

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

BALANÇO ENERGÉTICO DA RECUPERAÇÃO DE POLÍMERO A PARTIR DE EMBALAGENS BLISTER PÓS-CONSUMO

AUTORES:

Bruno Bianchi Deboni, Henrique da Rosa Galeski, Renata Bachmann Guimarães Valt, João Henrique Bachmann Guimarães Valt, Maria José Jerônimo de Santana Ponte, Haroldo de Araújo Ponte

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

BALANÇO ENERGÉTICO DA RECUPERAÇÃO DE POLÍMERO A PARTIR DE EMBALAGENS BLISTER PÓS- CONSUMO

Resumo

Os impactos ambientais oriundos da produção de polímeros e de alumínio primário são diversos, e ambos são materiais amplamente usados na fabricação de embalagens farmacêuticas tipo blister. Por serem de difícil reciclagem, essas embalagens são descartadas principalmente em aterros ou incineradas, destinos que também são danosos ao meio ambiente. Este estudo propõe um método de reciclagem que permite a recuperação de todo o polímero presente na superfície e a produção de hidrogênio a partir do alumínio remanescente, além de uma análise do consumo energético envolvido. O processo envolve tanto a fragmentação e separação mecânica das camadas das embalagens, como o uso de agentes químicos para retirar outras substâncias presentes nas embalagens e produzir hidrogênio a partir do metal. A análise energética foi feita empregando um micro power monitor e dados de consumo dos fornecedores do maquinário, e mostrou uma demanda de 18,4 kWh por quilograma de resíduo processado, com geração de 10 g de gás hidrogênio para uma mesma massa de blisters processada. Analisando o processo passo a passo, o maior consumo energético vem do aquecimento das soluções dos agentes químicos empregados, portanto conclui-se que o custo do processo pode ser reduzido em detrimento do tempo de processamento, através da redução da temperatura das soluções utilizadas, ou pode-se realizar o aquecimento através de placas solares, eliminando assim o custo associado ao consumo de energia elétrica.

Palavras-chave: blister, reciclagem, polímero, hidrogênio, energia

Abstract

The environmental impacts originated from the production of polymers and primary aluminium are extensive, and both are materials widely used in the production of pharmaceutical blister-type packagings. Due to being difficult to recycle, these packagings are typically discarded in landfills or incinerated, destinations that are also prejudicial to the environment. This study proposes a recycling method that allows the recovery of all of the polymer present in the packagings and the production of hydrogen gas from the remaining aluminium, in addition to an analysis of the involved energy consumption. The process involves both the fragmentation and mechanical separation of the blister's layers, the use of chemical agents to remove other substances present on the surface and produce hydrogen from the metal. The energetic analysis was made employing a micro power monitor as well as data on machinery energy use provided by the manufacturers, and revealed a demand of 18,4 kWh of energy per kilogram of blisters processed. Analysing the process step-by-step, the highest consumption comes from the heating of the chemical solutions employed, therefore the cost of the process can be reduced in detriment of the processing time by reducing the temperature of the solutions used, alternatively the heating can be achieved through the use of solar heaters, thus eliminating the cost associated with the electricity consumption.

Keywords: blisters, recycling, polymer, hydrogen, energy

Introdução

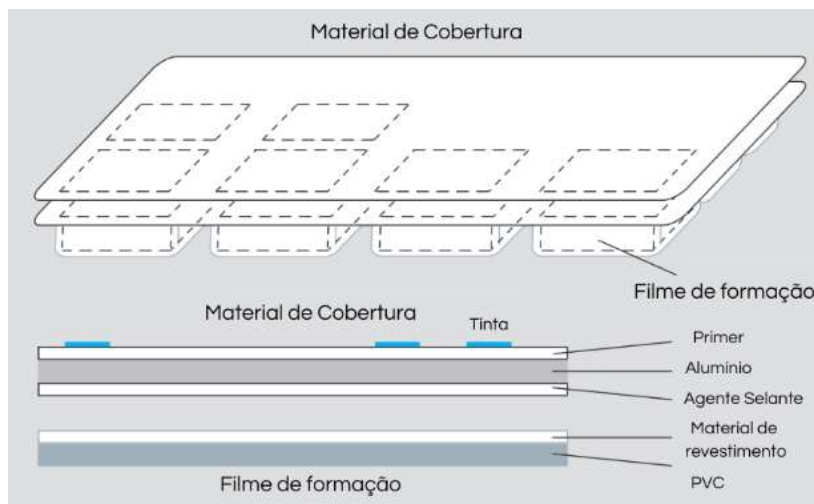
A reciclagem de resíduos sólidos tem se tornado cada vez mais importante nas últimas décadas, seja pela escassez de matérias-primas ou pelos impactos ambientais oriundos da produção primária do material. Polímeros em especial são especialmente favorecidos para reciclagem pelo seu fácil reaproveitamento para outras aplicações e devido aos grandes danos ao meio ambiente ocasionados pela indústria petroquímica. Nesse contexto, a reciclagem de embalagens do tipo blister promove a recuperação de polímeros e alumínio, ambos materiais de grande demanda pela indústria moderna. Devido ao seu caráter de resíduo potencialmente nocivo à saúde, as embalagens blister não são levadas a reciclagem após o uso, sendo tipicamente descartadas em aterros ou incineradas. Estes destinos impossibilitam a recuperação e o reaproveitamento dos materiais recicláveis das embalagens, acarretando um prejuízo econômico, além de serem nocivos ao meio ambiente, principalmente a incineração dos resíduos, que acarreta na liberação de gases do efeito estufa e outros contaminantes na atmosfera. (Çapkin et al. 2023).

Por serem construídas por finas lâminas de material polimérico e metálico, os blisters requerem um processo exclusivo de reciclagem a fim de recuperar a matéria-prima usada em sua fabricação, tendo em vista serem principalmente constituídos por alumínio e plásticos termoformáveis (Çapkin et al. 2023). Reduzir a produção primária destes materiais representa uma grande economia energética e redução de poluentes emitidos. A separação das camadas por meio de agentes químicos, com subsequente agitação mecânica, é um processo viável que permite a recuperação de todo o polímero e o metal empregados na construção das embalagens, possibilitando a utilização do alumínio como reagente para a produção de gás hidrogênio e posteriormente como fonte de energia sem emissão de poluentes, ainda assim viabilizando a recuperação do polímero. Este estudo visa quantificar o consumo energético deste processo de reciclagem, a fim de verificar a viabilidade de ser empregado em larga escala.

Existem três tipos principais de embalagens blister empregadas em abundância pela indústria farmacêutica: termoformadas com filme plástico transparente e selo de alumínio, termoformadas com filme plástico opaco e selo de alumínio, e conformadas a frio com filme e selo de alumínio (Çapkin et al. 2023). Este estudo engloba apenas o processo de reciclagem das embalagens que portam filme plástico. Estes filmes são tradicionalmente fabricados a partir de policloreto de vinila (PVC/PVDC) e polipropileno (PP), ambos polímeros recicláveis extensivamente empregados em diversas aplicações modernas. A produção primária de alumínio a partir da bauxita demanda em torno de 200 MJ de energia e libera 12 kg de dióxido de carbono por kilograma, enquanto a do PVC demanda 65 MJ e libera 2.7 kg de CO₂. A energia necessária para a reciclagem do alumínio é de 22 MJ/kg, o que justifica o fato de quase metade da produção anual deste material ser secundária. Em contrapartida, apenas 1,5% do PVC é reciclado mundialmente, com gasto de 23 MJ/kg (Ashby, 2020). Deste modo, encontrar novos métodos de reciclagem do polímero que ofereçam outras vantagens é de grande importância, visto que a produção deste material proveniente do petróleo é altamente danosa ao meio ambiente.

Como mencionado previamente, a estrutura do blister é laminar, e suas camadas estão esquematizadas na Figura 1. O intuito do processo é expor a superfície do alumínio o suficiente para que possa ser atacada por uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), produzindo hidrogênio e liberando o filme polimérico que pode ser reaproveitado posteriormente.

Figura 1: Construção do blister com filme plástico termoformado.

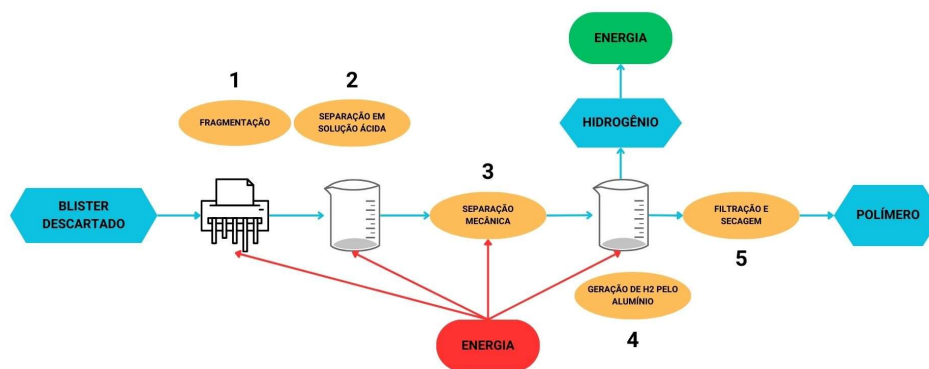


FONTE: Adaptado de Pilchik (2000).

Metodologia

As etapas do processo de reciclagem realizado estão numeradas no fluxograma da Figura 2. A etapa 1 é feita por uma máquina fatiadora de papéis, que processa as embalagens em tiras de aproximadamente 4 mm de largura a fim de aumentar a superfície de contato e expor todas as camadas ao próximo passo. A segunda etapa é realizada colocando as fatias em um banho de solução de ácido fórmico 4 mol/l (Neon 85% P.A. CAS 64-18-6) aquecida a 60°C por 30 minutos, na proporção de 200 ml de solução para 10 g de blister, o que remove uma quantidade suficiente da tinta e primer dos blister para que a agitação mecânica separe as camadas o bastante para expor o alumínio metálico (Galeski et al. 2024). A terceira etapa é realizada num hidrapulper, onde os fragmentos são inseridos com água e submetidos a agitação por 30 segundos. A quarta etapa ocorre pela imersão dos fragmentos processados em solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/l (Dinâmica P.A. CAS 1310-73-2) aquecida a 50°C na proporção de 100 ml de solução para 4 g de blisters, e mantendo-os imersos até que observe-se o consumo total do alumínio presente nos fragmentos. A solução resultante é então filtrada numa peneira, e os filmes poliméricos são lavados com água e secados numa estufa (etapa 5).

Figura 2: Fluxograma do processo de reciclagem do blister com geração de hidrogênio a partir do alumínio.



FONTE: Os autores.

A medição do consumo energético da fragmentação dos blisters foi realizada com um micro power monitor (CAI-HW17), ao qual a fragmentadora foi conectada. Como o consumo energético de máquinas deste tipo é altamente dependente do fluxo e tipo de material que está sendo processado, além de ser diferente caso haja material passando pelas lâminas em um dado instante ou não (Curtis et al. 2021), foram coletados valores da corrente elétrica consumida pelo equipamento em intervalos regulares ao longo do processamento de uma amostra de 37,67 g de blister, que levou 117 s no total em uma tomada fornecendo tensão de 129,6 V a 60 Hz (triplicata). A partir das medições de corrente foram calculadas as potências consumidas pelo equipamento em cada intervalo de medição, então foi tomado o valor médio e a partir dele foi calculado o total de energia consumida. Na etapa 2 do tratamento em solução ácida, um béquer isolado termicamente com uma manta térmica contendo a solução foi colocado sobre uma placa térmica ligada ao micro power monitor, configurada para uma temperatura de 100°C, e foi mantido até que a temperatura da solução partisse do valor ambiente de 18°C até 60°C, onde então a temperatura da placa foi reduzida para esta mesma temperatura e os fragmentos foram colocados e mantidos pelo tempo de 30 minutos. Na etapa 3 foi utilizado o valor de potência consumida pelo hidrapulper fornecido pelo fabricante, correspondente à 1000 W, para o cálculo da energia consumida no intervalo de 30 segundos de processamento por conta de limitação do power monitor.

Na etapa 4, foi contabilizado apenas o consumo energético do aquecimento dos 100 ml de solução alcalina, dado que a reação entre ela e o alumínio é exotérmica e ocorre num período de tempo curto em relação às outras etapas do processo, portanto a energia consumida pela placa térmica durante a reação é desprezível quando comparada ao consumo para aquecimento da solução. O aquecimento foi feito numa proveta em banho-maria isolada termicamente sobre a placa térmica configurada para 100°C, até que a solução atingisse a temperatura de 50°C a partir do valor ambiente de 18°C, quando então a placa foi reduzida para 50°C e a solução foi vertida em um kitazato contendo os fragmentos processados conectado por uma mangueira a uma proveta invertida preenchida com água para a medição do volume de gás liberado. O kitazato foi selado com uma rolha após a solução ser vertida, e foi mantido isolado termicamente durante a reação.

Resultados e Discussão

As condições dos blisters após cada etapa do tratamento são mostradas na Figura 3:

Figura 3: Blisters após cada etapa do processo. Da esquerda para a direita: fragmentação, tratamento em ácido fórmico, degradação do alumínio em NaOH.



FONTE: Os autores.

Pelas imagens da Figura 3 percebe-se a remoção da tinta presente nos blisters após o tratamento em ácido fórmico, e a remoção da camada de primer e cola pela exposição superfície metálica do alumínio. Também nota-se na última imagem o consumo de todo o alumínio presente na amostra, restando apenas as tiras de polímero que podem então prosseguir para a reciclagem.

O consumo energético calculado durante a etapa 1 do processo foi de $9,56\text{E-}3$ MJ, ou $2,65\text{E-}3$ kWh, o da etapa 2 foi de $0,05\pm 0,01$ kWh, o etapa 3 de $8,33\text{E-}3$ kWh, e finalmente o do aquecimento da solução de NaOH para a etapa 4 foi de $0,05\pm 0,01$ kWh. A energia necessária para processar 1 kg de blisters em cada etapa foi calculada de forma direta a partir destes dados e os resultados são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1: Consumo energético por etapa do processo de reciclagem.

Etapa	Consumo energético do processo (MJ)	Consumo energético (kWh/kg)
1	9,56E-3	0,070
2	0,18	5
3	0,03	0,83
4	0,18	12,50
Total:		18,40

Fonte: Os autores.

Conforme informado na Tabela 1, o consumo total de energia do processo foi de 18,40 kWh/kg de blister tratado, considerando um processo em batelada. Na etapa 4, observou-se o consumo completo do alumínio presente na amostra após cerca de 15 minutos na solução alcalina aquecida, com geração de um volume de 475 ml de gás hidrogênio (Galeski et al. 2024) e recuperação de 3,5 g de polímero após a separação e secagem. Tomando como referência o poder calorífico inferior do gás hidrogênio, correspondente a 120,13 kJ/g, sua massa específica de 0,08988 g/L, e assumindo um fator de aproveitamento da energia de 30% (valor médio para um sistema de motor a combustão interna acoplado a um gerador elétrico), temos que o hidrogênio gerado pela amostra pode gerar um total de 1538,6 J de energia. A taxa de geração de hidrogênio com base no experimento é de cerca de 0,01 g de gás por grama de blister, portanto uma estimativa razoável é que cada kilograma de blister processado desta forma possa produzir um total de 1,54 MJ, ou 0,43 kWh de energia.

Conclusões

O processo de reciclagem proposto é capaz de recuperar todo o polímero utilizado na fabricação das embalagens blister, além de produzir uma pequena quantia de gás hidrogênio a partir do alumínio presente em uma das camadas. Considerando que este processo é capaz de recuperar um material de origem do petróleo de um resíduo sólido cujo destino é quase sempre inadequado ao meio ambiente, o custo energético associado a ele é justificado em juz de providenciar uma alternativa ecológica para o descarte desse resíduo.

Considerando que os maiores consumos energéticos estão atrelados ao aquecimento das soluções de ácido fórmico e hidróxido de sódio, pode-se considerar uma alternativa para reduzir o custo do processo pela redução da temperatura das etapas correspondentes, em detrimento do tempo levado por elas. Uma alternativa para reduzir o impacto ambiental relativo ao consumo energético das etapas 2 e 4 é a utilização de aquecimento via placas solares, o que permitiria que o processo fosse

conduzido de maneira mais sustentável. Vale ressaltar também que durante um processo contínuo o consumo energético dessas etapas corresponderia apenas ao necessário para manter a temperatura das soluções após o seu aquecimento inicial, mas são necessários mais estudos para determinar estes valores.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil, do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015 e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo nº 2024/10553-1.

Referências Bibliográficas

ÇAPKIN, İrem Yaren; GÖKELMA, Mertol. A review on characterization and recyclability of pharmaceutical blisters. **Cleaner Waste Systems**, [s. l.], ano 2023, v. 4, ed. 100082, 2 fev. 2023. DOI <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2023.100082>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772912523000088?via%3Dihub>. Acesso em: 1 ago. 2024.

ASHBY, Michael F. **Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice**. 3. ed. rev. [S. l.: s. n.], 2020. p. 109, 409-420. ISBN 978-0-12-821521-0.

GALESKI, Henrique da Rosa. **Produção de hidrogênio a partir de resíduo de blister farmacêutico: uma alternativa sustentável para a produção de energia**. Orientador: Prof^a Dr^a Maria José Jerônimo de Santana Ponte. 2024. 71 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, UFPR, [S. l.], 2024.

CURTIS, A.; SARC, R. Real-time monitoring of volume flow, mass flow and shredder power consumption in mixed solid waste processing. **Waste Management**, [s. l.], ano 2021, v. 131, p. 41-49, 4 jun. 2021. DOI <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.05.024>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X21003093>. Acesso em: 1 ago. 2024.

PILCHIK, R. Pharmaceutical Blister Packaging, Part I: Rationale and Materials. **Pharmaceutical Technology**, PharmaPortal.com, v. 24, n. 11, p. 68-78, 2000. Disponível em: <http://pharmanet.com.br/pdf/blister.pdf>.