação – atende faixa 10ppb – resposta dentro da faixa de 60-115%

⁽⁴⁾ Critério de aceite do desvio padrão relativo – atende faixa 100ppb – máximo 15%

Foi atendida a recomendação de adotar um LQ com a menor concentração da curva para nível de traços (INMETRO, 2020).

Todos os resultados atenderam aos critérios de aceite, indicando os valores do LD de 1µg/L e do LQ de 3µg/L de benzeno em simulante etanol 95%. O valor de LD encontrado se mostrou acima do apresentado em trabalho com limite de detecção do método de 0,01µg/L (THODEN VAN VELZEN, *et al.*, 2020), mas onde utilizaram técnica de “*purge and trap*” para extração do benzeno em água.

5.2.3. Tendência/Exatidão/Recuperação

A Tendência foi avaliada pelos ensaios de recuperação do benzeno a partir de amostras com adição de benzeno p.a. em solução de etanol 95% em três diferentes concentrações da faixa de trabalho linear e valores nas regiões baixa,

média e alta da mesma. A exatidão avaliada numericamente por meio da tendência (INMETRO, 2020).

Realizadas análises independentes de sete replicatas de soluções de 8ppb, 12ppb e 18ppb e verificados respectivos valores de recuperação (%), calculados pela equação (9) presente no item 4.2.2.3.. Os valores calculados foram avaliados em relação ao intervalo exigido no documento INMETRO (2020) e as informações são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Exatidão / Recuperação para o método de análise de migração

Concentração (ppb)	Média repetições ⁽¹⁾ (ppb)	Desvio Padrão (ppb)	Recuperação ⁽²⁾ (%)
8	8,7	0,8	108
12	10,7	0,8	89
18	16,5	1,3	92

⁽¹⁾ 7 replicatas

⁽²⁾ Critério de aceite para recuperação – atende faixa 10ppb – resposta dentro da faixa de 60-115%

Todos os dados se mostraram adequados e indicam que o método desenvolvido atende às exigências de validação da Tendência/Exatidão.

5.2.4. Precisão

5.2.4.1. Repetibilidade

A Precisão foi avaliada pelos ensaios de repetibilidade, com cada concentração de benzeno p.a. em solução de etanol 95% repetida no mesmo dia, com mesmas condições, equipamento e analista.

Realizadas com três diferentes concentrações da faixa de trabalho linear, em valores da região baixa, média e alta da mesma. Definidas as concentrações

de 8, 12 e 18ppb em sete repetições independentes. O cálculo da repetibilidade, pelo desvio padrão relativo (%), é feito pela equação (10) no item 4.2.2.4.1. e o critério de aceitação indicado pelo INMETRO (2020).

Todos os resultados de DPR atendendo aos critérios de aceite, indicando que o método atendeu ao critério de Repetibilidade. São apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Repetibilidade para o método de análise de migração.

Concentração (ppb)	Média repetições ⁽¹⁾ (ppb)	Desvio padrão (ppb)	CV ⁽²⁾ (%)
8	8,7	0,8	9,5
12	10,7	0,8	7,3
18	16,5	1,3	7,7

⁽¹⁾ 7 replicatas no mesmo dia

⁽²⁾ Critério de aceite para coeficiente de variação (CV) – atende faixa 100ppb – máximo 15%

5.2.4.2. Precisão Intermediária

A Precisão intermediária foi avaliada com análises de cada concentração nas mesmas condições, equipamento e analista, mas variando o tempo, com repetições realizadas em três dias diferentes.

Realizadas com três diferentes concentrações da faixa de trabalho linear, em valores da região baixa, média e alta da mesma. Foram definidas as mesmas concentrações de 8, 12 e 18ppb de benzeno p.a. em solução de etanol 95%, analisadas em sete replicatas, num total de vinte e uma repetições de cada concentração.

A avaliação da precisão intermediária foi feita pelos dois procedimentos indicados pelo INMETRO (2020). Primeiramente, calculado o desvio padrão da

precisão intermediária (S_{pi}) pela equação (11) e no segundo método calculado o desvio padrão de precisão intermediária de cada grupo de concentração (S_i), pela equação (12). Ambas equações no item 4.2.2.4.2..

Há a recomendação adicional que dados aberrantes devem ser descartados. A confirmação da presença de “*outliers*” foi feita pelo teste de Grubbs e identificado um valor fora no primeiro dia de repetição de 12ppb e um valor no segundo dia de repetição de 8ppb. Como o cálculo de S_{pi} pressupõe quantidades iguais de repetições em cada grupo, foi eliminada uma repetição para 18ppb, escolhida a que teve valor calculado no teste de Grubbs no limite do seu aceite. Com essa eliminação, foram consideradas vinte repetições de cada concentração.

É solicitado que para o procedimento S_{pi} o valor do termo $m(n - 1)$ seja, no mínimo, igual a 15. Para os dados analisados na presente validação para análise de migração este valor é de 57.

Para o procedimento S_i é solicitado que o valor da variável n seja maior ou igual a 15. Nesta validação para análise de migração, temos vinte repetições.

Para avaliação da conformidade de S_{pi} e de S_i , ambos desvios padrão foram utilizados na equação do DPR – equação (10) – e estes DPR calculados comparados com a referência na tabela para desvio padrão relativo (DPR) para 10ppb, mas atendendo faixa ainda menor de 100ppb (INMETRO, 2020). Resultados apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Precisão Intermediária para o método de análise de migração.

Concentração (ppb)	<i>Spi</i> calculado (ppb)	<i>Si</i> calculado (ppb)	DPR ⁽³⁾ calculado (%)	Média repetições (ppb)
8	-	0,88	10,5	8,5 ⁽¹⁾
12	-	0,61	5,4	11,3 ⁽¹⁾
18	-	1,27	7,9	16,1 ⁽¹⁾
	0,96	-	8,0	12,0 ⁽²⁾

⁽¹⁾ 20 replicatas para cada concentração = 7 replicatas em 3 dias diferentes (eliminado 1 “outlier”)

⁽²⁾ Média de todos 60 resultados, ou seja, dos resultados das três concentrações analisadas

⁽³⁾ Critério de aceite do desvio padrão relativo – atende faixa 100ppb – máximo 15%

5.2.5. Seletividade

A seletividade foi avaliada pelos resultados dos cromatogramas e espectros de massa, considerando a não existência de outros compostos identificados no tempo de retenção do pico do benzeno, confirmado pelo tempo de retenção (t_R) e pela biblioteca NIST do espectrômetro. Tais gráficos são apresentados na Figura 22 para uma das repetições.

O valor do t_R encontrado para o benzeno nas análises nesta validação estava em torno de 2,831 minutos, com valor mínimo encontrado de 2,764 minutos e o valor máximo de 3,056 minutos. Por ser injeção manual, o tempo de retenção apresenta uma variação maior. Para confirmação, foi considerada identificação acima de 80% de certeza (“Quality”).

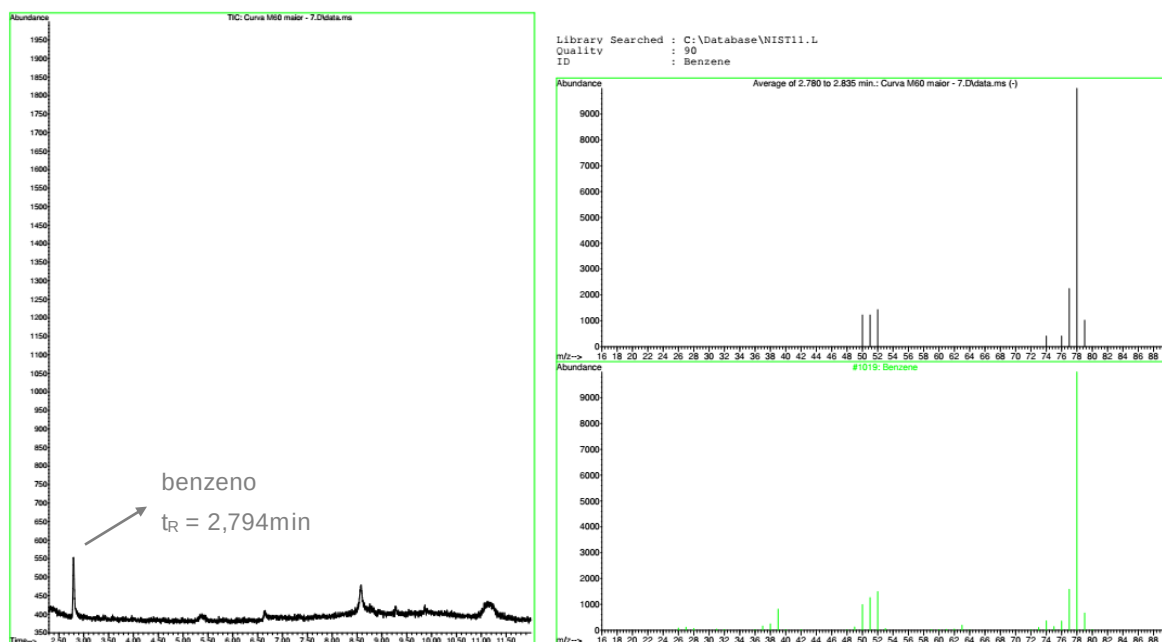


Figura 22. Cromatograma e espectro de massa encontrados em análise de validação do método de análise do teor de benzeno na análise de migração.

5.3. ANÁLISES DO TEOR DE BENZENO NO MATERIAL DAS AMOSTRAS

As análises no material envolveram testes nas resinas e nas garrafas com os diferentes percentuais de PET-PCR. Para estas análises não há uma legislação que norteie os resultados serem aceitáveis ou não, mas o interesse deste conhecimento foi comparar com os resultados obtidos nas migrações do item 5.4. sobre Migração Específica.

Em todas as análises foi realizada a confirmação do pico entendido como sendo o do benzeno: pelos entendimentos dos tempos de retenção na validação do método e pelas confirmações da biblioteca NIST do espectrômetro. Por terem sido colocados como alvo da identificação os grupos de íons do benzeno na biblioteca NIST, os cromatogramas se mostraram mais limpos, o que não necessariamente indica que não haviam outros compostos presentes no material PET, mas estas outras possíveis presenças não foram buscadas neste projeto.

Conforme indicado por Holler *et. al.* (2009) as quantificações baseadas em curva analítica podem ter mais exatidão se a mesma for refeita com maior periodicidade. Por isso toda medição das amostras foi feita com repetição e atualização da curva. Em especial, isso se mostrou necessário para o procedimento de análise das garrafas e para a migração a 60°C, em ambos os casos sendo necessária a construção de uma curva em faixa maior de concentração pelos resultados maiores obtidos.

5.3.1. Teor de benzeno nas amostras de Resinas

Neste momento foi entendida a presença ou não do benzeno e, quando identificada a existência, sua quantificação nas misturas de resinas com os diferentes percentuais de PET-PCR.

Na Figura 23 vemos comparativo entre cromatogramas das análises das resinas, mostrando que há uma correlação clara da presença de benzeno com a quantidade de resina PET-PCR presente nas misturas (os cromatogramas em tamanho ampliado estão disponibilizados nos anexos).

Os cromatogramas das análises do grupo “R” mostram uma abundância máxima na escala de 40000. Para os resultados das amostras “RA” com essa escala não é possível visualizar picos. Com um zoom de 10 vezes já se percebe melhor e, inclusive, se vê um pico com o tempo de retenção de 2,860 minutos, mas a biblioteca NIST comprovou que tais picos não eram de benzeno. Com isso, se confirmou que nenhum dos picos das amostras “RA” são de benzeno.

O pico no tempo de 2,860 minutos foi percebido anexo ao do benzeno nas corridas de todas as amostras do grupo “R”. A sua área era mínima e muito difícil de ser calculada mesmo manualmente, pelo comportamento muito próximo ao da linha de base. A integração foi feita de modo automático, para que o equipamento identificasse qual região deveria ser considerada para a área do pico de benzeno. Esse pico interferente foi percebido constante e não se alterou com o incremento de material PET-PCR, não afetando a sensibilidade. Todas verificações pelo espectrômetro de massas confirmaram ser outro composto diferente do benzeno.

Thoden van velzen, *et al.* (2020) avaliaram a presença de benzeno em resina virgem e também não identificaram benzeno no material sem acréscimo de reciclado.

Nos resultados do material com 20% de PET-PCR foi percebido pico bastante pequeno, que claramente estava abaixo do Limite de Detecção de 2,5µg/kg validado para o método.

Nas misturas de resinas com as demais quantidades crescentes de PET-PCR foram identificados picos e os respectivos valores encontrados de benzeno são apresentados na Tabela 13.

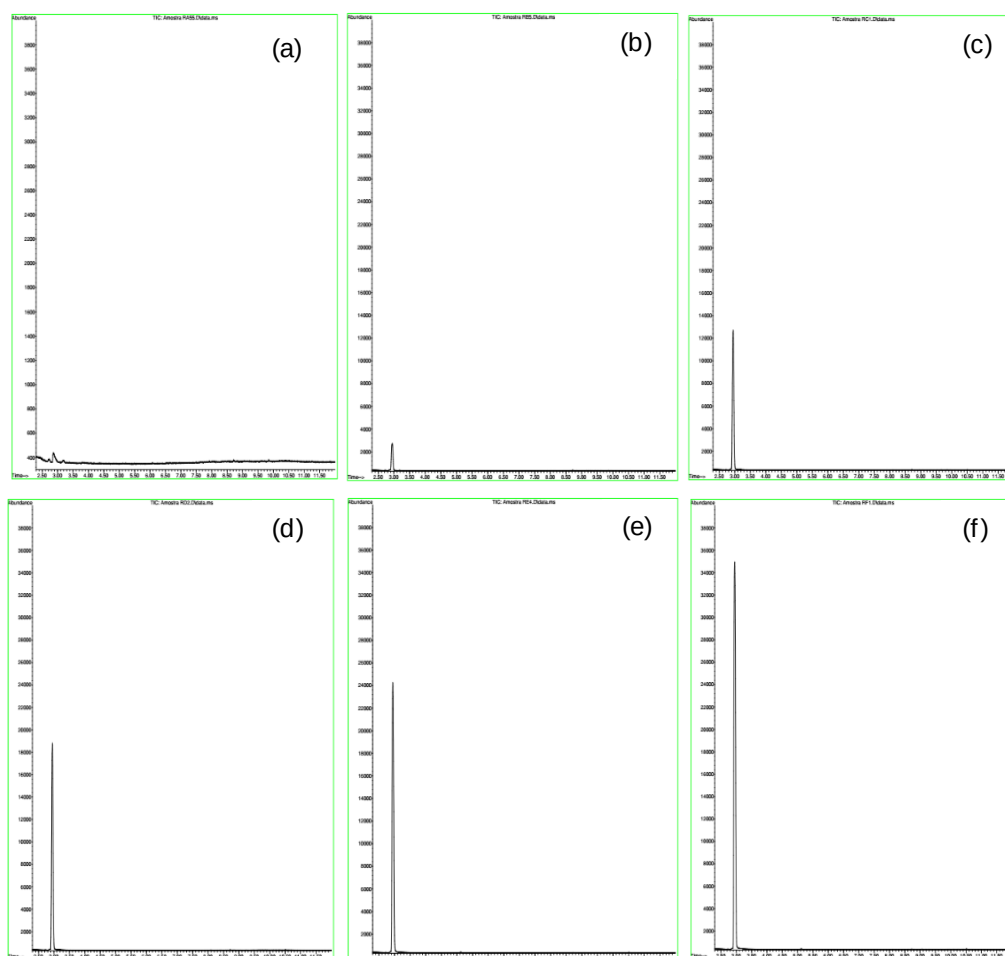


Figura 23. Cromatogramas (Abundância x tempo), na mesma escala, das análises do teor de benzeno nas amostras do grupo Resinas: (a) RA com escala 10 vezes maior; (b) RB; (c) RC; (d) RD; (e) RE; (f) RF.

Tabela 13. Teores de benzeno obtidos nas amostras de resinas

Identificação da Amostra ⁽¹⁾	Concentração benzeno (µg/kg)	Média ⁽²⁾ repetições (µg/kg)
RA1	-	-
RA2	-	
RA3	-	
RA4	-	
RA5	-	
RB1	<LD	<LD
RB2	<LD	
RB3	<LD	
RB4	<LD	
RB5	<LD	
RC1	13,0	13,1±1,0 ^a
RC2	11,5	
RC3	14,7	
RC4	13,4	
RC5	12,6	
RD1	19,1	20,3±1,3 ^b
RD2	18,6	
RD3	21,8	
RD4	20,8	
RD5	21,4	
RE1	29,8	29,3±1,6 ^c
RE2	30,5	
RE3	31,1	
RE4	28,1	
RE5	26,9	

RF1	40,9	39,1±2,4 ^d
RF2	42,8	
RF3	36,9	
RF4	37,9	
RF5	36,9	

(¹) Percentual de PET-PCR denotado pelas letras A, B, C, D, E, F.

(²) 5 replicatas

(-) Não detectado.

LD – Limite de Detecção

Diferentes letras sobrescritas indicam diferenças estatísticas (ANOVA e Tukey – realizados com software “PAST” (HAMMER, *et al.*, 2023)) entre os ensaios de migração para cada amostra considerando $p \leq 0,05$.

O gráfico apresentado na Figura 24 mostra visualmente os resultados das médias das repetições, indicando que a partir da presença de 40% de PET-PCR temos um incremento diretamente proporcional ao teor de material reciclado. Tal verificação é reforçada pela análise estatística dos resultados mostrar diferenças significativas entre todos os diferentes percentuais de reciclado (Tabela 13). Os valores encontrados começaram com um menor valor de 11,5µg/kg para resina de 40% PET-PCR, variando até o maior valor detectado de 42,8µg/kg para amostra de 100% PET-PCR.

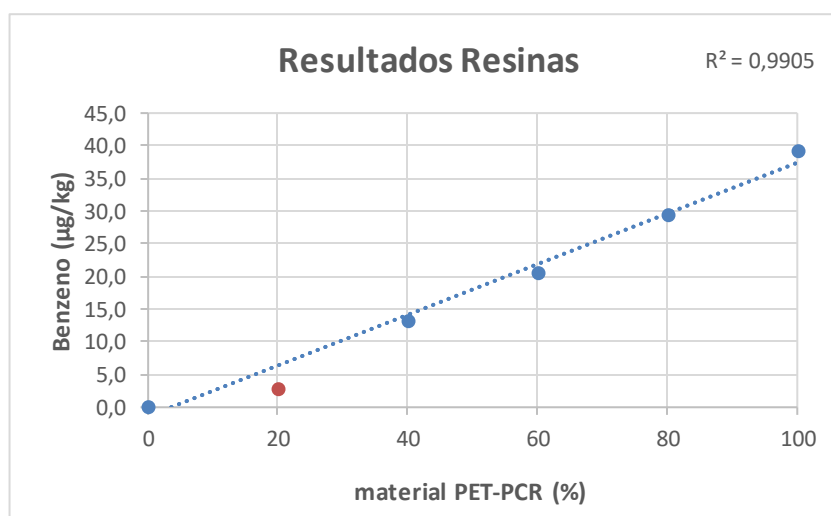


Figura 24. Teores médios de benzeno encontrados nas amostras de resinas. Resultado do grupo RB é abaixo do LD e foi representado pelo ponto em vermelho no valor de 2,5µg/kg.

5.3.2. Teor de benzeno nas amostras de Garrafas

O teor de benzeno foi determinado nas garrafas e, quando presente, foi quantificado.

Os cromatogramas na Figura 25 mostram o pico de benzeno nas análises do grupo “G” com uma abundância máxima de 550000. Para os resultados das amostras “GA” com essa escala praticamente não se visualiza os picos. Com um zoom de 10 vezes já se percebe melhor e, inclusive, percebe-se que há um outro pico anexo ao do benzeno, o mesmo pico no tempo de 2,860 minutos percebido nas corridas do grupo “R”. Do mesmo modo que em “R”, o pico está anexo ao do benzeno, com área constante independente do percentual de PET-PCR presente na amostra, mas se mostra maior e menos sobreposto em “G”. As verificações pelo espectrômetro de massas confirmam ser composto diferente do benzeno (os cromatogramas em tamanho ampliado estão disponibilizados nos anexos).

Assim como entendido nas análises das resinas, novamente percebe-se que há relação direta entre o incremento do teor de benzeno e o aumento do percentual de PET-PCR, o que também foi percebido por Thoden van velzen, *et al.* (2020) em análises de garrafas com diferentes percentuais de PET-PCR.

Nas garrafas com 100% de material virgem, todas repetições abaixo do Limite de Detecção de 2,5µg/kg validado para o método.

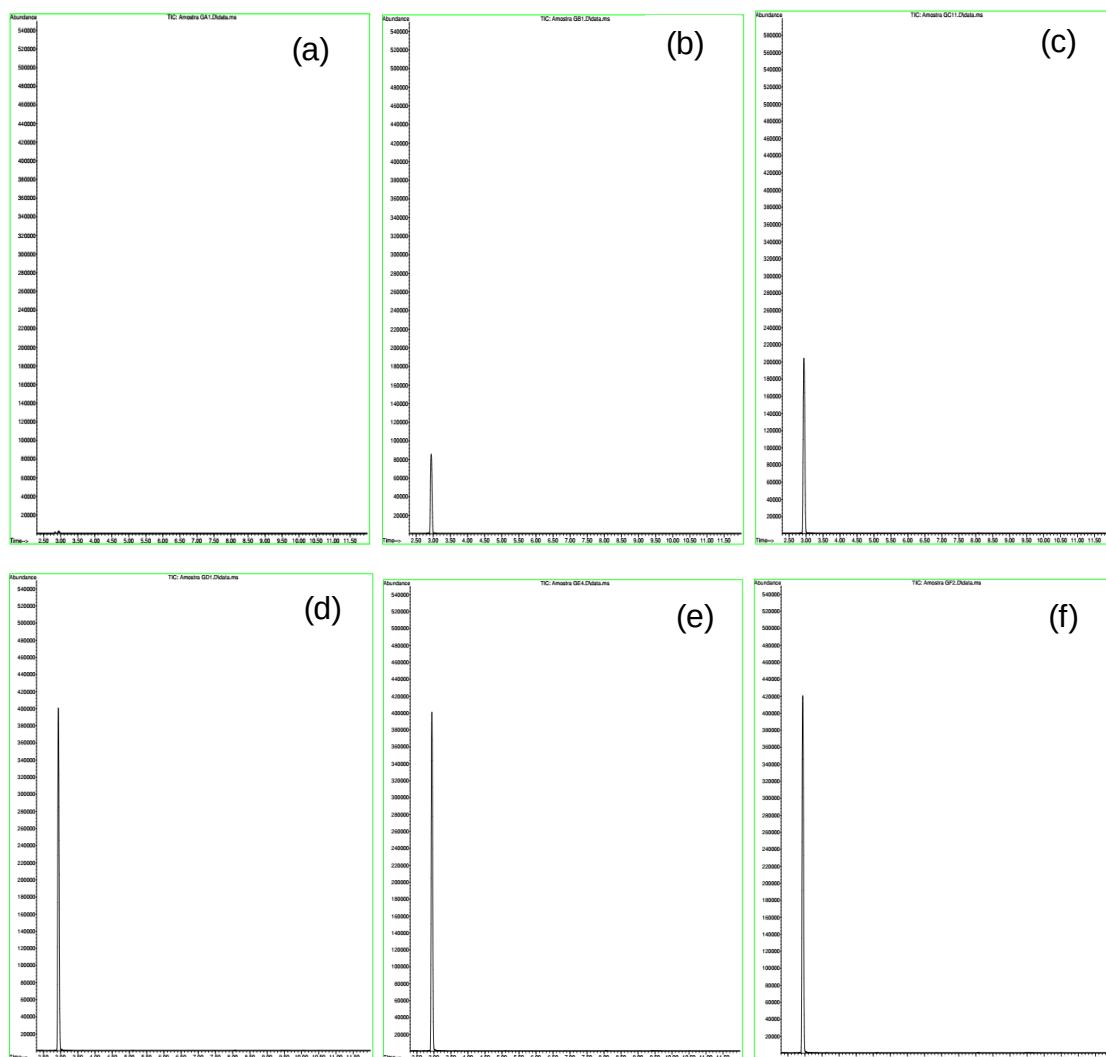


Figura 25. Cromatogramas (Abundância x tempo), na mesma escala, das análises de teor de benzeno nas amostras do grupo Garrafas: (a) GA; (b) GB; (c) GC; (d) GD; (e) GE; (f) GF.

Na Figura 26, se vê um comportamento de maior incremento até o valor de 60%. Acima deste percentual o aumento continua, mas em uma taxa bem menor, indicando haver menor impacto ao se acrescentar mais de 60% de PET-PCR até o total de 100%.

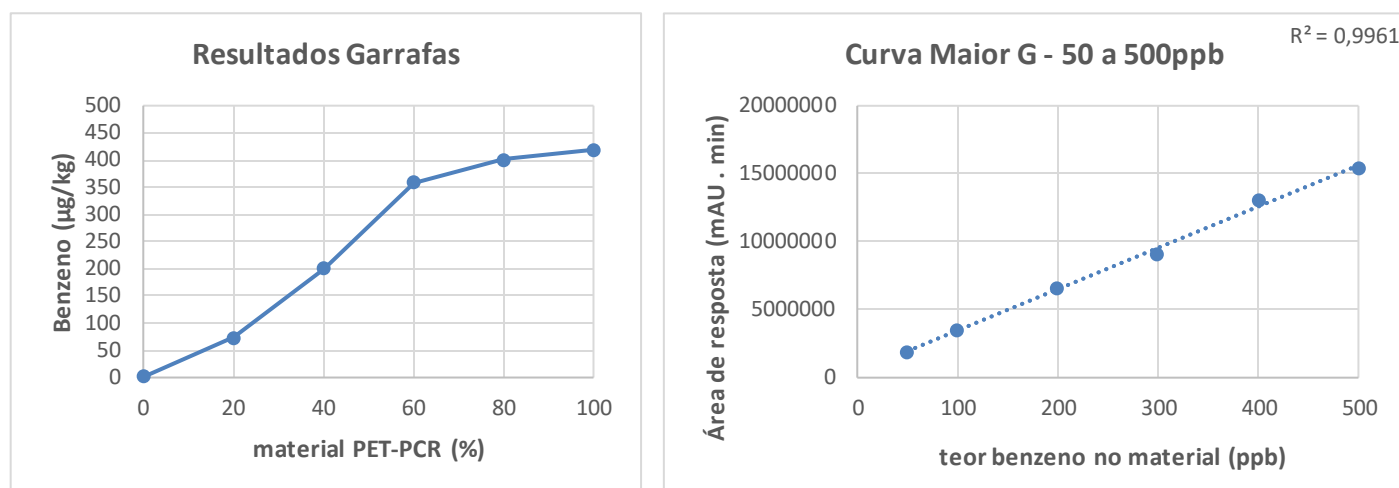


Figura 26. Teores médios de benzeno encontrados nas amostras de garrafas. Curva Maior G - curva de calibração para cálculo das concentrações maiores encontradas.

Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 14, onde percebemos que os valores quantificados de benzeno começaram bastante superiores ao maior teor medido nas resinas, com resultados das garrafas variando de 70µg/kg até um valor médio máximo de 429µg/kg, para amostras de 20% e 100% PET-PCR, respectivamente. Esses valores entre 6 a 11 vezes maiores em relação aos encontrados nas resinas.

Correlacionando os dados da Figura 26 e da Tabela 14, percebe-se que há um grande incremento no teor de benzeno encontrado nas garrafas com até 60% de material reciclado, seguido por um incremento bem menor até 80% de PET-PCR, a partir de quando os resultados passam a não apresentar mais uma diferença significativa, indicando que incrementos acima de 60% de PET-PCR tem um menor impacto e acima de 80% nenhum impacto.

Thoden van velzen, *et al.* (2020) encontraram valores ainda maiores de benzeno no material das garrafas que avaliaram e em seus resultados sugerem que a alta temperatura e a presença de contaminantes no PET-PCR são os fatores responsáveis pela geração do benzeno. Pelos entendimentos sobre as rotas de degradação do material PET (LEVCHIK; WEIL, 2004) e observando os

incrementos nos teores de benzeno identificados nas garrafas em comparação com os medidos nas resinas, pode-se imaginar que as temperaturas de processo usadas para a produção das garrafas estão favorecendo a formação do benzeno e, inclusive, que provavelmente as condições de processo para as garrafas com percentuais de PET-PCR menores se mostram mais agressivas que as condições para percentuais acima de 60% de PET-PCR, já que vemos redução no incremento do benzeno entre resinas e garrafas com teores de material reciclado acima deste percentual.

Tabela 14. Teores de benzeno obtidos nas amostras de garrafas

Identificação da Amostra ⁽¹⁾	Concentração benzeno (µg/kg)	Média ⁽²⁾ repetições (µg/kg)
GA1	<LD	<LD
GA2	<LD	
GA3	<LD	
GA4	<LD	
GA5	<LD	
GB1	75	73±2 ^a
GB2	72	
GB3	74	
GB4	70	
GB5	72	
GC1	213	200±11 ^b
GC2	194	
GC3	183	
GC4	201	
GC5	208	

GD1	355	364±12 ^c
GD2	386	
GD3	354	
GD4	362	
GD5	365	
GE1	389	401±11 ^d
GE2	398	
GE3	417	
GE4	390	
GE5	411	
GF1	440	429±23 ^d
GF2	413	
GF3	408	
GF4	414	
GF5	470	

(1) Percentual de PET-PCR denotado pelas letras A, B, C, D, E, F.

(2) 5 replicatas

LD – Limite de Detecção

Diferentes letras sobrescritas indicam diferenças estatísticas (ANOVA e Tukey – realizados com software “PAST” (HAMMER, *et al.*, 2023)) entre os ensaios de migração para cada amostra considerando $p \leq 0,05$. Grupos de amostras que não apresentam diferença significativa entre si apresentam a mesma indicação.

5.4. ANÁLISES DO TEOR DE BENZENO NO SIMULANTE EM CONTATO COM GARRAFAS – MIGRAÇÃO ESPECÍFICA

Como referência para avaliação dos resultados de migração específica, foi considerado o limite de 5µg/L de benzeno em água indicado tanto na Legislação referente à qualidade e potabilidade de água para consumo humano (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021), quanto na RDC que trata dos limites permitidos para água envasada (ANVISA, 2022). O foco na água mineral engarrafada, não

só por ser um alimento bastante encontrado em garrafas plásticas, como também uma das principais aplicações do PET-PCR grau alimentício no mercado brasileiro.

5.4.1. Condição de contato do simulante com garrafas a 40°C por 10 dias

Os resultados de migração específica indicam valores menores em relação à presença de benzeno medido no material das garrafas. Isso significa que menos do benzeno presente no material efetivamente migra, dependendo do percentual de PET-PCR, mas isso indica que há o potencial de migração desta substância para o produto a ser armazenado na embalagem.

Como esperado pelo identificado nos resultados do material, percebe-se não haver migração no material 100% virgem e que há o aumento de migração do benzeno com o aumento do percentual de PET-PCR, resultado também relatado por Thoden van velzen, *et al.* (2020).

Na Figura 27 e na Tabela 15 vemos todos os resultados encontrados, percebendo um incremento maior do teor de benzeno até 40% de material reciclado. Aumentando este percentual para 60% ocorre um incremento mínimo e há aparentemente um menor crescimento no teor de benzeno nos materiais com PET-PCR entre 60% e 80%, mas estes resultados na realidade não apresentam diferença significativa entre si, mostrando que na migração a 40°C não há impacto ao se acrescentar mais de 60% de PET-PCR.

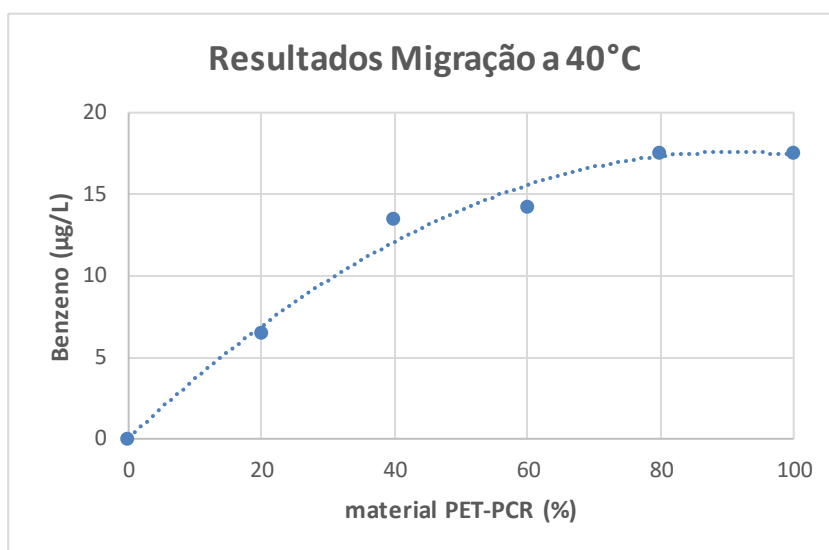


Figura 27. Teores médios de benzeno encontrados nas análises de migração específica a 40°C.

Tabela 15. Migração Específica de benzeno a 40°C por 10 dias.

Identificação da Amostra ⁽¹⁾	Concentração benzeno (µg/L)	Média ⁽²⁾ repetições (µg/L)
MA1	-	-
MA2	-	
MA3	-	
MA4	-	
MA5	-	
MB1	7,0	6,5±0,8 ^a
MB2	7,8	
MB3	6,1	
MB4	5,7	
MB5	6,1	

MC1	15,2	13,5±1,3 ^b
MC2	11,6	
MC3	13,1	
MC4	14,5	
MC5	13,0	
MD1	14,0	14,3±1,5 ^{bc}
MD2	14,8	
MD3	12,7	
MD4	12,9	
MD5	16,9	
ME1	18,4	17,6±2,4 ^c
ME2	14,8	
ME3	14,6	
ME4	19,9	
ME5	20,1	
MF1	18,4	17,5±1,8 ^c
MF2	15,9	
MF3	16,7	
MF4	16,0	
MF5	20,6	

(1) Percentual de PET-PCR denotado pelas letras A, B, C, D, E, F.

(2) 5 replicatas

(-) Não detectado.

Diferentes letras sobrescritas indicam diferenças estatísticas (ANOVA e Tukey – realizados com software “PAST” (HAMMER, *et al.*, 2023)) entre os ensaios de migração para cada amostra considerando $p \leq 0,05$. Grupos de amostras que não apresentam diferença significativa entre si apresentam a mesma indicação.

Os cromatogramas apresentados na Figura 28 mostram um comparativo entre as corridas das análises do grupo “M” com uma escala de abundância máxima em 1000. As amostras do grupo MA não apresentam nenhum pico na

região entendida como a do pico de benzeno, próxima dos 3 minutos de corrida. Nos demais grupos, o primeiro pico dos gráficos é do benzeno, com uma área bem pequena e próxima da linha de base, por isso inclusive vemos sua oscilação. Não temos leitura no material virgem e vemos incremento no pico nas Figura 28(b) e 28(c). Nas Figuras 28(d), 28(e) e 28(f) as áreas são muito próximas (os cromatogramas em tamanho ampliado estão disponibilizados nos anexos).

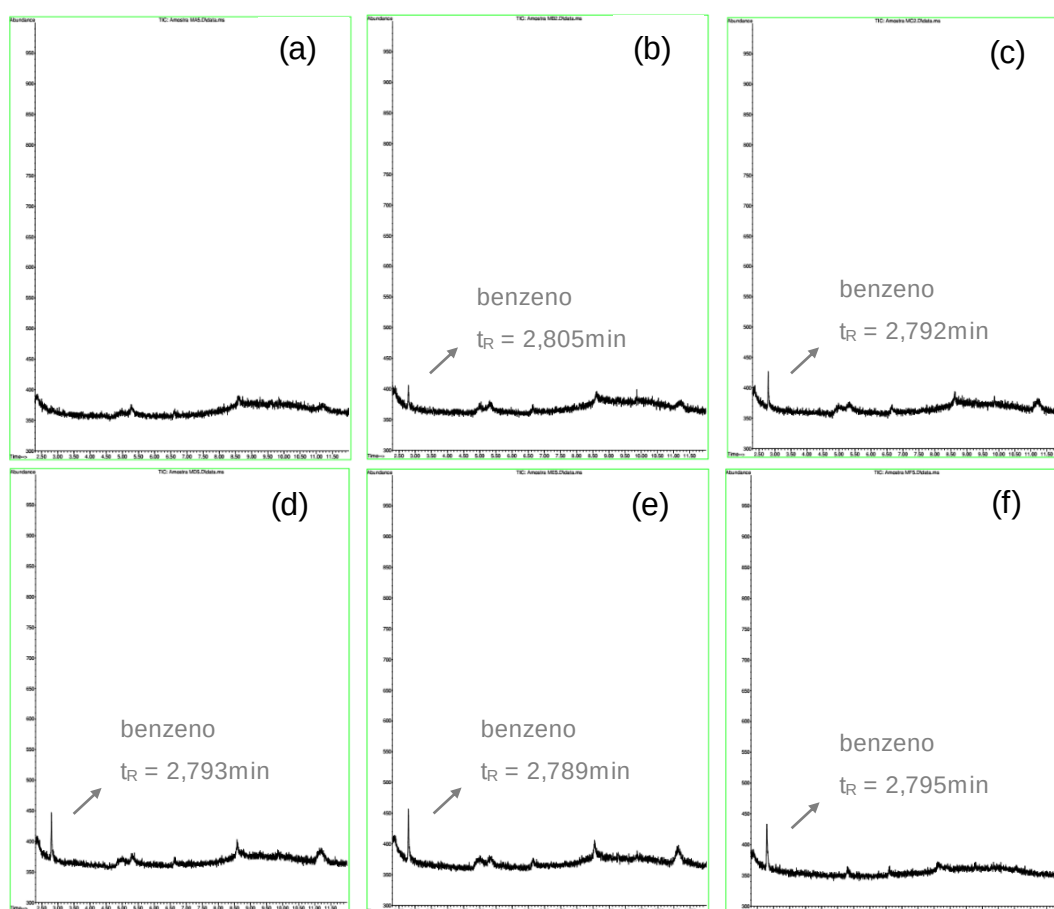


Figura 28. Cromatogramas (Abundância x tempo), na mesma escala, das análises de migração a 40°C por 10 dias nas amostras dos grupos: (a) MA; (b) MB; (c) MC; (d) MD; (e) ME; (f) MF.

Para a determinação da migração específica, as legislações brasileiras (ANVISA, 2010) (ANVISA, 2019) e as legislação (EC, 2011) e norma europeias

(CEN, 2004) orientam sobre as correções que devem ser feitas com os resultados, considerando o volume de simulante utilizado e a área real de contato na condição testada. Para análises realizadas em artigos com menos de 500mL o resultado deve ser expresso em mg/dm². Também mencionam que os limites de migração específica estabelecidos foram definidos considerando que 1kg de alimento é envasado em uma área de 6dm² de material plástico. Do mesmo modo definem que deve ser considerado que o volume de 1L de simulante de alimento equivale a 1kg de simulante.

Deste modo, os resultados corrigidos encontrados para a migração específica do benzeno são apresentados na Tabela 16 a seguir.

Tabela 16. Correções para Migração Específica do benzeno a 40°C por 10 dias.

Percentual de material ⁽¹⁾ PET-PCR	Migração nas amostras ⁽²⁾ (µg/dm²)	Migração específica ⁽³⁾ (µg/L)
0%	0	0
20%	0,85	5,1 ^a
40%	1,75	10,5 ^b
60%	1,85	11,1 ^{bc}
80%	2,27	13,6 ^c
100%	2,27	13,6 ^c

⁽¹⁾ Amostras de garrafas preenchidas com simulante etanol 95%

⁽²⁾ média de 5 replicatas, corrigidas pela área interna de contato de 1,70dm² e volume de simulante de 220mL (CEN, 2004)

⁽³⁾ correção para a superfície de contato de 6dm² por kg de alimento (ANVISA, 2019) e ponderação de que 1kg de simulante possui 1L, para comparação LME. Diferentes letras sobrescritas indicam diferenças estatísticas (ANOVA e Tukey – realizados com software “PAST” (HAMMER, *et al.*, 2023)) entre os ensaios de migração para cada amostra considerando $p \leq 0,05$. Grupos de amostras que não apresentam diferença significativa entre si apresentam a mesma indicação.

Apesar de valores menores se comparados com os encontrados nas garrafas, todos os resultados se mostram acima do limite de migração específica

(LME) proposto de 5µg/L, com exceção das amostras com 100% material PET virgem, que não apresentaram nenhuma migração de benzeno.

Deve ser observado que nas legislações (ANVISA, 2010) (EC, 2011) para água mineral o simulante especificado é a água destilada, enquanto que para bebidas carbonatadas é a solução de ácido acético 3%, provavelmente a migração seria menor nesses simulantes. No presente estudo foi feita a opção do uso do simulante etanol 95% por ser um simulante mais crítico para o PET e para permitir o uso do CG/MS no método SIM (monitoramento de íons selecionados, ou do inglês, “*selected ion monitoring*”).

Thoden van velzen, *et al.* (2020) avaliaram a migração de benzeno em garrafas PET com diferentes teores de reciclado e identificaram quantidades bastante pequenas migradas ao simulante água (0,03–0,44µg/L) após 10 dias a 40°C.

Gehring e Welle (2018) avaliaram várias migrações específicas, comparando os resultados obtidos com o uso de soluções de etanol com diferentes percentuais como simulantes a 40°C por 10 dias e a 60°C por 10 dias. Concluíram que quanto maior o teor de etanol na solução simulante maior efeito de intumescimento que gera no PET, contribuindo para uma migração intensificada, que não ocorreria nas condições normais de uso da embalagem em contato com o produto.

Franz e Welle (2008) analisaram migrações específicas de diferentes compostos com baixo peso molecular em diferentes garrafas e com diferentes simulantes, comparando comportamento entre eles e em relação a valores reais encontrados com diferentes bebidas não alcoólicas. Também identificaram o efeito de intumescimento que a solução de etanol 95% causa no PET. Observaram que o simulante ácido acético 3% (simulante para alimentos aquosos ácidos) tinha níveis de migração similares aos encontrados nas bebidas, enquanto que com etanol 95% os resultados eram muito exagerados, chegando a terem diferenças 15 a 26 vezes maiores nas análises em 10 dias a 40°C para a garrafa com a maior concentração de migrante em seu material. Quando comparado com o estudo feito com as próprias bebidas e mesmas condições, a

migração com etanol 95% chegou a ser 15 a 35 vezes maior que a de refrigerante de cola, por exemplo.

Fazendo uma analogia a partir dessas referências, é esperado que mesmo o pior resultado encontrado fique abaixo do limite proposto de 5µg/L em análises realizadas com o simulante ácido acético 3%.

5.4.2. Condição de contato do simulante com garrafas a 60°C por 10 dias

Há a indicação tanto na Legislação Europeia (EC, 2011) quanto na norma EN 13130-1 (CEN, 2004), que traz o guia sobre os métodos de migração específica, sobre atenção com as temperaturas mais elevadas pelo potencial de afetar o material plástico. Ambos documentos mencionam que o teste não pode acarretar em quaisquer alterações em comparação com as condições reais de uso, incluindo alterações físicas. A condição a 60°C, chamada de “acelerada”, se mostrou agressiva para as garrafas testadas, onde todas as amostras apresentaram deformações após o tempo de 10 dias de exposição ao calor, o que pode ser verificado na Figura 16. Deste modo, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 17 e na Tabela 18 as correções para a migração específica, mas não podem ser usados como dados a serem avaliados, uma vez que o uso da temperatura a 60°C deformou as garrafas de PET e PET-PCR.

A Figura 29 apresenta como a 60°C a migração específica foi potencializada. Percebe-se que o valor máximo é mais que o dobro do máximo encontrado a 40°C (Figura 27.), ficando ainda mais evidente a proporcionalidade direta entre maior quantidade de benzeno migrante e maior quantidade de PET-PCR. Na Figura 30 vemos o comparativo entre os cromatogramas para as diferentes amostras.

Schmid e Welle (2020) e Gehring e Welle (2018) também concluíram que a temperatura de 60°C superestima a migração e que a condição de contato de 10 dias a 60°C é muito severa para garrafas de PET.

Gehring e Welle (2018) avaliaram vários simulantes diferentes e, independente do simulante, a diferença dos resultados a 60°C era muito

superestimada, mesmo para simulante que não causa efeito de intumescimento no material.

Tabela 17. Migração Específica de benzeno a 60°C por 10 dias.

Identificação da Amostra ⁽¹⁾	Concentração benzeno (µg/L)	Média ⁽²⁾ repetições (µg/L)
MA1 60°	-	-
MA2 60°	-	
MA3 60°	-	
MA4 60°	-	
MA5 60°	-	
MB1 60°	9,2	13,4±3,1 ^a
MB2 60°	16,6	
MB3 60°	16,4	
MB4 60°	10,1	
MB5 60°	14,4	
MC1 60°	18,0	20,1±4,6 ^{ab}
MC2 60°	28,7	
MC3 60°	16,6	
MC4 60°	16,0	
MC5 60°	21,0	
MD1 60°	32,8	28,2±4,2 ^{bc}
MD2 60°	25,3	
MD3 60°	32,6	
MD4 60°	28,4	
MD5 60°	21,9	
ME1 60°	24,6	34,5±6,1 ^c
ME2 60°	30,5	
ME3 60°	39,2	

ME4 60°	37,4	
ME5 60°	40,9	
MF1 60°	42,5	
MF2 60°	46,3	
MF3 60°	27,4	37,6±6,5 °
MF4 60°	37,2	
MF5 60°	34,6	

(1) Percentual de PET-PCR denotado pelas letras A, B, C, D, E, F.

(2) 5 replicatas (eliminados “outliers”)

(-) Não detectado.

Diferentes letras sobrescritas indicam diferenças estatísticas (ANOVA e Tukey – realizados com software “PAST” (HAMMER, *et al.*, 2023)) entre os ensaios de migração para cada amostra considerando $p \leq 0,05$. Grupos de amostras que não apresentam diferença significativa entre si apresentam a mesma indicação.

Tabela 18. Correções para Migração Específica do benzeno a 60°C por 10 dias.

Percentual de material (¹) PET-PCR	Migração nas amostras (²) (µg/dm²)	Migração específica (³) (µg/L)
0%	0	0
20%	1,7	10,4 ^a
40%	2,6	15,6 ^{ab}
60%	3,6	21,9 ^{bc}
80%	4,5	26,8 ^c
100%	4,9	29,2 ^c

(¹) Amostras de garrafas preenchidas com simulante etanol 95%

(²) média de 5 replicatas, corrigidas pela área interna de contato de 1,70dm² e volume de simulante de 220mL (CEN, 2004)

(³) correção para a superfície de contato de 6dm² por kg de alimento (ANVISA, 2019) e ponderação de que 1kg de simulante possui 1L, para comparação LME
Diferentes letras sobrescritas indicam diferenças estatísticas (ANOVA e Tukey – realizados com software “PAST” (HAMMER, *et al.*, 2023)) entre os ensaios de migração para cada amostra considerando $p \leq 0,05$. Grupos de amostras que não apresentam diferença significativa entre si apresentam a mesma indicação.

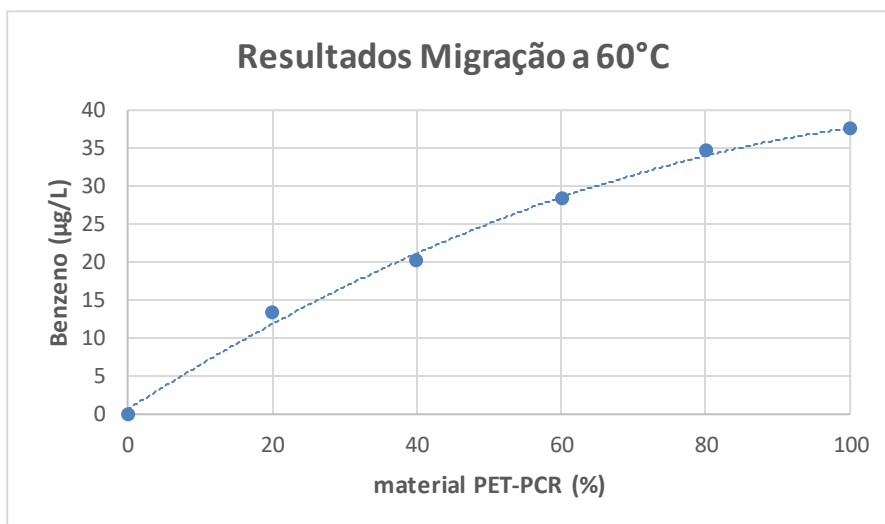


Figura 29. Teores médios de benzeno encontrados nas análises de migração a 60°C.

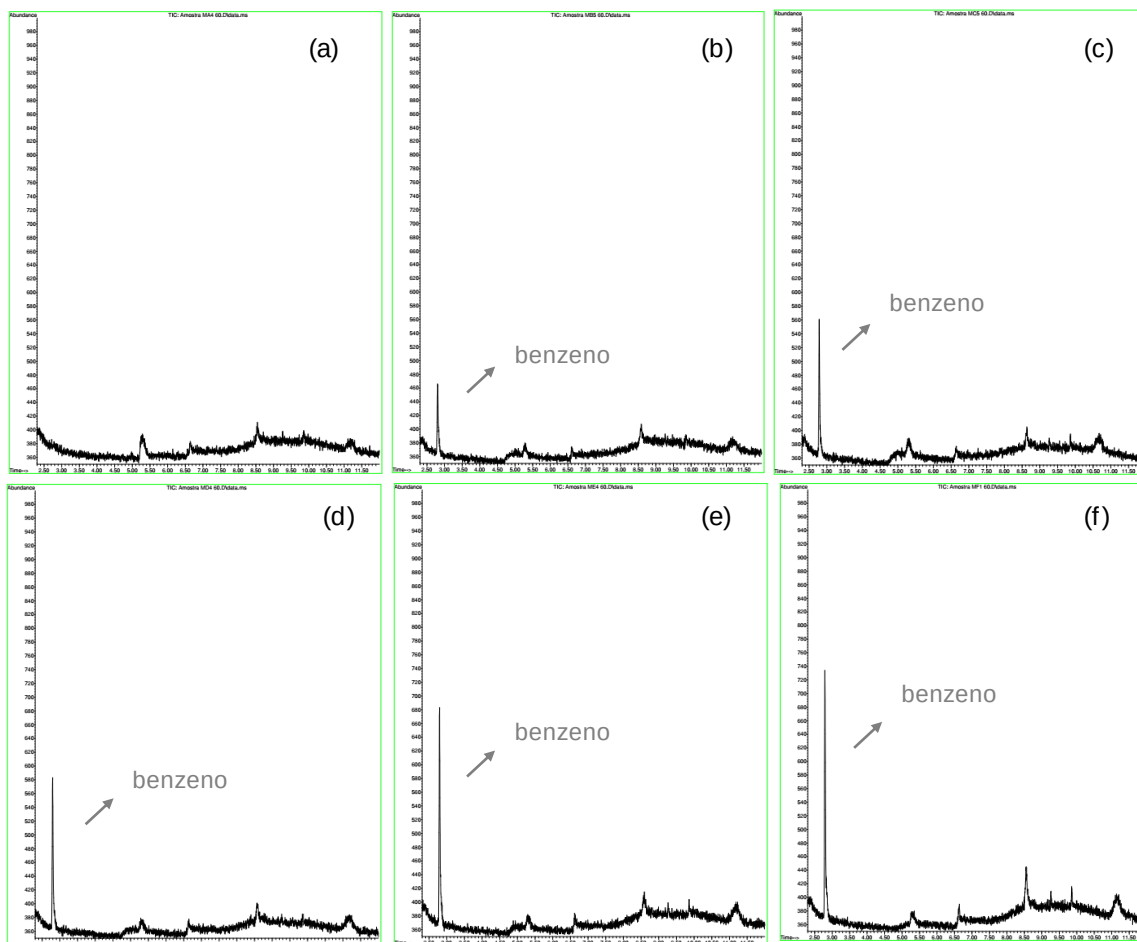


Figura 30. Cromatogramas (Abundância x tempo), na mesma escala, das análises de migração a 60°C por 10 dias nas amostras dos grupos: (a) MA; (b) MB; (c) MC; (d) MD; (e) ME; (f) MF.

6.CONCLUSÕES

Foram obtidos métodos eficazes em CG-MS para análise de benzeno em embalagem plástica de polietileno tereftalato e de benzeno por migração em simulante etanol 95% em contato com a embalagem, ambos validados com atendimento a todos requisitos previstos no documento INMETRO DOQ-CGCRE-008.

No material virgem se confirmou a ausência de benzeno e, pelos resultados obtidos, ficou claro que o benzeno é encontrado no material plástico como consequência direta da presença de polietileno tereftalato pós-consumo reciclado.

Apesar dos teores de benzeno nas resinas serem relativamente baixos (o maior valor foi de aproximadamente 40µg/kg), as quantificações das garrafas sopradas demonstram que sua presença pode aumentar em até 18 vezes durante o processamento da garrafa, indicando que ao longo do processo de transformação do material e fabricação da embalagem final ocorre geração do benzeno, muito provavelmente por efeito das altas temperaturas utilizadas, que levam a reações indesejadas com contaminantes presentes no PET-PCR.

O estudo mostrou que não há uma relação linear entre o encontrado na resina e o observado na garrafa.

Os resultados do trabalho reforçam a necessidade de cuidados com material a ser reciclado, melhoria nos sistemas de coleta e separação e mostram ser fundamental também o controle das etapas de seu processamento em embalagem, controles esses solicitados pelas legislações.

Mesmo com uso de simulante que favorece a migração, teores baixos de benzeno presentes no material efetivamente migram para o simulante, sendo essa quantidade diretamente proporcional à presença de PET reciclado na garrafa. Porém tal relação se mostra verdadeira até um certo percentual, 40% de material reciclado, acima do qual os resultados de migração não apresentaram diferença significativa, mesmo com um incremento do reciclado presente na

garrafa. Como a migração é um processo de difusão, provavelmente já foi obtido o equilíbrio na solução e mesmo o material apresentando um maior teor de benzeno, não há mais um gradiente de concentração que favoreça maiores migrações.

Deste modo, confirmando que o potencial de migração desta substância para o produto a ser armazenado na embalagem existe. Em função dessa possibilidade, a principal conclusão deste trabalho é que o benzeno é uma substância que precisa ser considerada nas análises de migração de embalagens plásticas para contato direto com alimento produzidas com PET-PCR. Tal presença é também forte indicativo que outros NIAS críticos podem estar presentes.

Pela demanda e necessidade de uso de material reciclado em uma economia circular, seria importante as legislações brasileiras trazerem maiores orientações sobre como considerar os NIAS, uma vez que inclusive já admitem suas presenças, indicando tratativas para entendimentos de tais compostos e, inclusive, um limite aceitável.

Os resultados da análise de migração a 60°C confirmaram ser condição muito agressiva, como já mencionado por outros autores, e não deve ser condição a ser aplicada no material de PET com o simulante 95% etanol.

Como oportunidade para outros trabalhos fica a sugestão de ampliar o presente estudo para todos os simulantes previstos na legislação brasileira para comparação dos comportamentos entre eles.

Também oportunidade de analisar as pré-formas juntamente com resinas e garrafas, para compreensão das etapas sequenciais do processamento destas embalagens e identificação de qual etapa é a que requer maiores controles por parte de seus fabricantes. E para entendimento dos mecanismos de formação do benzeno, outra possibilidade é fazer as mesmas análises considerando ainda a variação de materiais reciclados produzidos de diferentes fornecedores, com entendimentos de suas origens.

E ainda, também se mostram muito importantes estudos para conhecimento sobre outras substâncias não intencionalmente adicionadas (NIAS).

7.REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Informe Técnico nº 71, de 11 de fevereiro de 2016. Uso de PET reciclado em embalagens e outros materiais destinados ao contato com alimentos. Disponível em: <<http://antigo.anvisa.gov.br/documents/33916/388729/Informe+T%C3%A9cnico+n%C2%BA+71%2C+de+11+de+fevereiro+de+2016>> Acesso em: 22 de abril de 2021.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 20, de 26 de março de 2008. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre embalagens de polietileno tereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinados a entrar em contato com alimentos. Disponível em: <http://antigo.anvisa.gov.br/legislacao#> Acesso em: 26 abril de 2021.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. Disponível em: <http://antigo.anvisa.gov.br/legislacao#> Acesso em: 12 maio de 2021.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 56, de 16 de novembro de 2012. Dispõe sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos. Disponível em: <http://antigo.anvisa.gov.br/legislacao#> Acesso em: 26 abril de 2021.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 326, de 3 de dezembro de 2019. Estabelece a lista positiva de aditivos destinados à elaboração de materiais plásticos e revestimentos poliméricos em contato com alimentos e dá outras providências. Disponível em: <<http://antigo.anvisa.gov.br/legislacao#/>> Acesso em: 25 maio de 2021.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 589, de 20 de dezembro de 2021. Altera a Resolução nº 105, de 19 de maio de 1999, que aprova as disposições gerais para embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos, a Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 56, de 16 de novembro de 2012, que dispõe sobre a lista positiva de monômeros, outras substâncias iniciadoras e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens e equipamentos plásticos em contato com alimentos, e a Resolução - RDC nº 88, de 29 de junho de 2016, que dispõe sobre materiais, embalagens e equipamentos celulósicos destinados a entrar em contato com alimentos. Disponível em: <<http://antigo.anvisa.gov.br/legislacao#/>> Acesso em: 08 março de 2023.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 717, de 1º de julho de 2022. Dispõe sobre os requisitos sanitários das águas envasadas e do gelo para consumo humano. Disponível em: <<http://antigo.anvisa.gov.br/legislacao#/>> Acesso em: 24 janeiro de 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaios e calibração. NBR ISO/IEC 17025.** Rio de Janeiro: ABNT, 2017. 32p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS - ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2020**. 51p. Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/panorama/>> Acesso em: 22 de abril de 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS - ABRELPE. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2022**. 60p. Disponível em: <<http://abrelpe.org.br/panorama/>> Acesso em: 09 de janeiro de 2023.

BRASIL. Lei nº 12.305 de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998 e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm> Acesso em: 09 de janeiro de 2023.

BRASIL. Decreto nº 10.936 de 12 de janeiro de 2022. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2022/decreto/d10936.htm> Acesso em: 09 de janeiro de 2023.

BRASIL. Decreto nº 11.043 de 13 de abril de 2022. Aprova o Plano Nacional de Resíduos Sólidos. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2022/decreto/D11043.htm> Acesso em: 12 de janeiro de 2023.

BRASKEM. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos**: Benzeno. Santo André: BRASKEM, 2021. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/catalogo-de-produtos>> Acesso em: 21 de janeiro de 2023.

BRAUN, D.; CHERDRON, H. *et al.* D. **Polymer Synthesis**: Theory and Practice: fundamentals, methods, experiments. 5^a ed. Berlim: Springer, 2013. 402p.

BROUWER, M. T.; CHACON, F. A.; THODEN VAN VELZEN, E. U. Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part III: Modelling of repetitive recycling. **Packaging Technology and Science**, v. 33, p. 373–383, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pts.2489>>. Acesso em: 21 de abril de 2021.

COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION – CEN. **EN 13130-1: materials and articles in contact with foodstuffs** - plastics substances subject to limitation – part 1: Guide to test methods for the specific migration of substances from plastics to foods and food simulants and the determination of substances in plastics and the selection of conditions of exposure to food simulants. Bruxelas: CEN, 2004. 65p.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DAS INDÚSTRIAS - CNI. **Economia circular**: caminho estratégico. Brasília: CNI, 2019. 68p. Disponível em: <<https://www.portaldaindustria.com.br/publicacoes/2019/9/economia-circular-caminho-estrategico-para-industria-brasileira/#circular-economy-strategic-path-for-brazilian-industry>> Acesso em: 27 setembro de 2021.

DOS SANTOS, V. P. S.; SALGADO, A. M.; TORRES, A. G.; PEREIRA, K. S. Benzene as a chemical hazard in processed foods. **International Journal of Food Science**, Hindawi Publishing Corporation, v. 2015, 7p., 2015. DOI:10.1155/2015/545640

EUROPEAN COMMISSION - EC. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Disponível em: <<http://data.europa.eu/eli/reg/2011/10/2020-09-23>> Acesso em: 26 de maio de 2021.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY - EFSA. Administrative guidance for the preparation of applications on recycling processes to produce recycled plastics intended to be used for manufacture of materials and articles in contact with food, data de implementação em 27 de março de 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.2903/sp.efsa.2021.EN-6512>>. Acesso em: 11 de maio de 2021.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **The Nature Imperative**: How the circular economy tackles biodiversity loss. 2021. 92p. Disponível em: <<https://ellenmacarthurfoundation.org/biodiversity-report>>. Acesso em: 27/09/2021.

EZRIN, M.; LAVIGNE, G. Aromatic Hydrocarbon Content of Plastic Packaging Materials. *In*: Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, 2003, Nashville. **Proceedings** [...] Danbury: Society of Plastics Engineers (SPE), 2003. v. 3. 1920-1922 p.

FARIA, F. P.; PACHECO, E. B. A. V. A reciclagem de plástico a partir de conceitos de produção mais limpa. **Gepros: Gestão da Produção, Operações e Sistemas**; Bauru, v. 6, n.º.3, julho/agosto/setembro, 2011, p. 93-107.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION - FDA. Guidance for Industry: Use of Recycled Plastics in Food Packaging (Chemistry Considerations). FDA.gov, 2021. Disponível em: <<http://www.fda.gov/RegulatoryInformation/Guidances/ucm120762.htm>>. Acesso em: 12 de agosto de 2021.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION - FDA. Questions and Answers on the Occurrence of Benzene in Soft Drinks and Other Beverages. FDA.gov, 2022. Disponível em: <<https://www.fda.gov/food/environmental-contaminants-food/questions-and-answers-occurrence-benzene-soft-drinks-and-other-beverages#q3>>. Acesso em: 01 de junho de 2023.

FRANZ, R.; WELLE, F. Contamination levels in recollected pet bottles from non-food applications and their impact on the safety of recycled pet for food contact. **Molecules**, v. 25, n. 21, 20 p., 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/molecules25214998>>. Acesso em: 18 de março de 2023.

FRANZ, R.; WELLE, F. Migration measurement and modelling from poly(ethylene terephthalate) (PET) into soft drinks and fruit juices in comparison with food simulants. **Food Additives and Contaminants**, v. 25, n. 8, p. 1033-1046, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/02652030701837381>>. Acesso em: 10 de março de 2023.

GEHRING, C.; WELLE, F. Migration testing of polyethylene terephthalate: Comparison of regulated test conditions with migration into real food at the end of shelf life. **Packaging Technology and Science**, v. 31, n. 12, p. 771-780, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pts.2291>>. Acesso em: 08 de março de 2023.

HAMMER, Ø.; HARPER, D.A.T.; RYAN, P.D. **PAST**: Paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia Electronica*: v. 4, n. 1, 2001. 9p. <http://palaeo-electronica.org/2001_1/past/issue1_01.htm>. Versão past4.12b, 17 fev. 2023. Disponível em: <<https://www.nhm.uio.no/english/research/resources/past/terms-reference-etc.html>> Acesso em: 24 de abril de 2023.

HEALTH CANADA. Benzene in soft drinks and other beverage products. Canada.ca, 2008. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/food-nutrition/food-safety/chemical-contaminants/food-processing-induced-chemicals/benzene.html>>

HESHMATI, A., GHADIMI, S., MOUSAVI KHANEGHAH, A., BARBA, F. J., LORENZO, J. M., NAZEMI, F., & FAKHRI, Y. Risk assessment of benzene in food samples of Iran's market. **Food and Chemical Toxicology**, v. 114, p. 278–284, abril, 2018. DOI: 10.1016/j.fct.2018.02.043.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Tradução por Celio Pasquini. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. IBGE – Pesquisa nacional de Saneamento Básico. Ano 2000. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/2331#resultado>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2023.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. IBGE – Pesquisa nacional de Saneamento Básico. Ano 2008. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/3875#resultado>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2023.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - IARC. **Benzene**. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans; Lyon: IARC/WHO, v. 120, 2018, 309p. Disponível em: <<https://monographs.iarc.who.int/>>. Acesso em: 27/09/2021.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL – INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos – DOQ-CGCRE-008**. Rio de Janeiro. 2020. 30p. Disponível em:

<http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torg_anismo=calibensaio>. Acesso em: 09/09/2021.

LEVCHIK, S. V.; WEIL, E. D. A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 15, p. 691-700, dez., 2004. DOI: 10.1002/pat.526

MEDEIROS VINCI, R. et al. Assessment of human exposure to benzene through foods from the Belgian market. **Chemosphere**, v. 88, n. 8, p. 1001–1007, abril, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.044>> . Acesso em: 10 de junho de 2023.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Regulamenta a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html> Acesso em: 24 de janeiro de 2023.

PADULA, M.; ITO, D.; BORGHETTI, J. Interação embalagem/alimentos: legislação e contaminação sensorial. In: OLIVEIRA, L. M.; QUEIROZ, G. C. **Embalagens Plásticas Rígidas**: Principais polímeros e avaliação da qualidade. Campinas: CETEA/ITAL, 2008. cap. 10, p. 285 - 320.

ROUSSAK, O. V.; GESSER, H. D. **Applied Chemistry**: a textbook for engineers and technologists. 2^a ed. Nova York: Springer, 2013. 372p.

SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G. *et al.* **Embalagens Plásticas Flexíveis**: Principais polímeros e avaliação de propriedades. 2^a ed. Campinas: CETEA/ITAL, 2017. 432p.

SCHMID, P.; WELLE, F. Chemical Migration from Beverage Packaging Materials—A Review. **Beverages**, v. 6, artigo nº 2:37, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/beverages6020037>>. Acesso em: 08 de março de 2023.

SCHYNS, Z. O. G.; SHAVER, M. P. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 42, n. 3, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/marc.202000415>>. Acesso em: 27 de maio de 2021.

THODEN VAN VELZEN, E. U.; BROUWER, M. T.; STARKER, C.; WELLE, F. Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part II: Migration. **Packaging Technology and Science**, v. 33, p. 359-371, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pts.2528>>. Acesso em: 21 de abril de 2021.

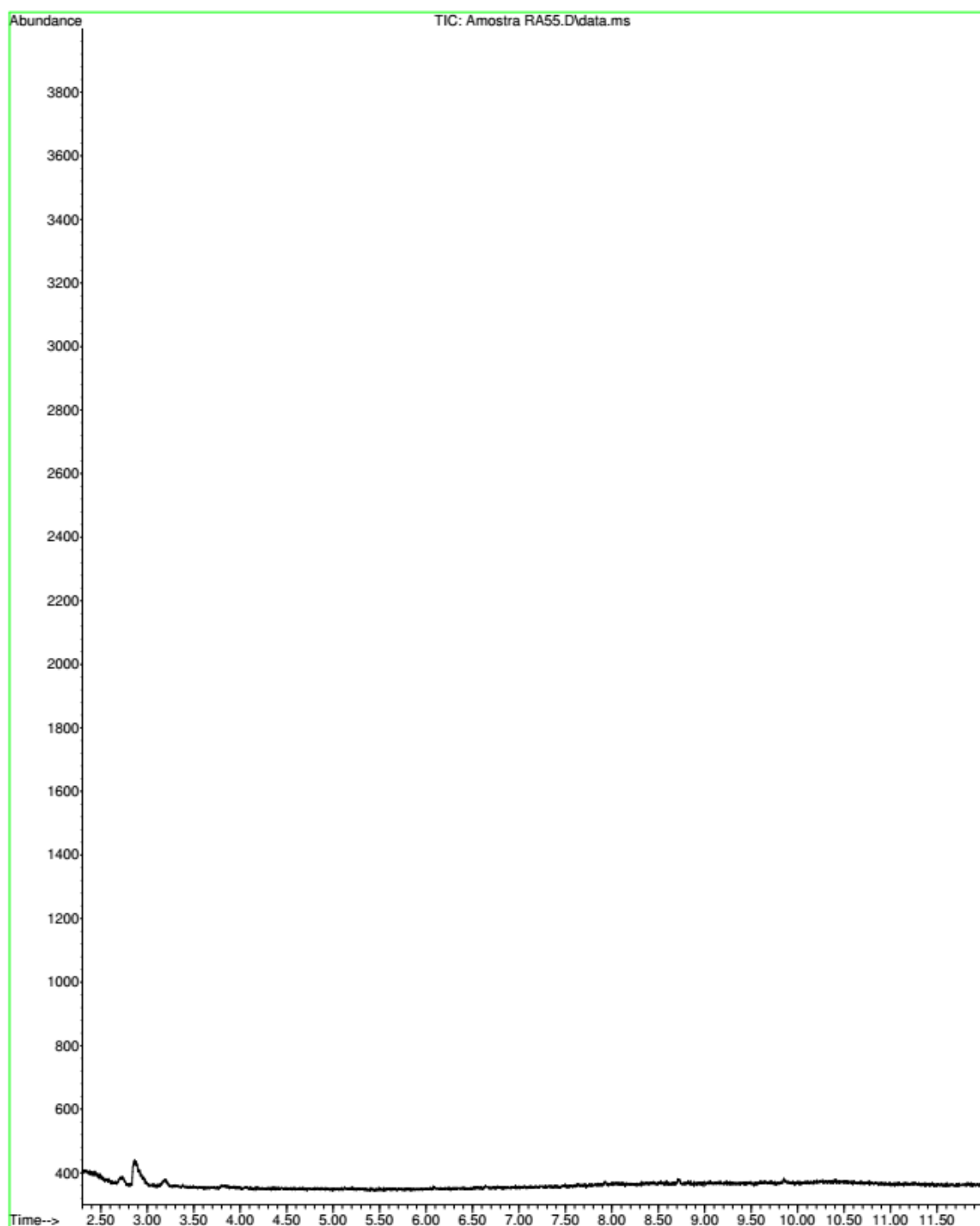
THODEN VAN VELZEN, E. U.; BROUWER, M. T.; MOLENVELD, K. Technical quality of rpet: technical quality of rpet that can be obtained from dutch pet bottles that have been collected, sorted and mechanically recycled in different manners. **Wageningen: Wageningen UR Food & Biobased**, reporte 1661, 147 p., 2016. Disponível em <<http://edepot.wur.nl/392306>>. Acesso em: 09 de janeiro de 2023.

VENKATACHALAM, S. *et al.* Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate). **Polyester**. Croácia: Intech, 2012. p. 75 - 98 Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5772/48612>>. Acesso em: 11 de abril de 2021.

WELLE, F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling — An overview. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 5, p. 865–875, 2011. Disponível em: Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.009>>. Acesso em: 12 de maio de 2021.

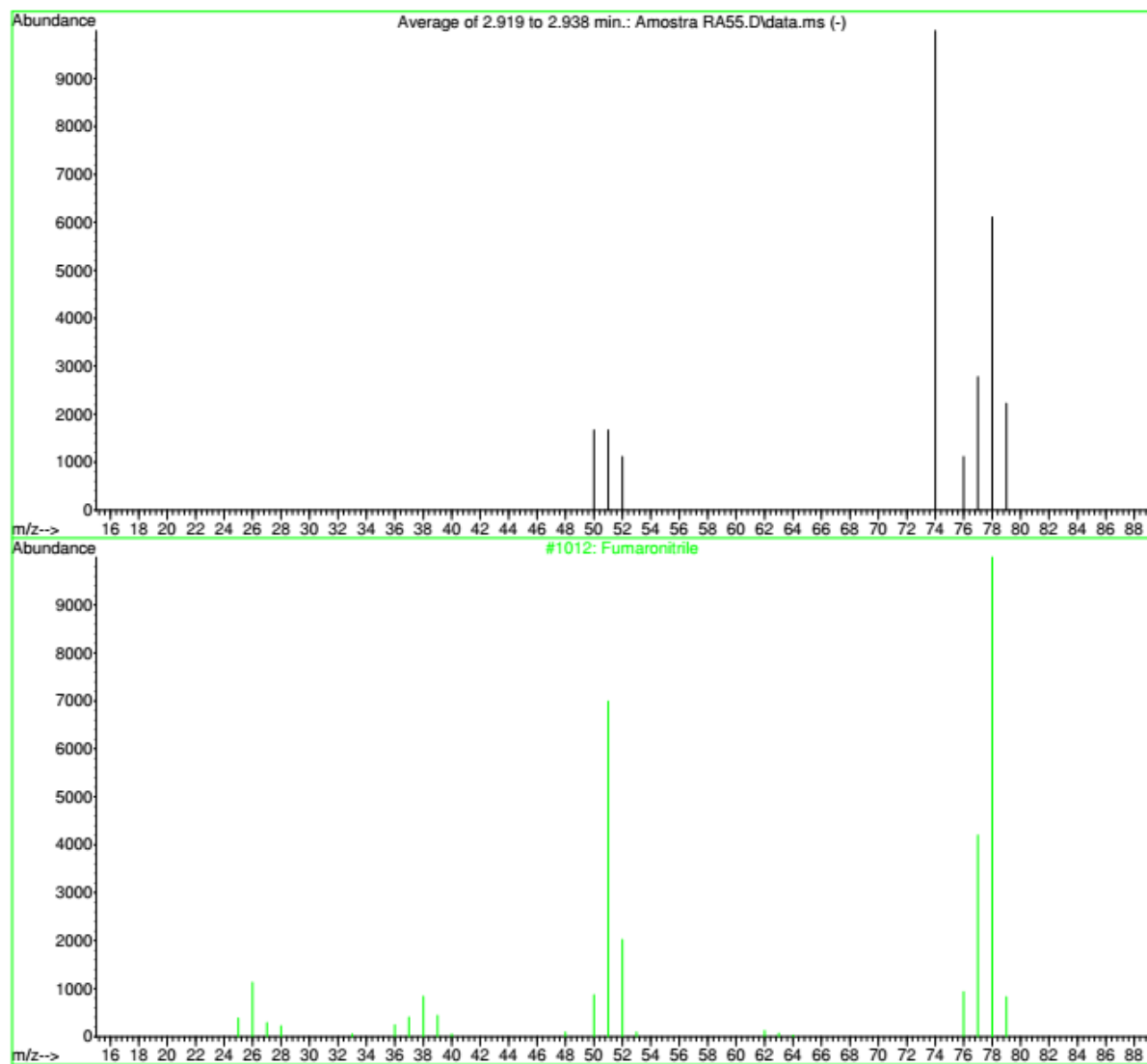
8.ANEXOS

ANEXO 1A. Cromatograma RA – referente Figura 23.

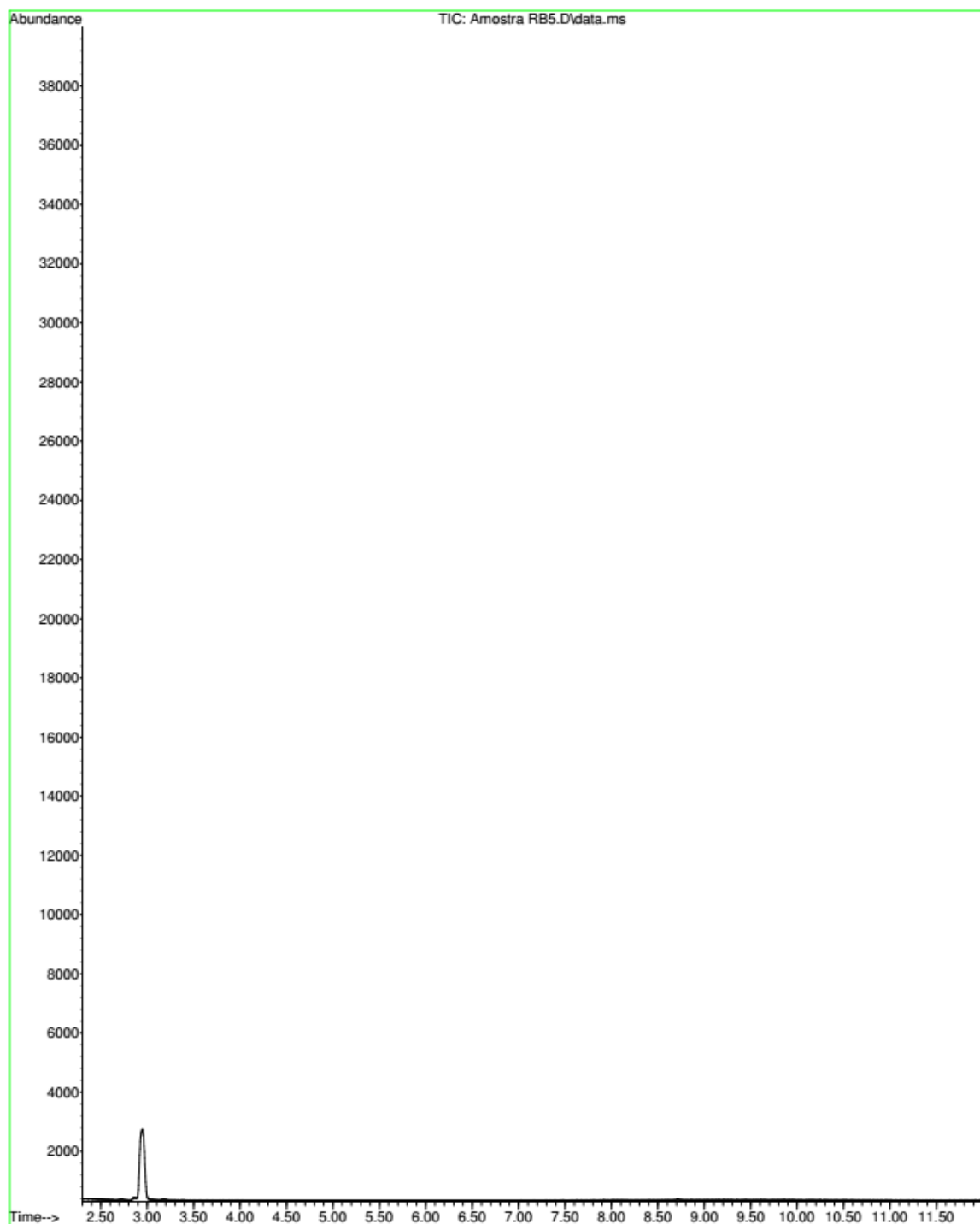


ANEXO 1B. Espectro de massas RA – pico não identificado como benzeno.

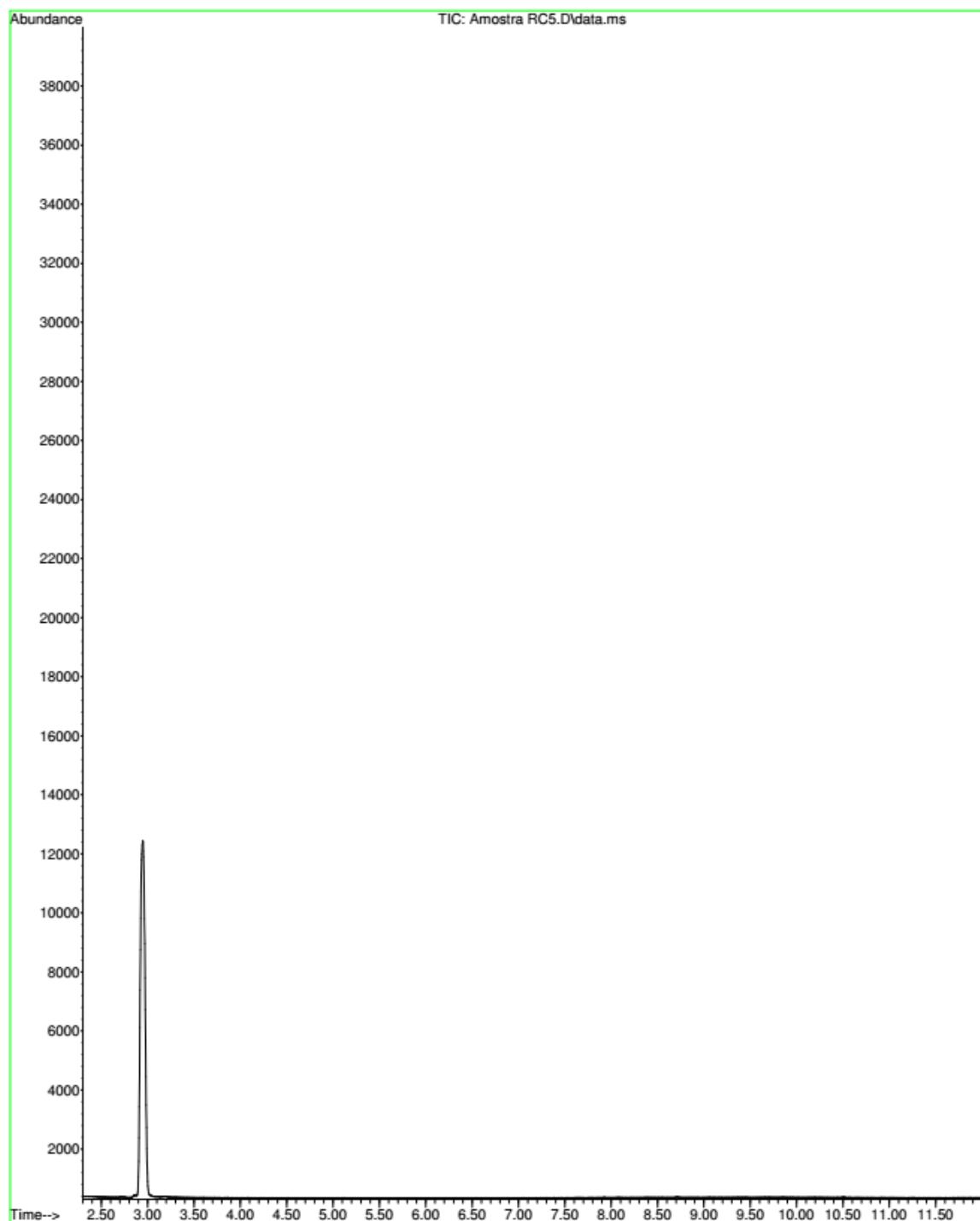
Library Searched : C:\Database\NIST11.L
Quality : 35
ID : Fumaronitrile



ANEXO 2. Cromatograma RB – referente Figura 23.

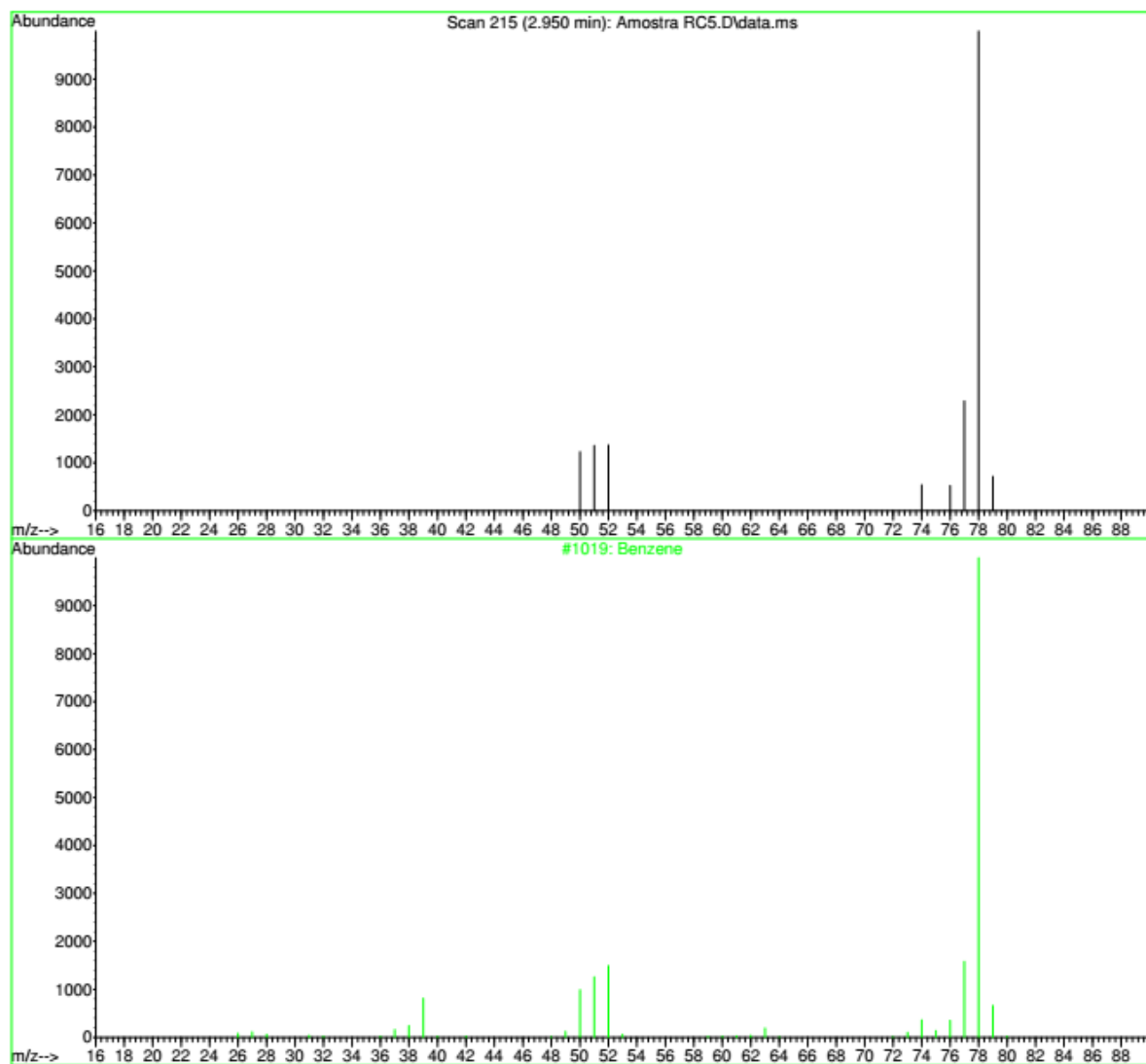


ANEXO 3A. Cromatograma RC – referente Figura 23.

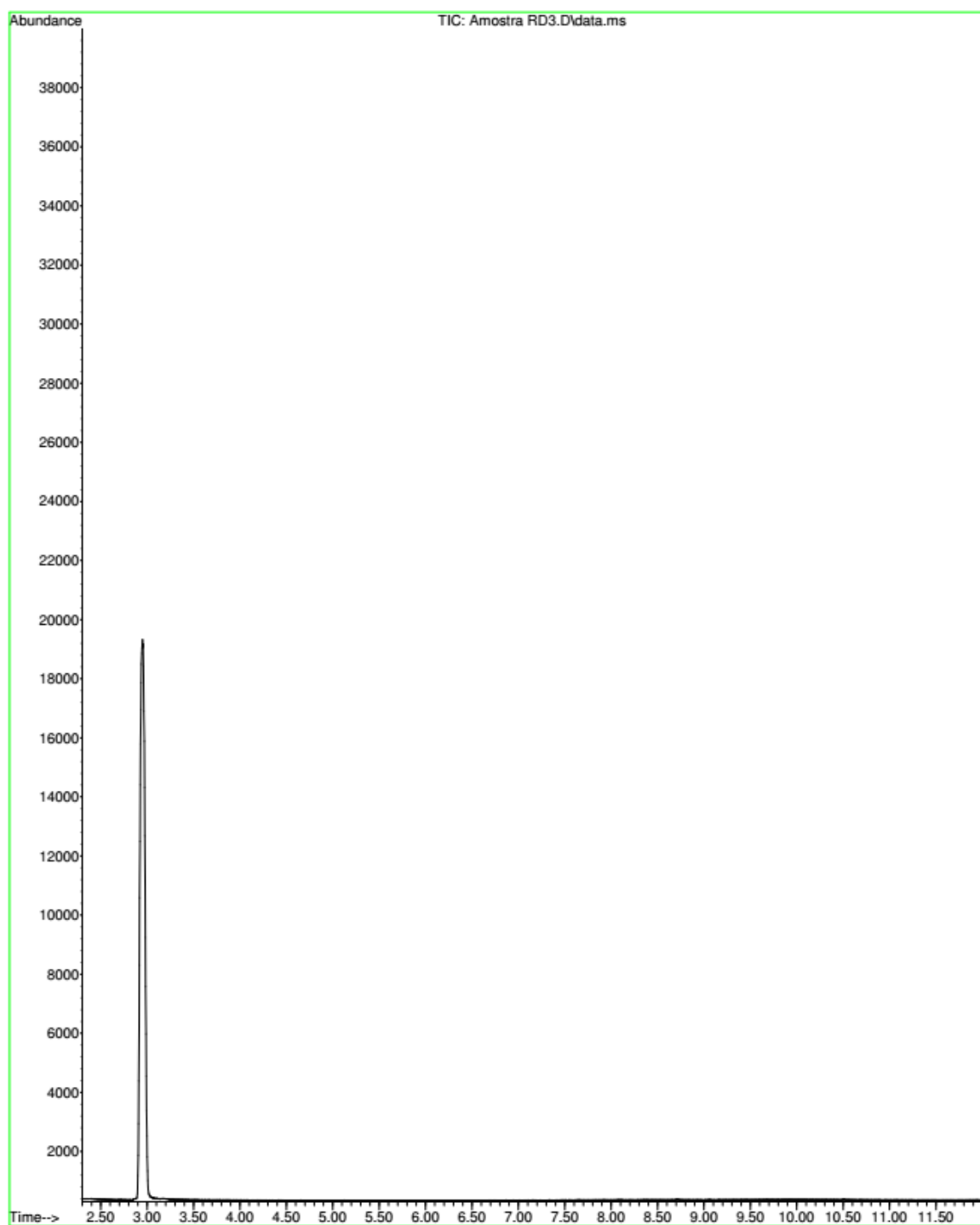


ANEXO 3B. Espectro de massas RC – pico identificado como benzeno.

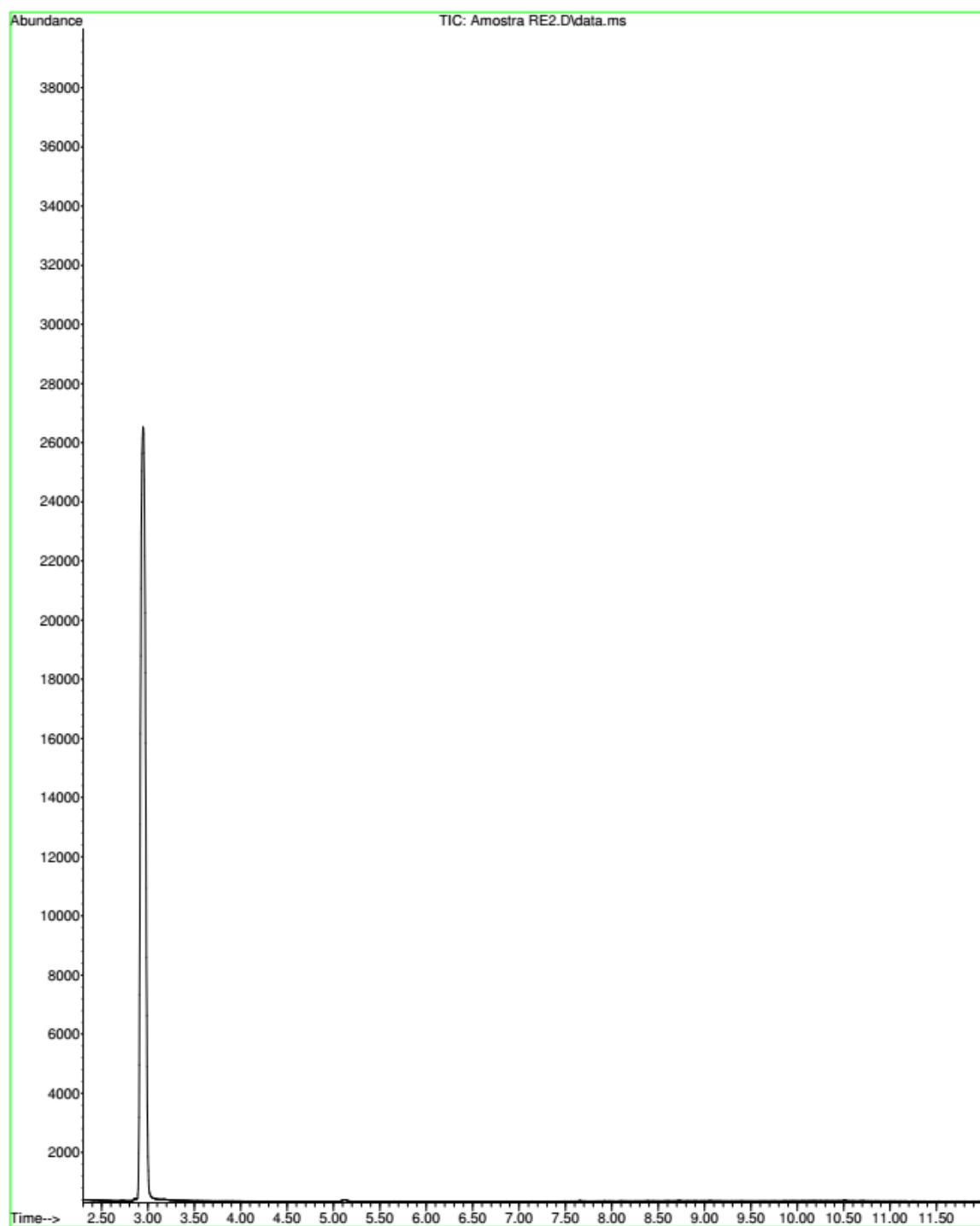
Library Searched : C:\Database\NIST11.L
Quality : 90
ID : Benzene



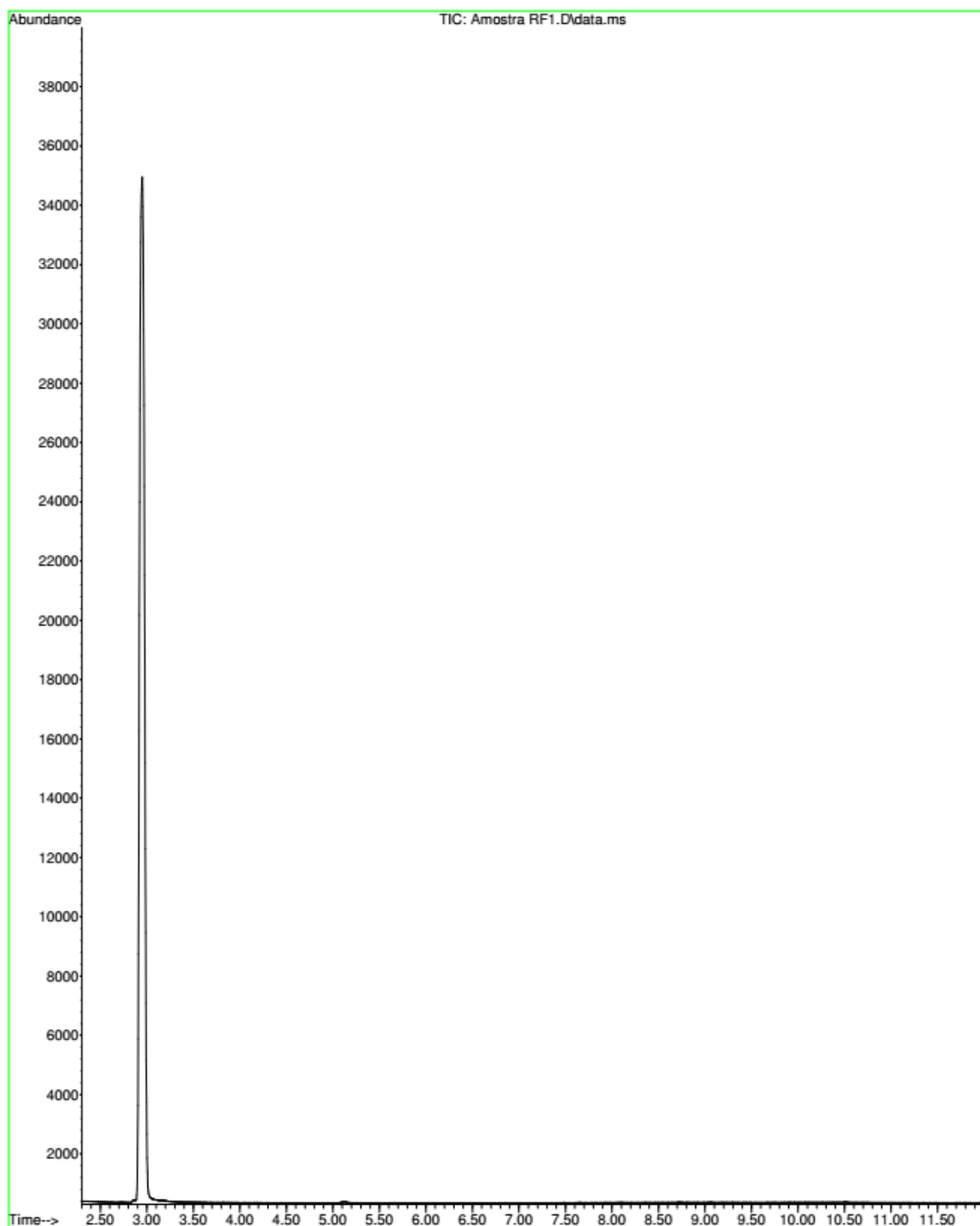
ANEXO 4. Cromatograma RD – referente Figura 23.



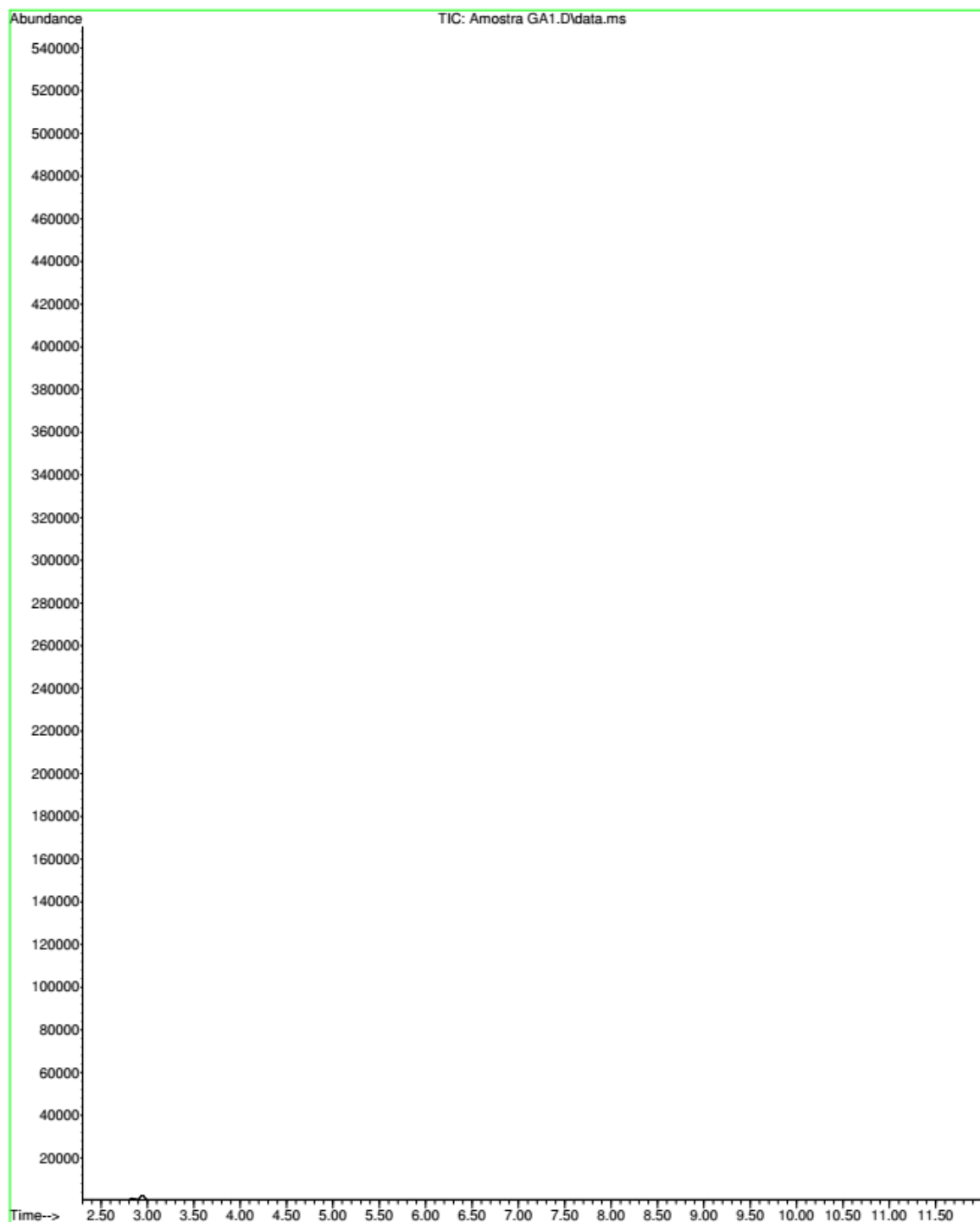
ANEXO 5. Cromatograma RE – referente Figura 23.



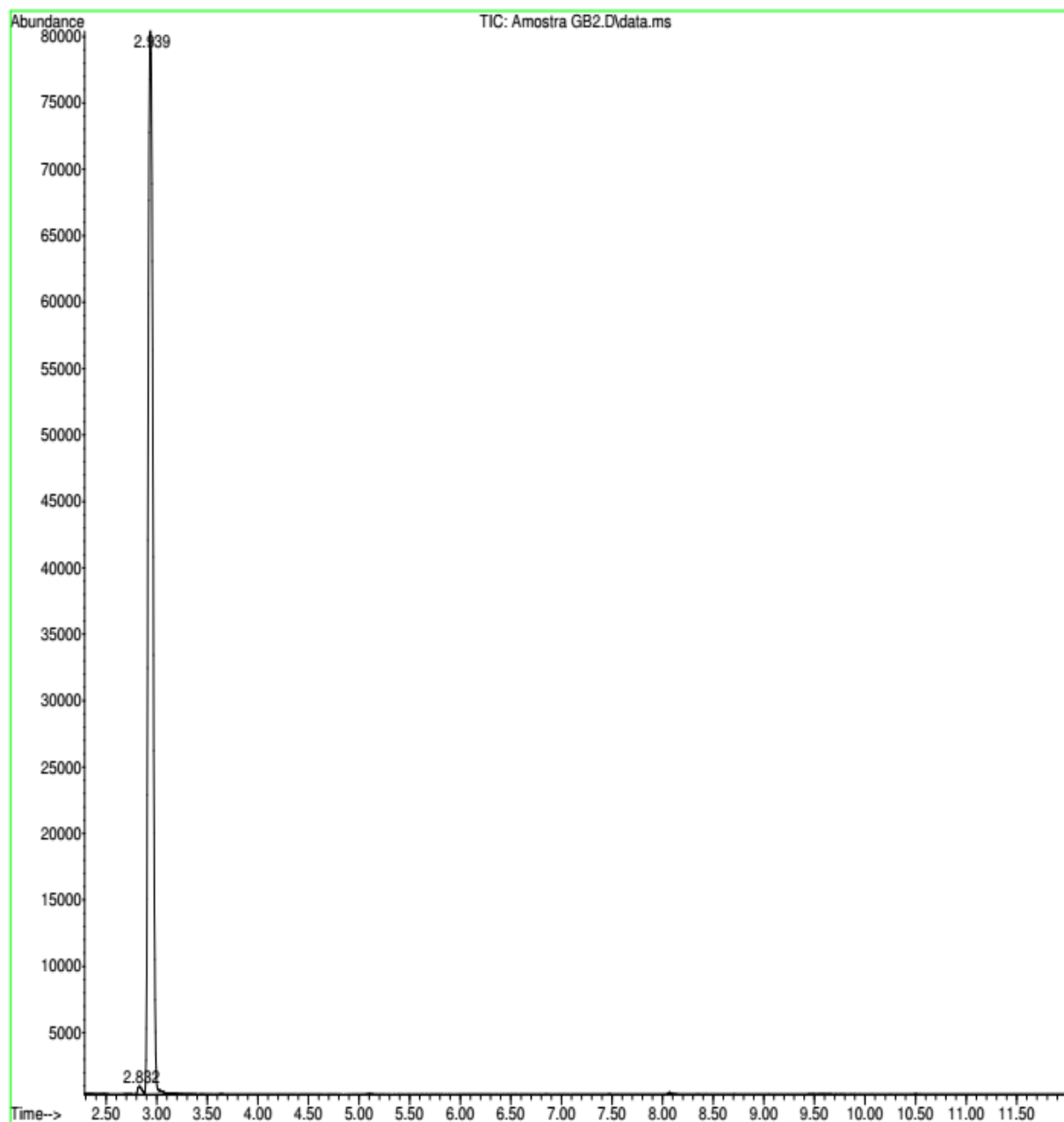
ANEXO 6. Cromatograma RF – referente Figura 23.



ANEXO 7. Cromatograma GA – referente Figura 25.



ANEXO 8A. Cromatograma GB – referente Figura 25.



ANEXO 8B. Espectro de massas GB – Biblioteca NIST – primeiro pico não identificado como benzeno.

Library Search Report

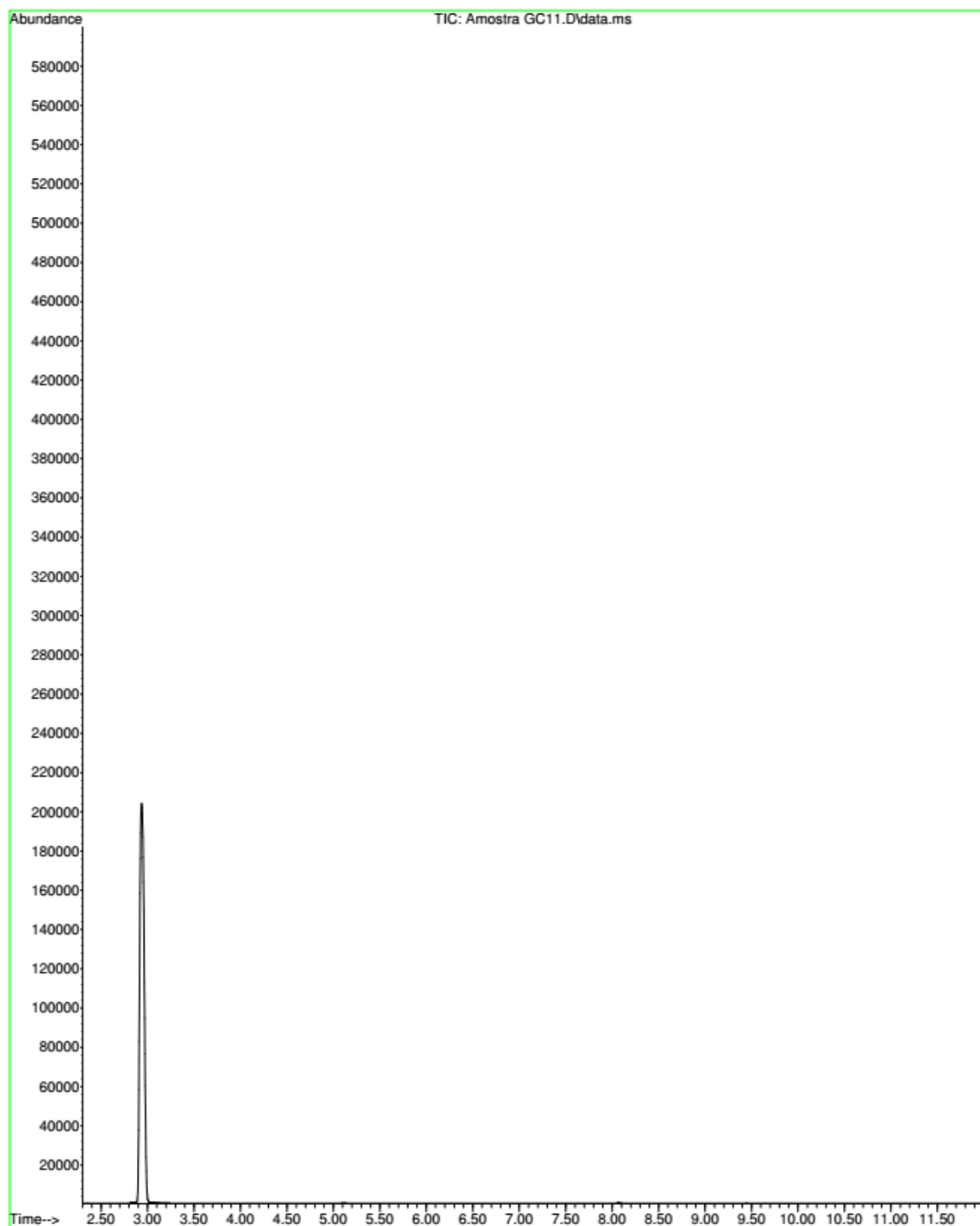
Data Path : C:\msdchem\1\data\TESEMHK-21\
 Data File : Amostra GB2.D
 Acq On : 12 Jan 2023 20:18
 Operator : Beatriz/Helena
 Sample : Amostra Garrafa 80 virgem - 20 pcr 2
 Misc : Split - condições originais - 40oC por 5min + delta 15o + 100oC por 3 min
 ALS Vial : 3 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\NIST11.L Minimum Quality: 0

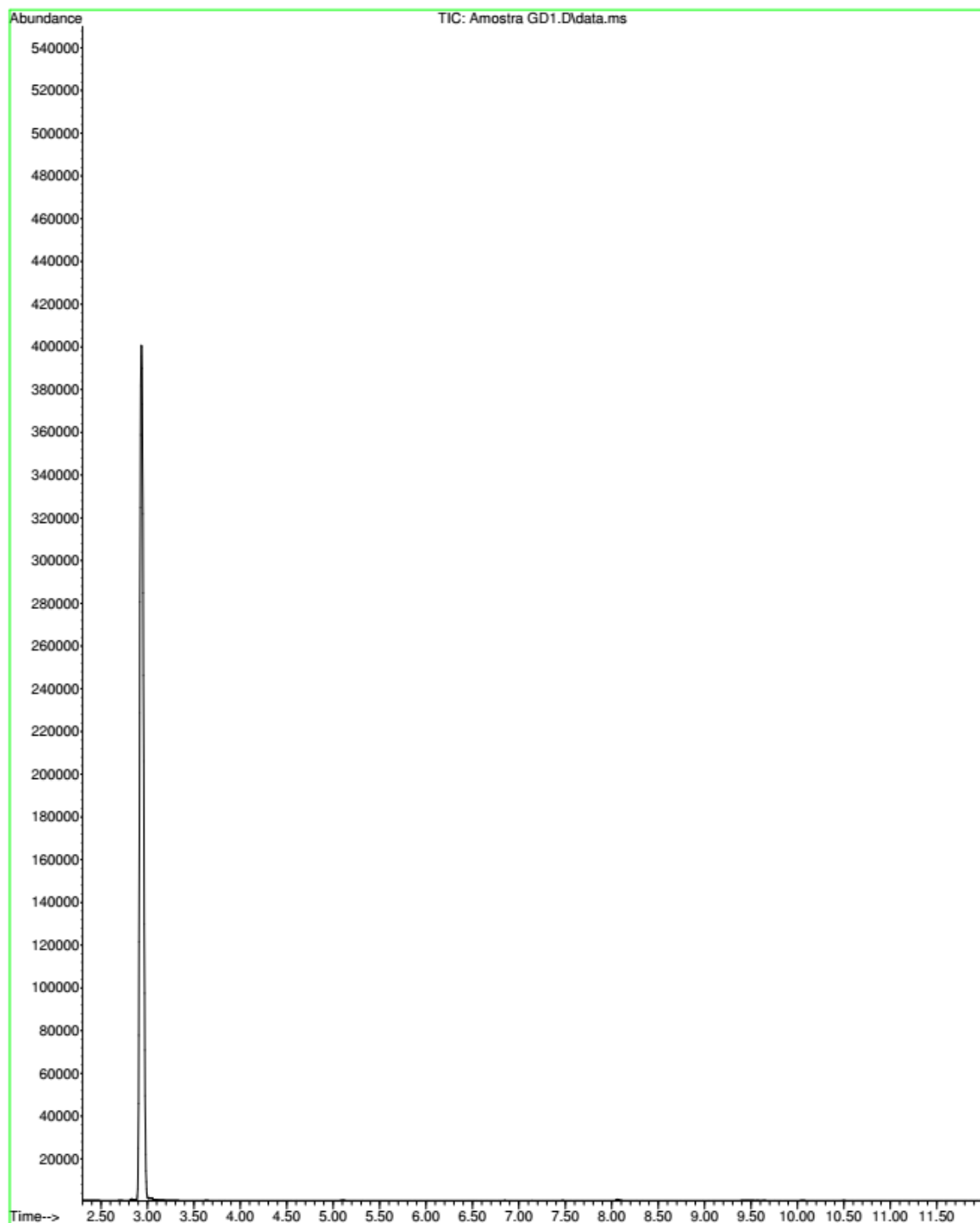
Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	2.832	0.65	C:\Database\NIST11.L			
			Thiirane, methyl-	829	001072-43-1	4
			Thiirane, methyl-	828	001072-43-1	4
			Thiirane, methyl-	830	001072-43-1	4
2	2.939	99.35	C:\Database\NIST11.L			
			Benzene	1016	000071-43-2	90
			Benzene	1018	000071-43-2	90
			Benzene	1017	000071-43-2	90

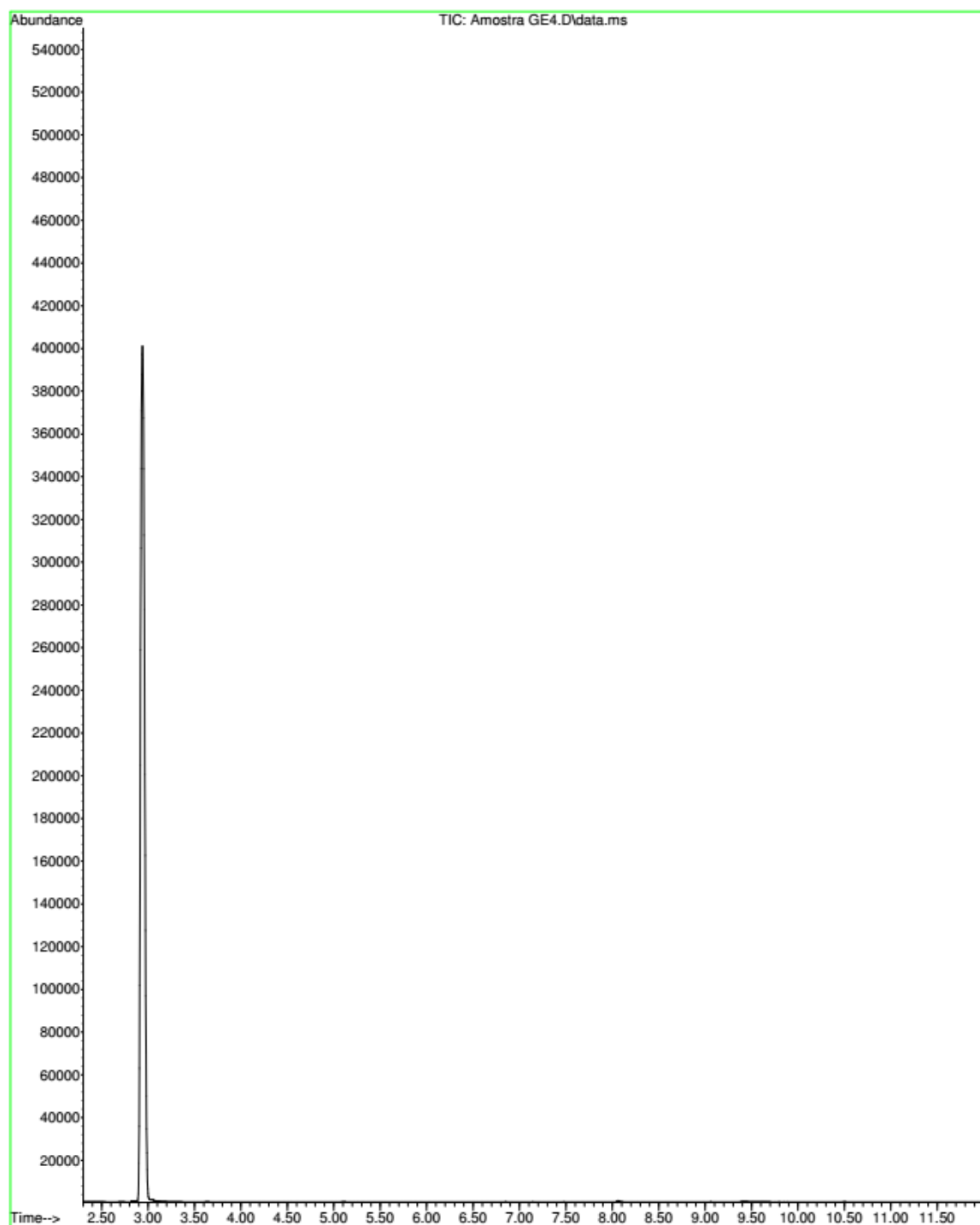
ANEXO 9. Cromatograma GC – referente Figura 25.



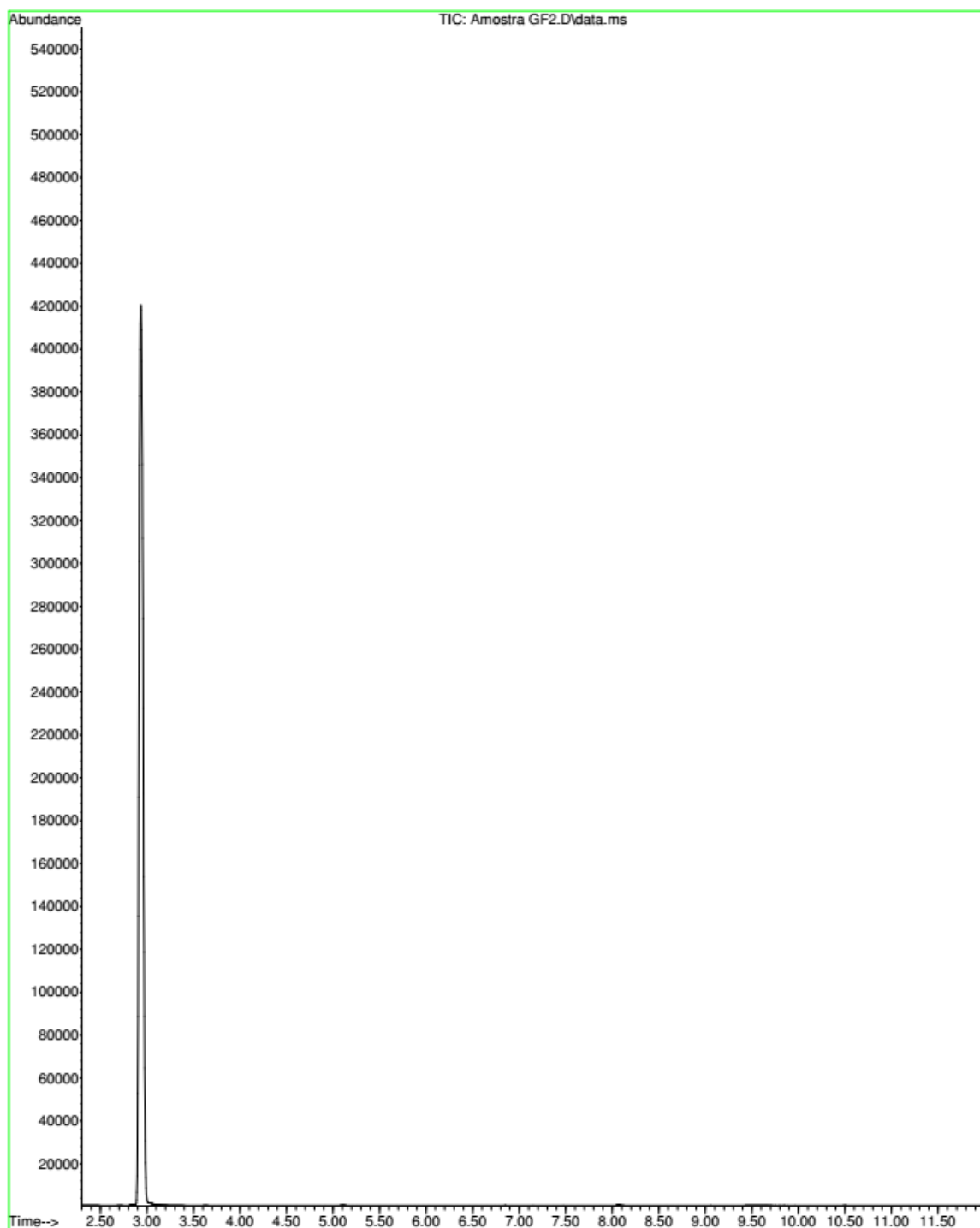
ANEXO 10. Cromatograma GD – referente Figura 25.



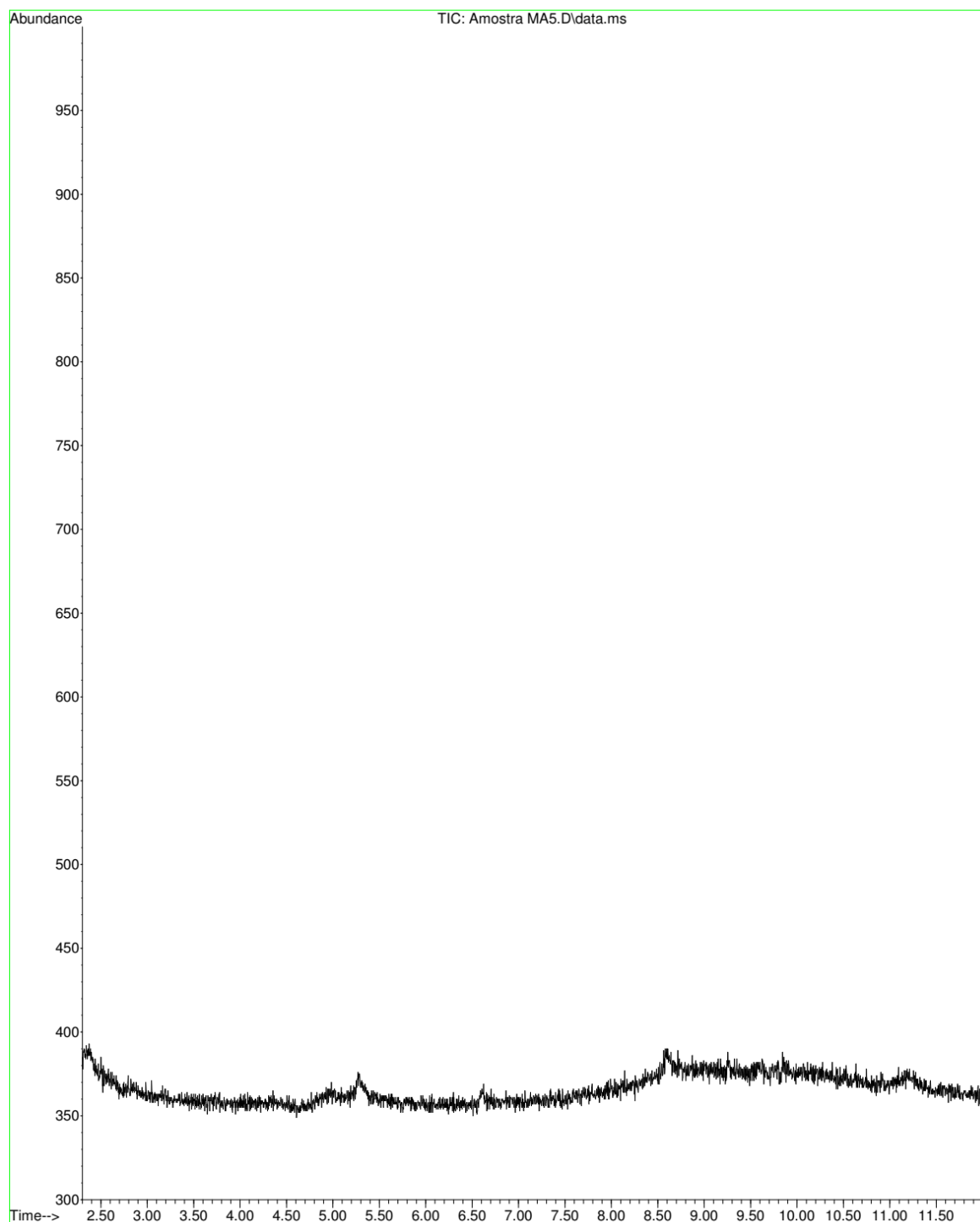
ANEXO 11. Cromatograma GE – referente Figura 25.



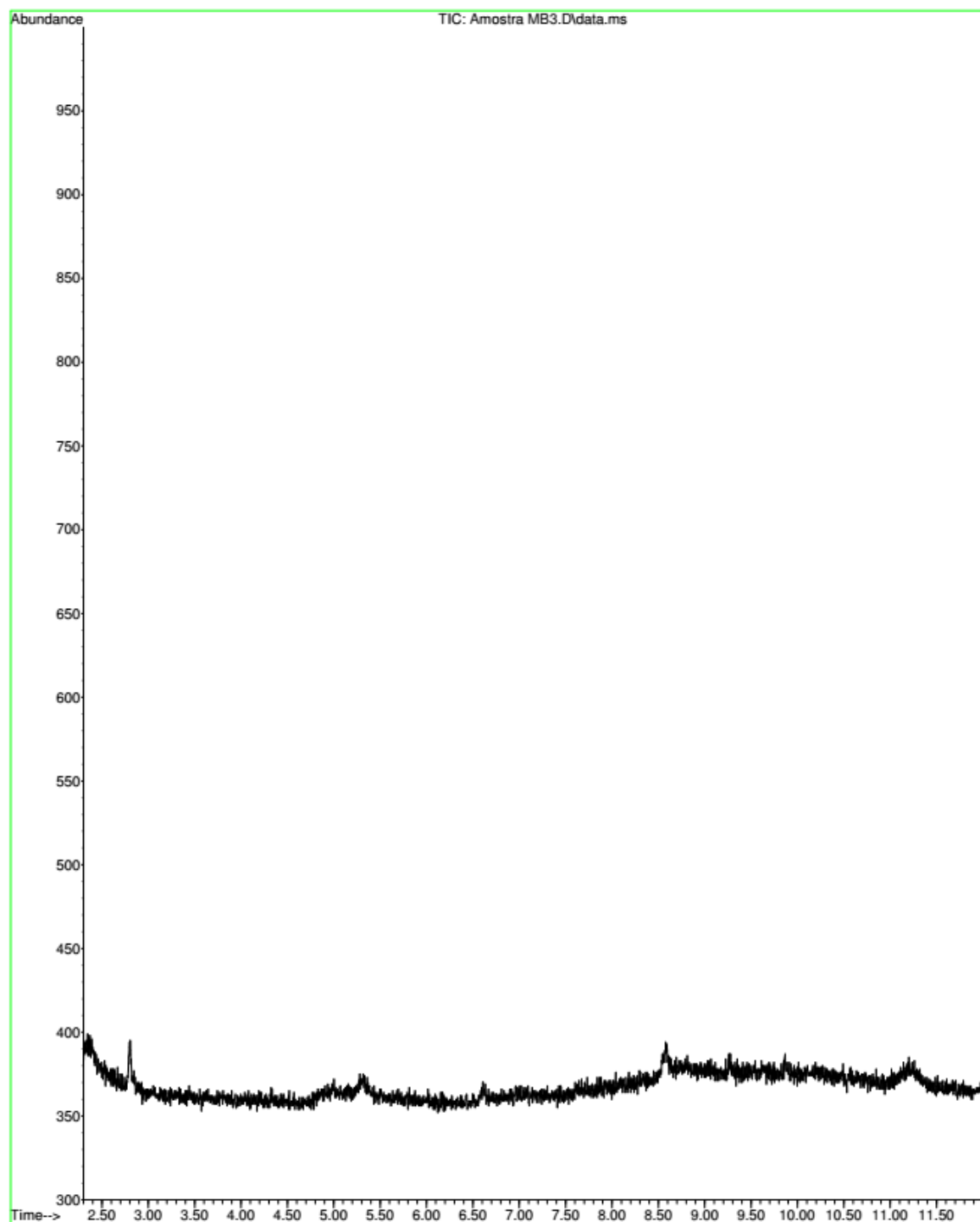
ANEXO 12. Cromatograma GF – referente Figura 25.



ANEXO 13. Cromatograma MA – referente Figura 28.

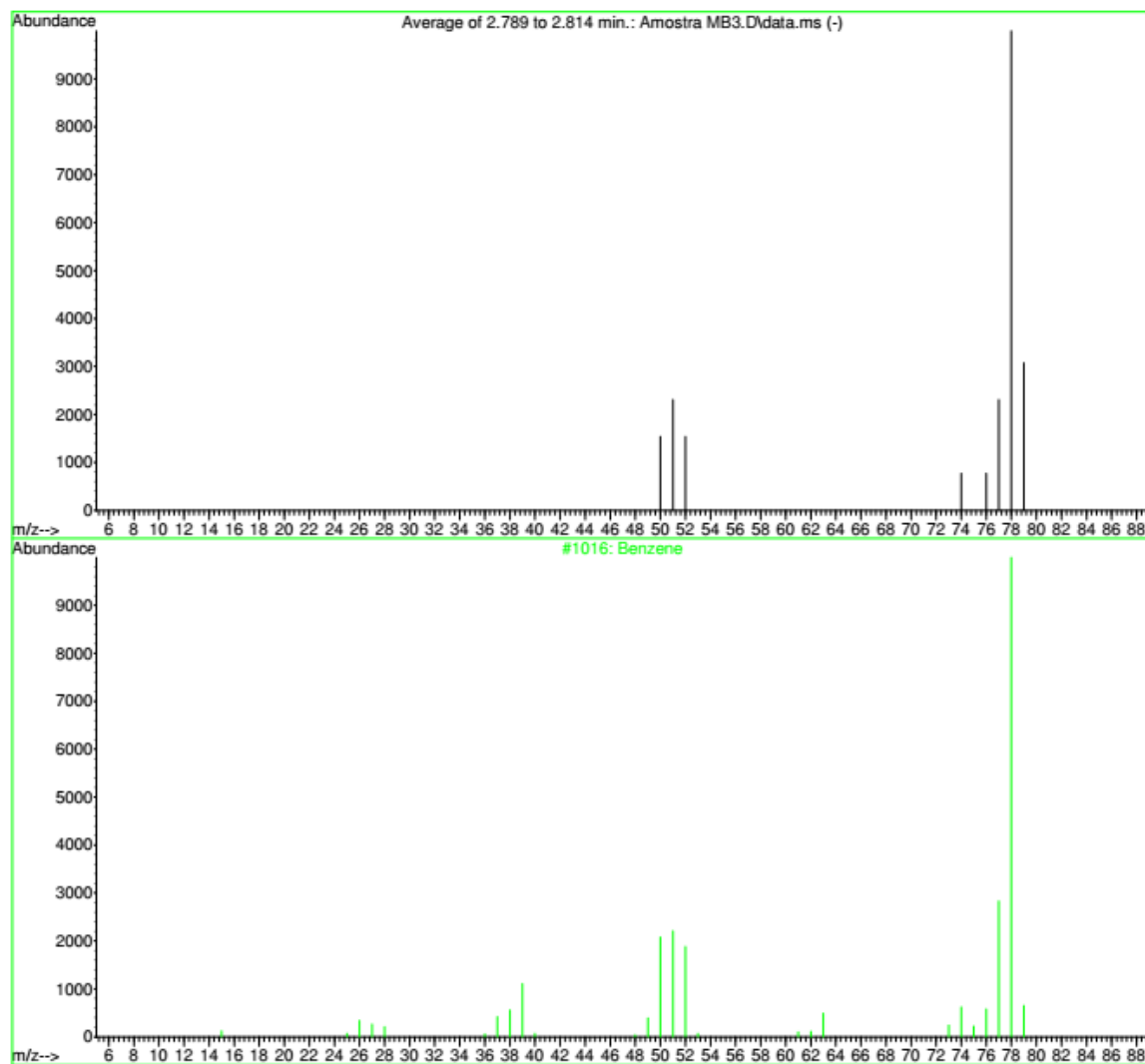


ANEXO 14A. Cromatograma MB – referente Figura 28.

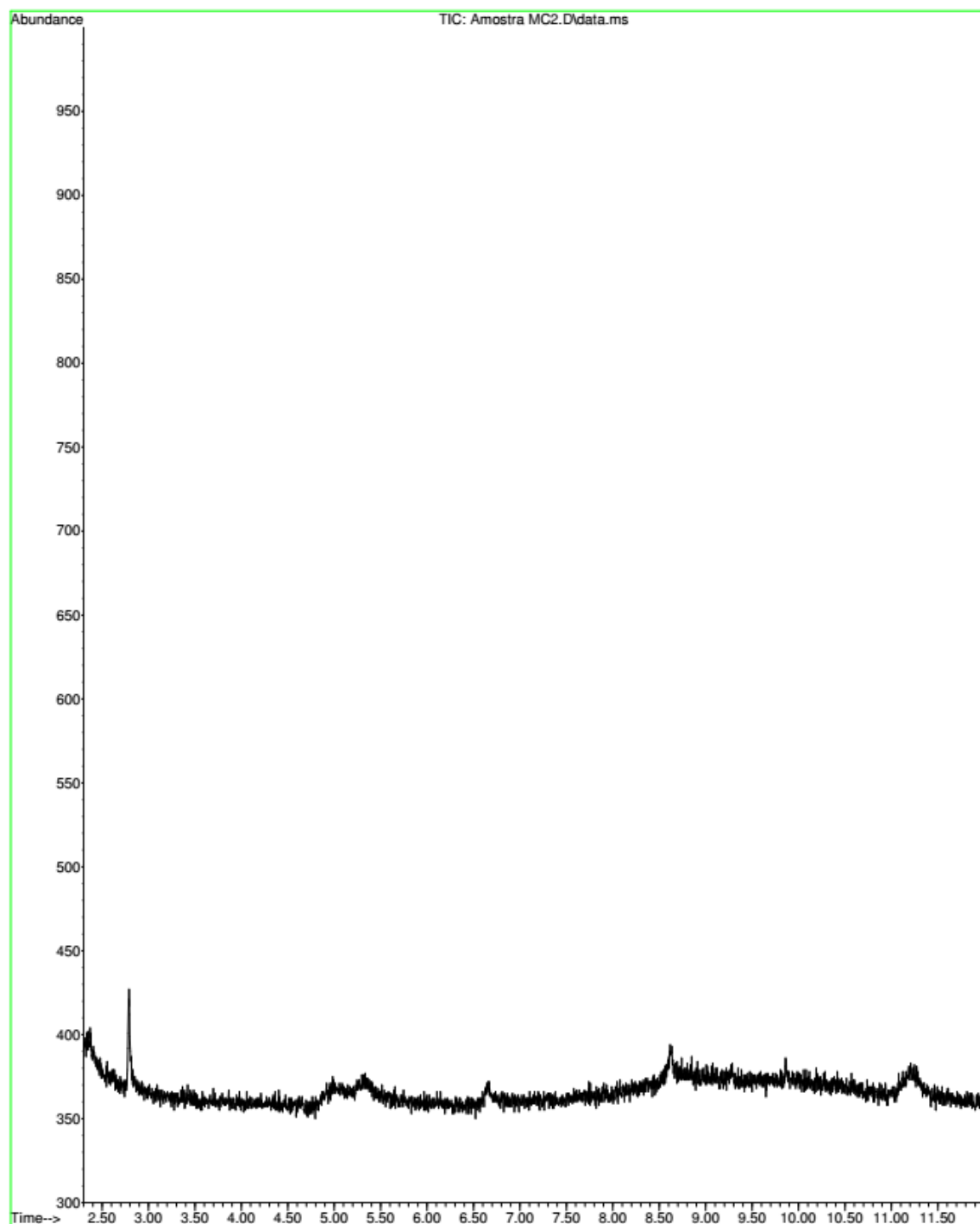


ANEXO 14B. Espectro de massas MB – Biblioteca NIST – pico não identificado como benzeno.

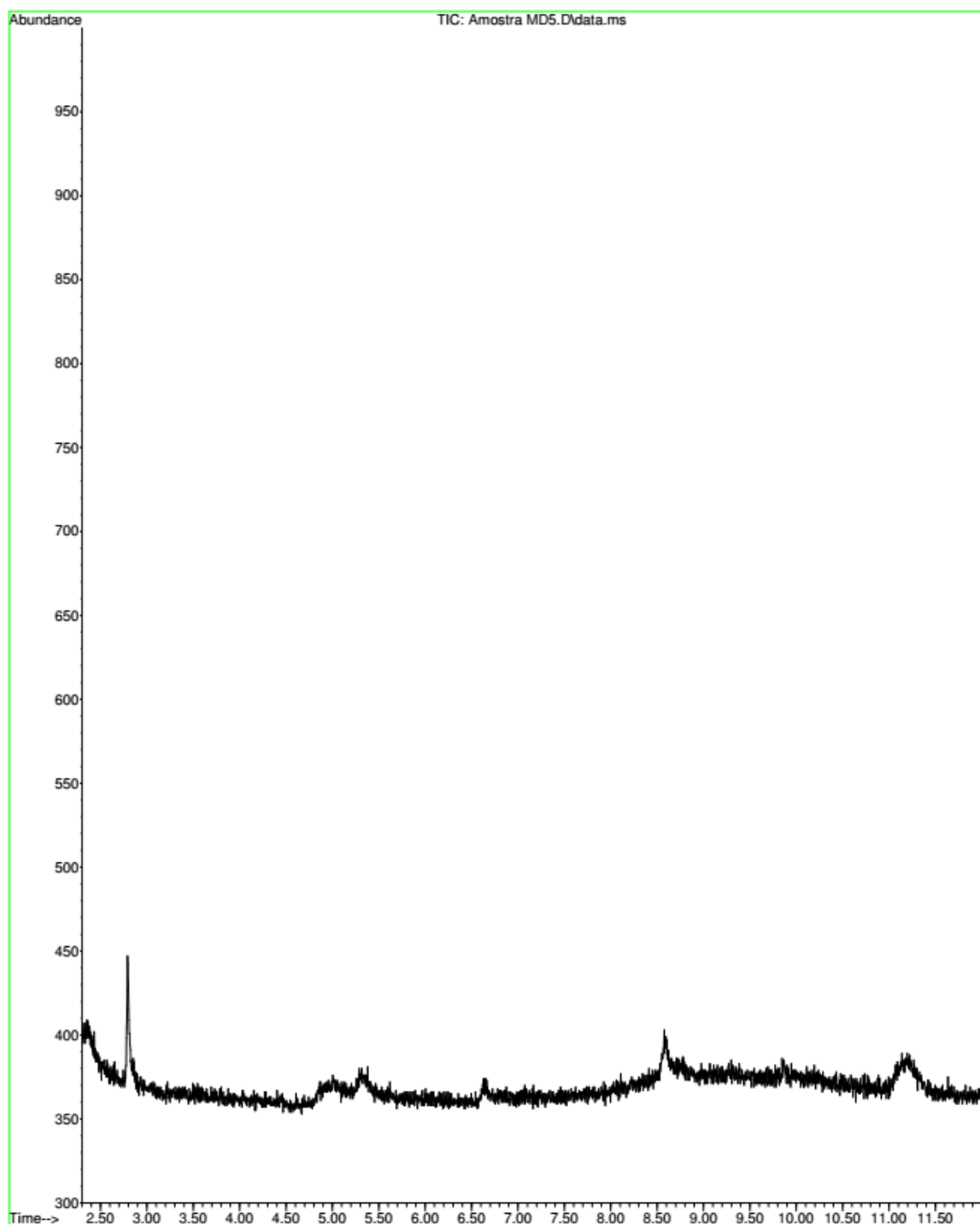
Library Searched : C:\Database\NIST11.L
Quality : 90
ID : Benzene



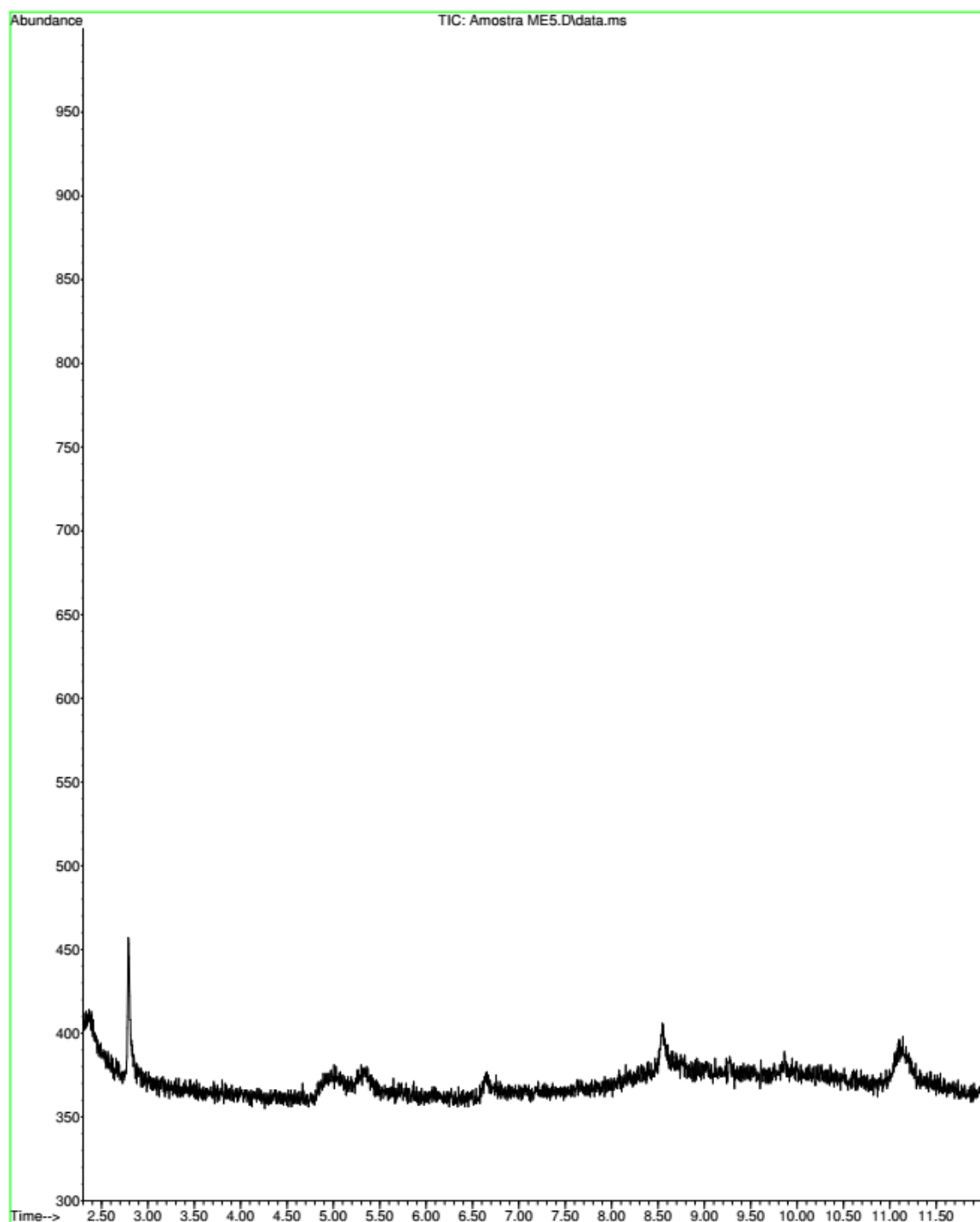
ANEXO 15. Cromatograma MC – referente Figura 28.



ANEXO 16. Cromatograma MD – referente Figura 28.



ANEXO 17. Cromatograma ME – referente Figura 28.



ANEXO 18. Cromatograma MF – referente Figura 28.

