

DETERMINAÇÃO DE ACETALDEÍDO E CONTAMINANTES EM EMBALAGENS DE PET PÓS-CONSUMO RECICLADO

DETERMINATION OF ACETALDEHYDE AND CONTAMINANTS IN PACKAGINGS OF POST CONSUMER RECYCLED PET

RESUMO

A produção de garrafas PET [poli (tereftalato de etileno)] cresce progressivamente e, para evitar danos ao meio ambiente, uma solução é a reciclagem, gerando o PET pós-consumo reciclado (PET-PCR) grau alimentício. Da embalagem pode haver migração de substâncias nocivas para o alimento, representando um risco à saúde do consumidor. O presente estudo visou determinar os possíveis contaminantes presentes no PET-PCR, e propor uma metodologia simples e prática capaz de avaliar a presença desses contaminantes, em especial o acetaldeído, o qual é o principal contaminante de relevância toxicológica. As amostras usadas foram garrafas, cortadas em flocos, feitas de resina de PET 100% reciclada. A metodologia utilizou cromatografia gasosa, com coluna DB-624, com detector por ionização em chama e amostragem por *headspace*. Acetaldeído foi identificado no PET-PCR. Para confirmação desse resultado foi usado cromatógrafo a gás com *headspace*, e detector seletivo de massas, o qual revelou também a presença de etanol, 2-butenal, butanal, ácido linoleico e ácido oleico. O acetaldeído tem elevado potencial mutagênico e carcinogênico e, por isso, sua formação e a de seus derivados na elaboração de garrafas PET-PCR deve ser prevenida e monitorada para evitar que essas substâncias atinjam concentrações de risco à saúde do consumidor.

Palavras-chave: Garrafas PET. Reciclagem. Acetaldeído. Cromatografia Gasosa.

ABSTRACT

The production of poly(ethylene terephthalate) (PET) bottles grows progressively, and to prevent damage to the environment, recycling is a solution, generating the food grade post-consumer recycled PET (PET-PCR). From packages it is possible the migration of substances to food, causing risk to consumer health. The present study aimed to determine the possible contaminants in the PET-PCR, and propose a simple and practical methodology capable of assessing the presence of these contaminants, especially acetaldehyde, which is the main contaminant of toxicological relevance. Bottle samples used were cut into flakes made of 100% recycled PET resin. The methodology uses gas chromatography with DB-624 column, flame ionization detector and headspace sampling. Acetaldehyde was identified in the PET-PCR. To confirm this result it was used gas chromatography with headspace and mass selective detector, which also showed the presence of ethanol, 2-butenal, butanal, linoleic acid and oleic acid. Acetaldehyde has high mutagenic and carcinogenic potential. So its production, and their derivatives, should be prevented and monitored during PET-PCR- processing to avoid that those toxic substances reach concentrations of risk to consumer health.

Keywords: PET Bottles. Recycling. Acetaldehyde. Gas Chromatography.

*Luciana Lopes de Souza Soares¹,
Marcus Vinicius Justo Bomfim²,
Fabio Silvestre Bazilio²,
Rodrigo Justo de Almeida²,
Shirley de Mello Pereira Abrantes²,
Marcos Lopes Dias³,
Claudete Norie Kunigami⁴,
Marcos Gaertner Brasil⁴ e
André Almeida Soares⁵*

¹Instituto de Tecnologia,
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro

²Departamento de Química,
Instituto Nacional de Controle
de Qualidade em Saúde-INCQS,
FIOCRUZ, Rio de Janeiro. E-mail:
shirley.abrantes@incqs.fiocruz.br

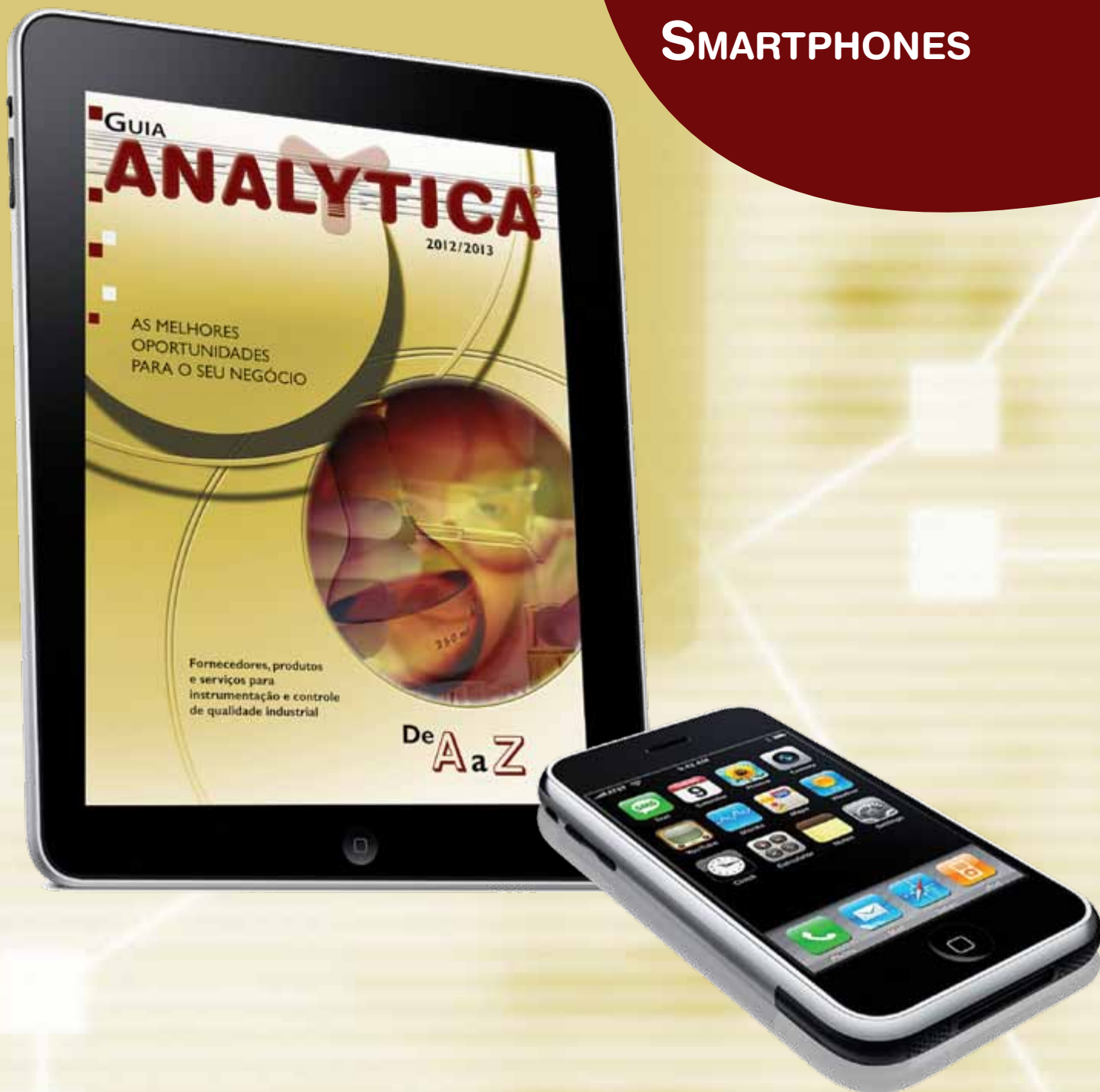
³Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano-IMA,
Universidade Federal do Rio
de Janeiro-UFRJ, Centro de
Tecnologia, Bloco J, Rio de
Janeiro. E-mail: mldias@ima.ufrj.br

⁴Instituto Nacional de Tecnologia,
Rio de Janeiro. E-mail: claudete.
kunigani@int.gov.br

⁵Programa de Engenharia de
Sistemas e Computação/COPPE –
UFRJ. E-mail: soaresbr1@gmail.com

*Correspondência:
E-mail: lulopes01@gmail.com

**O GUIA ANALYTICA
JÁ PODE SER LIDO
EM TABLETS E
SMARTPHONES**



**Mais uma mídia para facilitar a sua leitura.
Acesse: www.magtab.com.br/revista-analytica/ e baixe o app gratuitamente**

INTRODUÇÃO

Entre os diversos danos causados ao meio ambiente, um deles está relacionado com os resíduos plásticos. Esses resíduos, em geral, levam muito tempo para sofrerem degradação espontânea e, quando queimados, produzem gases tóxicos.

A importância do desenvolvimento sustentável, que tem na sua base um ambiente saudável para as gerações futuras, induz a pensar como as organizações poderiam retardar esse processo de descarte e como transformar a matéria-prima em material biodegradável. A discussão é fixada na preocupação com o descarte dos produtos gerados pelas novas tecnologias, que desenvolveram materiais mais leves, baratos e resistentes, dentre eles o polímero denominado tecnicamente poli (tereftalato de etileno), cuja sigla, PET, é conhecida e amplamente utilizada pelos consumidores de embalagens feitas com este material plástico.

Segundo o 8º Censo de Reciclagem de PET no Brasil (ABIPET, 2012), em 2011 foram recicladas 294 mil toneladas de PET, contribuindo para a sociedade, tanto no sentido de aumentar a vida útil dos aterros, quanto para a inclusão socioambiental e geração de emprego e renda de famílias excluídas.

Tanto pesquisas bibliográficas quanto de campo evidenciaram a viabilidade econômica, social e ambiental na reciclagem dos materiais. Cerca de 67% das empresas do setor de reciclagem planejam investir no PET reciclado nos próximos 12 meses (ABIPET, 2012).

De acordo com a legislação brasileira, o uso de PET pós-consumo reciclado (PET-PCR) pode ser utilizado na elaboração de embalagens em contato direto com os alimentos (PET-PCR grau alimentício) (BRASIL, 2008). Assim, vários produtos podem surgir a partir da reciclagem do PET. No entanto, torna-se de grande importância verificar se este material reciclado se encontra em condições de uso, sem a presença de substâncias tóxicas capazes de migrar para a bebida, o que representaria um risco à saúde do consumidor.

Há mais de 20 anos, numerosos estudos têm mostrado que componentes químicos de embalagens de alimentos migram para o alimento (PIRINGER *et al.*, 1998). O acetaldeído é um exemplo de substância tóxica presente nas paredes da embalagem de PET, e difunde, com o passar do tempo, para o ambiente e para os produtos acondicionados (NETTO, 2006).

Métodos analíticos simples, que se adequam aos recursos analíticos limitados de países em desenvolvimento, como o Brasil, permitindo determinar essas e outras possíveis substâncias, precisam ser testados e apresentados. Com isso será possível verificar o cumprimento da legislação existente como também favorecer o controle sanitário do uso de embalagens PET-PCR grau alimentício em contato direto com bebidas não-alcoólicas (refrigerantes, sucos, água). Isto permitirá preservar a saúde do consumidor de possíveis contaminantes, principalmente os tóxicos.

FABRIS *et al.* (2010), através de cromatografia gasosa e detector por ionização em chama (CG-DIC) acoplado à *headspace*, validaram uma metodologia capaz de identificar contaminantes voláteis em amostras de PET reciclado.

FRANZ e colaboradores (2004) fizeram um estudo cujo objetivo foi identificar e quantificar substâncias em garrafas PET-PCR. O método escolhido foi a cromatografia gasosa, acoplada à *headspace*, e como resultado observaram grandes concentrações de limoneno (aromatizante) e acetaldeído.

Através da cromatografia gasosa com *headspace*, WELLE (2008) também observou a presença de acetaldeído, como também de 2-metil-1,3-dioxolano e de etilenoglicol, tanto em amostras de PET-PCR quanto em amostras de PET virgem.

No estudo de SUGAYA *et al.* (2001) foi usado *headspace* acoplado à CG e detector seletivo de massas (EM) para determinar quantidades traços de acetaldeído em água. A determinação por estes equipamentos mostrou-se rápida, acurada e muito mais sensível do que a obtida por extração com solvente.

O acetaldeído (AA) tem sido objeto de controle da qualidade do PET desde que este polímero começou a ser usado como resina de embalagem para alimentos. O AA é formado pela degradação do PET durante o processo de fusão e migra da embalagem de PET para bebidas ao longo do tempo (MUTSUGA, 2005). Ao AA são atribuídas as alterações de sabor de água mineral e bebidas carbonatadas (MUTSUGA, 2005).

Existe evidência suficiente em animais experimentais da carcinogenicidade do AA (IARC, 1995). Foi observado que tal substância induz câncer nasal em ratos após a administração por inalação (IARC, 1995), e que pode causar anormalidades de desenvolvimento embrional *in vitro* (IARC, 1998).

GARCIA (2010) comprovou que a partir de concentrações próximas a 10 µgkg⁻¹ de acetaldeído é possível observar prejuízos no sistema de reparo do DNA de pulmões, do cérebro e do fígado de animais.

O presente estudo teve por objetivo propor uma metodologia capaz de avaliar a presença de contaminantes em PET-PCR, e através desta metodologia confirmar a presença de acetaldeído.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Neste estudo foram utilizadas amostras de garrafas PET-PCR de resina 100% reciclada (técnica *bottle to bottle*), de 500 ml, usadas para embalar água mineral (Figura 1). As amostras foram cortadas em flocos, pesadas até chegarem a 5 g (primeira análise), e envasadas em frascos de vidro de 20 ml de capacidade para *headspace*.



Figura 1. Garrafa PET de água mineral, com resina 100% reciclada, de 500 mL

A maior parte dos reagentes foi adquirida nos laboratórios Vetec e MERCK, com grau de pureza variando entre 99,5% e 99,9%. O ensaio foi realizado em conformidade com os requisitos previstos na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025 como, por exemplo, o uso de equipamentos, instrumentos e vidrarias calibrados na Rede Brasileira de Calibração – RBC, controle rigoroso das condições ambientais e a validação de softwares para cálculo.

Métodos

Foram feitas análises a fim de confirmar a presença de possíveis contaminantes, em especial o acetaldeído, nas embalagens de garrafa PET-PCR.

Na análise das garrafas PET de água mineral, com resina 100% reciclada, foram analisadas solução aquosa de acetaldeído, a 10 mgkg^{-1} , e padrões de 2-metil-1,3-dioxolano; 1,3-dioxolano; etilenoglicol; dietilenoglicol e trietilglicol para efeito de identificação. Foram realizadas em cromatógrafo a gás CG-DIC da Shimadzu, modelo GC-2010, tendo como gás de arraste o hélio, com injeção direta, a 150°C . O CG estava acoplado a *headspace*, aquecido a 60° por 1h. Detector por ionização em chama, a uma temperatura de 240°C . Foi utilizada uma coluna DB-624 nas dimensões $75\text{m} \times 0,53 \text{ mm} \times 3,00 \mu\text{m}$. Empregou-se uma temperatura inicial de 50°C (15 min) a 5°C min^{-1} até 180°C (15 min).

Também foram realizadas análises em cromatógrafo a gás CG-EM, tendo também como gás de arraste hélio, equipado com detector seletivo de massas, injetor split = 1:50 e temperatura de 220°C . O CG também estava acoplado ao *headspace*, com temperatura de equilíbrio a 60°C por 30 min, com agitação. Foi utilizada uma coluna HP INNOWAX nas dimensões $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,5 \mu\text{m}$. Empregou-se temperatura inicial de 40°C (3 min) a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 250°C (6 min), sendo a temperatura do injetor/interface a 250°C .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas análises cromatográficas foi possível verificar a presença de acetaldeído nas amostras de garrafa PET-PCR, e descartar a presença dos contaminantes etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, 1,3-dioxolano e 2-metil-1,3-dioxolano.

Os resultados obtidos, que confirmam a presença de acetaldeído no material plástico, estão na Figura 2; e na Figura 3 encontra-se o cromatograma de uma solução contendo apenas acetaldeído em água, para fins de comparação e confirmação do tempo de retenção do acetaldeído.

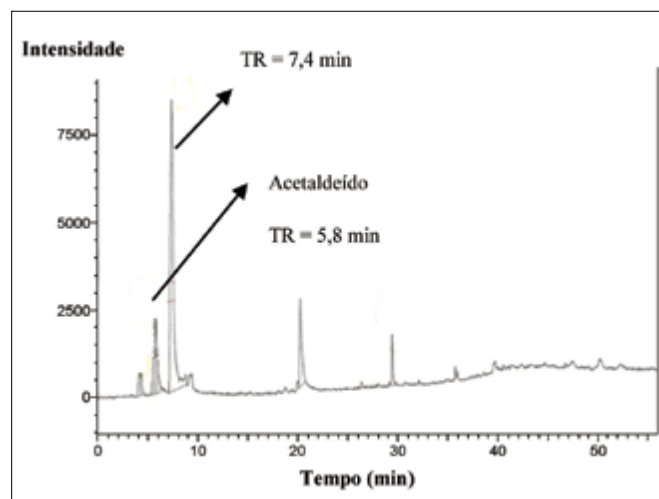


Figura 2. Cromatograma de flocos de garrafa PET-PCR, com resina 100% reciclada

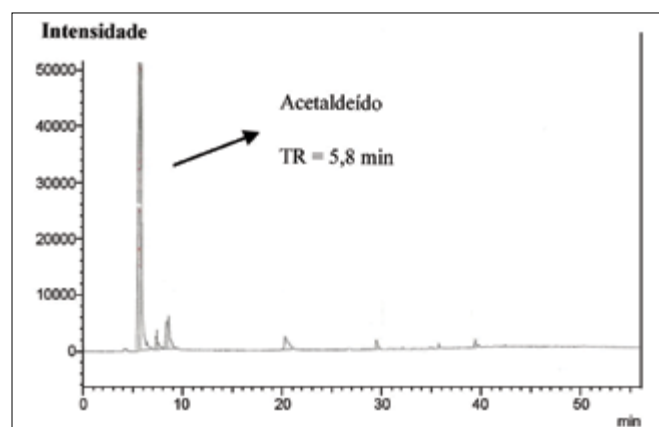


Figura 3. Cromatograma da solução de AA em água, a 10 mgL^{-1}

SAMPERI *et al.* (2004) estudaram a degradação térmica do PET sob atmosfera inerte a altas temperaturas ($270\text{--}370^\circ\text{C}$). Como a temperatura de processamento normalmente é superior à temperatura de fusão do PET ($\sim 280^\circ\text{C}$), as degradações térmicas podem ocorrer pela eliminação dos grupos terminais lábeis (hidroxílicos e vinílicos) (KHEMANI, 2000). Eles atribuíram a perda dos grupos finais hidroxílicos e vinílicos à formação de compostos de baixa massa molar, como o acetaldeído.

Chama a atenção a ocorrência do pico com tempo de retenção de aproximadamente 7,4 minutos, na Figura 2; sua área representa 62% do total, e não se assemelha com nenhum dos padrões utilizados.

Para elucidar qual seria este outro componente presente na garrafa PET-PCR, em quantidade considerável, foi feita a 2ª análise, onde foi usado CG com detector por EM. A Figura 4 além de confirmar a presença de acetaldeído nas amostras de PET-PCR, através de CG-EM, comprova que o que sai a 7,4 min é água.

A Figura 5 mostra a mesma análise, porém em outra escala, evidenciando a presença de outras substâncias no PET-PCR. Através de detector por EM foi possível visualizar a composição dos voláteis no plástico.

Foi identificada a presença de ftalato de dietila (DEP). Ftalatos com pesos moleculares relativamente baixos, como o diftalato de dimetila (DMP), o DEP e o diftalato de dibutila (DBP) são utilizados em solventes e em adesivos, tintas, cosméticos, ceras, inseticidas, produtos farmacêuticos e de uso pessoal (SONNENS-CHEIN & SOTO, 1998).

A taxa de transferência dos ftalatos, a partir dos plásticos, para o meio (como alimentos e materiais líquidos e gasosos) depende de diversos fatores, como: a concentração dos ftalatos no material, o tempo de estocagem do produto em contato com o plástico, a temperatura, o grau de agitação e a natureza do material, sendo que materiais gordurosos tendem a absorver os ftalatos com mais facilidade (SCHETTLER, 2006).

É possível observar na Figura 6 a presença de DEP até mesmo no cromatograma do frasco de vidro para *headspace* (vial) vazio, ou seja, no frasco usado como branco. Isto indica que o DEP, no presente estudo, pode não ter vindo da embalagem de PET-PCR, e sim de algo presente em todos os frascos utilizados nas análises: o septo.

Na análise por CG-EM também apareceram etanol, 2-butenal e butanal (Figura 4). O etanol é obtido da redução do acetaldeído. O 2-butenal, também chamado de crotonaldeído, é produzido pela condensação aldólica do acetaldeído (KIELHORN, 2008). Está presente em uma variedade de produtos alimentícios, como azeite, e é usado como precursor de conservantes alimentares, como ácido ascórbico e trimetil-hidroquinona (precursor da vitamina E). O butanal é um aldeído, e pode ser assimilado pelo corpo por inalação dos vapores, além de obstruir as vias respiratórias. Causa irritação nos olhos e na pele (DUNLEVY, 2001).

A presença de ácido linoleico e ácido oleico na garrafa PET-PCR (Figura 5) sugere que antes da reciclagem estes óleos foram introduzidos nas garrafas ainda virgens, e que o processo de reciclagem *bottle-to-bottle* não foi capaz de removê-los. Além disso, a sensibilidade do equipamento para estes ácidos graxos indica a importância do uso de luvas descartáveis no manuseio das embalagens, para que ácidos graxos presentes na pele não passem para as amostras, mascarando assim, os resultados.

Uma vez confirmada a presença de acetaldeído nas embalagens de PET reciclado, toma-se necessário saber o quanto deste contaminante pode migrar para a bebida envasada nestas embalagens, tendo em vista que é um dos contaminantes mais carcinogênicos e mutagênicos citados pela bibliografia referente ao PET.

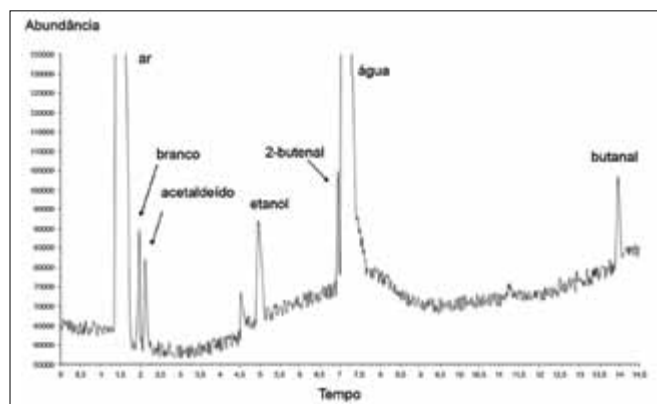


Figura 4. Cromatograma dos flocos da garrafa PET-PCR, em *headspace*-CG-EM, indicando a presença de acetaldeído

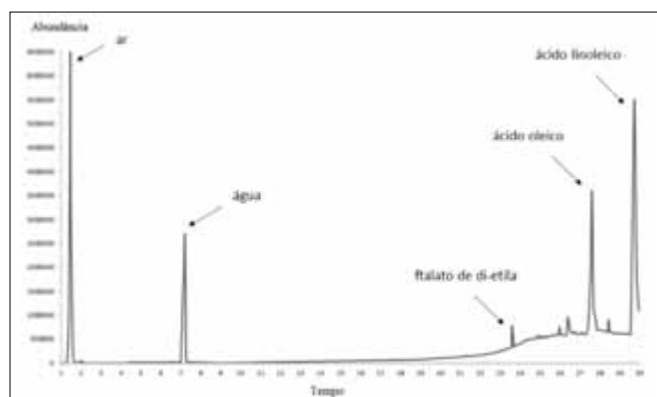


Figura 5. Cromatograma dos flocos de garrafa PET reciclada, em maior escala. Análise em *headspace* - CG-EM

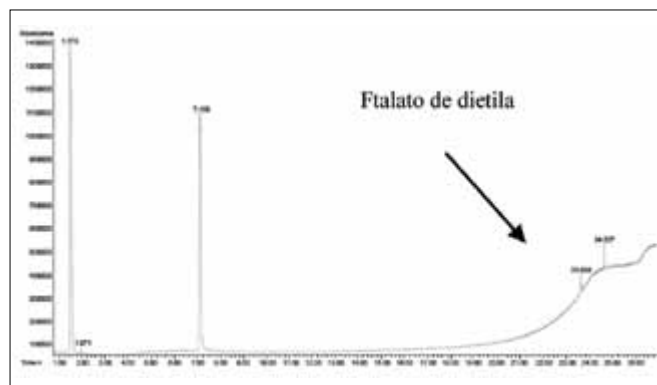


Figura 6. Cromatograma por CG-EM de frasco vazio, indicando presença de ftalato de dietila

CONCLUSÕES

Através do presente estudo foi possível confirmar a presença do acetaldeído e dos seus derivados (etanol, 2-butenal e butanal) em garrafas PET-PCR através de Cromatografia Gasosa, com *Headspace*.

A partir disso é essencial que estudos de migração avaliem o quanto de acetaldeído é transferido da embalagem de PET-PCR para o alimento, a fim de garantir a segurança dos diversos consumidores de produtos industrializados.

REFERÊNCIAS

- ABIPET-Associação Brasileira da Indústria do PET. 8º Censo da Reciclagem de PET no Brasil. Junho, 2012. Disponível em: <http://www.ecodesenvolvimento.org/biblioteca/pesquisas/8o-censo-da-reciclagem-de-pet-no-brasil>. Acesso em: 05 de julho de 2012.
- ABNT NBR/ISO/IEC 17025: Estabelece as boas práticas em laboratórios analíticos e requisitos para a implantação do sistema da qualidade. Rio de Janeiro, 2005.
- BRASIL. Resolução nº 20, de 26 de março de 2008. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre embalagens de polietilenotereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR) destinados a entrar em contato com alimentos. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Brasília, DF, 2008. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2008/rdc/20_260308rdc.htm
- DUNLEVY, B. Chemical Butanal, prepared 29/11/01 – pages 1 to 5. Disponível em: http://chemistry.slss.ie/resources/downloads/ph_sd_md_butanal.pdf. Acesso em: 10/07/2011.
- FABRIS, S.; FREIRE, M. T. A.; WAGNER, R.; REYES, F. G. A method to determine volatile contaminants in polyethylene terephthalate (PET) packages by HDC-GC-FID and its application to post-consumer materials. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 30(4), p.1046-1055, out.-dez. 2010.
- FRANZ, R.; MAUER, A.; WELLE, F. European survey on post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET. *Food Additives and Contaminants*, v. 21, nº 3, p. 265-286, 2004.
- GARCIA, C. C. M. Quantificação de danos em DNA induzidos por acetaldeído. Potencial biomarcador de poluição ambiental. 2010. 239 p. *Tese de doutorado* – Programa de Pós-Graduação em Bioquímica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- IARC - International Agency for Research on Cancer/ World Health Organization. Dry Cleaning, some Chlorinated Solvents and Other Industrial Chemicals. In: *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, v. 63, p.443, 1995.
- IARC - International Agency for Research on Cancer/ World Health Organization. Alcohol Drinking. In: *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemicals to Humans*, v. 44, p.35, 1998.
- KHEMANI, K. C. *Polymer Degradation and Stability*, 67, p.91, 2000.
- KIELHORN, J.; MANGELSDORF, I.; ZIEGLER-SKYLAKAKIS, K.. 2-butenal. World Health Organization, United Nations Environment Programme, International Labour Organisation, International Program on Chemical Safety, Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals PublisherWorld Health Organization, V. 74 of Concise international chemical assessment document 2-butenal, 2008ISBN924153074X, 9789241530743, 47 p., 2008.
- MUTSUGA, M.; TOJIMA, T.; KAWAMURA, Y.; TANAMOTO, K. Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in polyethylene terephthalate food-packaging materials. *Food Additives and Contaminants*, 22 (8), p. 783-789, August 2005.
- NETTO, G.C. Cervejas entram na era PET. *Jornal da UNICAMP*, p.9, 3 a 16 de jul, 2006.
- PIRINGER, O.; FRANZ, R.; HUBER, M.; BEGLEY, T. H.; Mc NEAL, T. P. Migration from Food Packaging Containing a Functional Barrier: Mathematical and Experimental Evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.46, p. 1532-1538, 1998.
- SAMPERI, F.; PUGLISI, C.; ALICATA, R. & MONTAUDO, G. *Polymer Degradation and Stability*, 83, p.3, 2004.
- SCHETTLER, T. Human exposure to phthalates via consumer products. *International Journal of Andrology*, 29, 134-9, 2006.
- SONNENSCHNIG, C.; SOTO, A. M. An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, 65, p.143-150, 1998.
- SUGAYA, N.; et al. Analysis of aldehydes in water by headspace-GC-EM. *Journal of Health Science*, 47 (1), p.21-27, 2001.
- WELLE, F. Decontamination efficiency of a new post-consumer poly(ethylene terephthalate) (PET) recycling concept. *Food Additives and Contaminants*, 25(1), p.123-131, 2008.