

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabalho de Conclusão de Curso

Sophia Helena Felisbino Bonatti

**Reciclagem de polímeros para contato com alimento e o uso de
sistemas de leite fluidizado na etapa de descontaminação**

2024

São Carlos

Sophia Helena Felisbino Bonatti

Reciclagem de polímeros para contato com alimento e o uso de sistemas de leite fluidizado na etapa de descontaminação

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Cruz

Co-orientador: Me. Robert Paiva

2024

São Carlos

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS****DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 33/2024/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso**Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)****FOLHA DE APROVAÇÃO****SOPHIA HELENA FELISBINO BONATTI****RECICLAGEM DE POLÍMEROS PARA CONTATO COM ALIMENTO E O USO DE SISTEMAS DE LEITO FLUIDIZADO NA ETAPA DE DESCONTAMINAÇÃO****Trabalho de Conclusão de Curso****Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos**

São Carlos, 26 de agosto de 2024

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz
Membro da Banca 1	Dr. Lucas Henrique Staffa
Membro da Banca 2	Dr. Henrique Finocchio



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 10/09/2024, às 16:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **1577586** e o código CRC **270044E8**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 1577586

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

"Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico: é, também, uma criança colocada à frente de fenômenos naturais que impressionam como se fossem um conto de fadas."

- Marie Curie (1867-1934)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, João e Sandra, por todo o esforço em me proporcionar sempre o melhor, pelo empenho em me dar a chance de conquistar a vida que eu quero e por serem a melhor base que eu poderia pedir. Estendo esses agradecimentos à minha família por todo o apoio e suporte que recebi.

Agradeço às minhas avós, Maria José e Tereza, pelas grandessíssimas mulheres que foram. Obrigada por representarem força, resiliência, perseverança, dedicação e, principalmente, amor. Eu sou quem eu sou por vocês.

Agradeço também às minhas parceiras de graduação e estágio, Ingrid e Mileny, e às minhas companheiras de apartamento ao longo dos anos, Carol, Isabella, Laiane e Thais. Vocês estiveram comigo nas conquistas e nas derrotas, me acompanharam nas “doidices”, me ampararam nas dificuldades e me aconselharam quando talvez nenhuma de nós soubesse com certeza o que estava fazendo... Foi incrível poder contar com vocês nessa montanha-russa de descobertas, sonhos, decepções e realizações que é a graduação. Obrigada por representarem um espaço seguro e por me ensinarem tanto, mesmo que indiretamente.

Agradeço ao meu namorado, Gustavo, pelo amor, carinho, compreensão, paciência e companheirismo. Obrigada por apoiar meus sonhos, por torcer por mim, por me incentivar a crescer, por me ouvir e me amparar quando eu mais preciso e por tranquilizar a agitação ao meu redor nos últimos meses.

Agradeço aos meus amigos de infância, da minha cidade natal, por representarem facilidade, simplicidade e constância em meio a tantas mudanças. Apesar das distâncias físicas e dos longos períodos sem contato, a amizade e a conexão que tenho com vocês nunca muda.

Agradeço à minha orientadora, Sandra Cruz, por me apresentar o mundo da ciência, por estimular minha curiosidade e por instigar e provocar minha vontade de ser melhor. Obrigada por confiar no meu trabalho e me proporcionar grandes oportunidades. Você é uma enorme inspiração.

Agradeço ao meu grupo de pesquisa: Robert, Jéssica Caroline, Grazi, Isabelly, Larissa, Amanda, Maciel, Naiton, Jéssica Fernanda, Letícia, Marina e Maria Antônia, por me receberem de braços abertos. Entre um café e outro, vocês tornaram o mundo acadêmico mais leve, mais divertido e muito mais enriquecedor. Obrigada pela

paciência, pelos ensinamentos, pela colaboração e pelos conselhos. Acompanhar o trabalho e a trajetória de cada um de vocês me inspira e me ensina a valorizar, cada dia mais, a ciência brasileira.

Por fim, agradeço à Afinko, aos meus supervisores, Márcio e Henrique, e a todos os seus colaboradores pelo acolhimento, pelos aprendizados e pelas risadas. Sou muito grata pela oportunidade de trabalhar com vocês e fazer parte dessa equipe.

RESUMO

A reciclagem de polímeros é uma abordagem importante para a manutenção da saúde ambiental, energética e econômica do planeta, sendo que a valorização das resinas recicladas e a viabilização de seu uso em aplicações rigorosas são peças-chaves para o desenvolvimento de soluções sustentáveis. Atualmente, muitos processos de reciclagem já são bem estabelecidos, inclusive visando aplicações exigentes como para contato com alimentos e bebidas, com foco especial em resinas PET-PCR (ou seja, PET reciclado pós-consumo). No entanto, resinas pós-consumo de outras naturezas também são amplamente disponíveis, como o PP, PE e PS, e devem ser destinadas à reciclagem para estimular a circularidade e a sustentabilidade, assim como não devem ser desvinculadas das aplicações em materiais para contato com alimentos. Assim, os desafios associados à descontaminação e à reciclagem mecânica dessas resinas devem ser abordados de maneira mais aprofundada e processos mais adequados devem ser desenvolvidos, visando obter resinas PCR (*post-consumer recycled*) com propriedades equivalentes às das resinas virgens e suficientemente descontaminadas para que não ofereçam riscos durante seu uso. Os sistemas de leito fluidizado, já muito bem estabelecidos no setor industrial, oferecem vantagens interessantes e podem auxiliar na etapa de descontaminação química dos plásticos pós-consumo, principalmente por favorecerem processos de difusão.

Palavras-chave: Polímeros, Reciclagem, Pós-consumo, Contato com alimento, Leito fluidizado.

ABSTRACT

Polymer recycling represents an important approach to the maintenance of environmental, energetic and economic health of the planet, with the key parts of sustainable solutions development being the valorization of recycled resins and the feasibility of their use in rigorous applications. Nowadays, many recycling processes are well-established, including the ones that aim for demanding applications such as food contact materials, with special focus on PET-PCR resins (i.e., post-consumer recycled PET). However, post-consume resins from other natures are also widely available, such as PP, PE and PS, and they must be directed to recycling to stimulate circularity and sustainability, as well as they should not be detached from food contact materials application. Hence, the challenges associated with the decontamination and the mechanical recycling of these resins must be approached more deeply and more suitable process must be developed, aiming to obtain PCR (post-consumer recycled) resins whose properties are equivalent to those of virgin resins and that are sufficiently decontaminated to not offer risks during their use. Fluidized bed systems, which are already well-established in the industry, offer interesting advantages and can assist in the chemical decontamination step, mainly for favoring diffusion processes.

Keywords: Polymers, Recycling, Post-consumer, Food contact, Fluidized Bed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de diferentes processos de reciclagem. (Fonte adaptada: Clark e Shaver, 2024).....	5
Figura 2. Esquema geral das etapas da reciclagem mecânica pós-consumo (Fonte adaptada: ABIPLAST/Movimento Plástico Transforma).....	7
Figura 3. Esquema do processo de separação de resinas em uma instalação de recuperação de materiais (em inglês, Materials Recovery Facility (MRF)) (Fonte adaptada: Billiet e Trenor, 2020).....	8
Figura 4. Códigos de identificação de resinas (Resin Identification Codes - RIC) conforme ASTM D7611/D7611M-21 (Fonte adaptada: 2EA).....	9
Figura 5. Ilustração explicativa dos modelos de economia linear, economia de reutilização/reciclagem e economia circular (Fonte adaptada: Anew).....	11
Figura 6. Esquemas de Economia Linear e Economia Circular. (Fonte adaptada: Perfil 2022 - ABIPLAST).....	12
Figura 7. Avaliação de risco químico e toxicidade em materiais para contato com alimentos e bebidas (Fonte adaptada: Muncke et al., 2023).....	16
Figura 8. Esquema dos processos de difusão dentro do sistema alimento-embalagem-ambiente externo (Fonte adaptada: Autoria própria/Portal E-Food).....	18
Figura 9. Estrutura química dos polímeros PS, PET, PP e PE (Fonte adaptada: Sigma-Aldrich/Autoria própria).....	26
Figura 10. Queda de pressão em função da velocidade do fluido (ar) para um sistema de leito fluidizado e indicação da estimativa da velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) (Fonte adaptada: Oliveira Jr., 2003).....	30
Figura 11. Esquema piloto do processo Hamburg, primeiro processo de pirólise de resíduos plásticos em leito fluidizado desenvolvido na Universidade de Hamburgo (Fonte adaptada: Kaminsky, 2021).....	31

LISTA DE SÍMBOLOS

CO_2	Dióxido de carbono
NO_x	Óxido de nitrogênio (fórmula genérica)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	Hidróxido de alumínio
Cd	Cádmio (elemento químico)
Sb	Antimônio (elemento químico)
Pb	Chumbo (elemento químico)
Ag	Prata (elemento químico)
Cr	Cromo (elemento químico)
TiN	Nitreto de Titânio
F	Fluxo de substância
D	Coefficiente de difusão
C	Concentração de substância
x	Coordenada espacial
t	Tempo
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

RSU		Resíduos sólidos urbanos
PET		Poli(etileno tereftalato)
PP		Polipropileno
PE		Polietileno
PEAD		Polietileno de alta densidade
PEBD		Polietileno de baixa densidade
PELBD		Polietileno linear de baixa densidade
PVC		Poli(cloreto de vinila)
PS		Poliestireno
EPS		Poliestireno expandido
PMMA		Poli(metil metacrilato)
PTFE		Politetrafluoretileno
PA		Poliamida
PU		Poliuretano
PCR		<i>Post-consumer recycled</i>
PIR		<i>Post-industrial recycled</i>
RIC		<i>Resin Identification Code</i>
MM		Massa molar
DMM		Distribuio de massa molar
IAS		<i>Intentionally added substances</i>
NIAS		<i>Non-intentionally added substances</i>
FDA		<i>Food and Drugs Administration</i>
EFSA		<i>European Food Safety Agency</i>
ANVISA		Agência Nacional de Vigilância Sanitária
MERCOSUL		Mercado Comum do Sul

EU	<i>European Union</i>
ABIPET	Associação Brasileira da Indústria do PET
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
CPI	<i>Cleaning Performance Index</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
EN	Norma Europeia
NIR	<i>Near Infrared</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
UHPLC	<i>Ultra-High Performance Liquid Chromatography</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
TOF	<i>Time of Flight</i>
ECD	<i>Electron Capture Detector</i>
HS	<i>Headspace</i>
SPME	<i>Solid-phase microextraction</i>
ED-XRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
AAS	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>
LOD	<i>Limit of detection</i>
LOQ	<i>Limit of quantification</i>
MRF	<i>Materials Recovery Facility</i>
SUP	<i>Single-use plastic</i>
ONU	Organização das Nações Unidas
NLS	<i>Non-listed substance</i>

WFD	<i>Waste Framework Directive</i>
SUP	<i>Single-use plastics</i>
EPA	<i>U.S. Environmental Protection Agency</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. RECICLAGEM DE POLÍMEROS.....	4
2.1. Tipos de reciclagem.....	4
2.1.1. Reciclagem Primária.....	5
2.1.2. Reciclagem Secundária.....	6
2.1.3. Reciclagem Terciária.....	9
2.1.4. Reciclagem Quaternária.....	10
2.2. Circularidade.....	11
3. POLÍMEROS PARA CONTATO COM ALIMENTO.....	14
3.1. Challenge Tests.....	16
3.2. Testes de migração.....	17
3.3. Técnicas analíticas.....	21
3.4. Panorama da reciclagem de polímeros de grau alimentício.....	24
3.4.1. Histórico.....	24
3.4.2. Cenário atual e principais desafios.....	25
4. SISTEMAS DE LEITO FLUIDIZADO.....	29
4.1. Estudos de caso.....	32
4.1.1. Estudo de caso 1: “A novel dry cleaning system for contaminated waste plastic purification in gas-solid media”.....	32
4.1.2. Estudo de caso 2: Patente WO 97/16478.....	33
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	35
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	36

1. INTRODUÇÃO

O uso dos polímeros segue crescendo, desde sua introdução em inúmeros setores industriais: automobilístico, construção civil, médico-hospitalar, alimentício, têxtil, embalagens e bens de consumo em geral. São materiais versáteis, modificáveis, economicamente interessantes e amplamente disponíveis, o que os torna extremamente atrativos. No entanto, seu descarte segue gerando grandes problemas e, hoje, é um dos fatores que coloca os plásticos na lista dos “vilões do meio ambiente”. Desde a introdução do plástico em praticamente todo tipo de bem de consumo, seu destino final mais comum são os aterros sanitários, além do descarte inadequado em lixões irregulares, mares e rios. Atrelado a sua baixa biodegradabilidade, ao grande volume de produção e ao mal gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos (RSU), esse fator faz com que os resíduos plásticos levam centenas de anos para se degradarem na natureza, se acumulando e poluindo espaços cada vez maiores.

Segundo dados divulgados pelo *Credit Suisse Research Institute* na pesquisa “*Plastic pollution: Pathways to net zero*”, o consumo de plásticos já alcançou a marca de 450 milhões de toneladas anuais no mundo, sendo que 350 milhões de toneladas se tornam efetivamente resíduos e lixo, das quais 46% são destinadas à aterros sanitários e 22% são mal-gerenciadas. Isso significa que quase 70% dos resíduos plásticos gerados anualmente no mundo são descartados inadequadamente, acabando em lixões, rios, mares e oceanos. Evidencia-se, assim, a crise sanitária e ambiental que os resíduos plásticos são capazes de gerar se não forem tratados corretamente, sendo que já existem pesquisas que indicam que os níveis de poluição plástica excedem os limites seguros para a humanidade (*Credit Suisse, 2023*).

Ademais, para além da questão do descarte inadequado, estima-se que 90% das resinas plásticas são produzidas a partir de matérias-primas virgens vindas diretamente do refino do petróleo (*Credit Suisse, 2023*), fazendo com que uma imensa produção industrial seja dependente de uma fonte finita e não-renovável de matéria-prima, além de poluente. Encontrar fontes alternativas e mais sustentáveis para a produção de materiais plásticos, preferencialmente envolvendo processos que demandam menos energia, também é de suma importância para a solução de problemas ambientais e climáticos, visto que as refinarias e indústrias petroquímicas são grandes emissoras de gases do efeito estufa. A reciclagem mecânica é capaz de reduzir em até 40% as emissões de CO₂, se comparada com a produção de resina a partir de combustíveis

fósseis (*Minderoo Foundation, 2023*), mas o uso de matéria-prima reciclada ainda é consideravelmente baixo.

Neste sentido, é imperativo a busca por soluções mais “verdes” e ambientalmente amigáveis, como a implementação de centros de reciclagem e sistemas de coleta de resíduos adequados, o desenvolvimento de processos novos e melhores e o *redesign* de produtos e formulações.

A reciclagem de materiais plásticos é, conhecidamente, uma das principais saídas para essas problemáticas, tendo essa discussão se iniciado na década de 90. Trata-se de um tema que não é recente: já saiu do berço, deu seus primeiros passos e segue andando, com muitos percalços, pelos últimos anos. Entretanto, valorizar a cadeia de materiais reciclados é de suma importância para a manutenção de conceitos de sustentabilidade. Já existem inúmeros processos bem estabelecidos que permitem a reciclagem de polímeros com qualidade e segurança, inclusive visando aplicações mais rigorosas como é o caso de embalagens para contato com alimento. Entretanto, a diversidade de materiais, a suscetibilidade à degradação durante o processamento, as exigências legislativas e a necessidade de materiais de qualidade ainda são aspectos que desafiam o campo da reciclagem.

Em especial, no âmbito de produtos aptos para contato com alimentos e bebidas, é de extrema importância garantir a segurança e a qualidade dos materiais reciclados a serem utilizados em embalagens, para não comprometer o tempo de prateleira dos alimentos e nem a saúde dos consumidores. Por isso, trata-se de um setor muito bem regulamentado pelas autoridades sanitárias responsáveis, com legislações estritas e aplicações por vezes muito restritas.

O poli(etileno tereftalato) (PET), muito conhecido por ser a matéria-prima para garrafas de bebidas carbonatadas, é um dos polímeros de grau alimentício com processos de reciclagem melhor estabelecidos e regulamentados, dentre os quais é possível citar as tecnologias *superclean*, *flake-to-resin* e *bottle-to-bottle* (*Cruz et al., 2011*). Entretanto, muitos outros polímeros também são amplamente utilizados pelo setor de embalagens alimentícias, como o polipropileno (PP), o polietileno (PE) e o poliestireno (PS), e o desenvolvimento de processos de reciclagem para fabricação de resinas PCR (“*Post-consumer recycled*”) de grau alimentício desses polímeros também é de suma importância. Atualmente, uma das principais forças motrizes para os avanços nessa área são as exigências legislativas e os compromissos empresariais de cunho sustentável, que visam aumentar o uso de material reciclado em aplicações diversas,

principalmente embalagens, e estabelecem quantidades mínimas de resina PCR que devem estar presentes nos produtos finais (Cruz *et al.*, 2011; Cecon *et al.*, 2021; Lima *et al.*, 2022).

A obtenção de polímeros de grau alimentício a partir de processos de reciclagem pós-consumo não é trivial, considerando os altos requisitos desse tipo de resina. Por isso, a etapa de descontaminação dos resíduos sólidos é de suma importância nesse processo, visto que é a etapa chave para garantir a segurança alimentar relacionada ao uso da resina PCR em embalagens e assegurar que os possíveis contaminantes residuais estejam dentro dos limites permitidos pelas agências reguladoras. Assim, processos de limpeza e descontaminação são amplamente estudados a fim de aumentar sua eficiência, diversificar sua aplicabilidade para diferentes tipos de polímeros, reduzir seus custos e melhorar o desempenho de instalações de reciclagem mecânica de maneira geral.

Nesse sentido, os sistemas de leito fluidizado apresentam um potencial considerável para abrigarem processos de desinfecção de resíduos plásticos, por serem equipamentos versáteis, disponíveis e bem estabelecidos na indústria, além de apresentarem vantagens técnicas que podem contribuir para melhores eficiências de descontaminação.

2. RECICLAGEM DE POLÍMEROS

De acordo com o dicionário Oxford, o termo “reciclagem” é definido como “recuperação da parte reutilizável dos dejetos do sistema de produção ou de consumo, para reintroduzi-los no ciclo de produção de que provêm”. De maneira um pouco mais ampla, a *Waste Framework Directive* (WFD) do Conselho Europeu, descrita na Diretiva 2008/98/CE, define a reciclagem como “qualquer operação de valorização através da qual os materiais constituintes dos resíduos são novamente transformados em produtos, materiais ou substâncias para o seu fim original ou para outros fins”, mas determina que essa definição não inclui processos de recuperação energética ou obtenção de materiais a serem utilizados como combustíveis e/ou enchimento (UE, 2008).

Como descrito anteriormente, a reciclagem de polímeros não é um assunto incipiente, embora ainda seja muito atual e extremamente relevante. Já existem inúmeros processos de reciclagem bem estabelecidos industrialmente, abrangendo uma grande variedade de polímeros e aplicações finais pretendidas.

Considerando a extensão da indústria de refino e de transformados plásticos e a quantidade de materiais diferentes introduzidos na cadeia de consumo, é importante que os processos de reciclagem sejam desenvolvidos para suprirem diferentes etapas do ciclo de vida do plástico. Por isso, esses processos podem ser divididos e classificados em tipos específicos, de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada e com o produto obtido ao final.

2.1. Tipos de reciclagem

A Figura 1 apresenta um esquema que resume os diferentes tipos de processos de reciclagem que podem ser desenvolvidos e aplicados na indústria do plástico. Os tópicos na sequência apresentam esses processos em maiores detalhes, identificando suas diferenças, vantagens e aplicações.

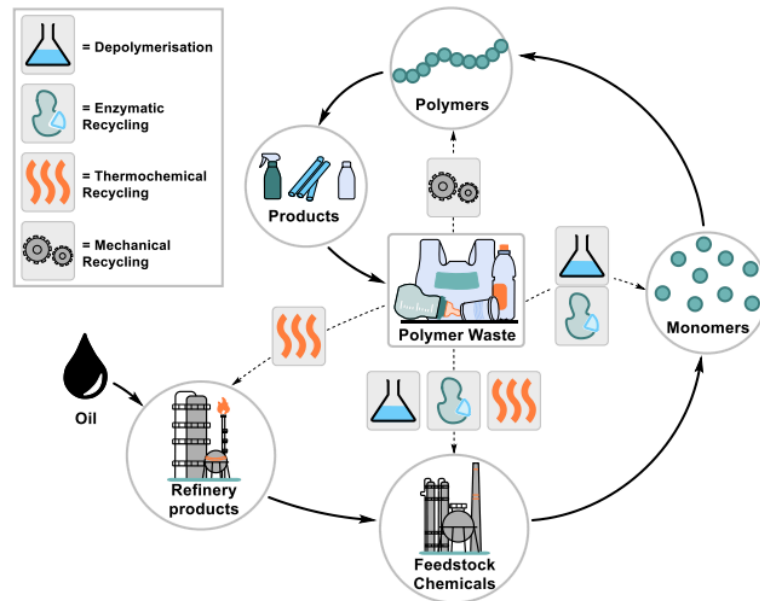


Figura 1. Esquema de diferentes processos de reciclagem. (Fonte adaptada: Clark e Shaver, 2024).

2.1.1. Reciclagem Primária

A reciclagem primária é, de certa forma, o processo mais simples entre os processos de reciclagem abordados neste trabalho: a reciclagem mecânica de resíduos pré-consumo ou pós-industriais (Cruz *et al.*, 2011; Schyns e Shaver, 2021; Spinacé e De Paoli, 2005). Geralmente, é uma etapa que ocorre dentro da própria indústria de transformação plástica, em que os resíduos e aparas de processamento ou produtos defeituosos são reintroduzidos como matéria-prima e reprocessados nas mesmas condições, visando a mesma aplicação final (Damayanti *et al.*, 2022; Figueiredo *et al.*, 2015; Goodship, 2007). Entretanto, essas aparas industriais também podem ser comercializadas e utilizadas como matéria-prima para outras aplicações. Esse tipo de resina é chamada de PIR (“*Post-industrial recycled*”).

Como esses resíduos são industriais e não passaram pelas mãos do consumidor final, assim sendo “pré-consumo”, toda a problemática da contaminação, do descarte inadequado e da separação de resinas não se aplica aqui (Ragaert *et al.*, 2018). Por isso, a reciclagem primária é considerada um processo simples, rotineiro e de fácil aplicação para a maioria das resinas plásticas, visto que normalmente não exige a construção de novas plantas industriais ou grandes investimentos (Figueiredo *et al.*, 2015; Goodship, 2007). Ademais, o uso de resinas PIR não está condicionado a testes de nível de

contaminação e aprovações sanitárias mais rígidas, pois se tratam de resinas cuja concentração de contaminantes é comparável à de resinas virgens.

2.1.2. Reciclagem Secundária

A reciclagem secundária também se classifica como um processo mecânico ou termomecânico, mas, ao invés do uso de resíduos pós-industriais, são reciclados resíduos pós-consumo. Ou seja: produtos que passaram por todas as etapas de processamento e transformação, chegaram aos consumidores finais e foram descartados após seu uso (Cruz *et al.*, 2011; Schyns e Shaver, 2021; Spinacé e De Paoli, 2005). Esse tipo de resina recebe o nome de PCR (“*Post-consumer recycled*”).

Nesse caso, é necessário considerar que os resíduos a serem reciclados podem sofrer degradação e contaminação de diversas formas durante seu uso e também após o seu descarte. Por isso, a resina PCR acaba muitas vezes sendo destinada para aplicações menos qualificadas do que sua aplicação inicial, considerando a perda de propriedades associada ao processo de recuperação e reprocessamento do material (Spinacé e De Paoli, 2005; Figueiredo *et al.*, 2015). Isso caracteriza um processo de “*downcycling*”, em que o material reciclado não é capaz de alcançar as características da resina virgem. Idealmente, entretanto, espera-se que o processo de reciclagem ocorra como um “*upcycling*”, ou seja, que o material reciclado pelo menos mantenha as mesmas propriedades em relação ao material virgem, se não as superar, e possa ser destinado à mesma aplicação original (Cecon *et al.*, 2021; Korley *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2022). Esse segue como um dos maiores desafios da reciclagem mecânica pós-consumo, sendo o ponto de dedicação de inúmeras pesquisas e processos de desenvolvimento.

Os processos bem estabelecidos de reciclagem secundária incluem algumas etapas padrão, como as de coleta e separação dos resíduos por tipo de resina, moagem, lavagem e descontaminação, secagem, extrusão e peletização. Uma visão geral desse processo está esquematizada na Figura 2.

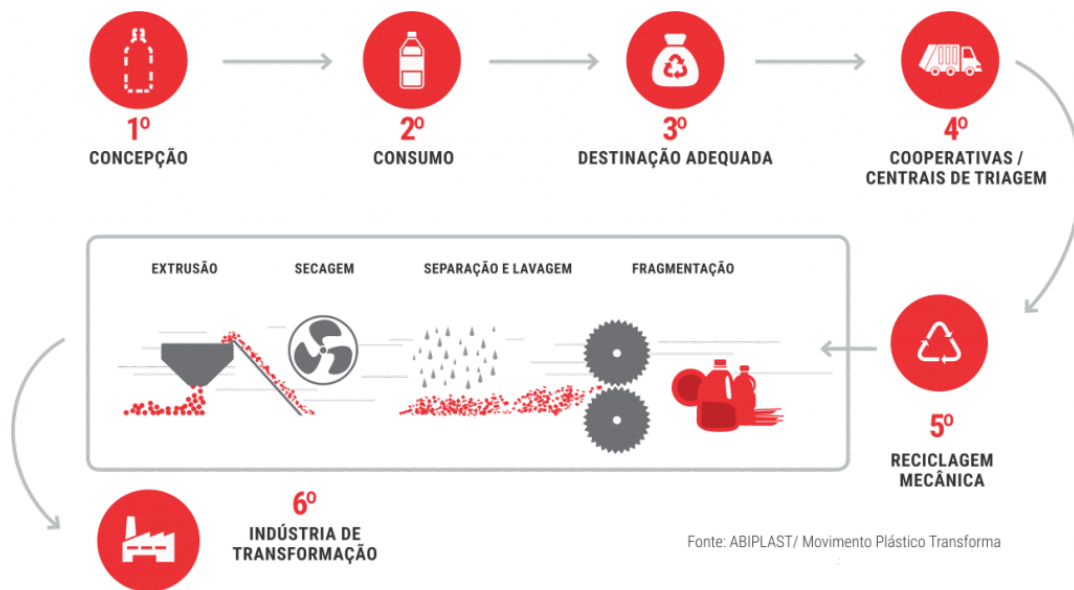


Figura 2. Esquema geral das etapas da reciclagem mecânica pós-consumo (Fonte adaptada: ABIPLAST/Movimento Plástico Transforma).

A etapa de separação dos resíduos sólidos é importante para eliminar possíveis macro-contaminantes presentes em meio ao plástico, como vidro, papel e metal, e dividir as resinas a serem recicladas de acordo com a sua composição. Um esquema ilustrativo é mostrado na Figura 3.

Example of How Materials Flow at a MRF

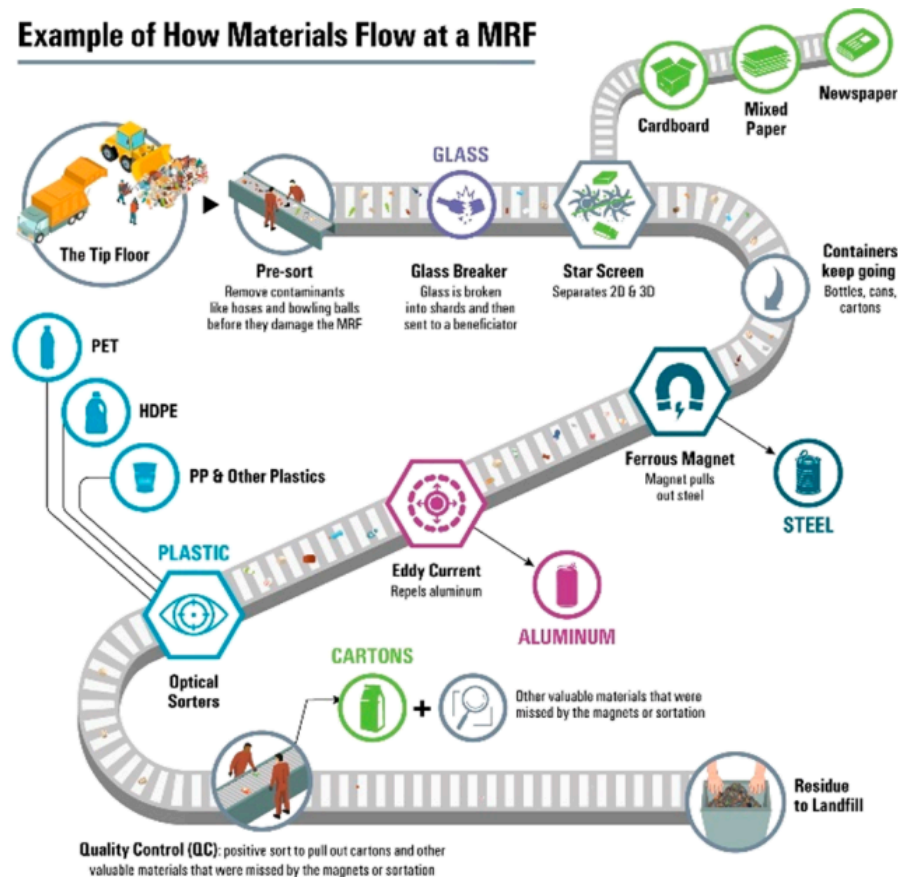


Figura 3. Esquema do processo de separação de resinas em uma instalação de recuperação de materiais (em inglês, *Materials Recovery Facility* (MRF)) (Fonte adaptada: Billiet e Trenor, 2020).

Essa separação pode ser feita de maneira manual ou automatizada. No Brasil, em geral, dado o pequeno porte das empresas de reciclagem e o baixo custo da mão de obra, o processo é feito manualmente, sendo que a identificação do polímero é feita pelos códigos presentes no produto acabado, determinados pelas normas ASTM D7611/D7611M-21, como ilustra a Figura 4. No caso de processos automatizados, essa identificação é feita principalmente por diferença de densidade ou técnicas espectroscópicas, como na região do infravermelho próximo (NIR), que é capaz de identificar, inclusive, frações coloridas e frações translúcidas. Quando estão devidamente separadas e classificadas, as diferentes frações de resíduos poliméricos são encaminhadas para as demais etapas do processo de reciclagem, que podem incluir moagem, lavagem, descontaminação e secagem. A etapa final, em geral, é a extrusão do material para homogeneização e obtenção de *pellets* que possam ser facilmente

formulados e transformados em novos produtos (Spinacé e De Paoli, 2005; Schyns e Shaver, 2021).



Figura 4. Códigos de identificação de resinas (*Resin Identification Codes - RIC*) conforme ASTM D7611/D7611M-21 (Fonte adaptada: 2EA).

2.1.3. Reciclagem Terciária

A reciclagem terciária também pode ser encontrada sob o nome de reciclagem química ou reciclagem de matéria-prima (*feedstock recycling*, em inglês). Consiste em submeter os resíduos poliméricos a uma série de processos de despolimerização para obtenção de insumos químicos, como monômeros e combustíveis (Cruz *et al.*, 2011; Schyns e Shaver, 2021; Spinacé e De Paoli, 2005).

Uma das formas pelas quais a despolimerização pode ser feita é a quebra das macromoléculas por solventes, em um processo de solvólise, recuperando os monômeros de partida como produto final. Quando o solvente aplicado é a água, trata-se de um processo de hidrólise; se for um álcool, é alcoólise e, caso seja um glicol, é glicólise. Esse tipo de processo é aplicado principalmente para poliésteres, poliamidas (PA) e poliuretanos (PU), que são suscetíveis a reações de hidrólise de maneira geral. Os monômeros e oligômeros recuperados ao final, assim como seu rendimento, vão depender do solvente e do catalisador utilizados e das condições aplicadas no processo (Spinacé e De Paoli, 2005).

Também é possível fazer o uso de métodos térmicos, como pirólise (craqueamento térmico na ausência de gás oxigênio) e combustão (craqueamento

térmico na presença de gás oxigênio), gerando como produtos óleos, ceras e gases de difícil separação e com menor valor agregado se comparados com os monômeros de partida obtidos por solvólise. O uso de catalisadores em processos térmicos é uma alternativa para melhorar a seletividade dos produtos formados. Esse tipo de processo é comumente aplicado para poliolefinas (Spinacé e De Paoli, 2005).

Por fim, outras opções são os processos de gaseificação e hidrogenação, capazes de gerar gás de síntese e hidrocarbonetos leves. Esses processos podem ser aplicados para materiais menos convencionais, como resinas termofixas e elastômeros (Spinacé e De Paoli, 2005).

Alguns polímeros conseguem retornar ao monômero de partida com maior rendimento do que outros, como é o caso do poliestireno (PS), do poli(metil metacrilato) (PMMA) e do politetrafluoretileno (PTFE), ao contrário das poliolefinas (Lin, 2009; Kaminsky *et al.*, 2004). Por isso, apesar da reciclagem química ser uma alternativa interessante, atualmente são poucos os processos que utilizam os monômeros de partida obtidos durante a despolimerização para a fabricação de novos polímeros, eles costumam ser destinados a outras aplicações, como combustíveis, reagentes e aditivos. O rendimento e as etapas de separação de produtos, que está diretamente relacionada com a pureza do produto final, ainda devem ser otimizados para possibilitar melhores aplicações.

2.1.4. Reciclagem Quaternária

A reciclagem quaternária, ou reciclagem energética, é um processo que visa recuperar o conteúdo energético dos resíduos sólidos através de métodos de pirólise e incineração controlada, gerando energia térmica e/ou elétrica (Cruz *et al.*, 2011; Schyns e Shaver, 2021; Spinacé e De Paoli, 2005). A maior problemática desse método, quando aplicado para polímeros, está relacionada à liberação de gases tóxicos, como halogenados, dioxinas e óxidos de nitrogênio (NO_x). Em geral, esse tipo de processo é utilizado no caso de materiais plásticos cuja reciclagem mecânica ou química não é prática ou economicamente viável, como é o caso de alguns termofixos e borrachas, sendo mais comum que se destine lixo orgânico e higiênico para a recuperação energética (Spinacé e De Paoli, 2005).

Embora já existam muitas usinas com essa finalidade espalhadas pelo mundo, em especial na Europa e no Japão, o Brasil ainda não conta com uma em operação.

2.2. Circularidade

Atualmente, a maior parte dos plásticos está dentro de uma economia linear. Ou seja, são processados, utilizados, consumidos e descartados e acabam em aterros sanitários ou ambientes aquáticos, onde podem permanecer por milhares de anos até se degradar (Hahladakis *et al.*, 2018). Dentro desse sistema, muitos fatores podem ser problemáticos, como o acúmulo de resíduos sólidos e suas consequências sanitárias e ambientais, o crescente consumo de energia e matéria-prima não renovável de origem fóssil para suprir a cadeia de consumo dos plásticos e o elevado nível de emissão de gases do efeito estufa por parte das refinarias e indústrias petroquímicas e transformadoras do plástico (Credit Suisse, 2023; Minderoo Foundation, 2023; Collias *et al.*, 2021). As alternativas a esse sistema são os modelos de economia de reutilização/reciclagem e economia circular, como mostra didaticamente o esquema da Figura 5.

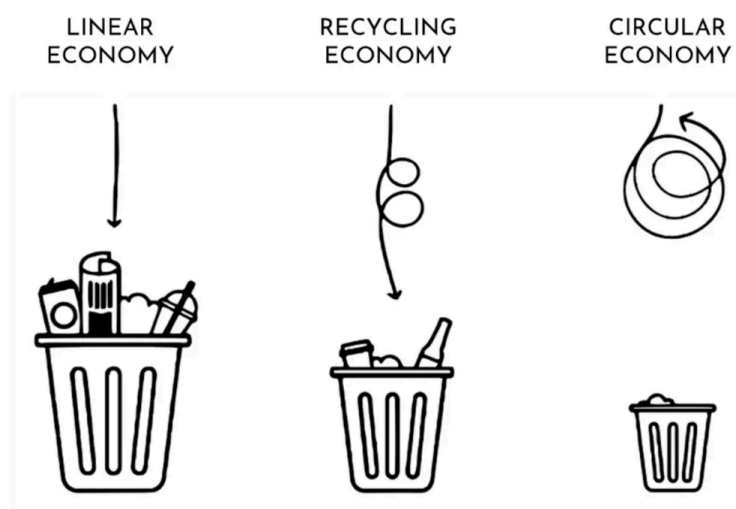


Figura 5. Ilustração explicativa dos modelos de economia linear, economia de reutilização/reciclagem e economia circular (Fonte adaptada: Anew).

O conceito de uma economia circular do plástico surge numa tentativa de reverter esse cenário. Ao invés de acabarem em aterros sanitários, os resíduos plásticos podem ser encaminhados a indústrias recicladoras e pátios de compostagem para serem reinseridos na cadeia produtiva na forma de matéria-prima. Um esquema dos processos envolvidos em uma economia circular e do seu funcionamento geral está ilustrado na Figura 6.

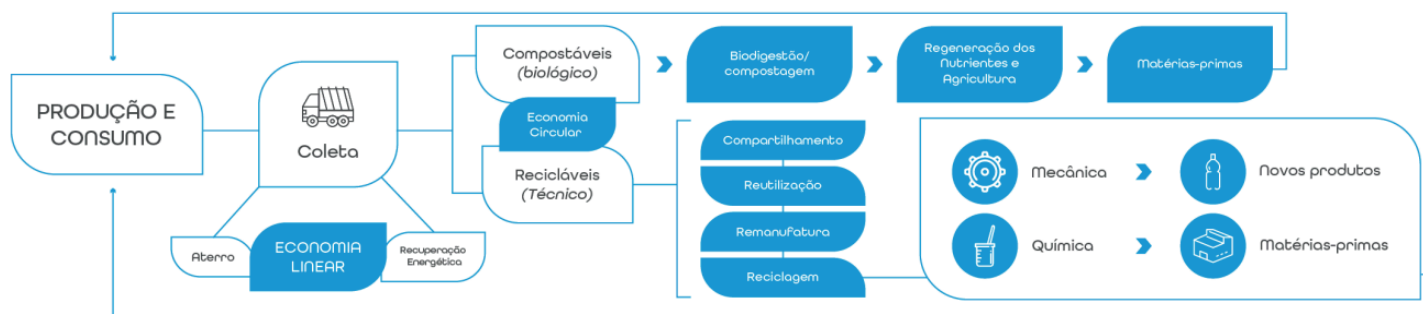


Figura 6. Esquemas de Economia Linear e Economia Circular. (Fonte adaptada: Perfil 2022 - ABIPLAST).

Uma das principais vantagens do processo de reciclagem é iniciar a transição para um modelo mais sustentável e promover a circularidade no ciclo de vida do plástico, servindo como uma ferramenta importante para reduzir a necessidade de matéria-prima virgem. Entretanto, esse processo por si só não é suficiente para implementação plena de uma economia circular, visto que esse modelo envolve uma logística complexa, um manejo adequado de recursos e tecnologias avançadas e próprias para formulação, processamento e design de produtos que visam ser “circulares”, para garantir que o aproveitamento dos materiais que já estão na cadeia produtiva seja o maior possível e que o descarte seja mínimo (Collias *et al.*, 2021).

Idealmente, a economia circular visa introduzir a resina reciclada no mesmo ciclo de transformação da resina virgem anterior, destinando-a à sua mesma aplicação original e formando um ciclo fechado perfeito. Entretanto, existem muitos desafios para a construção desse processo, sendo o principal deles a perda de propriedades sofrida pelo material durante a reciclagem e reprocessamento (Cecon *et al.*, 2021; Schyns e Shaver, 2021). A reciclagem mecânica leva à degradação dos materiais poliméricos por diferentes mecanismos, como cisão de cadeias, ramificação e/ou reticulação, afetando a massa molar (MM) e a distribuição de massa molar (DMM) do material e, conseqüentemente, podendo levar a propriedades mecânicas inferiores e menor desempenho do material reciclado. Esse efeito já foi amplamente estudado na literatura, como em Paiva *et al.* (2022 (1)), e os mecanismos de degradação de polímeros como PET, PP, PE, PVC e PS são bem conhecidos (Schyns e Shaver, 2021). Para contornar o problema, as resinas recicladas acabam sendo destinadas a aplicações com menores exigências de qualidade ou são misturadas ao polímero virgem como forma de nivelar suas propriedades novamente (Cecon *et al.*, 2021; Schyns e Shaver, 2021).

Para além da abordagem técnica e científica sobre as dificuldades do estabelecimento de uma economia circular, também existem os fatores sociais e legislativos. Os consumidores finais não são devidamente conscientizados e orientados sobre a importância da reciclagem e do descarte adequado de resíduos sólidos, assim como políticas públicas e ações governamentais para promover o sistema circular são insuficientes e insatisfatórias, em especial no contexto de países subdesenvolvidos como o Brasil. Até o momento, uma das ações legislativas de maior destaque na promoção da economia circular e na valorização de materiais reciclados foi a proibição/limitação da venda e distribuição de materiais plásticos de uso único, como canudos, sacolas plásticas, talheres e copos descartáveis, sugerindo aos estabelecimentos comerciais e aos consumidores a sua substituição por opções biodegradáveis e/ou reutilizáveis (Lima *et al.*, 2022).

Considerando os fatores explicitados acima, desenvolver processos de reciclagem que sejam capazes de manter ou melhorar as propriedades das resinas recicladas e agregar valor a elas é de suma importância para viabilizar seu uso em mais aplicações qualificadas, aproveitando melhor a matéria-prima já existente na cadeia produtiva e diminuindo a demanda por resina virgem. A estruturação de uma economia circular propriamente dita também está fortemente vinculada à ações governamentais e econômicas, como adoção de políticas públicas e criação de leis que favoreçam e estimulem a circularidade tanto dentro do setor industrial quanto entre os consumidores (Cecon *et al.*, 2021; Schyns e Shaver, 2021; Lima *et al.*, 2022).

3. POLÍMEROS PARA CONTATO COM ALIMENTO

A indústria alimentícia é uma das maiores consumidoras de embalagens poliméricas atualmente, tendo sido responsável por 21,9% do valor das vendas de transformados plásticos no Brasil em 2020 (Perfil 2022 - ABIPLAST).

O uso de embalagens plásticas permitiu um aumento considerável no tempo de prateleira de muitos alimentos, além de ter facilitado o transporte e a distribuição de uma gama de produtos. (Billiet e Trenor, 2020). As vantagens em relação às embalagens de vidro, metal e papel estão relacionadas, principalmente, ao peso, à durabilidade e à resistência. Entretanto, as embalagens de vidro e alumínio, por exemplo, podem ser facilmente limpas e recicladas para retornarem à sua aplicação original, sem perder propriedades, mas o mesmo não ocorre com as embalagens plásticas. Além das dificuldades relacionadas à degradação dos polímeros durante a reciclagem mecânica e à contaminação por microorganismos, a natureza permeável dos plásticos faz com que eles sejam capazes de absorver substâncias contaminantes e necessitem de uma etapa meticulosa de descontaminação durante o processo de reciclagem (Cruz *et al.*, 2011).

Os contaminantes encontrados nas embalagens plásticas pós-consumo podem ser provenientes tanto da síntese e processamento do material, quanto do seu uso e descarte inadequado por parte dos consumidores. Monômeros residuais, oligômeros, hidrocarbonetos alifáticos e aditivos diversos são provenientes do processamento do polímero, podendo também ser gerados como produtos de degradação ao longo da reciclagem mecânica. Outras substâncias podem ser advindas dos alimentos envasados anteriormente nas embalagens, como aditivos para conferir sabor, cor e fragrância, além de microorganismos. E, por fim, existem os contaminantes relacionados ao uso posterior que os consumidores finais fazem dessas embalagens, como para o acondicionamento de combustíveis, produtos químicos, óleos e muitos outros (Cruz *et al.*, 2011; Cecon *et al.*, 2021; Paiva *et al.*, 2022 (1); Palkopoulou *et al.*, 2016).

As substâncias descritas acima, detectadas nos resíduos poliméricos, são classificadas em duas categorias: NIAS e IAS, termos cunhados pela União Europeia em 2011. As NIAS (“*Non-intentionally added substances*”) são substâncias não-intencionalmente adicionadas, ou seja, aquelas que não fazem parte da formulação inicial do produto e tiveram contato com o material durante seu ciclo de vida ou foram formadas como produtos de degradação e reação química. Já as IAS (“*Intentionally*

added substances”) são substâncias intencionalmente adicionadas, ou seja, aditivos para melhorar propriedades e/ou facilitar o processamento do material, como fotoestabilizantes, termoestabilizantes, cargas inorgânicas, lubrificantes, antioxidantes, catalisadores e uma infinidade de outros (Cecon *et al.*, 2021). Enquanto as IAS estão dentro do controle das indústrias transformadoras de plástico, obedecendo às respectivas Listas Positivas de aditivos de materiais plásticos destinados ao contato com produtos alimentícios, as NIAS são dependentes do uso, do descarte e dos ambientes em que o polímero esteve durante seu ciclo de vida útil, apresentando elevada variabilidade e imprevisibilidade. Para exemplificar, tomamos o caso dos antioxidantes primários e secundários amplamente utilizados na indústria de polímeros: Irganox e Irgafos. Eles se encontram na categoria das IAS, uma vez que são diretamente adicionados na formulação das resinas, e são substâncias listadas. Já os produtos da degradação dessas moléculas são NIAS, que podem ou não estarem listados. Por se tratarem de aditivos muito comuns, alguns de seus subprodutos já são conhecidos e, conseqüentemente, também são listados. Entretanto, no caso em que a sua degradação gera substâncias diferentes dessas já conhecidas, temos NIAS não listadas (Estremera *et al.*, 2024).

Por conta disso, embora as avaliações de risco químico devam se destinar a todas as substâncias migrantes, a maior parte é feita levando em consideração apenas as IAS, visto que se tratam de substâncias conhecidas e listadas, enquanto as NIAS são desconhecidas, quimicamente complexas e altamente variáveis. Por mais que as autoridades sanitárias responsáveis e suas regulamentações façam exigências quanto à limitação da presença de NIAS em materiais destinados ao acondicionamento de alimentos e bebidas, as abordagens e testes para sua determinação e avaliação de risco ainda apresentam muitas incertezas por lacunas nas evidências empíricas (Muncke *et al.*, 2023). Uma ilustração que exemplifica as considerações feitas nos testes de toxicidade está mostrada na Figura 7.

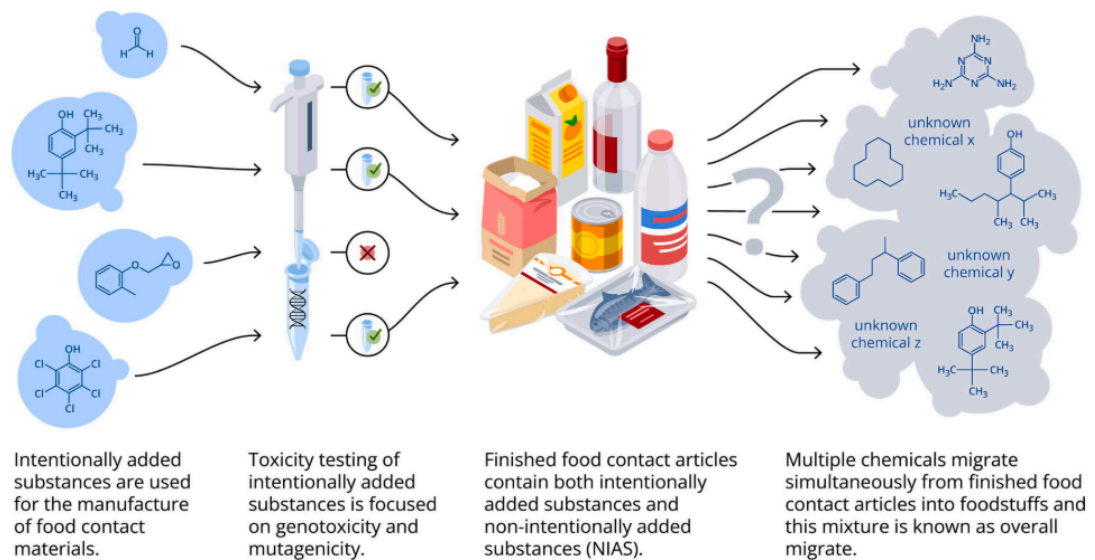


Figura 7. Avaliação de risco químico e toxicidade em materiais para contato com alimentos e bebidas (Fonte adaptada: Muncke *et al.*, 2023).

Fica perceptível, assim, a complexidade do problema da contaminação de embalagens plásticas a serem recicladas e aplicadas para contato com alimento, visto que essas substâncias podem migrar do polímero para o alimento e comprometer a saúde dos consumidores.

3.1. Challenge Tests

A concentração dos contaminantes presentes na resina reciclada pós-consumo destinada a contato com alimento deve estar dentro dos limites de segurança permitidos pelas agências reguladoras, como a *Food and Drug Administration* (FDA) dos Estados Unidos, a *European Food Safety Agency* (EFSA) da Europa e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) do Brasil. Esses órgãos se dedicam, entre muitas outras coisas, ao controle de qualidade dos materiais destinados ao contato com alimentos e fármacos, sendo responsáveis por guiar, orientar, regulamentar e fiscalizar as atividades industriais do setor (Cruz *et al.*, 2011).

Para que uma resina reciclada pós-consumo seja considerada apta para contato com alimento, o processo de reciclagem adotado deve ter sua eficácia comprovada na produção de materiais de pureza adequada, também chamados de “materiais de grau alimentício”. Essa comprovação é feita seguindo protocolos das agências reguladoras. A FDA, por exemplo, estruturou um procedimento padrão de contaminação, chamado de “*challenge test*”, que supõe o pior cenário de contaminação possível e abrange

contaminantes representativos de cinco classes diferentes: voláteis e não-polares, voláteis e polares, não-voláteis e não-polares, não-voláteis e polares e sais de metais pesados. É interessante mencionar que o uso de sais de metais pesados como simulantes de contaminação não é mais exigido pela FDA quando a resina a ser avaliada é PET, mas ainda é recomendado para o teste de outros polímeros. O teste consiste em expor o polímero virgem a esse coquetel de contaminantes, em temperatura específica e durante um tempo pré-estabelecido, e, em seguida, submetê-lo ao processo de reciclagem a ser avaliado (Cruz *et al.*, 2011; FDA, 2021).

A aprovação do processo ocorre se, ao final, a concentração de cada contaminante não exceder a ingestão diária estimada de 1,5 $\mu\text{g}/\text{pessoa}/\text{dia}$ (0,5 ppb em concentração dietética), que é considerada pela FDA como risco negligenciável à saúde do consumidor. O cálculo que resulta no valor final de massa de contaminante por massa de embalagem leva em consideração a densidade do polímero, a espessura da embalagem e o fator de consumo (Cruz *et al.*, 2011; FDA, 2021). É válido ressaltar que essa concentração máxima é definida com base nos contaminantes listados e já conhecidos, o que coloca em pauta a possibilidade da presença de substâncias ainda não listadas (*Non-list substances*, NLS) e as NIAS e os riscos associados a elas, como discutido anteriormente.

Em caso de reprovação no “*challenge test*”, o material reciclado pode ter seu uso restringido ou adicionado de condições específicas para alcançar a segurança necessária. Isso inclui, por exemplo, a aplicação de barreiras funcionais que impeçam o contato direto entre o alimento envasado e o polímero reciclado, minimizando as taxas de migração de contaminantes. As barreiras mais comumente aplicadas são camadas de polímero virgem ou folhas de alumínio em embalagens multicamadas, mas recobrimentos inorgânicos e a deposição de filmes finos também são recursos estudados que apresentaram resultados promissores (Paiva *et al.*, 2022 (2); Cruz *et al.*, 2011). Outras condições para o uso da resina PCR “rejeitada” é a sua mistura com o polímero virgem, produzindo uma blenda com menor concentração de contaminantes residuais, e um controle mais rígido da fonte de resíduos plásticos (Cruz *et al.*, 2011).

3.2. Testes de migração

Os diferentes processos de difusão que podem ocorrer entre o sistema alimento-embalagem-ambiente externo estão esquematizados na Figura 8.

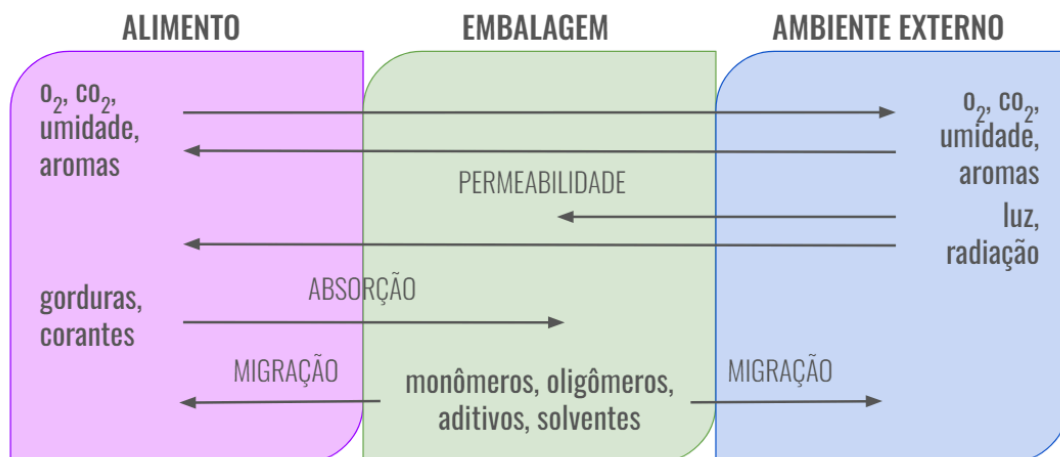


Figura 8. Esquema dos processos de difusão dentro do sistema alimento-embalagem-ambiente externo (Fonte adaptada: Autoria própria/Portal E-Food).

A migração de uma substância é um processo de difusão cuja principal força motriz é o gradiente de potencial químico: ela ocorre de uma região de maior potencial para uma região de menor potencial, de maneira espontânea, buscando o equilíbrio químico do sistema. Considerando um sistema ideal que obedece a Lei de Raoult, é possível simplificar a ideia de gradiente de potencial químico por gradiente de concentração. Por se tratar de um fenômeno de transferência de massa, é necessário que os meios por onde ocorre a migração estejam em contato um com o outro. Entretanto, esse processo também depende de muitos outros fatores, como a natureza química da substância migrante e dos meios onde ela se encontra, suas propriedades físico-químicas, a afinidade da substância migrante pelo meio, temperatura, tempo, tamanho da área de contato e etc (Paiva *et al.*, 2022 (1); Cecon *et al.*, 2021). No caso específico da difusão por matrizes poliméricas, o processo depende fortemente da polaridade do polímero, do volume livre e do grau de cristalinidade da matriz, da temperatura, da presença de carga e de muitos outros fatores (Duncan *et al.*, 2005).

Esse processo pode ser bem modelado pelas Primeira e Segunda Leis de Fick, que traduzem matematicamente o fenômeno da difusão de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente, pressupondo um sistema ideal (Karimi, 2011; Crank, 1975; Arvanitoyannis e Bosnea, 2004):

$$F = - D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left[D \frac{\delta C}{\delta x} \right] \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

- F = fluxo de substância migrante (mol/cm²/s);
- D = coeficiente de difusão da substância migrante no meio (cm²/s);
- C = concentração da substância migrante no meio;
- x = coordenada espacial normal à interface de migração (cm);
- t = tempo (s);

O termo “ $\delta C/\delta x$ ” é tido como o gradiente de concentração da substância migrante ao longo da coordenada espacial. O sinal negativo da Equação 1 se deve ao fato de que a difusão ocorre no sentido contrário ao aumento da concentração (Karimi, 2011; Crank, 1975; Arvanitoyannis e Bosnea, 2004).

A Primeira Lei de Fick é referente a processos de difusão em estado estacionário, ou seja, quando a concentração não varia com o tempo (sistema em equilíbrio), e é válida para materiais isotrópicos. No caso de processos difusionais fora do estado estacionário, quando há acúmulo da substância migrante em algum elemento do sistema ao longo do tempo, aplica-se a Segunda Lei de Fick. Essas são as bases para explicar os processos de difusão, sendo que modelos mais avançados são desenvolvidos para abordar aspectos mais complexos da realidade, como meios anisotrópicos, consideração de duas ou três dimensões, estimação de coeficientes de difusão mais precisos e outros, tanto em processos fickianos como não-fickianos (Karimi, 2011; Crank, 1975; Arvanitoyannis e Bosnea, 2004; Duncan *et al.*, 2005).

O fenômeno de migração em embalagens está relacionado à transferência de substâncias da matriz polimérica para o conteúdo envasado. Nesse contexto, as substâncias migrantes são as NIAS e IAS presentes na matriz, enquanto os meios de difusão são o polímero e o alimento em contato com ele. No caso de embalagens alimentícias, as substâncias migrantes podem alterar as propriedades organolépticas (cor, sabor, textura e odor) dos alimentos e bebidas envasados, além de apresentarem potencial toxicidade para o consumidor (Paiva *et al.*, 2021).

Em geral, substâncias com menores massas molares tendem a migrar com maior facilidade, visto que se são capazes de se difundir melhor pelo volume livre da matriz polimérica por conta de seu tamanho reduzido. Entretanto, isso não limita os processos migratórios à substâncias de baixa MM, visto que a migração de oligômeros e moléculas de alta MM já foi evidenciada (Palkopoulou *et al.*, 2016).

Testes de migração total ou específica são importantes testes de controle de qualidade para embalagens de alimentos e bebidas, pois buscam avaliar o processo migratório de contaminantes presentes nas embalagens para o conteúdo envasado nelas, determinando a qualidade e seguridade do uso dessas embalagens. Tratam-se de testes que também são regulamentados pelas agências sanitárias responsáveis, fazendo uso de metodologias de eficácia comprovada.

A migração total está associada à totalidade de substâncias que migram da embalagem para o alimento, enquanto a migração específica diz respeito a uma molécula em particular (Food Safety Brazil, 2020).

No Brasil, os ensaios de migração em materiais plásticos para contato com alimentos e bebidas são regidos pela RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010, da ANVISA. A resolução divide os alimentos em cinco categorias (aquosos não ácidos, aquosos ácidos, gordurosos, alcoólicos e secos) e prevê o uso de simulantes alimentícios específicos para cada uma, além de determinar o tempo e a temperatura do ensaio de acordo com as condições de uso de cada material plástico a ser avaliado. A determinação da migração total deve seguir as metodologias da norma EN 1186, enquanto os ensaios de migração específica devem estar de acordo com a norma EN 13130. Os limites de migração total previstos correspondem aos estabelecidos pelo MERCOSUL em Resoluções do Grupo Mercado Comum, assumindo os valores de 50 mg/kg de alimento ou 8 mg/dm² de área superficial em contato com o alimento. No caso dos limites de migração específicos, os valores também estão de acordo com as definições do MERCOSUL e variam de acordo com a natureza de cada substância em questão (ANVISA, 2010; Food Safety Brazil, 2020).

A apresentação de laudo de ensaio de migração total é obrigatória para todas as embalagens para contato com alimentos e bebidas, exceto quando se trata do envase de um alimento seco e não gorduroso. Já o laudo de migração específica é geralmente solicitado quando a formulação da embalagem contém uma substância com restrição, ou seja, que consta na Lista Positiva mas apresenta concentração limitada (ANVISA, 2010; Food Safety Brazil, 2020).

Ademais, no caso de embalagens plásticas coloridas, a avaliação da migração de substâncias de corantes e pigmentos, incluindo metais pesados, deve seguir as diretrizes da RDC nº 52, de 26 de novembro de 2010 (Food Safety Brazil, 2020).

A Comissão Europeia, na Regulamentação nº 10/2011, determina que o limite geral de migração é de 10 mg/dm² de área superficial da embalagem em contato com o alimento ou 60 mg/kg de alimento envasado. Esse valor cai para 0,01 mg/kg de alimento quando se trata de substâncias não autorizadas em Listas Positivas (*Non-list substances*) e não intencionalmente adicionadas (NIAS). Também existem limites de migração e limites de concentração específicos para mais de 800 substâncias, como monômeros e aditivos comuns, listados nessa mesma resolução.

3.3. Técnicas analíticas

Em geral, as técnicas analíticas mais comumente empregadas na detecção e identificação de substâncias orgânicas são técnicas cromatográficas, associadas a processos de extração para preparo das amostras (Palkopoulou *et al.*, 2016). Essas análises são empregadas de inúmeras maneiras na validação de processos de reciclagem e descontaminação, podendo ser utilizadas para avaliar os contaminantes presentes nas resinas PCR após os “*challenge tests*” assim como para identificar as substâncias migrantes em simulantes de alimentos após os testes de migração.

A etapa inicial de preparação das amostras é geralmente realizada por técnicas de extração por solvente ou *headspace* (HS). No primeiro caso, os processos podem ser desde os mais simples e convencionais até os mais elaborados, como Soxhlet, assistência por ultrassom ou microondas, microextração ou uso de fluidos supercríticos, entre outras. (Palkopoulou *et al.*, 2016; Cecon *et al.*, 2021).

A separação dos compostos é geralmente feita por Cromatografia Gasosa (GC) ou Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), que se tratam de técnicas destinadas à separação e purificação de misturas com base nas interações de seus componentes com uma dada fase estacionária e uma dada fase móvel. Essas técnicas podem estar associadas à detectores diversos, responsáveis pela detecção e identificação das substâncias separadas, como Espectrometria de Massas (MS), Ionização em Chama (FID), UV-Vis, Captura de Elétron (ECD) e muitos outros (Coskun, 2016; Palkopoulou *et al.*, 2016; Cecon *et al.*, 2021).

A técnica de GC-MS é uma das mais amplamente utilizadas, mas apresenta limitações na detecção de substâncias de alta MM (> 600 g/mol). Já a GC-FID é capaz de identificar esses compostos (quando a análise é conduzida em altas temperaturas), assim como HPLC, mas necessita de padrões analíticos e, portanto, sua aplicação para análises de substâncias desconhecidas é inviável. Outro problema para a detecção de substâncias de alta MM está na preparação da amostra, visto que os processos de extração normalmente utilizados são mais eficientes para extração de substâncias de baixas MM, o que prejudica a amostragem dos componentes que efetivamente chegarão ao detector e serão identificadas. Ademais, no caso de detectores UV-Vis, seu uso está condicionado à presença de grupamentos cromóforos nos analitos, o que também representa limitações em termos de aplicabilidade (Palkopoulou *et al.*, 2016).

Outras opções com tecnologia mais avançada e, conseqüentemente, melhor resolução incluem a separação por Cromatografia Líquida de Ultra Alta Eficiência (UHPLC) e a detecção por MS com analisadores de Tempo de Voo (TOF) ou Orbitrap, mas os custos associados a esses equipamentos são consideravelmente mais altos (Cecon *et al.*, 2021).

A literatura é rica em exemplos do uso de técnicas cromatográficas para determinação de IAS e NIAS em polímeros, tanto em análises direcionadas (ou seja, com substâncias-alvo bem definidas) quanto não direcionadas. Anouar *et al.* (2015) demonstraram o uso de GC-FID para avaliação da descontaminação de poliolefinas pós-consumo por extração com CO₂ supercrítico. Nerín *et al.* (1998) estudaram por GC-MS e HPLC os contaminantes residuais em plásticos multicomponentes reciclados pós-consumo. Paiva *et al.* (2021 e 2022 (1)) estudaram amostras de PP recicladas de diferentes maneiras, avaliando os perfis de migração e odor dos contaminantes por HS-SPME-GC-O-MS, HS-SPME-GC-MS e SPME-GC-MS. Paiva *et al.* (2022 (2)) investigaram a eficiência de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) depositados por plasma como barreira à migração de contaminantes por SPME-GC-MS. Song *et al.* (2019) detectaram 99 substâncias voláteis e semi-voláteis em amostras de EPS virgem e reciclado e avaliaram os riscos de migração de voláteis em simulantes alimentícios usando SPME-GC-MS.

Em estudos como os citados acima, é importante considerar as limitações das técnicas empregadas, de forma que elas sejam selecionadas adequadamente conforme os objetivos do trabalho e substâncias-alvo a serem analisadas. Assim, para ampliar a gama de compostos avaliados, considerando as diversas classes de contaminantes

possíveis (voláteis e não-polares, voláteis e polares, não-voláteis e não-polares, não-voláteis e polares e organometálicos), normalmente é necessário aplicar um conjunto de técnicas analíticas, ao invés de apenas uma.

No caso da análise de substâncias inorgânicas, é possível empregar as técnicas de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (ED-XRF), Espectroscopia Raman e Micro-Raman, Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), entre outras (Cecon *et al.*, 2021; Melini e Melini, 2021).

Em geral, as técnicas de AAS, ICP-OES e ICP-MS são mais amplamente e comumente utilizadas, mas exigem etapas de preparação e digestão de amostras demoradas e com reagentes agressivos e potencialmente tóxicos (Melini e Melini, 2021). Alguns métodos desenvolvidos para a detecção e quantificação de elementos inorgânicos por ICP-MS, tanto em materiais para contato com alimento quanto em alimentos e simulantes alimentícios usados em testes de migração, evidenciam limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) em ordens de grandeza de $\mu\text{g}/\text{kg}$, $\mu\text{g}/\text{g}$ e ng/g (Voss *et al.*, 2017; Goodlaxson *et al.*, 2018). Trata-se da técnica mais precisa e sensível para tal aplicação, sendo que a etapa de digestão da amostra é de grande influência para os resultados (Voss *et al.*, 2017; Paidari *et al.*, 2021). As técnicas de ED-XRF e NIR apresentam vantagens em relação ao preparo de amostras, que é mínimo e não requer o uso de reagentes agressivos, sendo adequadas para controle de qualidade e análises de rotina, embora apresentem menor sensibilidade (Melini e Melini, 2021).

Da mesma forma que para substâncias orgânicas, a literatura é repleta de estudos sobre a presença de substâncias inorgânicas e sua migração em materiais para contato com alimento. O estudo conduzido por Goodlaxson *et al.* (2018) avaliou a presença de chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr) e antimônio (Sb) em amostras de PET com diferentes concentrações de PET-PCR por ICP-OES, demonstrando que os resultados de Pb e Sb podem sofrer influência do método de digestão de amostras, enquanto os resultados de Cd e Cr não são fortemente afetados. Já os ensaios de Bott *et al.* (2014) sobre a migração de nanopartículas de TiN em LDPE para quatro simulantes alimentícios diferentes, usando ICP-MS, indicaram que as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção da técnica, levando ao desenvolvimento de um modelo

para o processo de migração de nanopartículas que correlaciona as taxas de migração com o tamanho das partículas. Echegoyen e Nerín (2013) estudaram a migração de nanopartículas de prata (Ag) presentes em embalagens alimentícias comerciais de PP e PEBD por ICP-MS, demonstrando que a taxa de migração é maior quando se tem o aquecimento por forno microondas em comparação com forno convencional, embora os valores ainda se mantenham abaixo do limite de migração imposto pela regulamentação europeia.

3.4. Panorama da reciclagem de polímeros de grau alimentício

3.4.1. Histórico

A trajetória histórica do uso de polímeros reciclados para contato com alimentos e bebidas, principalmente no âmbito legislativo, está detalhada nos itens abaixo:

- **1992:** FDA lança o primeiro guia para indústrias sobre a produção de plásticos reciclados aptos para contato com alimento (Cruz *et al.*, 2011);
- **1998:** Portaria nº 987 da ANVISA libera o uso de PET-PCR grau não alimentício em camadas intermediárias de embalagens de bebidas carbonatadas não alcoólicas feitas a partir de filmes multicamadas (Cruz *et al.*, 2011; Romão *et al.*, 2009);
- **2000:** Resolução nº 23 da ANVISA instaura a obrigatoriedade no registro de embalagens alimentícias produzidas a partir de material reciclado pós-consumo e abre espaço para propostas de tecnologias de reciclagem para embalagens (Padula e Cuervo, 2004);
- **2008:** Resolução RDC nº 20 da ANVISA libera a utilização de PET-PCR para contato direto com alimento (Cruz *et al.*, 2011; Romão *et al.*, 2009);
- **2010:** Resolução RDC nº 27 da ANVISA instaura a obrigatoriedade de registro sanitário para todas as embalagens de alimentos e bebidas que façam uso de material reciclado (ANVISA, 2010 (2));
- **2011:** União Europeia libera a *Commission Regulation* EU 10/2011, que define os critérios de composição e limites de migração para todos os materiais pretendidos a entrarem em contato com alimentos (UE, 2011);

- **2013 e 2014:** EFSA aprova o uso de novos processos para a reciclagem de poliolefinas destinadas a contato com alimentos, como *Schoeller Arca Systems*, *CO.N.I.P*, *CHEP* e *Petra* (Paiva et al., 2022 (2));
- **2018:** Comissão Europeia divulga plano estratégico para a economia circular dos plásticos e traça metas a serem alcançadas até 2030, visando contribuir com a Agenda 2030 de Desenvolvimento Sustentável da ONU (Matthews et al., 2021; Tumu et al., 2023):
 - Todas as embalagens plásticas no mercado europeu devem ser reutilizáveis ou recicláveis com bom custo benefício, visando minimizar o consumo de plásticos de uso único (*single-use plastics*, SUP);
 - 55% das embalagens plásticas devem ser recicladas;
- **2020:** U.S. Environmental Protection Agency (EPA) anuncia a meta de reciclagem nacional (*National Recycling Goal*) de aumentar a taxa de reciclagem dos EUA em 50% até 2030 (Tumu et al., 2023);
- **2021:** Atualização do guia da FDA (versão mais recente) (FDA, 2021).

3.4.2. Cenário atual e principais desafios

Como já mencionado acima, os processos de reciclagem de PET-PCR para contato com alimento são bem estabelecidos a nível industrial, sendo possível citar como exemplo as tecnologias *superclean*, *flake-to-resin* e *bottle-to-bottle* (Cruz et al., 2011). Seu índice de reciclagem pós-consumo alcançou 54,4% no Brasil em 2021, o maior dentre os materiais plásticos (ABIPLAST, 2022). Dados da Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET) indicam que 29% do PET reciclado é destinado à produção de pré-formas e garrafas, a principal aplicação do PET no setor de embalagens alimentícias.

No entanto, outros plásticos amplamente utilizados pelo setor são as poliolefinas, como PP e os diferentes tipos de PE (polietileno de alta densidade - PEAD, polietileno de baixa densidade - PEBD e polietileno linear de baixa densidade, PELBD), cujas estruturas estão mostradas na Figura 9. Esses polímeros apresentam algumas propriedades diferentes do PET, também ilustrado na Figura 9, como menor propriedade de barreira e maior capacidade de absorção. Isso se deve ao fato da temperatura de trabalho do PET estar abaixo da sua temperatura de transição vítrea (T_g), geralmente na faixa de 65-80°C, enquanto as poliolefinas possuem temperaturas de trabalho consideravelmente acima de sua T_g, cujos valores são negativos ou

próximos de 0°C, conseqüentemente apresentando um maior coeficiente de difusão por conta do maior grau de movimentação das cadeias poliméricas (Paiva *et al.*, 2022 (1)).

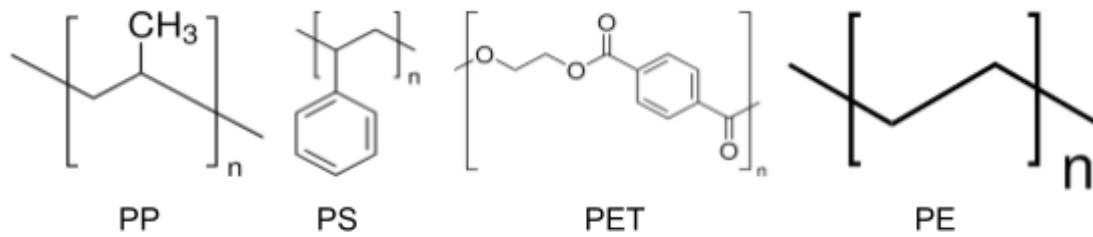


Figura 9. Estrutura química dos polímeros PS, PET, PP e PE (Fonte adaptada: Sigma-Aldrich/Autoria própria).

As características citadas acima fazem com que os contaminantes sejam capazes de penetrar no *bulk* e ficar mais aderidos às poliolefinas, ao contrário da adsorção superficial que se vê no caso do PET. Por isso, os processos convencionais de reciclagem e as etapas básicas de descontaminação apresentem menor eficiência no quesito de remoção de substâncias prejudiciais (Cecon *et al.*, 2021; Paiva *et al.*, 2022 (1); Palkopoulou *et al.*, 2016). Muitas pesquisas demonstraram que a maior parte dos contaminantes residuais após os processos de reciclagem em poliolefinas são substâncias de MM elevada, que apresentam menor capacidade de se difundir pela matriz polimérica e, conseqüentemente, não são eliminadas no processo (Palkopoulou *et al.*, 2016). Além disso, foi observado que a presença de contaminantes afeta consideravelmente a MM do PP (Paiva *et al.*, 2022 (1); Veroneze *et al.*, 2022), sendo que o efeito de degradação é acentuado quando o polímero é submetido ao processamento ainda na presença dessas substâncias (Paiva *et al.*, 2022 (1)). Ademais, a estabilidade térmica reduzida das poliolefinas facilita a formação de produtos de degradação durante o reprocessamento do material, que envolve elevadas temperaturas e altas taxas de cisalhamento (Palkopoulou *et al.*, 2016).

O panorama atual das pesquisas acerca da reciclagem de poliolefinas para contato com alimento indica a necessidade de ajustes nos padrões de teste e avaliação, partindo do estabelecimento de parâmetros mais condizentes com as propriedades dessas resinas, além de maior especificidade e recorte na coleta de dados específicos de cada resina. Dada a natureza química e as propriedades já citadas das poliolefinas, é importante que o desenvolvimento de processos de reciclagem mecânica pós-consumo

leve em consideração a presença de contaminantes de elevadas massas molares, que geralmente não estão presentes em quantidades significativas no PET (Palkopoulou *et al.*, 2016; Anouar *et al.*, 2015; Cecon *et al.*, 2021; Smith *et al.*, 2024; Franz e Welle, 2022). Um fator interessante para o aprofundamento desses estudos está no fato de que os processos difusionais de substâncias complexas por matrizes poliméricas em temperaturas acima da T_g são processos fickianos, o que contribui para o desenvolvimento de modelos e cálculos de coeficientes de difusão (Voultzatis *et al.*, 2007).

Uma tecnologia que tem mostrado resultados promissores em pesquisas é o uso de fluidos supercríticos, principalmente dióxido de carbono (CO₂), para a extração de contaminantes de poliolefinas (Anouar *et al.*, 2015; Cecon *et al.*, 2021).

Para além do PET e das poliolefinas, o poliestireno (PS) e o poliestireno expandido (EPS) também são amplamente utilizados na fabricação de recipientes e utensílios para alimentos, em especial no setor de descartáveis, como copos, talheres, pratos e embalagens de *fast-food*. A estrutura química do PS está ilustrada na Figura 9.

O estireno, monômero de partida para obtenção desses polímeros, é considerado possivelmente cancerígeno para humanos, além de ser irritante para os olhos, garganta e pele (Song *et al.*, 2019). Isso faz com que a presença de monômeros residuais e sua migração sejam quesitos importantíssimos no controle de qualidade de produtos de PS e EPS para contato com alimentos, o que consequentemente também é aplicado quando tratamos da reciclagem desses materiais.

Alguns estudos também são conduzidos para encontrar processos de reciclagem adequados e seguros para recipientes de PS e EPS. Uma pesquisa conduzida por Song *et al.* mostrou que a presença de migrantes voláteis e semivoláteis em EPS reciclado está dentro dos limites da Resolução Europeia nº 10/2011 e não deve apresentar riscos à saúde, mas a presença de contaminantes não-voláteis não foi abordada (Song *et al.*, 2019). Também existem dados que indicam que a presença de contaminantes pelo uso indevido do material após seu ciclo de vida principal é menor do que aquela encontrada em PET, PP ou PE, uma vez que o reuso de embalagens de PS não é tão comum entre os consumidores finais. Esse pode ser um fator facilitador da reciclagem de PS para contato com produtos alimentícios, mas o desenvolvimento desses processos ainda depende de muitos estudos mais aprofundados, coleta de dados mais precisos e específicos e determinações por parte das agências reguladoras (Welle, 2023; Franz e Welle, 2022).

Outro desafio do processo de reciclagem está relacionado à mistura de elementos durante o reprocessamento do material. Em geral, polímeros apresentam uma grande quantidade de IAS na sua formulação final, que variam consideravelmente entre um fabricante e outro e podem incluir pigmentos e corantes. Detalhes como a presença de adesivos ou filmes multicamadas também são relevantes durante a reciclagem de polímeros, dado o grau de dificuldade de separação desses componentes (Cecon *et al.*, 2021).

Esses fatores podem levar à presença de impurezas e à mistura de materiais, afetando as propriedades da resina reciclada. Para facilitar a comercialização e o uso de polímeros PCR, é de extrema importância que as resinas ofertadas tenham propriedades correspondentes ao esperado, além de não apresentarem características visuais ou olfativas desagradáveis. Assim, é interessante que se caminhe para uma produção industrial de embalagens que priorize o uso de plásticos transparentes e sem corantes e com componentes de fácil separação, facilitando a seleção de materiais para reciclagem. A falta de homogeneidade na cor da resina PCR é um dos fatores que leva à necessidade de adição de polímero virgem na formulação final a ser transformada em embalagem novamente (Romão *et al.*, 2009; Billiet e Trenor, 2020).

Dadas as dificuldades associadas à reciclagem e, principalmente, à descontaminação de polímeros pós-consumo para viabilizar seu uso em materiais para contato com alimento, muitas pesquisas são guiadas buscando desenvolver processos cada vez mais eficientes. Uma alternativa interessante, embora ainda pouco explorada, é o uso de sistemas de leito fluidizado para abrigar a etapa de limpeza e descontaminação. As especificidades técnicas, as vantagens do sistema e alguns estudos de caso são abordados em maiores detalhes no tópico seguinte.

4. SISTEMAS DE LEITO FLUIDIZADO

Os sistemas de leito fluidizado foram desenvolvidos em 1920 e, hoje, são amplamente utilizados em inúmeras plantas industriais, abrigando processos como secagem, recobrimento e combustão (Rodríguez-Rojo e Cocero, 2009). Uma gama considerável de equipamentos está disponível de acordo com as singularidades e requisitos de cada processo, incluindo variações na posição do jato de spray, imposição de vibrações, formato do barril e outras (Oliveira Jr., 2003; Pusapati e Rao, 2014).

O conceito base de um leito fluidizado é fazer com que partículas sólidas, geralmente suportadas em uma ou mais placas “perfuradas”, se comportem como líquido por efeito da passagem de um fluido (gás e/ou líquido) em uma taxa acima de um fluxo crítico mínimo. Assim, o fluxo ascendente de fluido é responsável por elevar as partículas sólidas e mantê-las em semi-suspensão, sem arrastá-las, o que caracteriza o processo de fluidização. Para que o processo comece a ocorrer, a passagem do fluido deve estar em uma velocidade mínima de fluidização (ou acima dela), que é dependente do tamanho, do formato e da densidade das partículas sólidas e da densidade e viscosidade do fluido (gasoso ou líquido). Ademais, os sistemas de leito fluidizado podem ser bifásicos ou trifásicos, a depender se o fluido utilizado é composto apenas por um líquido ou um gás (sistema líquido-sólido ou gás-sólido) ou por ambos (sistema líquido-gás-sólido) (Oliveira Jr., 2003; Pusapati e Rao, 2014; Grace *et al.*, 2005; Gupta e Sathiyamoorthy, 1999; Yates e Lettieri, 2016).

Inicialmente, quando não há passagem de fluido, o leito encontra-se em estado estático. Com o início do fluxo ascendente, forma-se o chamado “leito expandido” com leve movimentação das partículas. O aumento da velocidade do fluido leva ao estabelecimento de um leito fluidizado quando a força de arraste supera a força gravitacional do material sólido (Barbosa, 2022). A queda de pressão dentro do reator é acompanhada em função do aumento da velocidade do fluido para se obter a curva característica de um leito fluidizado, conforme a Figura 10 (Oliveira Jr., 2003).

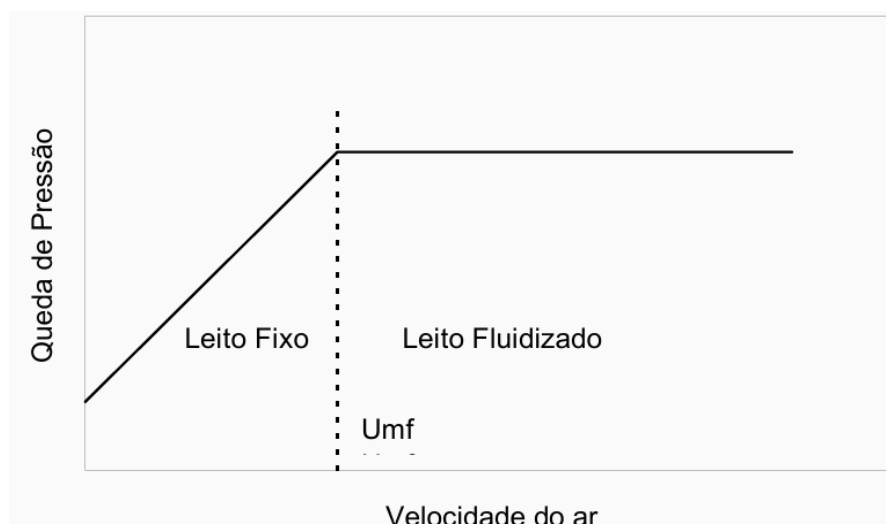


Figura 10. Queda de pressão em função da velocidade do fluido (ar) para um sistema de leito fluidizado e indicação da estimativa da velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) (Fonte adaptada: Oliveira Jr., 2003).

Existem diversos regimes de fluidização que podem ser alcançados por esse tipo de sistema, abordados em uma literatura extensa. Para citar alguns, temos: fluidização homogênea, fluidização borbulhante, fluidização turbulenta, fluidização rápida, etc. (Oliveira Jr., 2003; Pusapati e Rao, 2014; Grace *et al.*, 2005; Gupta e Sathiyamoorthy, 1999).

Os regimes de fluidização sofrem influência de fatores como temperatura, pressão, velocidade, forças de adesão entre partículas e natureza das partículas sólidas. A temperatura causa alterações na densidade e na viscosidade do fluido e na adesão entre as partículas. A pressão pode influenciar na velocidade mínima de fluidização, na presença de bolhas, na distância de penetração do jato de fluido e na transferência de calor. Por fim, as forças de adesão entre as partículas sólidas podem ter origens diversas, como forças intermoleculares (forças de Van der Waals ou ligações de hidrogênio), eletrostáticas, magnéticas, capilares, hidrodinâmicas e de sinterização e etc., sendo que a definição das forças dominantes é dependente da natureza química, do tamanho, do formato, da rugosidade superficial e da umidade das partículas, além da presença de fricção, temperatura e demais condições do processo como um todo (Yates e Lettieri, 2016).

Muitas pesquisas podem ser encontradas em que se faz o uso de sistemas de leito fluidizado para realizar processos de reciclagem química de resíduos poliméricos, como combustão, pirólise e degradação termocatalítica. Uma das principais vantagens

associadas ao seu uso é a otimização das transferências de calor e massa e a capacidade de redução do tempo de residência do processo, que diminui a quantidade de produtos secundários formados por reações indesejadas. Outra possibilidade interessante é a variação do gás fluidizante (que pode ser nitrogênio (N₂), vapor, CO₂, orgânicos cíclicos e outros) visando a obtenção de novos produtos (Kaminsky, 2021).

A Universidade de Hamburgo é um destaque no desenvolvimento de plantas de leito fluidizado para reciclagem terciária de polímeros, principalmente pela atuação do químico alemão Walter Kaminsky, também conhecido por sua pesquisa na área de síntese de poliolefinas. A Figura 11 mostra o esquema da primeira planta-piloto do “Processo Hamburg”, que vem sendo desenvolvido e testado há mais de 20 anos, avaliando diferentes escalas, condições de processo e matérias-primas (Kaminsky, 2021).

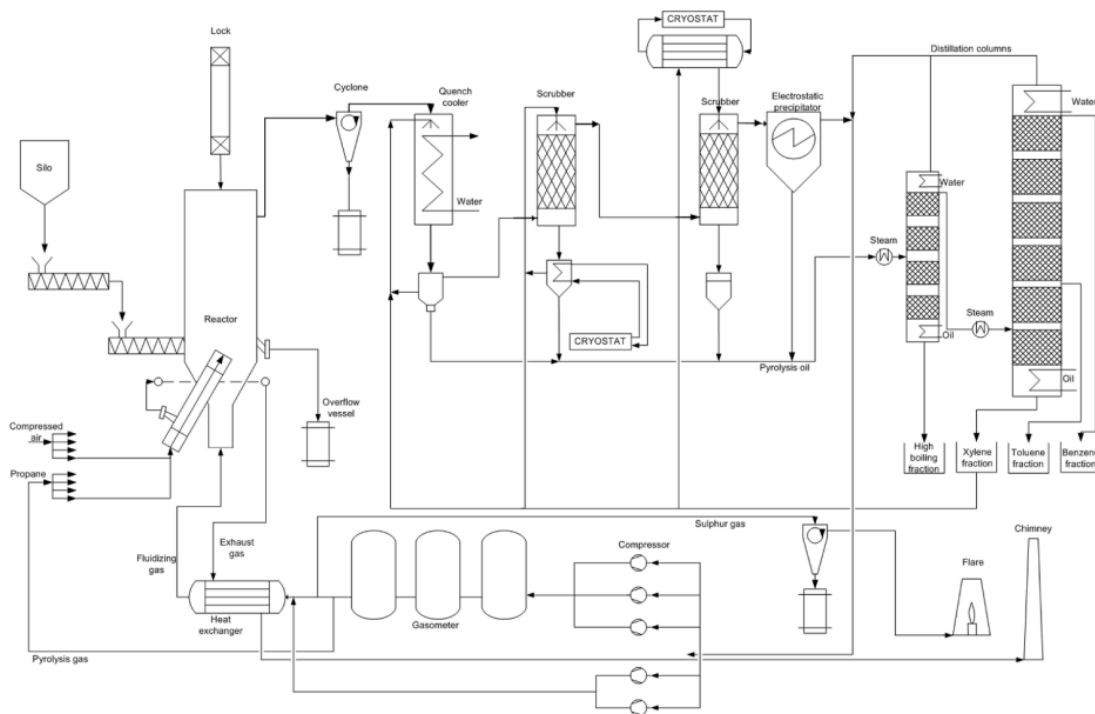


Figura 11. Esquema piloto do processo Hamburg, primeiro processo de pirólise de resíduos plásticos em leito fluidizado desenvolvido na Universidade de Hamburgo (Fonte adaptada: Kaminsky, 2021).

Alguns exemplos de estudos desenvolvidos nessa linha são: co-gaseificação de resíduos poliméricos e de biomassa para obtenção de gás de síntese para produção de metanol (Brachi *et al.*, 2014); degradação catalítica de PEAD e PP para obtenção de

combustíveis líquidos (Luo *et al.*, 2000); pirólise de PE com alimentação contínua e em batelada (Mastellone *et al.*, 2002); degradação catalítica de uma mistura de resíduos pós-consumo (PP, PE, PS e PVC) para obtenção de hidrocarbonetos de alto valor agregado (Lin, 2009); pirólise de PMMA aditivado com hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) para obtenção do monômero de partida (Kaminsky *et al.*, 2004).

No entanto, algumas pesquisas também demonstram o uso de reatores de leito fluidizado para a descontaminação e limpeza de resíduos plásticos a serem destinados à reciclagem mecânica, como os estudos de caso abordados na sequência.

4.1. Estudos de caso

4.1.1. Estudo de caso 1: “*A novel dry cleaning system for contaminated waste plastic purification in gas-solid media*”

O estudo conduzido por Xia e Zhang (2018) propõe o uso de um leito fluidizado agitado com areia de sílica para a limpeza a seco de resíduos plásticos contaminados, sendo motivado pela redução do consumo de água e do custo do tratamento de efluentes nas etapas de limpeza que utilizam lavagem cáustica. Os parâmetros de processo estudados foram: velocidade do gás (nesse caso, ar), altura do leito, temperatura, tempo e velocidade de agitação, sendo que dois grupos amostrais foram avaliados: resíduos plásticos municipais reais e simulantes de PEAD contaminados artificialmente com terra e óleo de cozinha. As avaliações e comparações foram conduzidas com base nos índices de performance de limpeza (*cleaning performance index* - CPI), determinados tanto por método gravimétrico (CPI_m) quanto por método espectroscópico (CPI_c).

Individualmente, a eficiência de descontaminação se mostrou relacionada principalmente aos parâmetros de velocidade do gás e velocidade de agitação, que controlam a taxa de colisões/fricções entre os resíduos plásticos e as partículas de sílica, um fator-chave para a otimização da limpeza. Alterações na temperatura não causaram mudanças significativas na eficiência do processo, o que deve estar relacionado ao fato de que a remoção física da mistura de óleo de cozinha e terra é mais eficaz do que a remoção química (por reação e volatilização dos contaminantes). Em relação ao tempo do processo, verificou-se que o menor tempo avaliado (10 minutos) apresenta melhor

eficiência de limpeza, o que leva à suposição de que, em tempos maiores, ocorra a redeposição da terra retirada, uma vez que ela não ficará aderida às partículas de sílica.

Considerando os conjuntos de parâmetros estudados, o experimento com melhor resultado apresentou CPI_m de 98,4% e CPI_c de 95,0%, enquanto os mesmos índices para a lavagem cáustica são de, respectivamente, 99,2% e 98,9%. Apesar de ainda não alcançar a eficiência da limpeza úmida, a limpeza a seco apresentou resultados muito promissores. Outro resultado interessante obtido neste estudo foi a demonstração da necessidade de descontaminar a areia de sílica após um ciclo de limpeza a seco, para eliminar a sujeira acumulada nas partículas e garantir resultados satisfatórios no ciclo seguinte, o que pode ser feito facilmente por incineração.

4.1.2. Estudo de caso 2: Patente WO 97/16478

Para além da limpeza física por atrito, os sistemas de leito fluidizado também podem proporcionar a descontaminação por efeitos de difusão. Nesse caso, o polímero contaminado e particulado seria exposto a um fluxo de gás responsável por “arrastar” e evaporar as substâncias contaminantes da superfície. Cria-se, dessa forma, um gradiente de concentração de contaminantes entre o *bulk* do polímero e a superfície, levando à difusão dessas moléculas para fora do material, como indicam as Leis de Fick citadas anteriormente. A otimização do transporte de massa obtida em reatores de leito fluidizado é uma vantagem interessante nesse processo. Ademais, o uso de temperaturas mais elevadas seria capaz de contribuir para uma melhor eliminação de substâncias voláteis, por favorecer o processo difusional e facilitar sua evaporação.

Embora a literatura ainda seja escassa no que diz respeito ao uso de leitos fluidizados para eliminação de contaminantes em polímeros, a patente WO 97/16478 (Scarola e Angell, 1997) abrange essa aplicação e demonstra os resultados para quatro situações. O estudo aborda o uso de leito agitado ou leito fluidizado com gás de arraste aquecido para eliminação de substâncias voláteis de polímeros pós-consumo particulados, reduzindo o nível de contaminação até o permitido pela FDA para resinas PCR destinadas ao contato com alimento. As condições de velocidade e temperatura do gás, esfericidade das partículas poliméricas e tempo de residência no reator são descritas em faixas amplas, sendo dependentes entre si e também do tipo de equipamento a ser utilizado.

A eficiência de descontaminação do processo é demonstrada a partir dos resultados de quatro experimentos. O primeiro deles é a remoção de limoneno de

PE-PCR usando leito fluidizado com ar em diferentes temperaturas e tempos de residência, sendo que os experimentos realizados na temperatura de 120°C por 4, 6 e 8 horas apresentaram concentração de contaminante abaixo de 0,6 ppm. O segundo teste foi realizado considerando uma contaminação forçada até a saturação de trimetilpentano, xileno, limoneno, 2,4-diclorofenol e metilsalicilato em PEAD virgem, sendo o processo de limpeza realizado em leito agitado com ar a 110°C em tempos de residência variados. Para alcançar concentrações abaixo de 0,6 ppm para todos os contaminantes, foi necessário um tempo de residência de 10 horas. O terceiro experimento foi realizado em PEAD-PCR usando um leito fluidizado com ar a 105°C, avaliando como contaminantes: limoneno, pesticidas e aromáticos. O tempo de residência de 2 horas já foi suficiente para reduzir a presença de cada contaminante a 0,6 ppm, exceto no caso do limoneno, em que foram necessárias 6 horas de processo. Por fim, o último experimento também analisou limoneno em amostras de PEAD-PCR lavadas e levadas ao leito agitado com ar a 105°C por 5 horas (sendo que as alíquotas foram analisadas a cada 20 minutos). A menor concentração de limoneno foi obtida com 4 horas e 40 minutos de processo (Scarola e Angell, 1997).

Ademais, outros sistemas com funcionamento parecido já foram estudados e relatados por Oliveira Jr. (2003) e Zoglio, Streng e Carstensen (1975), sendo que os últimos propuseram um modelo de difusão para processos de secagem de partículas em leito fluidizado a partir da Primeira Lei de Fick, considerando a difusão da umidade entre a superfície sólida e o *bulk* da corrente de ar. O processo de secagem ou evaporação de um líquido presente nas partículas sólidas se dá pela transferência de calor do fluido para o sólido e pela transferência de massa líquida do sólido para o fluido (Oliveira Jr., 2003).

Os reatores de leito fluidizado, em resumo, são uma tecnologia promissora, versátil e viável, que apresenta considerável potencial na aplicação para descontaminação de resíduos sólidos poliméricos em grande escala.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem de polímeros é um tópico de extrema importância dentro da discussão de sustentabilidade e circularidade na cadeia produtiva do plástico, sendo que a reciclagem mecânica (primária e secundária) representa a maior parte dos processos bem estabelecidos industrialmente até o momento. Nesse cenário, a valorização das resinas recicladas, em especial as pós-consumo, e a ampliação da sua gama de aplicações são peças-chaves para garantir o bom funcionamento da economia circular. Assim, é impossível desconsiderar o uso de material reciclado para produção de materiais para contato com alimentos e bebidas, em especial no setor de embalagens.

Tendo em vista a necessidade de garantias da qualidade do alimento e da segurança do consumidor diante da exposição a embalagens fabricadas a partir de resina PCR, a etapa de limpeza e descontaminação dos resíduos sólidos dentro do processo de reciclagem desempenha um papel crucial na eliminação de contaminantes e na minimização da degradação do polímero. Assim, torna-se indispensável o desenvolvimento de processos de descontaminação mais eficientes e mais abrangentes, visando diversificar e melhorar a qualidade das resinas PCR fornecidas à cadeia produtiva e estabelecer processos industriais capazes de atender às demandas acerca da produção de embalagens PCR de grau alimentício a partir de outros materiais além do PET.

Nesse sentido, o uso de sistemas de leito fluidizado para abrigar processos de descontaminação pode ser muito vantajoso, dada a alta versatilidade e diversa aplicabilidade desses equipamentos. Apesar da literatura ainda escassa neste tópico, a otimização da transferência de massa, a escalabilidade, a diversidade de regimes de fluidização e a possibilidade de desenvolvimento de modelos matemáticos são fatores que destacam os reatores de leito fluidizado e reforçam sua possível aplicabilidade na reciclagem de polímeros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET). 12º Censo da Reciclagem do PET no Brasil. Disponível em: <https://abipet.org.br/wp-content/uploads/2022/12/Infografico_12_Censo_da_Reciclagem_no_Brasil-Novembro_2022.pdf>.
- [2] Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET). Nota Técnica ABIPET 0920 - Recomendações sobre o uso do PET reciclado e resina importada para embalagens alimentícias. 2020. Disponível em: <https://abipet.org.br/wp-content/uploads/2022/02/NotaTecnica_ABIPET_0920.pdf>.
- [3] Associação Brasileira da Indústria de Plástico (ABIPLAST). Perfil 2022 - As indústrias de Transformação e Reciclagem de Plástico no Brasil. Disponível em: <https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2023/09/perfil_2022_pt.pdf>.
- [4] Schyns, Z. O. G.; Shaver, M. P. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, 42, 2000415. DOI: 10.1002/marc.202000415.
- [5] Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, Vol. 28, No. 1, 65-72, 2005.
- [6] Cecon, V. S.; Da Silva, P. F.; Curtzwiler, G. W.; Vorst, K. L. The challenges in recycling post-consumer polyolefins for food contact applications: A review. *Resources, Conservation & Recycling* 167 (2021) 105422. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105422>.
- [7] Cruz, S. A.; Oliveira, E. C.; de 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. DOI: 10.1590/S0104-14282011005000052.
- [8] Paiva, R.; Wrona, M.; Nerín, C.; Veroneze, I. B.; Gavril, G. L.; Cruz, S. A. Importance of profile of volatile and off-odors compounds from different recycled polypropylene used for

food applications. Food Chemistry 350 (2021) 129250. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129250>.

[9] Paiva, R. S. Polipropileno reciclado para contato com alimento: etching e deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado por plasma. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). São Carlos, 2020.

[10] Palkopoulou, S.; Joly, C.; Feigenbaum, A.; Papaspyrides, C. D.; Dole, P. Critical review on challenge tests to demonstrate decontamination of polyolefins intended for food contact applications. Trends in Food Science & Technology 49 (2016) 110-120. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.12.003>.

[11] Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução de Diretoria Colegiada – RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010. Disponível em: https://bvsm.s.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2010/res0051_26_11_2010_rep.html.

[12] Cantanhede, Vanessa. Tudo o que você sempre quis saber sobre laudos de migração de embalagens de alimentos (III). Food Safety Brazil, 2020. Disponível em: <https://foodsafetybrazil.org/laudos-de-migracao-embalagens-de-alimentos-3/>.

[13] União Europeia (UE). Commission Regulation (EU) nº 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0010>.

[14] Paiva, R.; Veroneze, I. B.; Wrona, M.; Nerín, C.; Cruz, S. A. The Role of Residual Contaminants and Recycling Steps on Rheological Properties of Recycled Polypropylene. Journal of Polymers and the Environment (2022) 30:494–503. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02214-2>.

[15] Song, X.-C.; Wrona, M.; Nerín, C.; Lin, Q.-B.; Zhong, H.-N. Volatile non-intentionally added substances (NIAS) identified in recycled expanded polystyrene containers and their migration into food simulants. Food Packaging and Shelf Life 20 (2019) 100318. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100318>.

- [16] Welle, F. Recycling of Post-Consumer Polystyrene Packaging Waste into New Food Packaging Applications - Part 1: Direct Food Contact. *Recycling* 2023, 8, 26. DOI: <https://doi.org/10.3390/recycling8010026>.
- [17] Freitas, F. L. S.; Chinellato, A. C.; Cruz, S. A. Molar Mass Alteration During Post-Consumer PET Recycling Using Polycarbodiimide-Based Additive. *Journal of Polymers and the Environment* (2021) 29:734–744. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01896-4>.
- [18] Veroneze, I. B.; Onoue, L. A.; Cruz, S. A. Thermal Stability and Crystallization Behavior of Contaminated Recycled Polypropylene for Food Contact. *Journal of Polymers and the Environment* (2022) 30:3474–3482. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-022-02447-9>.
- [19] Anouar, B. S.; Guinot, C.; Ruiz, J.-C.; Charton, F.; Dole, P.; Joly, C.; Yvan, C. Purification of post-consumer polyolefins via supercritical CO₂ extraction for the recycling in food contact applications. *The Journal of Supercritical Fluids* 98 (2015) 25–3. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.022>.
- [20] Credit Suisse Research Institute. Plastic Pollution: Pathways to net zero. 2023. Disponível em: <https://www.credit-suisse.com/media/assets/corporate/docs/news-and-expertise/articles/2023/06/plastic-pollution-pathways-to-net-zero-report-en.pdf>.
- [21] Minderoo Foundation. Plastic Waste Makers Index 2023. Disponível em: <https://www.minderoo.org/plastic-waste-makers-index>.
- [22] 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. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 2, p. 121-132, 2009.
- [23] Xia, D.; Zhang, F.-S. A novel dry cleaning system for contaminated waste plastic purification in gas-solid media. *Journal of Cleaner Production* 171 (2018) 1472-1480. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.028>.

- [24] Brachi, P.; Chirone, R.; Miccio, F.; Miccio, M.; Picarelli, A.; Ruoppolo, G. Fluidized bed co-gasification of biomass and polymeric wastes for a flexible end-use of the syngas: Focus on bio-methanol. *Fuel* 128 (2014) 88–98. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.070>.
- [25] Luo, G.; Suto, T.; Yasu, S.; Kato, K. Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed. *Polymer Degradation and Stability* 70 (2000) 97-102.
- [26] Lin, Y.-H. Production of valuable hydrocarbons by catalytic degradation of a mixture of post-consumer plastic waste in a fluidized-bed reactor. *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 1924-1931. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.08.004.
- [27] Kaminsky, W.; Predel, M.; Sadiki, A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability* 85 (2004) 1045-1050. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002.
- [28] Kaminsky, W. Chemical recycling of plastics by fluidized bed pyrolysis. *Fuel Communications* 8 (2021) 100023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfueco.2021.100023>.
- [29] Mastellone, M. L.; Perugini, F.; Ponte, M.; Arena, U. Fluidized bed pyrolysis of a recycled polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 76 (2002) 479–487.
- [30] Ragaert, K.; Hubo, S.; Delva, L.; Veelaert, L.; Du Bois, E. Upcycling of contaminated post-industrial polypropylene waste: A design from recycling case study. *Polymer Engineering & Science*, 2018, 58(4), 528–534. DOI: 10.1002/pen.24764.
- [31] Hubo, S.; Leite, L.; Martins, C.; Ragaert, K. Evaluation of post-industrial and post-consumer polyolefin-based polymer waste streams for injection moulding. In: 6th Polymers and Mould Innovations International Conference, Proceedings, 2014. p. 201-206.
- [32] Damayanti, D.; Saputri, D. R.; Marpaung, D. S. S.; Yusupandi, F.; Sanjaya, A.; Simbolon, Y. M.; Asmarani, W.; Ulfa, M.; Wu, H.-S. Current Prospects for Plastic Waste Treatment. *Polymers* 2022, 14, 3133. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14153133>.

[33] Figueiredo, A. L.; Alves, A. P. M.; Fernandes Júnior, V. J.; Araújo, A. S. Reciclagem Terciária do Poli(etileno tereftalato) Visando a Obtenção de Produtos Químicos e Combustível: Uma Revisão. *Rev. Virtual Quim.*, 2015, 7 (4), 1145-1162. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150064>.

[34] Goodship, Vanessa. Plastic Recycling. *Science Progress* (2007), 90(4), 245–268. DOI: 10.3184/003685007X228748.

[35] Korley, L. T. J.; Epps, T. H.; Helms, B. A.; Ryan, A. J. Toward polymer upcycling - adding value and tackling circularity. *Science* 373, 66–69 (2021). DOI: 10.1126/science.abg4503.

[36] Li, H. *et al.* Expanding plastics recycling technologies: chemical aspects, technology status and challenges. *Green Chem.*, 2022, 24, 8899. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2GC02588D>.

[37] Hahladakis, J. N.; Velis, C. A.; Weber, R.; Iacovidou, E.; Purnell, P. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials* 344 (2018) 179–199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>.

[38] Paiva, R.; Wrona, M.; Nerín, C.; Cruz, S. A. Hydrogenated amorphous carbon film deposited by plasma on recycled polypropylene as a functional barrier to hazardous migrants. *Food Packaging and Shelf Life* 33 (2022) 100864. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100864>.

[39] Padula, M.; Cuervo, M. Legislação de embalagem para contato com alimentos: MERCOSUL e outros países Latinoamericanos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 1, 2004. Seção Editorial, p. E8-E13. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282004000100004>.

[40] Food and Drug Administration. Guidance for Industry: Use of Recycled Plastics in Food Packaging (Chemistry Considerations). Julho, 2021. Disponível em: <https://www.fda.gov/media/150792/download>.

- [41] Nerín, C.; Salafranca, J.; Rubio, C.; Cacho, J. Multicomponent recycled plastics: Considerations about their use in food contact applications. *Food Additives & Contaminants*, 1998, vol. 15, n° 7, 842-854. DOI: 10.1080/02652039809374718.
- [42] Karimi, Mohammad. Diffusion in Polymer Solids and Solutions. In: Markos, Jozef. (Ed.). *Mass Transfer in Chemical Engineering Processes*. InTech, 2011, p. 17-40 . DOI: 10.5772/659.
- [43] Crank, John. *The Mathematics of Diffusion*. 2 Ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- [44] Arvanitoyannis, I. S.; Bosnea, L. Migration of Substances from Food Packaging Materials to Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2004, 44:2, 63-76. DOI: 10.1080/10408690490424621.
- [45] Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução de Diretoria Colegiada – RDC n° 27, de 06 de agosto de 2010. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2010/res0027_06_08_2010.html>.
- [46] Oliveira Júnior, Antonio Batista de. Estudo da transferência de calor e massa no proceso de secagem em leito vibro-fluidizado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). São Carlos, 2003.
- [47] Pusapati, R. T.; Rao, T. V. Fluidized bed processing: A review. *Indian Journal of Research in Pharmacy and Biotechnology*, 2014, 1360-1365.
- [48] Rodríguez-Rojo, S.; Cocero, M. J. Supercritical fluidized bed modeling. *Journal of Supercritical Fluids* 50 (2009) 54–60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.04.005>.
- [49] Zoglio, M. A.; Streng, W. H.; Carstensen, J. T. Diffusion Model for Fluidized-Bed Drying. *Journal of Pharmaceutical Sciences* , Vol. 64, No. 11, November 1975, 1869-1873. DOI: <https://doi.org/10.1002/jps.2600641127>.

- [50] Gupta, C. K.; Sathiyamoorthy, D. Fluid Bed Technology in Materials Processing. CRC Press, 1999.
- [51] Grace, J. R.; Leckner, B.; Zhu, J.; Cheng, Y. Fluidized Beds. In: Crowe, C. T. (Ed.). Multiphase Flow Handbook. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [52] Duncan, B.; Urquhart, J.; Roberts, S. Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers. National Physical Laboratory Report, 2005.
- [53] Voultzatis, I. S.; Papaspyrides, C. D.; Tsenoglou, C. J.; Roussis, C. Diffusion of Model Contaminants in High-Density Polyethylene. *Macromol. Mater. Eng.* 2007, 292, 272–284. DOI: 10.1002/mame.200600420.
- [54] Billiet, S.; Trenor, S. R. 100th Anniversary of Macromolecular Science Viewpoint: Needs for Plastics Packaging Circularity. *ACS Macro Lett.* 2020, 9, 1376–1390. DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00437>.
- [55] Lima, L. R.; Gutierrez, R. F.; Cruz, S. A. Challenges in the context of single-use plastics and bioplastics in Brazil: A legislative review. *Waste Management & Research* 2022, Vol. 40(7) 998–1006. DOI: <https://doi.org/10.1177/0734242X211055548>.
- [56] Clark, R. A.; Shaver, M. P. Depolymerization within a Circular Plastics System. *Chem. Rev.* 2024, 124, 2617–2650. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00739>.
- [57] Scarola, L. S.; Angell, R. G. Jr. Post-consumer recycled plastics. International Bureau, 1997, Patent: WO 97/16478. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/65/2c/5a/dd8d4bfe4003e5/WO1997016478A1.pdf>.
- [58] Muncke, J. *et al.* A vision for safer food contact materials: Public health concerns as drivers for improved testing. *Environment International* 180 (2023) 108161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108161>.

- [59] Collias, D. I.; James, M. I.; Layman, J. M. Chapter 1: Introduction - Circular Economy of Polymers and Recycling Technologies. *In*: Collias, D. I.; James, M. I.; Layman, J. M. (Ed.). *Circular Economy of Polymers: Topics in Recycling Technologies*. Washington DC.: ACS Symposium Series, 2021. DOI: [10.1021/bk-2021-1391.ch001](https://doi.org/10.1021/bk-2021-1391.ch001).
- [60] Melini, V.; Melini, F. Chapter 1 - Compositional and nutritional analysis. *In*: Galanakis, C. M. (Ed.). *Innovative Food Analysis*. Academic Press, 2021.
- [61] Guazzotti, V.; Hendrich, V.; Gruner, A.; Fiedler, D.; Störmer, A.; Welle, F. Migration of Styrene in Yogurt and Dairy Products Packaged in Polystyrene: Results from Market Samples. *Foods* 2022, 11, 2120. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods11142120>.
- [62] Davis, N.; Danes, J. E.; Vorst, K. Sensor array for the detection of organic and inorganic contaminants in post-consumer recycled plastics for food contact. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2017, 34(10), 1681–1689. DOI: [10.1080/19440049.2017.1323277](https://doi.org/10.1080/19440049.2017.1323277).
- [63] Hannon, J. C.; Kerry, J. P.; Cruz-Romero, M.; Azlin-Hasim, S.; Morris, M.; Cummins, E. Migration assessment of silver from nanosilver spray coated low density polyethylene or polyester films into milk. *Food Packaging and Shelf Life* 15 (2018) 144–150. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.01.002>.
- [64] Goodlaxson, B.; Curtzwiler, G.; Vorst, K. Evaluation of methods for determining heavy metal content in polyethylene terephthalate food packaging. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2017, 34(2), 119–139. DOI: [10.1177/8756087917707336](https://doi.org/10.1177/8756087917707336).
- [65] Klingenberg, P.; Schirmeister, C. G.; Kappeler, M.; Calean, A.; Biester, H.; Licht, E.; Rapp, B. Quantification of regulated metals in recycled post-consumer polypropylene through comparative ICP-MS, AAS and LIBS analyses. *Polymer Testing* 136 (2024) 108480. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2024.108480>.
- [66] Paidari, S.; Tahergorabi, R.; Anari, E.S.; Nafchi, A.M.; Zamindar, N.; Goli, M. Migration of Various Nanoparticles into Food Samples: A Review. *Foods* 2021, 10, 2114. DOI: <https://doi.org/10.3390/foods10092114>.

[67] Voss, M.; Nunes, M. A. G.; Corazza, G.; Flores, E. M. M.; Muller, E. I.; Dressler, V. L. A new approach to calibration and determination of selected trace elements in food contact polymers by LA-ICP-MS. *Talanta* 170 (2017) 488–495. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.04.048>.

[68] Yates, J. G.; Lettieri, P. *Fluidized-Bed Reactors: Processes and Operating Conditions*. Suíça: Springer, 2016. DOI 10.1007/978-3-319-39593-7.

[69] Barbosa, M. Reator de Leito Fluidizado: Revisão de literatura e dimensionamento de reator aplicado em contexto industrial no tratamento do glicerol. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental). Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Buri, 2022.

[70] Matthews, C.; Moran, F.; Jaiswal, A. K. A review on European Union's strategy for plastics in a circular economy and its impact on food safety. *Journal of Cleaner Production* 283 (2021) 125263. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125263>.

[71] Tumu, K.; Vorst, K.; Curtzwiler, G. Global plastic waste recycling and extended producer responsibility laws. *Journal of Environmental Management* 348 (2023) 119242. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119242>.

[72] Franz, R.; Welle, F. Recycling of Post-Consumer Packaging Materials into New Food Packaging Applications—Critical Review of the European Approach and Future Perspectives. *Sustainability* 2022, 14, 824. DOI: <https://doi.org/10.3390/su14020824>.

[73] Smith, P. *et al.* A data-driven analysis of HDPE post-consumer recyclate for sustainable bottle packaging. *Resources, Conservation & Recycling* 205 (2024) 107538. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107538>.

[74] Estremera, C.; Paiva, R.; Aznar, M.; Nerín, C.; Domeño, C. Identification of volatile and non-volatile migrants released during sous vide cooking by UPLC-IMS-QTOF and DI-SPME-GC-MS using a design of experiments approach. *Food Packaging and Shelf Life* 43 (2024) 101297. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2024.101297>.

[75] União Europeia (UE). Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on Waste and Repealing Certain Directives. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098>>.

[76] Coskun, Ozlem. Separation techniques: Chromatography. North Clin Istanbul, 2016, 3(2), p. 156–160. DOI: 10.14744/nci.2016.32757.

[77] Bott, J.; Stormer, A.; Franz, R. A model study into the migration potential of nanoparticles from plastics nanocomposites for food contact. Food Packaging and Shelf Life 2 (2014) 73-80. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2014.08.001>.

[78] Echegoyen, Y.; Nerín, C. Nanoparticle release from nano-silver antimicrobial food containers. Food and Chemical Toxicology 62 (2013) 16–22. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2013.08.014>.