



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CATARINE ALVES DE MENDONÇA

**AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ACETALDEÍDO, NO PET-VIRGEM /
PET- PÓS-CONSUMO RECICLADO, ATRAVÉS DA CROMATOGRAFIA
GASOSA POR *HEADSPACE***

Recife - PE

2025

CATARINE ALVES DE MENDONÇA

**AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ACETALDEÍDO, NO PET-VIRGEM /
PET- PÓS-CONSUMO RECICLADO, ATRAVÉS DA CROMATOGRAFIA
GASOSA POR *HEADSPACE***

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Coordenação do Curso
de Graduação em Química Industrial da
Universidade Federal de Pernambuco,
Centro Acadêmico de Recife, como
requisito parcial à obtenção do grau de
Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa
Almeida

Recife - PE

2025

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Mendonça, Catarine Alves de.

Avaliação da concentração de acetaldeído, no PET - virgem / PET - pós-consumo reciclado, através da cromatografia gasosa por headspace. / Catarine Alves de Mendonça. - Recife, 2025.

43 p. : il., tab.

Orientador(a): Luciano Costa Almeida

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Química Industrial - Bacharelado, 2025.

Inclui referências.

1. Plásticos. 2. Polietileno Tereftalato. 3. PET. 4. PET-PCR. 5. Acetaldeído. I. Almeida, Luciano Costa . (Orientação). II. Título.

540 CDD (22.ed.)

CATARINE ALVES DE MENDONÇA

**AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ACETALDEÍDO, NO PET-VIRGEM/PET- PÓS-
CONSUMO RECICLADO, ATRAVÉS DA CROMATOGRAFIA GASOSA POR
HEADSPACE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em
Química Industrial da Universidade Federal de
Pernambuco, Centro Acadêmico de Recife, como
requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel
em Química Industrial.

Aprovado em: 10/04/2025

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Luciano Costa Almeida (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

 Documento assinado digitalmente
YEDA MEDEIROS BASTOS DE ALMEIDA
Data: 15/05/2025 23:19:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª. Drª. Yeda Medeiros Bastos de Almeida (1ª examinadora)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Jhonanta do Nascimento Silva (2º examinador)
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Dedicatória

Aos meus filhos, por me fazerem ainda mais forte e determinada.
À minha família e toda rede de apoio, que me permitiram essa experiência.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida e todo caminho que Ele me permitiu passar, sem desacreditar que tudo foi sob sua permissão.

Aos meus pais, Fátima e Carlos, pelo investimento em minha educação, pelo apoio emocional, e incentivo a não desistir dos meus objetivos.

Aos meus filhos, João Vicente e Théo, e sobrinhos, Aysha e Miguel por me fazerem mais humana e resiliente, e me deixarem com os “músculos alongados” para lidar com as adversidades, além de me mostrar a beleza das coisas simples da vida.

Ao meu companheiro de vida, Marcos, pela dedicação à nossa família e todo apoio e incentivo nessa jornada.

Aos meus irmãos, Carla, Caroline (*in memoriam*), Carlos e Clara, por todos os momentos de aprendizado, descontração, por serem exemplos em várias situações e por me ensinarem a importância de ter com quem compartilhar momentos bons ou ruins. Eu vibro pelas suas vitórias também.

Ao meu professor orientador Luciano Costa Almeida, pela disposição, paciência e todo suporte oferecido nesse trabalho. Muito obrigada! E, aos professores que tive ao longo da vida, que exerceram essa profissão com maestria e com isso, foram essenciais na construção do que sou, e no que ainda vou ser.

A empresa responsável por disponibilizar as amostras e todo suporte operacional para a realização das análises deste trabalho.

Agradeço, por fim, a mim mesma por não desistir em meio as dificuldades da vida real, e por não desacreditar do meu potencial.

RESUMO

Os avanços na tecnologia da reciclagem de PET (polietileno tereftalato) e o crescente apelo ambiental para a gestão dos resíduos plásticos, dentre eles o PET, enfatiza ainda mais a importância da reciclagem. A mudança de comportamento dos consumidores frente às evidências dos efeitos negativos da destinação equivocada de resíduos, e a pressão para o cumprimento de acordos globais relacionados a sustentabilidade, vem fomentando importantes mudanças nas legislações no intuito de regulamentar o PET reciclado pós consumo para fabricação de embalagens em contato direto com alimentos. Para isso, esse material deve ser submetido a descontaminação utilizando metodologias padrões com eficiência validada pela Food and Drug Administration (FDA) e pelo instituto Fraunhofer. Um importante contaminante na produção de PET é o acetaldeído (AA). Ele é monitorado durante a fabricação do PET e na produção de embalagens para acondicionamento de alimento o controle é ainda mais rigoroso, já que o acetaldeído é responsável por alterações no sabor de água mineral e bebidas carbonatadas e é um agente carcinogênico. Tendo em vista o apelo ambiental para a reciclagem dos resíduos de PET, bem como a necessidade de assegurar de que o produto gerado ao utilizar PET pós-consumo reciclado (PET-PCR) juntamente com o PET virgem (PET-V) atende a especificação e que não vai causar prejuízo à saúde do consumidor final, foi realizado o presente estudo do impacto dessa mistura nos níveis de AA, utilizando a metodologia padrão ASTM-F2013-01, com a cromatografia gasosa por *headspace* para determinação desse componente nas amostras de PET-V e PET-PCR amorfas separadamente, nas misturas de PET-V com PET-PCR nas proporções de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 80% m/m. Além disso, foi analisada amostra de PET-V semicristalino que é o produto utilizado para confeccionar as pré-formas e posteriormente as garrafas PET. Observou-se que à medida que se aumenta a proporção de PET-PCR na mistura com PET-V, ambos no estado amorfo, diminui-se o teor de AA em comparação a concentração do AA no PET-V amorfo obtido após a primeira etapa de fabricação do PET, polimerização em fase líquida. Sendo assim, a segunda etapa da produção do PET, polimerização em fase sólida, que tem como um dos objetivos a remoção de subprodutos como o AA, não sofreria impacto negativo, nesse parâmetro, caso utilizasse o PET-PCR em alguma dessas proporções como parte da matéria-prima. No entanto, existem diversos outros parâmetros físico-químicos que avaliam a qualidade do PET quanto à legislação aplicável, e quanto ao grade estabelecido por cada empresa de acordo com a funcionalidade a qual a resina fabricada será destinada, sendo necessário o estudo do impacto dessa mistura nas outras variáveis do produto.

Palavras chaves: Plásticos; Polietileno Tereftalato; PET; PET-PCR, Acetaldeído.

ABSTRACT

Advancements in PET (polyethylene terephthalate) recycling technology and the growing environmental appeal for managing plastic waste, including PET, further emphasize the importance of recycling. The change in consumer behavior in light of the evidence of the negative effects of improper waste disposal, along with the pressure to comply with global sustainability agreements, has been fostering significant changes in legislation aimed at regulating post-consumer recycled PET (PET-PCR) for the manufacture of food-contact packaging. To achieve this, the material must undergo decontamination using standard methodologies with efficiency validated by the Food and Drug Administration (FDA) and the Fraunhofer Institute. An important contaminant in PET production is acetaldehyde (AA). It is monitored during the manufacturing of PET, and in the production of packaging for food, the control is even more rigorous, as acetaldehyde is responsible for changes in the taste of mineral water and carbonated beverages and is a carcinogenic agent. In light of the environmental appeal for recycling PET waste, as well as the need to ensure that the product generated from using post-consumer recycled PET (PET-PCR) together with virgin PET (PET-V) meets specifications and does not harm the health of the end consumer, this study was conducted to assess the impact of this mixture on AA levels, using the standard methodology ASTM-F2013-01, with headspace gas chromatography to determine this component in the amorphous samples of PET-V and PET-PCR separately, in mixtures of PET-V with PET-PCR in proportions of 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, and 80% w/w. Additionally, a sample of semicrystalline PET-V was analyzed, which is the product used to manufacture preforms and subsequently PET bottles. It was observed that as the proportion of PET-PCR in the mixture with PET-V increases, both in the amorphous state, the AA content decreases compared to the concentration of AA in the amorphous PET-V obtained after the first stage of PET manufacturing, liquid-phase polymerization. Therefore, the second stage of PET production, solid-phase polymerization, which aims to remove by-products such as AA, would not suffer negative impact in this parameter if PET-PCR were used in any of these proportions as part of the raw material. However, there are several other physicochemical parameters that assess the quality of PET concerning applicable legislation and the standards established by each company according to the functionality for which the manufactured resin will be intended, making it necessary to study the impact of this mixture on other product variables.

Keywords: Plastics; Polyethylene Terephthalate; PET; PET-PCR, Acetaldehyde

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Métodos de preparação do PET	15
Figura 2.	Processo de fabricação do PET	16
Figura 3.	12º Censo de reciclagem do PET no Brasil	17
Figura 4.	Formação do acetaldeído a partir do PET	19
Figura 5.	Moedor ultra centrífugo ZM 200 Retsch®	24
Figura 6.	Agilent 7890A with CTC Combipal	25
Figura 7.	Amostras de PET-V e PET-PCR amorfas	26
Figura 8.	Amostra de PET-V semicristalino	27
Figura 9.	Amostras moídas	27
Figura 10.	Esquema simplificado da determinação de AA em PET	28
Figura 11.	Cromatogramas da amostra de (A) PET-V amorfo, (B) PET-PCR amorfo e (C) PET-V semicristalino.	29
Figura 12.	AA nas amostras de PET-V amorfo e semicristalino, e na amostra de PET-PCR amorfo (CV=2,66%). Médias n=3	30
Figura 13.	Ciclo de obtenção do PET-PCR	31
Figura 14.	Cromatogramas das misturas: PCR_10 (A), PCR_20 (B), PCR_30 (C), PCR_40 (D), PCR_50 (E), PCR_60 (F) e PCR_80 (G)	33
Figura 15.	AA nas misturas de PET-V amorfo com PET-PCR amorfo nas proporções de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 80% de PET-PCR amorfo (CV=3,67%) Média n=3	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados para análise de AA no CG	23
Tabela 2. Parâmetros do CG e <i>headspace</i>	25
Tabela 3. Identificação e preparo das amostras de PET-V amorfo com PET-PCR amorfo	26
Tabela 4. Escolha do método no software	28
Tabela 5. Teor máximo individual de AA em pré-formas para embalagens descartáveis e retornáveis	32

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AA	Acetaldeído
CG	Cromatógrafo Gasoso
CP	Polimerização Contínua
CV	Coeficiente de variação
PET	Poli(etileno tereftalato)
PTA	Ácido Tereftálico Puro
SSP	Polimerização em fase sólida
PCR	Pós-consumo Reciclado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1	POLIETILENO TEREFTALATO (PET)	15
2.2	RECICLAGEM DO POLIETILENO TEREFTALATO (PET)	17
2.2.1	Polietileno tereftalato Pós-Consumo Reciclado (PET-PCR)	18
2.3	ACETALDEÍDO (AA)	19
2.4	UTILIZAÇÃO DA CROMATOGRAFIA GASOSA POR <i>HEADSPACE</i> PARA DETERMINAÇÃO DE AA	20
3	METODOLOGIA	23
3.1	REAGENTES, EQUIPAMENTOS E UTENSÍLIOS	23
3.1.1	Reagentes	23
3.1.2	Equipamentos e utensílios	24
3.1.3	Condições analíticas do cromatógrafo gasoso e do <i>headspace</i>	25
3.2	PREPARO DAS AMOSTRAS	26
3.3	DETERMINAÇÃO DE AA EM PET – (ASTM-F2013-01)	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	TEOR DE ACETALDEÍDO EM PET-V (AMORFO E SEMICRISTALINO) E PET-PCR SEPARADAMENTE, POR CROMATOGRAFIA GASOSA POR <i>HEADSPACE</i>	29
4.2	TEOR DE AA NAS MISTURAS DE PET-V AMORFO COM 10, 20, 30, 50, 60, 80% DE PET-PCR AMORFO ATRAVÉS DE CROMATOGRAFIA GASOSA POR <i>HEADSPACE</i>	33
5	CONCLUSÃO	37
	REFERÊNCIAS	

1 INTRODUÇÃO

O polímero polietileno tereftalato (PET) foi utilizado inicialmente para suprir as necessidades do setor têxtil, que durante a segunda guerra mundial ficou desabastecido. Naquele momento, o setor têxtil se baseava principalmente em fibras de algodão, linho e lã. Após a descoberta da resina PET pelos ingleses John Rex Winfield e James Tennant Dickson na década de 40, foram produzidas as fibras de poliéster que são utilizadas até os dias de hoje em diversos produtos, desde cordas e tapetes a pneus, e itens de vestuário (ABIPET, 2024a) (Jambeck & Walker-Franklin, 2023).

O desenvolvimento do filme biorientado de PET na década de 60, possibilitou o uso desse material para fabricação de produtos que acondicionam alimentos. Desde então, com os avanços tecnológicos e a descoberta de novas propriedades desse material, expandiu-se as possibilidades de novas aplicações. Em 1973, a Du Pont desenvolveu o processo de injeção e sopro com biorientação, o qual permitiu a moldagem eficiente de garrafas PET para o armazenamento de bebidas (Teixeira, 2013).

Geralmente, quando há expansão da aplicabilidade de um material, espera-se também um aumento de produção e uso, o que pode resultar em uma maior geração de resíduos, devido aos descartes durante a fabricação, uso e fim de vida útil do mesmo. Para o PET, não é diferente. No entanto, esse impacto pode ser mitigado por meio de estratégias de reutilização, produtos com design sustentável e economia circular.

Com a necessidade da gestão dos grandes volumes de lixo plástico, dentre eles o PET, a principal estratégia de reutilização deste produto após o consumo, é a reciclagem. Alguns fatores fomentaram uma importante mudança na legislação brasileira, para a aplicação de PET Pós-Consumo Reciclado (PET-PCR) nas embalagens em contato direto com os alimentos (Figueiró, 2010), dentre eles, a pressão internacional para o cumprimento de acordos globais relacionados a sustentabilidade e responsabilidade socioambiental; a mudança de comportamento dos consumidores frente às evidências dos efeitos negativos da destinação inadequada de resíduos plásticos; E o crescente desenvolvimento de novas tecnologias de reciclagem;

Na Europa, segundo Gerassimidou *et al.*, (2022) foi determinado pela Diretiva Europeia de plásticos de uso único, que as garrafas PET devem conter pelo menos 25% de conteúdo reciclado até 2025. E, a Diretiva Europeia sobre Embalagens e Resíduos de Embalagens determina ainda que, até 2030, 55% de todas as embalagens plásticas devem ser recicladas. No caso das garrafas PET, devem conter pelo menos 30% de conteúdo reciclado. Para incentivar que esse número seja uma realidade a longo prazo, foi introduzido um imposto sobre embalagens plásticas não recicladas na União Europeia, em 2021, e acredita-se que isso pode incentivar a reciclagem do PET, bem como, fomentar o desenvolvimento de um mercado voltado para o uso de materiais plásticos reciclados.

No Brasil, a RDC nº 20/2008 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, foi criada com o objetivo de estabelecer os requisitos necessários e critérios de avaliação, para aprovação e autorização do registro de resinas para fabricação de embalagens de PET utilizando composições variadas de PET-V com PET-PCR, ambos, de grau alimentício (Teixeira, 2013).

Um dos principais contaminantes controlados nessas resinas é o acetaldeído (AA). Inclusive, a influência dos processos de transformação do PET na formação desse contaminante foi relatado por Anjos (2007). Segundo ele, o acetaldeído é formado através da termodegradação dos grupos terminais hidroxietila nas moléculas de PET durante a polimerização em fase líquida; da decomposição das ligações ésteres nas moléculas de PET, quando ocorre a fusão e transformação da resina em embalagem; de grupos éster-vinílicos formados durante a fusão e transformação do PET; da reação de grupos di-ésteres de etilideno formados durante a fusão e transformação da resina de PET.

O AA formado durante o processo de produção do PET-V não é a principal causa de alteração nos produtos acondicionados na embalagem, e sim o formado durante o processo de fusão da resina para produzir a embalagem. O controle do processo de produção da embalagem, é influenciado pelo tipo da resina, tempo que a resina fica exposta a elevadas temperaturas, o tipo e formato do equipamento de injeção, bem como, as condições dessa transformação (Anjos, 2007).

Contudo, ao incluirmos na produção de PET uma porcentagem de PET-PCR, oriundo de embalagens que já passaram por esse processo de sopro e, conseqüentemente sofreram degradação, é imprescindível o estudo do impacto dessa mistura no teor de AA dessa nova resina que está sendo produzida.

Geralmente determina-se o AA em PET utilizando a cromatografia a gás (CG) por *headspace* (Mutsuga, 2005) seguindo a metodologia da *American Society for Testing and Materials* (ASTM F2013-01). A metodologia de designação F2013-01, consiste no método padrão para determinação de acetaldeído residual em polímero de garrafa PET usando cromatografia gasosa com dispositivo de amostragem *headspace* e um detector de ionização por chama (ASTM F2013-01, 2023).

Esse estudo tem a finalidade de caracterizar as amostras quanto ao seu teor de AA, e também avaliá-las em diferentes proporções, permitindo observar a contribuição do PET-V e PET-PCR para o teor de AA no produto final. Além disso, iniciar um estudo das diferentes proporções que podem ser introduzidas de PET-PCR na fabricação junto ao PET-V, sem que haja prejuízo na especificação do AA produto final. Isso significa, principalmente, oferecer um produto de qualidade, sem risco para o consumidor e contribuir com a economia circular do PET.

Tendo em vista a importância da reciclagem dos resíduos de PET, bem como a asseguarção de que o produto gerado ao utilizar PET-PCR juntamente com o PET-V vai atender as especificações necessárias para se obter uma embalagem de qualidade, e que assim não vai causar prejuízo à saúde do consumidor final, foi realizado o presente estudo do impacto dessa mistura nos níveis de AA.

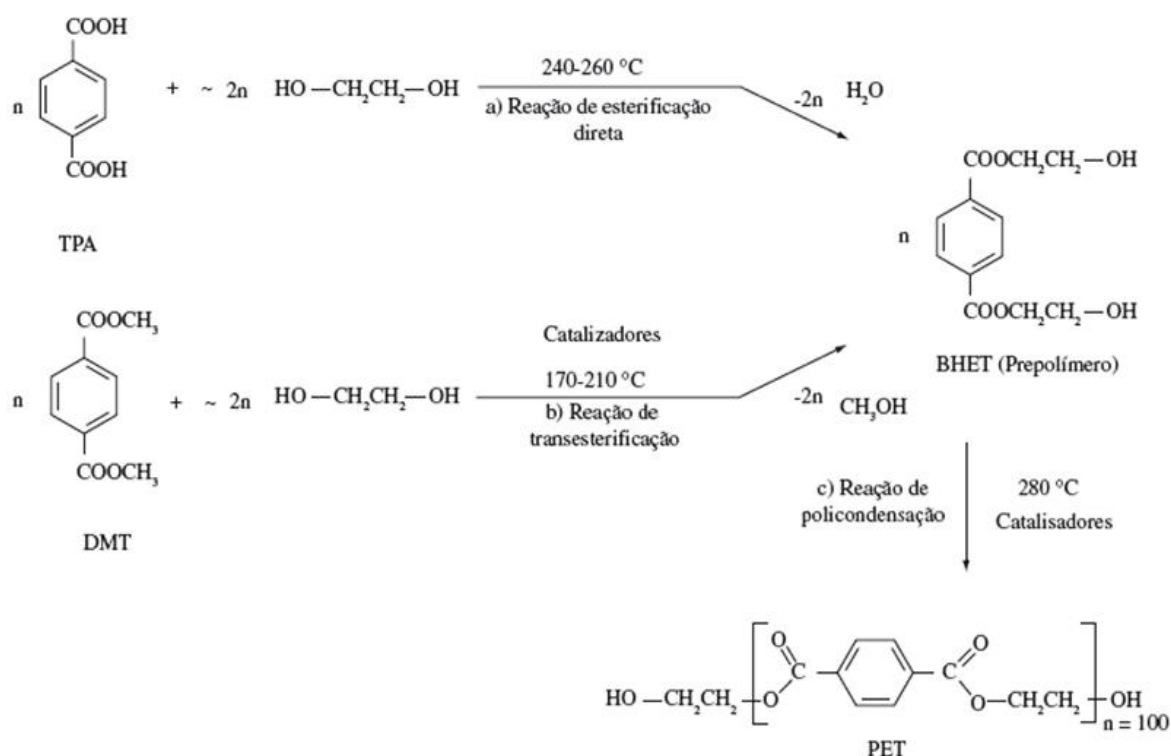
Diante disso, é importante ressaltar, que existem diversos outros parâmetros que avaliam a qualidade do produto quanto à legislação aplicável, e quanto ao *grade* estabelecido por cada empresa para a funcionalidade a qual a resina fabricada será destinada. Além disso, no presente estudo, será avaliado o AA residual proveniente do processo de polimerização do PET para fins de controle de qualidade do produto gerado, utilizando o PET-PCR como um possível componente da matéria-prima.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 POLIETILENO TEREFALATO (PET)

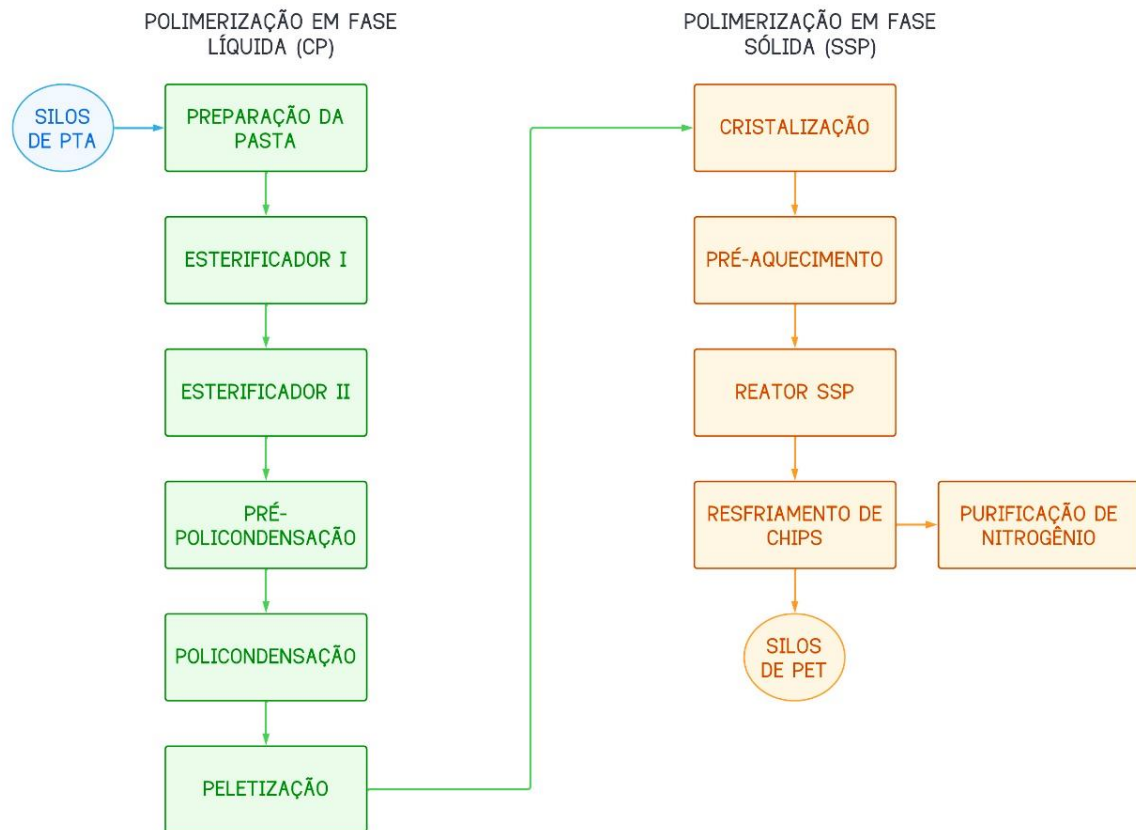
O PET é um polímero da família dos poliésteres, composto estruturalmente por uma cadeia alifática com presença de anéis aromáticos, de alta massa molecular. Pode ser obtido por duas vias: esterificação direta do ácido tereftálico puro (PTA) com etilenoglicol (EG), e ainda pela transesterificação do EG com o dimetil tereftalato (DMT) ilustrado na Figura 1 (Fiorillo *et al.*, 2024). Em ambas, ocorre a primeira etapa com a polimerização em fase líquida ou polimerização contínua (CP), e a segunda etapa com uma polimerização em fase sólida (SSP) (Awaja & Pavel, 2005).

Figura 1. Métodos de preparação do PET.



Fonte: Romão *et al.*, 2009.

Na indústria que utiliza o PTA para obtenção de PET, as etapas da polimerização contínua, com a tecnologia alemã *LURGI ZIMMER*®, e a polimerização em fase sólida, com a tecnologia alemã *BÜHLER*®, estão descritas na Figura 2.

Figura 2. Processo de fabricação do PET

Fonte: a autora (2024)

Na polimerização em fase líquida, fluxo verde da Figura 2, ocorre a preparação da pasta de PTA com EG e aditivos. Em seguida, essa pasta é direcionada aos esterificadores para que ocorra a esterificação de grupos terminais carboxila com grupos terminais hidroxila e é obtido o PET amorfo, o qual é assim nomeado pois, se encontra com baixa cristalinidade e sem orientação, apresentando alto brilho e transparência (Fiorillo *et al.*, 2024).

A SSP, fluxo laranja da Figura 2, ocorre sob vácuo ou fluxo de gás inerte, nitrogênio (N₂) com agitação. Inicialmente, o chip amorfo passa pelo cristalizador aumentando o grau cristalinidade, ficando em torno de 46 a 50%. Em seguida, é aquecido em um trocador de calor pelo fluxo de gás inerte em contracorrente/cruzado, até a temperatura de polimerização no estado sólido (Scheirs e Long, 2003). Após essa etapa é direcionado ao reator, que tem temperaturas mais brandas, ocorrendo um incremento na viscosidade, além de remover os subprodutos formados nas

reações, como por exemplo, o acetaldeído. Por fim, o chip semicristalino é resfriado até a temperatura abaixo de 60° para só então ser manuseado (Romão *et al.*, 2009).

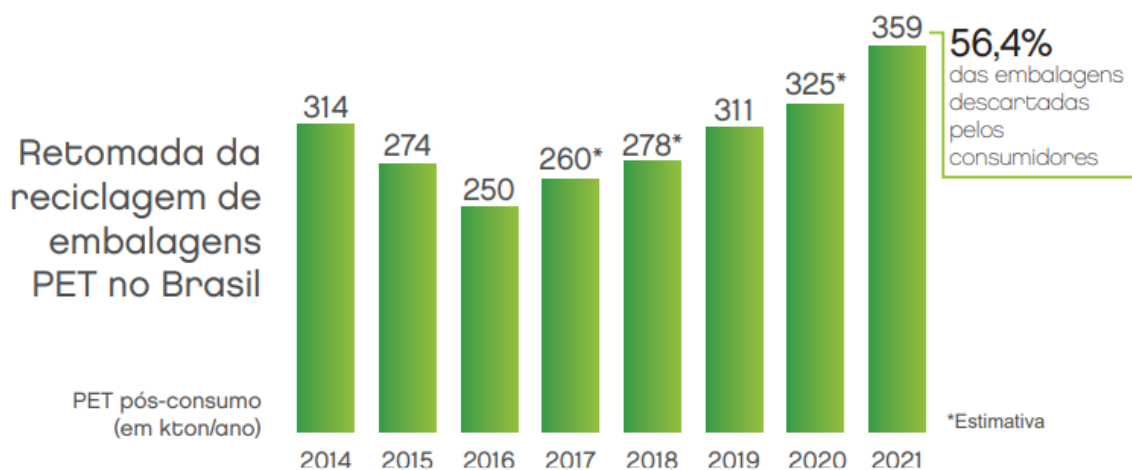
A polimerização em fase sólida é requerida para produção do PET com massa molar maior que 30.000g.mol⁻¹, devido às dificuldades no manejo e agitação de um material tão viscoso, envolvendo ainda custos operacionais elevados para esse tipo de operação, caso fosse realizado na fase líquida (Scheirs e Long, 2003).

2.2 RECICLAGEM DE POLI(ETILENO TEREFTALATO) (PET)

Segundo Romão *et al.* (2009) o PET é o polímero termoplástico mais produzido no mundo, o qual alcançou uma produção mundial em torno de $2,4 \times 10^{10}$ kg até a década de 90, e, segundo Vanini, *et al.* (2013) é o mais reciclado no Brasil, através da reciclagem mecânica, e esses dados levam o Brasil a posição de segundo maior reciclador de PET no cenário mundial.

A reciclagem mecânica consiste em um processo que geralmente inclui a seleção, trituração, lavagem, secagem, extrusão e granulagem para conversão em novos produtos. Essa é a rota que mais contribui para as taxas de reciclagem de polímeros plásticos atualmente (Tarlowska e Knezic, 2022).

Figura 3. 12º Censo de reciclagem do PET no Brasil



Fonte: Adaptado de ABIPET, 2024b.

De acordo com o décimo segundo censo de reciclagem do PET no Brasil (Figura 3), realizado pela ABIPET (2024b), de 2017 a 2021 houve uma retomada da reciclagem de embalagens PET no Brasil. Isso se deve ao fortalecimento da economia

circular, aumento da demanda por produtos feitos com PET reciclado, já que a reciclagem de PET também é vista como essencial para o desenvolvimento sustentável, promovendo benefícios sociais, econômicos e ambientais.

Uma característica do PET que permite a sua reciclagem, é a sua termoplasticidade. Os termoplásticos são polímeros de massa molecular muito elevado, os quais, a temperatura ambiente, podem ser rígidos ou flexíveis. Entretanto, são flexíveis e elásticos quando expostos a elevadas temperaturas. Nesse caso, podem ser moldados plasticamente tantas vezes quantas necessárias, retornando ao estado sólido após o resfriamento (Moniz, 2011).

O PET também possui as propriedades de rigidez, transparência, baixa permeabilidade a gases, processabilidade e baixo custo, com isso, ele é um dos plásticos mais utilizados como embalagem pelas indústrias de alimentos (Zamora *et al.*, 2020). As notáveis propriedades térmicas e mecânicas permitem sua utilização para embalagens descartáveis e utensílios domésticos, mas destaca-se principalmente na utilização para embalagens de bebidas carbonatadas, água, cerveja e sucos de frutas (Brito *et al.*, 2012), (Bharadwaj *et al.*, 2024).

2.2.1 Poli(etileno tereftalato) Pós Consumo Reciclado (PET- PCR)

O PET pós consumo reciclado é denominado PET-PCR. Este material deve ser obtido através de uma metodologia de descontaminação de alta eficiência validada pelo “*challenge test*” ou equivalente aprovado pela *Food and Drug Administration* (FDA) e pelo instituto Fraunhofer, da Alemanha (Benyathiar *et al.*, 2022). Na descontaminação utilizando reciclagem mecânica, o guia da FDA sugere a utilização das tecnologias *superclean*[®], *flake-to-resin*[®] e *bottle-to-bottle*[®], ambas desenvolvidas para obtenção de PET reciclado pós consumo grau alimentício (Cruz *et al.*, 2011).

A tecnologia *superclean*[®] ocorre por meio da lavagem intensa do PET, a temperatura de 260°C, utilizando produtos químicos e dentro de um sistema pressurizado. Em seguida, o material limpo é exposto ao vácuo durante períodos de tempo pré-determinado, seguido de filtração (Dutra, 2010).

A *flake-to-resin*[®] é caracterizada pela combinação da produção de PET-V com PET-PCR o qual foi descontaminado através da tecnologia *superclean*, tudo isso em um único processo. Inicialmente, em uma das linhas é formado o PET-V por esterificação e policondensação, originando o pré-polímero. Em outra linha, os *flakes*

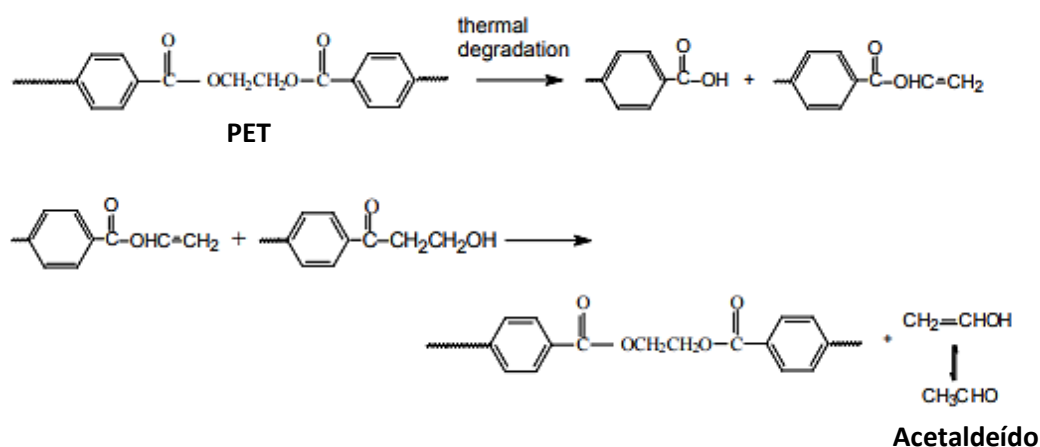
de PET-PCR são parcialmente despolimerizados até atingir um grau de polimerização semelhante à do pré-polímero virgem. Só então, os materiais resultantes das duas linhas se misturam, e após a policondensação, são originados os *pellets*. (Uzosike *et al*, 2023).

E por fim, a *bottle-to-bottle*[®] que consiste em reciclar as garrafas PET utilizando as mesmas garrafas em novas embalagens. Em linhas gerais, essa tecnologia corresponde a uma etapa adicional ao processo de reciclagem de PET tradicional. Após a fusão, ele é misturado ao PET-V, em seguida, o material é direcionado ao reator de policondensação. Nesse reator, sob uma temperatura de 270° e atmosfera inerte ou vácuo, durante aproximadamente 15 horas, a massa molar do polímero aumenta, bem como, são eliminados possíveis contaminantes deixando o material pronto para ser aplicado na fabricação de novas embalagens (Benyathiar *et al*, 2022).

2.3 ACETALDEÍDO (AA)

O AA é um subproduto da termodegradação da resina de PET, a partir de grupos terminais carboxil e estervinílicos que gera álcool vinílico, o qual existe como um tautômero com acetaldeído (Figura 4) (KONKOL, 2004). Ele é formado devido a cisão térmica das cadeias de PET durante a fusão da resina, que é o objeto de estudo desse trabalho, e devido ao atrito no interior do canhão da injetora associado com o tempo de exposição e temperatura de fusão no processo de injeção e sopro (Scheirs & Long, 2003).

Figura 4. Formação de acetaldeído a partir do PET.



Fonte: adaptado de Konkol, 2004.

A formação do AA (Figura 4) é inerente a produção de resina PET fabricada pelo processo de polimerização em fase líquida, seguido de polimerização em fase sólida. No entanto, as condições da SSP proporcionam a liberação do AA, devido a sua pressão de vapor relativamente baixa, fazendo com que os níveis de AA residual no produto final sejam $\leq 2\text{mg.L}^{-1}$ (Anjos, 2007).

Um dos principais contaminantes estudados na produção de PET-V e de PET-PCR é o acetaldeído. O mesmo, tem sido objeto de controle de qualidade na produção de PET para indicar processos de degradação térmica que estejam ocorrendo (Soares *et al.*, 2013), impactando na quebra de cadeias, e posteriormente, na diminuição da massa molar do polímero.

Na produção de embalagem PET para acondicionamento de alimentos, o controle de qualidade é ainda mais rigoroso, pois ao AA é são atribuídas as alterações de sabor de água mineral e bebidas carbonatadas (Mutsuga, 2005). Além disso, o AA é um agente carcinogênico, que pode causar anormalidades no desenvolvimento embrional (Soares *et al.*, 2013).

2.4 UTILIZAÇÃO DA CROMATOGRAFIA GASOSA POR HEADSPACE PARA DETERMINAÇÃO DE AA

A medição do AA através do *headspace* é uma prática consolidada, inclusive está presente na metodologia padrão da ASTM F2013-01 (*Standard Test Method for Determination of Residual Acetaldehyde in Polyethylene Terephthalate Bottle Polymer Using an Automated Static Head-Space Sampling Device and a Capillary GC with a Flame Ionization Detector* - Método de Teste Padrão para Determinação de Acetaldeído Residual em Polímero de Garrafa de Poli(tereftalato etileno) usando um Dispositivo de Amostragem de Head-Space Estático Automatizado e um GC Capilar com um Detector de Ionização de Chama). É uma técnica sensível, utilizada para analisar substâncias em baixas concentrações (Soares *et al.*, 2013 apud Gobato & Lanças 2001)

Soares *et al.*, 2013 confirmaram a presença de acetaldeído e seus derivados em garrafas de PET-PCR, fabricada com resina 100% reciclada, utilizando cromatógrafo a gás, com detector por ionização em chama, amostragem por headspace e detector seletivo de massas. Com isso, reforçou a importância dos

estudos voltados para a quantificação da migração de AA das embalagens para as bebidas que estão em contato com as embalagens.

Na literatura encontra-se vários estudos sobre a migração do AA residual, presente nas embalagens, para as bebidas. Bem como, desenvolvimento de novos métodos de quantificação do mesmo como Abe *et al.*, (2021) que fizeram a determinação dos níveis de formaldeído e acetaldeído em água mineral engarrafada em PET usando um método analítico desenvolvido por Kobayashi *et al.*, (2016) utilizando cromatografia líquida-detector de adsorção ultravioleta (LC/UV), espectrometria de massa (LC/MS) para a determinação simultânea de formaldeído e acetaldeído em água potável.

Choodum *et al.*, (2007) realizaram a medição de AA residual em garrafas PET, propondo um método de preparo de amostra mais rápido do que o convencional, no qual foi utilizado um sistema de aquecimento construído em laboratório e acoplado a cromatografia gasosa-detector de ionização de chama (GC-FID) em condições otimizadas. Os resultados foram uma tremenda redução do tempo de preparação da amostra de 24 horas, para o método convencional, para apenas uma hora no método proposto.

Baumjohann & Harms (2015) desenvolveram um método HPLC-MS/MS para estudar as características de migração do acetaldeído em água mineral embalada com polietileno tereftalato (PET). O método consiste no preparo da amostra com derivatização utilizando 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) sem quaisquer etapas de pré-concentração. Com esse método foram analisadas amostras da Alemanha e avaliada a correlação entre a concentração de acetaldeído e outras características das amostras ilustrando a aplicabilidade do método.

Dentre variáveis como tamanho da garrafa, teor de CO₂ da água mineral e influência da luz, também foi estudado por Baumjohann & Harms (2015) a composição da garrafa PET, como por exemplo, PET-PCR. Observando-se ainda que o tipo de material PET impactou significativamente na migração do acetaldeído, uma vez que foram medidas altas concentrações de acetaldeído na água mineral embalada em garrafas PET feitas com uma porcentagem de PET reciclado. Eles ressaltaram ainda, a necessidade de mais pesquisas sobre a influência da composição exata das garrafas PET, em particular a quantidade de PET reciclado, na migração do acetaldeído para melhorar a qualidade da água mineral a longo prazo.

Logo, para utilizar o PET-PCR como matéria-prima na produção de um produto com percentual do mesmo, é necessário o estudo desse, e dos impactos dos processos de transformação do PET, como processo de injeção e sopro.

Diante disso, este trabalho tem o objetivo de avaliar a influência da mistura do PET-V com o PET-PCR na concentração de AA empregando a cromatografia gasosa por *headspace*. Para tanto, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Obter as amostras de PET-V amorfo (pós polimerização em fase líquida) e semicristalino (pós polimerização em fase sólida), e PET-PCR amorfo, ambas com uma empresa no Cabo de Santo Agostinho – PE;
- Analisar o teor de acetaldeído nas amostras, separadamente, por cromatografia gasosa por *headspace* utilizando a metodologia ASTM F2013-01;
- Preparar as misturas de PET-V amorfo com 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80% de PET-PCR e analisar o teor de acetaldeído por cromatografia gasosa por *headspace* utilizando a metodologia ASTM F2013-01;
- Realizar a análise de dados;

3 METODOLOGIA

O acetaldeído é determinado por cromatografia gasosa utilizando-se a técnica de injeção por *headspace*. O Acetaldeído é extraído da amostra por aquecimento em um vaso fechado e um volume conhecido do gás é injetado no cromatógrafo para a determinação da concentração, conforme ASTM F2013- 01.

O CG foi calibrado com soluções aquosas de AA que compõem a curva analítica, onde são contempladas as concentrações: 0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00, 10,0; 25,0; 50,0 e 100,0 ppm de AA. Neste trabalho foram utilizadas as curvas analíticas que já estavam salvas no equipamento, realizada conforme cronograma de calibração do mesmo.

3.1 REAGENTES, EQUIPAMENTOS E UTENSÍLIOS

3.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados estão listados na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1. Reagentes utilizados para análise de AA no CG.

Nome	Fórmula	Pureza	Fabricante
Acetaldeído PA	H3CCOH	99%	Merck
Nitrogênio	N ₂	99,999%	Air liquide
Nitrogênio Líquido	N ₂ (l)	-	Air liquide
Hidrogênio	H ₂	99,999%	Air liquide
Ar sintético	mistura de nitrogênio 78% (N2) e oxigênio 21% (O2)	-	Air liquide
Hélio	He	99,999%	Air liquide
Água	H ₂ O	Desmineralizada	Obtida através da ETA* da indústria que forneceu as amostras de PET
Acetona	H3CCOCH3	P.A	Êxodo Científica

*ETA: Estação de tratamento de água.

3.1.2 Equipamentos e utensílios

Os equipamentos e utensílios utilizados para a realização das análises foram:

- I. Balança analítica para 0,0001 g;
- II. Cromatógrafo gasoso para coluna capilar, FID;
- III. Sistema de injeção por *Headspace* – CombiPal;
- IV. Coluna capilar BP 20 (Polietileno Glicol) 25m * 0,53mm * 2 µm filme;
- V. Triturador centrífuga com peneira 1 mm (Moedor ultra centrífugo ZM 200) (Figura 5);
- VI. Frascos headspace de 20 mL com lacre de alumínio imantado e septos de PTFE/borracha;
- VII. Lacrador e delacrador para frascos *headspace*;
- VIII. Equipamentos de proteção individual (luvas nitrílicas e criogênicas, óculos de ampla visão, jaleco e face-shield);
- IX. Aspirador de pó;
- X. Materiais gerais para uso em laboratório.

A Figura 5, refere-se ao moinho utilizado para triturar os chips de PET sob resfriamento com nitrogênio líquido.

Figura 5. Moedor ultra centrífugo ZM 200 Retsch®.



Fonte: Adaptado de Amazon, (2025) e Certified MTP, (2025).

O cromatógrafo que foi utilizado para determinar as concentrações de AA nas amostras foi do modelo 7890 A da Agilent Technologies, com sistema de injeção por *headspace* CTC CombiPal (Figura 6).

Figura 6. Agilent 7890A with CTC Combipal.

Fonte: Conquer scientific (2025).

3.1.3 Condições Analíticas do Cromatógrafo Gasoso (CG) e headspace

Os parâmetros configurados para as condições analíticas do cromatógrafo gasoso e do *headspace*, estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros do CG e *headspace*

CG		<i>headspace</i>	
Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Coluna capilar	BP 20 - 25 m * 0.53 mm I.D. * 2 µm filme	Seringa	2,5 mL – HS
Gás de arraste	Hélio	Ciclo	Macro HS-OL4-V2
Gás de chama	Hidrogênio e Ar Sintético	Volume de injeção	500 µL
Temperatura do forno	Inicial 50°C por 3 min.- 30°C/min. até 200°C por 2 min	Temperatura de incubação	150 °C
Temperatura do Injetor	200 °C	Tempo de incubação	60 min. (10 min. para calibração)
Temperatura do Detector	250 °C	Temperatura da seringa	100 °C
Pressão da coluna	6,956 psi	Velocidade do agitador	500 rpm
Razão de Split	2:1	Injetor	GC Inj1
		Velocidade de injeção	500 µL/s

Fonte: A autora (2025).

3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS

Para compor as misturas, foram pesadas separadamente e com auxílio de balança analítica as amostras de PET-V amorfo e PET-PCR (Figura 7), de acordo com as quantidades necessárias para cada porcentagem como descrito na Tabela 3.

Figura 7. Amostras de PET-V e PET-PCR amorfas.



Fonte: A autora (2025).

Após a pesagem, as amostras foram homogeneizadas com as quantidades correspondentes de cada tipo de amostra, a fim de obter as porcentagens de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 80% de PET-PCR.

Tabela 3. Identificação e preparo das amostras de PET-V amorfo com PET-PCR amorfo.

ID Amostra	Descrição	Massa de PET-V (g)	Massa de PET-PCR (g)	% de PET-PCR
PCR_0	Amostra de PET-V*	10	0	0
PCR_10	Amostra de PET-V + 10% de PET PCR (m/m)	9	1	10
PCR_20	Amostra de PET-V + 20% de PET PCR (m/m)	8	2	20
PCR_30	Amostra de PET-V + 30% de PET PCR (m/m)	7	3	30
PCR_40	Amostra de PET-V + 40% de PET PCR (m/m)	6	4	40
PCR_50	Amostra de PET-V + 50% de PET PCR (m/m)	5	5	50
PCR_60	Amostra de PET-V + 60% de PET PCR (m/m)	4	6	60
PCR_80	Amostra de PET-V + 80% de PET PCR (m/m)	2	8	80
PCR_100	Amostra de PET-PCR*	0	10	100

* Ambos no estado amorfo.

Fonte: A autora (2024)

Na amostra de PET virgem semicristalino (Figura 8) não foi realizada nenhuma mistura, já que a mesma foi usada para fins de comprovação que após o processo de polimerização em fase sólida o teor de AA é drasticamente reduzido.

Figura 8. Amostra de PET-V semicristalino.



Fonte: A autora (2025).

3.3 DETERMINAÇÃO DE ACETALDEÍDO EM PET – (ASTM-F2013-01)

Inicialmente, foi realizada a limpeza criteriosa do moinho de facas com aspirador de pó e acetona, eliminando todo e qualquer resíduo existente. Enquanto isso, a amostra a ser moída é colocada no suporte para ser resfriada no cilindro criogênico de nitrogênio líquido. Imediatamente, ao ser retirada do cilindro criogênico, ainda sob resfriamento com nitrogênio líquido, a amostra de PET foi moída (Figura 9) no moinho de facas.

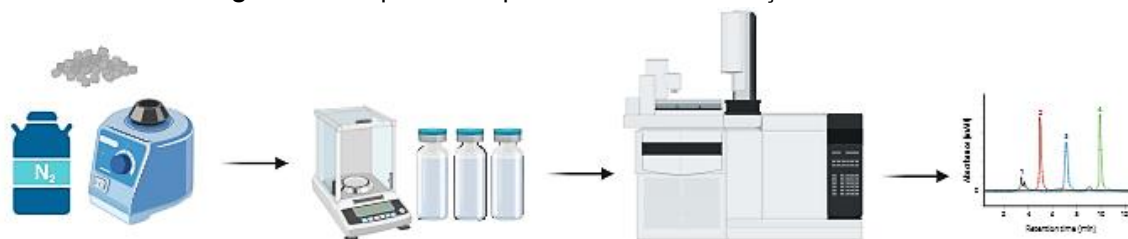
Figura 9. Amostras moídas.



Fonte: A autora (2025).

Em seguida, e imediatamente após moagem, pesou-se $0,2 \pm 0,0020$ g de amostra em frasco de 20 mL para *headspace*, previamente limpo e seco. A massa foi anotada. Posteriormente, o frasco é lacrado. Verificou-se a fixação do lacre de alumínio para evitar vazamento, e em seguida o frasco deve ser inserido na bandeja de amostras do CG (Figura 10).

Figura 10. Esquema simplificado da determinação de AA em PET.



Fonte: A autora (2025).

No cadastro da amostra foram inseridas as informações de nome da amostra, método e massa de acordo com a posição na bandeja. Essa etapa garante que o injetor automático do *headspace* colete a amostra correspondente. O método foi selecionado de acordo com o *range* de concentração esperada para cada tipo da resina (Tabela 4).

Tabela 4. Escolha do método no *software*.

Amostra	Método
PET-V semicristalino	até 5 ppm
PET-V amorfo	até 100 ppm
PET-PCR amorfo	até 100 ppm
Misturas de PET-V com PET-PCR	até 100 ppm

Fonte: A autora (2025).

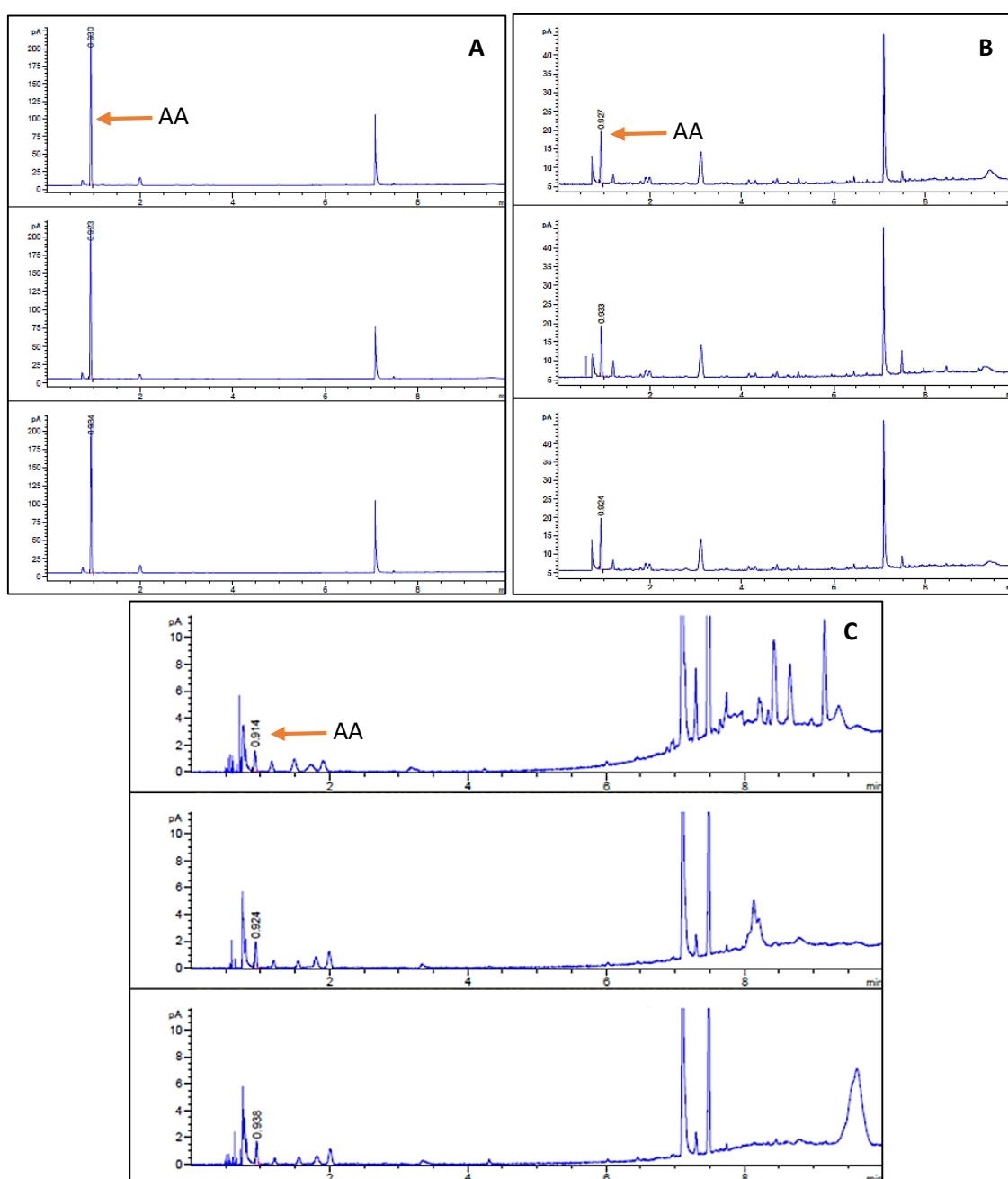
As amostras foram analisadas em triplicata no intuito de aumentar a precisão e confiabilidade dos resultados. E, os resultados foram avaliados pelo desvio padrão, expresso em barras de erro nos dados de cada amostra, e com eles foi calculado o coeficiente de variação (CV) dos experimentos. Os teores de acetaldeído das amostras, foram dados pelos cálculos realizados no *software* do equipamento de acordo com a massa fornecida e os parâmetros do método.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TEOR DE ACETALDEÍDO EM PET-V (AMORFO E SEMICRISTALINO) E PET-PCR SEPARADAMENTE, POR CROMATOGRAFIA GASOSA POR *HEADSPACE*

Para as amostras analisadas separadamente foram obtidos os cromatogramas apresentados na Figura 11.

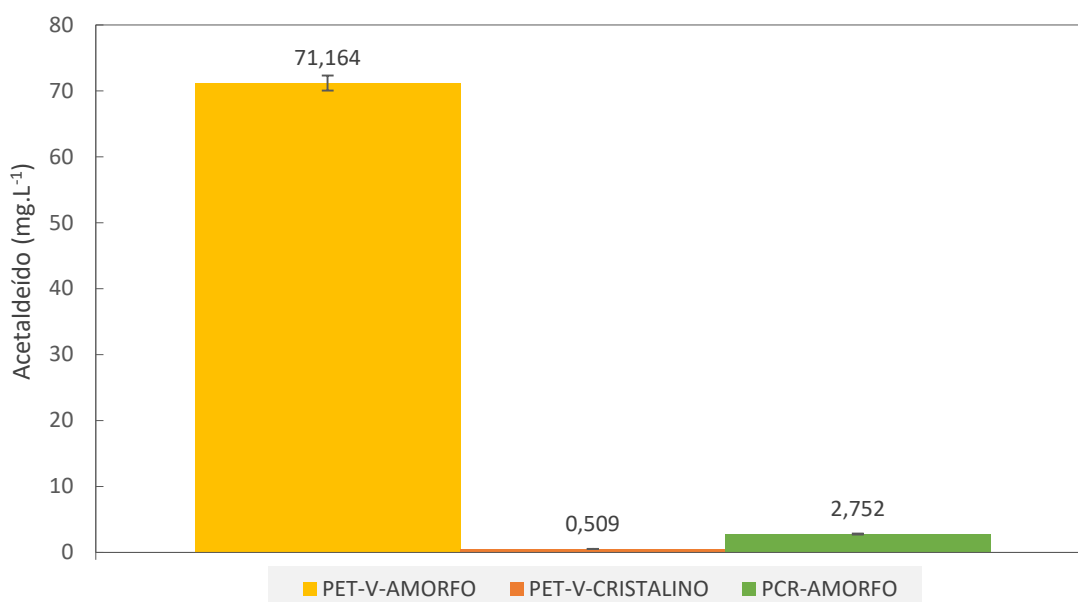
Figura 11. Cromatogramas da amostra de (A) PET-V amorfo, (B) PET-PCR amorfo e (C) PET-V semicristalino.



Fonte: a autora (2025).

Na Figura 11 estão indicados o AA individual das amostras em seus cromatogramas correspondentes, o qual possui tempo de retenção de aproximadamente 0,9 minutos, para as condições do método e curva analítica do equipamento utilizado. Com os resultados individuais de AA das amostras, foi construído um gráfico que consta a média de cada amostra e o desvio padrão das medidas, bem como, o CV do experimento (Figura 12). Esse experimento apresentou uma baixa variabilidade experimental, evidenciado pelo CV= 2,66% (ANVISA, 2025c).

Figura 12. AA nas amostras de PET-V amorfo e semicristalino, e na amostra de PET-PCR amorfo (CV=2,66%). Médias n=3.



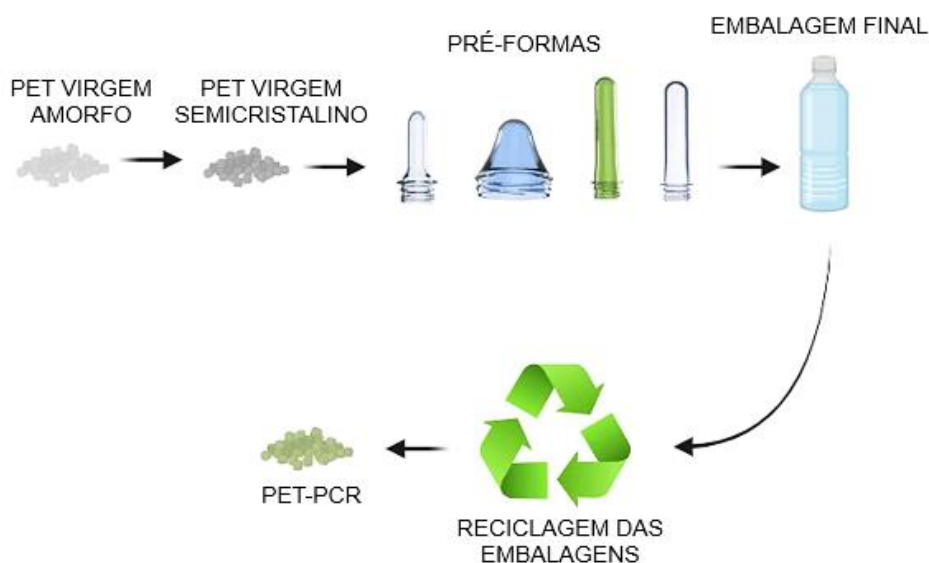
Fonte: a autora (2025).

Na Figura 12, o PET-V amorfo, obtido após a polimerização contínua, possui alto teor de AA apresentando uma média de 71,164 mg.L⁻¹, esse fato já é esperado devido reações de degradação que ocorrem durante esse processo. Dependendo da tecnologia que a indústria possui, para fabricação de PET, são estipulados os parâmetros de controle de processo e produto em cada etapa da produção. No geral, o parâmetro AA pode ter um *range* de 30 a 150 mg.L⁻¹ de acetaldeído aceitável na produção do chip amorfo virgem, esse faixa é baseada na capacidade do processo em removê-lo na etapa de polimerização em fase sólida (Scheirs e Long, 2003).

A etapa de polimerização em fase sólida tem como um dos objetivos a redução dos teores de AA, que são drasticamente removidos, devido as condições de temperatura, pressão e fluxo de gás inerte presentes nessa tecnologia de fabricação, originando assim, um PET-V semicristalino com baixo teor de AA (Scheirs e Long, 2003). A amostra de PET-V semicristalino apresentou teor médio de $0,509 \text{ mg.L}^{-1}$ de AA, conforme mencionado por Scheirs e Long (2003) que para o PET de grau garrafa, geralmente é especificado por fornecedor e comprador, um teor de acetaldeído abaixo de 1 mg.L^{-1} .

O PET-PCR amorfo apresentou uma média de $2,752 \text{ mg.L}^{-1}$ de AA. Ele é proveniente de embalagens que foram fabricadas a partir do processo de injeção e sopro que, dentre outros, tem a função de moldar o PET conforme o formato de embalagem requerida, utilizando o PET semicristalino como matéria-prima, o qual é o produto final da produção do PET e apresenta teor de AA $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$ (Figura 13).

Figura 13. Ciclo de obtenção do PET-PCR.



Fonte: Adaptado de PowerJet, 2025.

Logo, é esperado que o PET-PCR apresente teores de AA acima de 1 mg.L^{-1} , devido ao *stress* térmico que sua matéria-prima é exposta no processo de fabricação das embalagens, bem como, no ciclo de utilização e descarte da mesma.

Os processos de moldagem de PET incluem, primeiramente, a secagem, para retirar a umidade que o PET pode ter absorvido no intervalo de produção e armazenamento do mesmo. Em seguida, a resina é fundida podendo ser injetada em uma matriz moldada com o formato da embalagem, ou em formato de pré-formas que

é uma modelagem da garrafa no processo anterior ao de sopro. Posteriormente, a pré-forma é encaminhada ao processo de sopro, adquirindo o formato final da embalagem (Farias, 2024).

A resina pode, ainda, ser submetida ao processo de moldagem por injeção e sopro com estiramento, conhecido também pela sigla ISBM (*Injection Stretch Blow Molding* - Moldagem por Sopro Estiramento por Injeção) no qual a pré-forma é produzida, depois reaquescida, estirada e moldada no formato final da embalagem (Farias, 2024).

Durante esses processos podem ocorrer degradações térmicas devido aos estágios de temperaturas e tempo de residência do material fundido nas etapas, bem como, ao atrito no contato da resina com o maquinário de injeção e sopro para a produção das garrafas. Por isso, uma resina que é fabricada com teores abaixo de 1mg.L^{-1} de AA, tende a atingir valores acima desse, pós processo de moldagem (Azevedo, 2016).

Na Tabela 5, estão os valores estabelecidos pela Norma Brasileira ABNT NBR 15588:2008 (2008) para o teor máximo individual de acetaldeído nas pré-formas designadas para o envase de águas e refrigerantes.

Tabela 5. Teor máximo individual de AA em pré-formas para embalagens descartáveis e retornáveis.

Tipo de bebida	Tipo de embalagem	Teor máximo individual de AA (mg.L^{-1})
Água mineral com e sem gás	Descartável	≤ 6
Preparado líquido aromatizado e refrigerante	Descartável	≤ 15
Preparado líquido aromatizado e refrigerante	Retornável	≤ 25

Fonte: Norma Brasileira ABNT NBR 15588:2008 (2008).

Neste sentido, é esperado que o teor de AA varie até 25mg.L^{-1} no PET-PCR, dependendo das embalagens utilizadas na reciclagem que darão origem ao mesmo. Logo, para que a pré-forma originada da produção de PET com % de PET-PCR, esteja dentro da norma NBR 15588:2008, é preciso que a matéria-prima utilizada esteja com níveis baixos de AA, além de todo o controle do processo de transformação da embalagem.

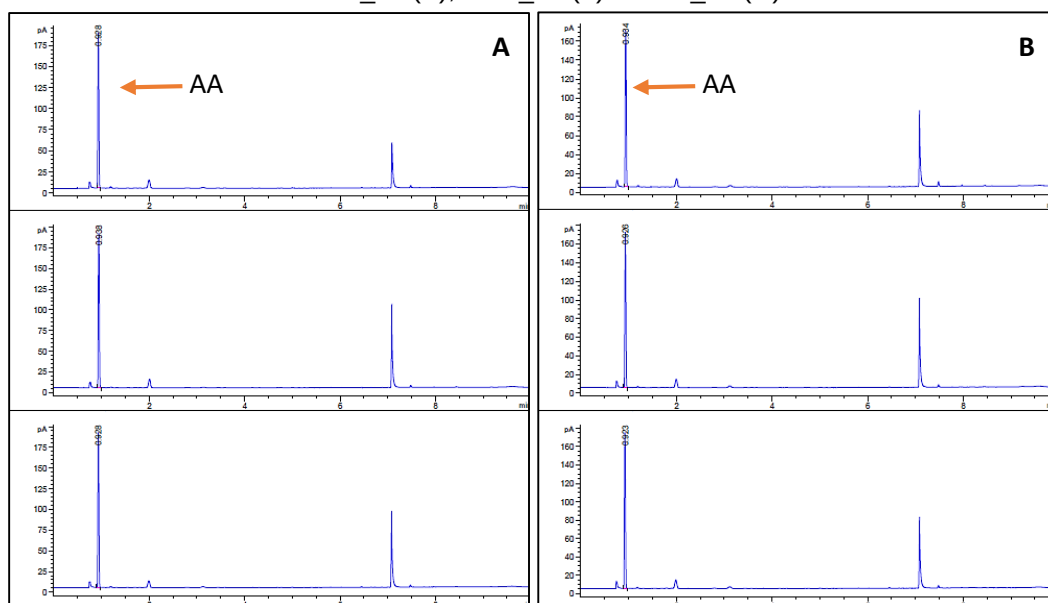
O Informe Técnico nº 71, de 11 de fevereiro de 2016 da ANVISA, esclarece que os materiais que entram em contato com alimentos podem transferir substâncias que representam risco à saúde daqueles que consomem estes alimentos, por isso, esses materiais estão sujeitos à fiscalização por parte da ANVISA. Ainda segundo esse informe, uma das documentações técnicas necessária para o registro do PET-PCR são os laudos que comprovam os estudos de migração específica de agentes químicos que podem ser prejudiciais à saúde. Um dos agentes químicos citados pelo informe, é o AA (ANVISA, 2025a).

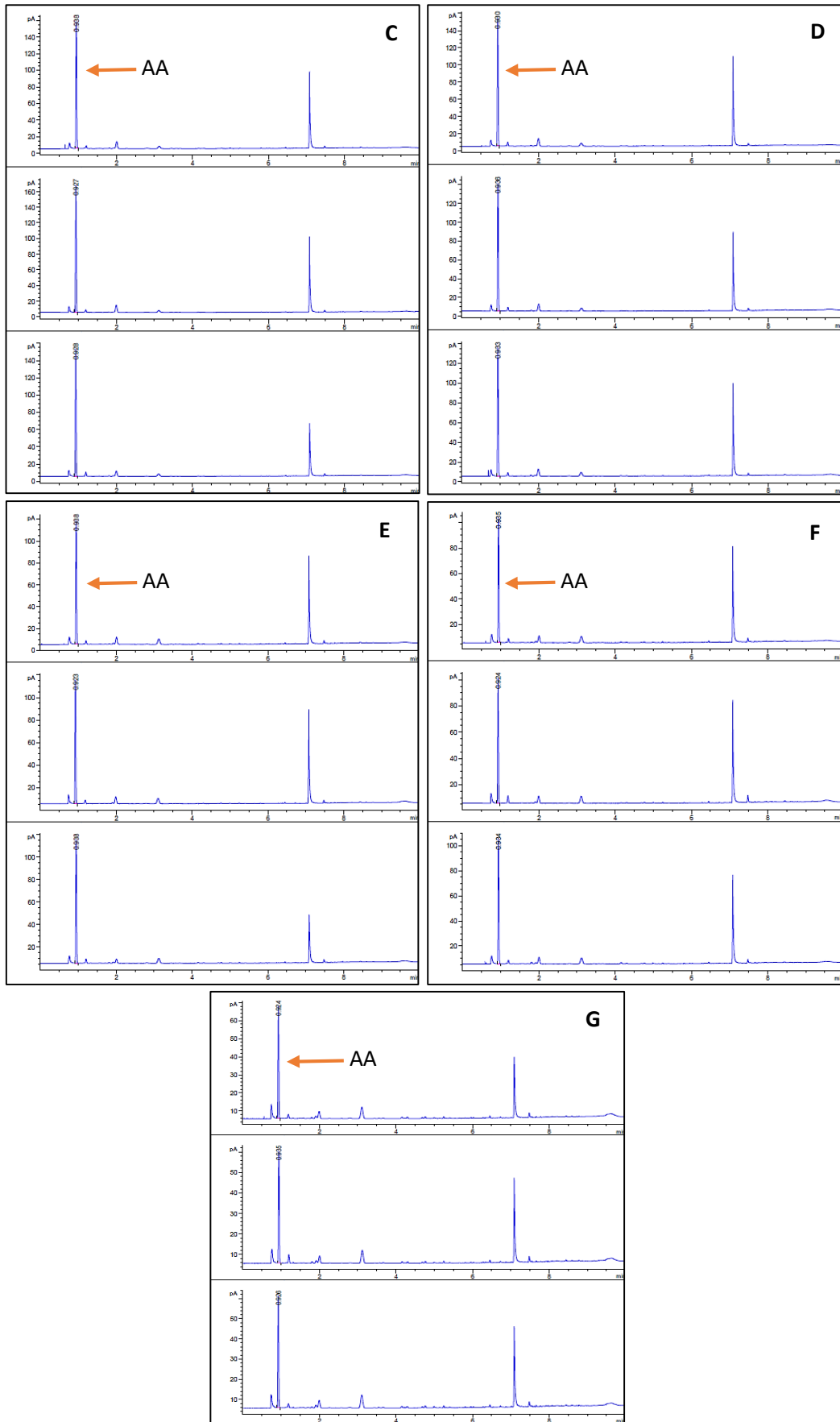
Dito isso, para o PET-PCR não foram encontrados limites de AA residual, e sim o limite de migração específica, que é $LME(T) = 6 \text{ mg/kg}$ expresso como acetaldeído (RDC n. 56/2012). O qual, é o limite de migração específica de grupo (quantidade máxima transferida permitida) em alimentos ou seus simulantes, expresso como o total dos grupos ou substâncias indicadas (ANVISA, 2025b).

4.2 TEOR DE ACETALDEÍDO NAS MISTURAS DE PET-V AMORFO COM 10, 20, 30, 50, 60, 80% DE PET-PCR AMORFO ATRAVÉS DE CROMATOGRAFIA GASOSA POR HEADSPACE

Para as misturas de PET-V amorfo com 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 80% de PET-PCR amorfo foram obtidos os cromatogramas da figura 14.

Figura 14. Cromatogramas das misturas: PCR_10 (A), PCR_20 (B), PCR_30 (C), PCR_40 (D), PCR_50 (E), PCR_60 (F) e PCR_80 (G).

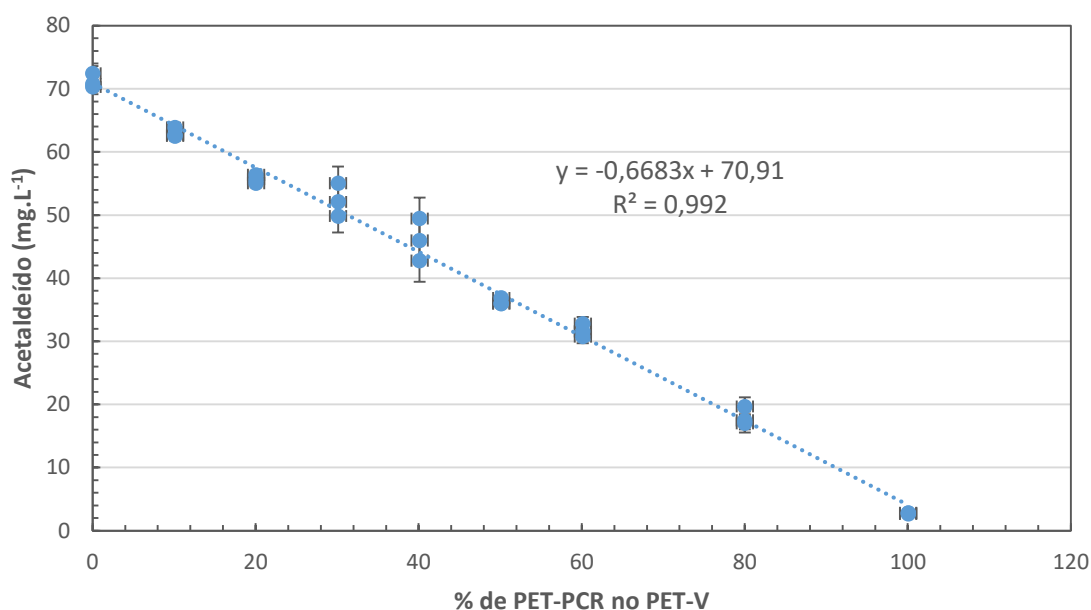




Fonte: a autora (2025)

Com os resultados de AA das misturas de PET-V e PET-PCR amorfos, e os resultados dessas amostras individuais, foi construído um gráfico (Figura 15) que consta a média de cada amostra e o desvio padrão das medidas expresso em barras de erro. Além disso, foi calculado o CV do experimento.

Figura 15. AA nas misturas de PET-V amorfo com PET-PCR amorfo nas proporções de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 80% de PET-PCR amorfo (CV=3,67%) Média n=3.



Fonte: a autora (2025).

Na Figura 15, observa-se uma diminuição da concentração de AA à medida que aumenta a porcentagem de PET-PCR amorfo nas amostras. Esse resultado é matematicamente esperado, quando observamos, separadamente, o resultado obtido das amostras de PET-V amorfo e PET-PCR. Sendo assim, quando há o aumento da % do PET-PCR amorfo, que apresentou um teor mais baixo de AA com relação ao PET-V amorfo, ocorre a diminuição do teor de AA, e essa relação apresentou um resultado linear com um coeficiente de correlação 0,992.

Foi realizado um estudo da variabilidade experimental, no qual foi obtido o CV= 3,67%. Esse coeficiente de variação indica baixa variabilidade experimental, sugerindo muito boa precisão nas repetições realizadas para as diferentes concentrações de PET-PCR no PET-V. (ANVISA, 2025c).

A variabilidade observada nas concentrações de 30 e 40% de PET-PCR no PET-V pode estar relacionada a fatores como a heterogeneidade do material

reciclado, variações no processo de fabricação ou interferências durante a análise. Esses fatores podem ter contribuído para a maior dispersão observada nos resultados, refletindo a necessidade de um controle ainda mais rigoroso nas etapas de preparação e análise das amostras.

Mas, no geral, se utilizássemos o PET-PCR como parte da matéria-prima da produção de PET, esse componente não teria impacto negativo no teor de AA. Pois, a resina amorfa de PET-PCR apresentou teor de AA equivalente a 4% do teor de AA da amostra de PET-V amorfo. Com isso, não contribuiria para valores elevados de AA na pré-forma, e consequentemente na embalagem, caso fossem seguidos os controles de temperatura e atrito das etapas envolvidas no processo de fabricação das embalagens.

Esse resultado também foi observado por Bueno *et al* (2020) que no estudo da influência do uso de PET-V e PET-PCR nos parâmetros de qualidade da produção de embalagens destinadas a bebidas, concluiu que a mistura 80/20 não apresentou aumento na concentração de AA. Mas, segundo ele, outros parâmetros de qualidade foram afetados.

5 CONCLUSÃO

O PET-V amorfo que é obtido após a etapa de polimerização em fase líquida, apresentou uma média de $71,164 \text{ mg.L}^{-1}$ de AA, e esse resultado está dentro da faixa esperada para esse tipo de amostra, pois, geralmente nessa etapa, o AA pode apresentar valores entre 30 a 150 mg.L^{-1} , considerado aceitável na produção do chip amorfo virgem já que nessa etapa da produção do PET, ocorrem as reações de degradação com maior intensidade.

O limite de AA para o PET-V semicristalino é estabelecido, por fornecedor e comprador, geralmente, em até 1 mg.L^{-1} . A amostra estudada apresentou uma média de $0,509 \text{ mg.L}^{-1}$ de AA, estando dentro do esperado, já que nessa etapa da produção de PET os níveis de AA são drasticamente removidos pelas condições de temperatura, pressão e fluxo de gás inerte presentes na etapa de polimerização em fase sólida.

A amostra de PET-PCR amorfo estudada, apresentou uma média de $2,752 \text{ mg.L}^{-1}$ de AA. É compreensível que essa amostra apresente AA acima de 1 mg.L^{-1} já que ela é proveniente de embalagens que foram fabricadas a partir do processo moldagem do PET, que envolve variações de temperaturas elevadas e atrito no contato da resina com o maquinário, além da exposição a diferentes condições no seu ciclo de utilização e descarte da mesma.

A Norma Brasileira ABNT NBR 15588:2008 (2008) estabelece o teor máximo individual de acetaldeído nas pré-formas designadas para o envase de águas e refrigerantes. O menor teor individual de AA aceitável, é 6 mg.L^{-1} para embalagens descartáveis usadas no envase de água mineral com e sem gás, por exemplo. Sendo assim, a resina precursora da pré-forma deve ter um nível de AA que após todo processo de moldagem da pré-forma até a embalagem final, não atinja valores acima de 6 mg.L^{-1} .

Constatou-se que na mistura de PET-V amorfo com PET-PCR amorfo ocorreu uma diminuição do AA conforme aumento da % de PET-PCR. Portanto, se utilizado o PET-PCR como parte da matéria-prima da produção de PET, o mesmo não teria impacto negativo na concentração de AA. Pois, a resina amorfa de PET-PCR apresentou teor de AA equivalente a 4% do teor de AA gerado na produção do PET-V amorfo. E, conseqüentemente, não contribuiria para altos valores de AA na pré-

forma. Mantendo o produto especificado quanto aos níveis de AA, e oferecendo um produto fabricado com PET reciclado pós consumo, que possui apelo ambiental.

No entanto, é importante ressaltar, que como há variações de produção e tipos de processo de moldagem, seria indispensável conhecer os lotes de PET-PCR para se certificar dos seus parâmetros e da capacidade do processo em manter as especificações. Além disso para o PET, no geral, existem diversos outros parâmetros que avaliam a qualidade do mesmo quanto à legislação aplicável, e quanto ao *grade* estabelecido por cada empresa para a funcionalidade a qual a resina fabricada será destinada. Sendo importante avaliar a influência da utilização de % de PET-PCR também nesses outros parâmetros.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 15395:2006. **Garrafa soprada de PET para refrigerantes e águas – Requisitos e métodos de ensaio.** 2006.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 15588:2008. **Pré forma de PET para sopro de embalagem para alimentos e bebidas - Requisitos e métodos de ensaio.** 2008.

ABE, Y; KOBAYASHI N; YAMAGUCHI, M; MUTSUGA, M; OZAKI, A; KISHI, E; SATO, K. **Determination of formaldehyde and acetaldehyde levels in poly(ethylene terephthalate) (PET) bottled mineral water using a simple and rapid analytical method.** Food Chemistry. 344, 2021.

ABIPEP – Associação Brasileira da Indústria do PET. **História da embalagem PET.** Disponível em: <https://abipet.org.br/historia-da-embalagem-pet/> Acesso em: Dez, 2024a.

ABIPEP – Associação Brasileira da Indústria do PET. **Reciclagem de PET mantém crescimento, mesmo com os desafios da coleta seletiva.** Disponível em: <https://abipet.org.br/2022/12/02/reciclagem-de-pet-mantem-crescimento-mesmo-com-os-desafios-da-coleta-seletiva/> Acesso em: Dez, 2024 b.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Informe Técnico nº 71, de 11 de fevereiro de 2016.** Disponível em: < https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/alimentos/informes/copy_of_71de2016 > Acessado em: Mar., 2025a.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **RESOLUÇÃO - RDC Nº 56, DE 16 DE NOVEMBRO DE 2012.** Disponível em: < https://anvisa.gov.br/legis/datalegis/net/action/ActionDatalegis.php?acao=abrirTextoAto&tipo=RDC&numeroAto=00000056&seqAto=000&valorAno=2012&orgao=RDC/DC/ANVISA/MS&codTipo=&desItem=&desItemFim=&cod_menu=1696&cod_modulo=134&pesquisa=true > Acessado em: Mar., 2025b.

ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **RESOLUÇÃO-RE Nº 899, DE 29 DE MAIO DE 2003.** Disponível em: < https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html > Acessado em: Mar., 2025c

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. ASTM F2013 – 10. **Standard test method for determination of residual acetaldehyde in polyethylene terephthalate bottle polymer using an automated static head-space sampling device and a capillary GC with a flame ionization detector.** United States (Reapproved 2023).

AMAZON. **20.823.0003 Series ZM 200 Ultra Centrifugal Mill with 900 mL Cassette, 120V.** Disponível em: <https://www.amazon.com/Retsch-20-823-0003-Ultra-Centrifugal-Cassette/dp/B00C1NJO9C> Acesso em: Jan, 2025.

AWAJA, F.; PAVEL, D. **Recycling of PET**. 1453-1477p. European Polymer Journal, vol. 41, nº 7. Ottawa, Canada (2005).

AZEVEDO, A.S.B. **influência das condições de armazenamento no Envelhecimento de preformas de polietileno tereftalato (pet) para embalagens de bebidas carbonatadas**. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas, 2016..

BAUMJOHANN, N; HARMS, D; **Development of an LC-MS/MS method for studying migration characteristics of acetaldehyde in polyethylene terephthalate (PET)-packed mineral water**. Foods Additives & Contaminants: Part A. Vol. 32, Nº 9, 1552-2560, 2015.

BENYATHIAR, P; KUMAR, P; CARPENTER, G; BRACE, J; MISHRA, D.K. **Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review**. Polymers, 14, 2366. 2022.

BHARADWAJ, C; PURBEY, R; BORA, D; CHETIA, P; MAHESWARI, U; DUARAH, R; DUTTA, K; SADIKU, E.R; VARAPRASAD, K; JAYARAMUDU, J. **A review on sustainable PET recycling: Strategies and trends**. Materials Today Sustainability, V 27, 2024.

BRITO, A.C; VINHAS, G.M; ALMEIDA, Y.M.B; WELLEN, R.M.R; CANEDO, E.L; RABELLO, M.S. **Efeito da adição de PHB na cristalização a frio do PET**. Polímeros, vol. 22, n. 2, p. 111-116, 2012.

BUENO, E; CUNHA, E.J.S; RACANELLI, L.A; SOUZA, J.A.S. **A Influência do Uso de Polietileno Tereftálico Virgem (Pet-V) e Pós-Consumo Reciclado (Pet-Pcr), nos Parâmetros de Qualidade na Produção de Embalagens Destinadas a Bebidas**. Braz. J. of Develop., Curitiba, v. 6, n. 1, p.2189-2208 jan. 2020.

CERTIFIED MTP. **RETSCH Ultra Centrifugal Mill ZM 200**. Disponível em: <https://certifiedmtp.com/retsch-ultra-centrifugal-mill-zm-200/> Acesso em: Jan, 2025.

CHOODUM, A; THAVARUNGKUL, P; KANATHARANA, P. **Acetaldehyde residue in polyethylene terephthalate (PET) bottles**. Journal of Environmental Science and Health. Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes, 42:5, 577-583, 2007.

CONQUER SCIENTIFIC. **Agilent 7890A with CTC Combipal**. Disponível em: <https://conquerscientific.com/product/agilent-7890a-with-ctc-combipal/> Acesso em: Jan, 2025.

CRUZ, S.A; OLIVEIRA, E.C; OLIVEIRA, F.C.S; GARCIA, P.S; KANEKO, M.L.Q.A; **Polímeros reciclados para contato com alimentos**. Polímeros, vol. 21, nº 4, p. 340-345, 2011.

DUTRA, C.B. **Desenvolvimento e validação de métodos analíticos para a determinação de contaminantes em polietileno tereftalato e polietileno de alta**

densidade pós-consumo. Universidade estadual de campinas. SP - Campinas, 2010.

FARIAS, A.L.D. **Avaliação do Ciclo de Vida de Embalagens PET Virgem e PET Reciclado.** UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Florianópolis, 2024.

FIORILLO, C; TROSSAERT, L; BEZERAJ, E; DEBRIE, S; OHNMACHT, H; STEEBERGE, P.H.V; D'HOOGHE, D.R; EDELEVA, M. **Molecular and material property variations during the ideal degradation and mechanical recycling of PET.** RSC Sustainability, Vol. 2, Edição 12 ,Nov. 2024, Pág. 3596-3637.

FIGUEIRO, P.S. **A logística reversa de pós-consumo vista sob duas perspectivas na cadeia de suprimentos.** Dissertação de Mestrado. UFRS, Porto Alegre, 2010.

GARCIA, E.E.C. **Você conhece o lado químico do PET?** Instituto de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens. CETEA. Vol. 9, Nº4, 1997.

GERASSIMIDOU, S; LANSKA, P; HAHLADAKIS, J.N; LOVAT, E; VANZETTO, S; GEUEKE, B; GROH, K.J; MUNCKE, J; MAFFINI, M; MARTIN, O.V; LACOVIDOU, E. **Unpacking the complexity of the PET drink bottles value chain: A chemicals perspective.** Journal of Hazardous Materials. 430 (2022) 128410.

JAMBECK, J. R.; WALKER-FRANKLIN, W. **The impacts of plastics' life cycle.** One Earth. v 6, p. 600-606, 2023.

KOBAYASHI, N; SUZUKI, T; KOSUGI, Y; HISHIKI, M; KADO, Y; KANETA, S; H. UEDA , N. KAWAI , Y. KITAMOTO , K. TSUCHIYA , S. KIMURA , K. FURUKAWA , N. IWAMA , H. NAKAMURA , T. KASUYA , H. HORIIKE , Y. KYONO , R. TAKAHARA , N. BABA , N. SATO , R. KUBOTA , Y. IKARASHI. **Development and validation of na analytical method for the simultaneous determination for formaldehyde and aetaldehyde by liquid chromatography.** Journal of Japan Society on Water Environment, 39, 211-224, 2016.

KONKOL, L. **Contaminant levels in recycled pet plastic.** Swinburne University of Technology. 2004.

MONIZ, O.C. Actividade de projecto laboratorial: **“Reciclagem de Pet via despolimerização e polimerização”.** Dissertação de Mestrado. Universidade de Évora, 2011.

MUTSUGA, M; TOJIMA, T; KAWAMURA, Y; TANAMOTO, K. **Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in polyethylene terephthalate food-packaging materials.** Food Additives and Contaminants,5; 22(8): 783–789, 2005.

POWERJET. **Os tipos comuns de pré-formas de PET.** Disponível em: <https://powerjetmachine.cn/pt/the-common-types-of-pet-preforms/> Acesso em: Abril, 2025.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.A.S; DE PAOLI, M.A. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: **Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem**. Instituto de Química – UNICAMP. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, p. 121-132, 2009.

ROMÃO, W.; DE PAOLI, M. A. **Metodologia para Detectar a Presença do PET Reciclado em Embalagens PET para Alimentos**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP. Campinas, São Paulo, 2009.

SCHEIRS, J; LONG, T. E. **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters**. WILEY SERIES IN POLYMER SCIENCE. John Wiley & Sons, Ltd. England, 2003.

SOARES, L.L.S; BOMFIM, M.V.J; BAZILIO, F.S; ALMEIDA, R.J; ABRANTES, S.M.P; DIAS, M.L; KUNIGAMI, C.N; BRASIL, M.G; SOARES, A.A. **Determinação de acetaldeído e contaminantes em embalagens de pet pós-consumo reciclado**. Revista Analytica, Dezembro 2012/Janeiro 2013, Nº 62.

TARLOWSKA, E., KNEZIC, N. PLASTICS RECYCLERS EUROPE. **25 years of making plastics circular**. v. 2, 2022. Disponível em: <https://www.plasticsrecyclers.eu/wp-content/uploads/2022/10/25-years-of-making-plastics-circular.pdf>. Acesso em Jan, 2025.

UZOSIKE, C.C; YEE, L.H; PADILLA, R.V. **Small-Scale Mechanical Recycling of Solid Thermoplastic Wastes: A Review of PET, PEs, and PP**. Energies, 16, 1406, 2023.

VANINI, G.; CASTRO, E. V. R.; FILHO, E. A. S.; ROMÃO, W. **Despolimerização Química de PET Grau Garrafa Pós-consumo na Presença de um Catalisador Catiônico, o Brometo de Hexadecil-trimetilamônio (CTAB)**. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Revista Polímeros, vol. 23, Nº. 3, p. 425-431, 2013.

ZAMORA, A. M.; CATERBOW, A.; NOBRE, C. R. et al. **Atlas do Plástico: Fatos e Números Sobre o Mundo dos Polímeros Sintéticos**. Fundação Heinrich Böll, ISBN 978-65- 87665-02-3, Rio de Janeiro, 2020. Disponível em: <https://br.boell.org/pt-br/2020/11/29/atlas-do-plastico>. Acesso em: jan. 2025.

WHELAN, T. **The Bekum Blow Moulding Handbook**. 1. ed. London: Bekum Maschinenfabriken GmbH, 1989.