

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção de hidrogênio a partir de alumínio recuperado de embalagens blister: uma avaliação do tratamento com ácido fórmico como estratégia de reciclagem sustentável

AUTORES:

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

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil

PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ALUMÍNIO RECUPERADO DE EMBALAGENS BLISTER: UMA AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO COM ÁCIDO FÓRMICO COMO ESTRATÉGIA DE RECICLAGEM SUSTENTÁVEL

Resumo

As embalagens farmacêuticas tipo blister são compostas por camadas principalmente de alumínio e policloreto de vinil. Em 2022, a quantidade dessas embalagens comercializadas no Brasil atingiu a marca de 5,7 bilhões de unidades. Apesar do seu potencial de reciclagem, essas embalagens, devido à sua composição de multimateriais, são frequentemente descartadas em aterros sanitários ou incineradas após o uso. Dessa forma, existe uma necessidade urgente de desenvolver processos de reciclagem sustentáveis e eficientes para recuperar recursos deste tipo de resíduo. Nesse contexto, a obtenção de alumínio e polímero de segunda geração a partir de resíduos tem recebido atenção substancial como um meio de reduzir os impactos ambientais causados por materiais pós-consumo. Este estudo teve como objetivo avaliar a produção de hidrogênio a partir de embalagens blister com e sem tratamento com ácido fórmico que permite a exposição da camada de alumínio. Os resultados indicaram que a taxa média de produção de hidrogênio para os blisters sem tratamento foi de $23,33 \pm 0,41 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, enquanto os blisters tratados com ácido fórmico apresentaram uma taxa significativamente maior, de $53,19 \pm 0,49 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Além disso, o tempo de reação foi reduzido de 28 min para os blisters sem tratamento para 16 min para os blisters tratados, embora o tempo total, incluindo o tratamento, tenha sido de 46 min. Esses resultados demonstram que a exposição da camada de alumínio do blister melhora a eficiência da produção de hidrogênio, mas também destaca o potencial de métodos de reciclagem avançados para reduzir os impactos ambientais dos resíduos farmacêuticos.

Palavras-chave: Blister, reciclagem, hidrogênio, alumínio.

Abstract

Pharmaceutical blister packaging, composed mainly of layers of aluminum and polyvinyl chloride (PVC), saw 5.7 billion units sold in Brazil in 2022. Despite their recycling potential, these packages are often discarded in landfills or incinerated due to their multimaterial composition. Thus, there is an urgent need to develop sustainable and efficient recycling processes to recover resources from this type of waste. In this context, the recovery of aluminum and second-generation polymers from blister waste has gained significant attention as a means to reduce the environmental impacts of post-consumer materials. This study aimed to evaluate hydrogen production from blister packaging with and without formic acid treatment, which exposes the aluminum layer. The results indicated that the average hydrogen production rate for untreated blisters was $23.33 \pm 0.41 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, while the blisters treated with formic acid showed a significantly higher rate of $53.19 \pm 0.49 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Additionally, the reaction time was reduced from 28 min for untreated blisters to 16 min for treated blisters, although the total time, including the treatment, was 46 min. These findings demonstrate that exposing the aluminum layer in the blister improves hydrogen production efficiency and highlight the potential of advanced recycling methods to mitigate the environmental impacts of pharmaceutical waste.

Keywords: Blister, Recycling, Hydrogen, aluminum.

Introdução

As embalagens blister, compostas por uma camada metálica e outra polimérica, são amplamente utilizadas na indústria farmacêutica devido à sua capacidade de proteger medicamentos contra influências externas, como luz, umidade e oxigênio que degradam os medicamentos. Contudo, a presença desses materiais que compõem as camadas do blister tem gerado preocupações ambientais e econômicas relacionadas à sua disposição inadequada. A recuperação desses materiais é essencial para mitigar o impacto ambiental. Portanto, é fundamental explorar as possibilidades de recuperação de plástico e alumínio e discutir as implicações ambientais e econômicas de sua disposição inadequada (Pilchik, 2000; Yaren Çapkın e Göknelma, 2023).

De acordo com Nieminen et al., (2020) existem diversos tipos de embalagens blister farmacêuticas, geralmente fabricadas com polímeros como cloreto de polivinila (PVC), polipropileno (PP) e polietileno tereftalato (PET). A escolha do polímero utilizado na fabricação das embalagens é baseada na sua resistência à umidade e na durabilidade do produto. A Figura 1 ilustra uma embalagem que apresenta um polímero transparente combinado com uma camada de alumínio. A presença do adesivo e do filme polimérico externo é a principal responsável pela dificuldade de reciclabilidade desse material.

Figura 1 – Embalagem blister utilizada neste trabalho, com camada de polímero transparente e metálica.



Fonte: Elaborado pelos autores.

Blisters são compostos por cerca de 15% de alumínio (Shukla et al., 2022). Este alumínio, quando reciclado, pode ser usado para a produção de hidrogênio, contribuindo para a economia circular e reduzindo o impacto ambiental (Alviani et al., 2019; Nieminen et al., 2020). O setor farmacêutico, que comumente usa embalagens blister, comercializou 5,7 bilhões de unidades de embalagens em 2022 (Anvisa, 2023). De acordo com estudos recentes, o valor do mercado de embalagens blister farmacêuticas está previsto para atingir US\$ 149,3 bilhões até o ano de 2026, com uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de 6% entre 2019 e 2029 (Mordor Intelligence., 2024).

Atualmente, existem três possibilidades principais para a disposição de embalagens blister no final de sua vida útil: disposição em aterro, reciclagem direta e incineração, dependendo das políticas públicas e do comportamento social. A falta de reciclagem resulta em um aumento na produção primária de alumínio, um processo altamente intensivo em energia. Resíduos não reciclados impactam

negativamente o meio ambiente, causando poluição do ar e da água. Recentemente, as embalagens blister têm sido classificadas como resíduos plásticos devido ao seu alto conteúdo de polímeros, sendo direcionadas para instalações onde o metal não é recuperado (Klejnowska et al., 2020). No entanto, o conteúdo de alumínio nos blisters não deve ser ignorado, apesar da complexidade da reciclagem dessas embalagens devido à sua estrutura em camadas (Nieminen et al., 2020).

Esses dados evidenciam a importância da adoção de medidas sustentáveis no descarte e reciclagem das embalagens blister, tendo em vista o impacto ambiental e econômico associado a esse tipo de resíduo. A implementação de políticas e práticas que promovam a reciclagem de embalagens blister pode contribuir para a redução do volume de resíduos gerados e para a preservação do meio ambiente, além de abrir novas oportunidades de negócios no mercado de reciclagem de materiais, reduzindo o consumo de fontes primárias de alumínio e plástico (Yaren Çapkın e Gökelma, 2023).

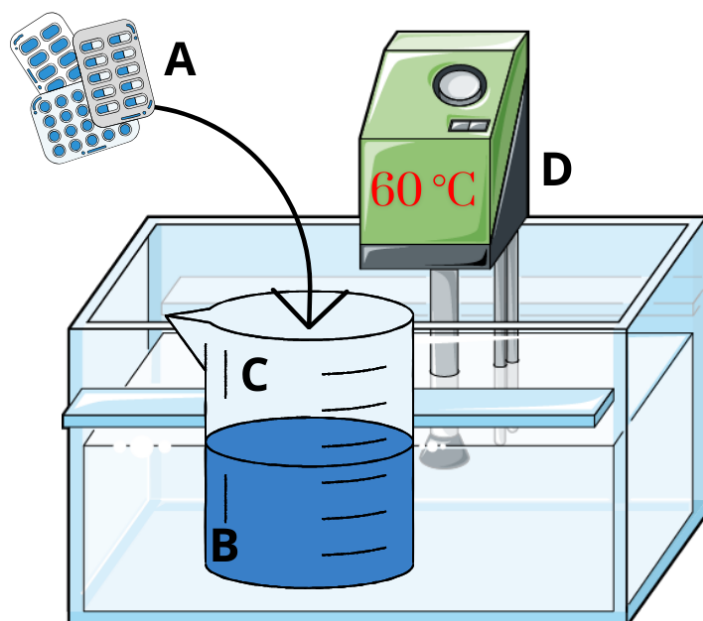
Este trabalho tem como objetivo avaliar se a exposição da camada de alumínio presente nos blisters, através do tratamento com ácido fórmico (Galeski et al., 2024), contribui para a produção de hidrogênio, onde o alumínio reage com o hidróxido de sódio resultando na formação de aluminato de sódio e liberação do gás H_2 .

Metodologia

Foram utilizadas exclusivamente embalagens blister com polímero transparente e uma camada de alumínio. Inicialmente sendo fatiadas utilizando uma fragmentadora (Aurora AS1510CD) para redução no tamanho de partícula, obtendo retângulos com 0,4 cm de largura e 4 cm de comprimento. Essas partículas foram empregadas diretamente na produção de hidrogênio e também submetidas a um tratamento com ácido fórmico para remover o primer e a tinta, expondo o alumínio para a subsequente produção de hidrogênio.

A etapa de tratamento com fórmico utilizou o aparato experimental apresentado na Figura 2. Nesta figura, o blister fatiado (letra "A") foi colocado em contato com uma solução de ácido fórmico 4 mol L^{-1} (Neon 85% P.A. CAS 64-18-6) (representada por "B") em um béquer Berzélius de 1 L (indicado por "C"), na proporção de 10 g de blister para 200 mL de solução. O processo foi conduzido à temperatura de 60 °C, fornecida pelo banho-maria representado pela letra "D" (modelo TE – 056, Tecnal), durante um período de 30 minutos, visando a remoção de tinta e primer da embalagem.

Figura 2 – Desenho esquemático do aparato experimental utilizado para a exposição do alumínio.

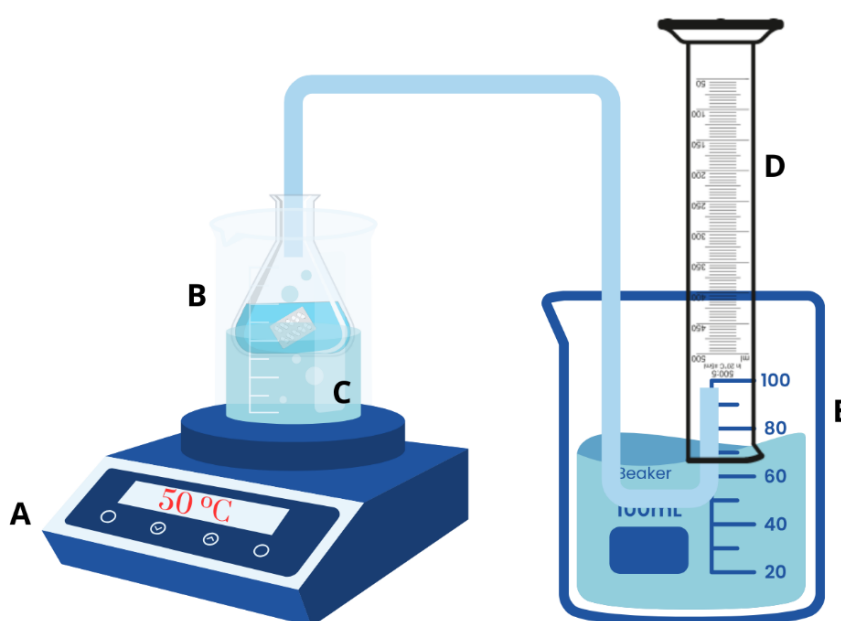


Fonte: Os autores (2024).

Legenda: “A” - Embalagem blister fatiadas, “B” - Solução de ácido fórmico 4 mol L⁻¹ (Neon 85% P.A. CAS 64-18-6), “C” - Béquer Berzélius de 1 L “D” - Banho-maria à temperatura de 60 °C (modelo TE – 056, Tecnal).

Para a etapa de produção de hidrogênio, foi utilizada a proporção de 4 g de blister para 100 mL de solução de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ (Dinâmica P.A. CAS 1310-73-2), aquecida a 50 °C conforme mostrado no aparato experimental da Figura 3. Neste aparato, uma placa de aquecimento (IKA C-MAG HS7) (letra “A”) aquece um béquer com água (letra “C”) para manter homogênea a temperatura do meio reacional (letra “B”). O kitassato de 250 mL é conectado por meio de uma mangueira a uma proveta de 500 mL invertida (letra “D”) para medir o volume de hidrogênio produzido durante a reação. Por fim, um béquer de 5 L (letra “E”) contendo água é utilizado para manter o nível externo da proveta constante, permitindo uma leitura mais precisa do volume de gás produzido.

Figura 3 – Desenho esquemático utilizado na etapa de produção de hidrogênio.



Fonte: Os autores (2024).

Legenda: “A” – Placa de aquecimento (IKA C-MAG HS7), “B” – Kitassato de 250 mL (recipiente reacional), “C” – Béquer de 1L contendo água, “D” – Proveta invertida, “E” – Béquer de 5 L contendo água.

Neste estudo, foram realizados dois ensaios de produção de hidrogênio utilizando blister sem tratamento com ácido fórmico e dois ensaios utilizando blister tratado com ácido fórmico. Também foram obtidas a massa de alumínio reagido pela diferença da massa de blister inicial e a massa de polímero resultante após a produção de hidrogênio.

Resultados e Discussão

Na Figura 4, são apresentados os blisters utilizados neste estudo. A imagem à esquerda mostra o blister sem tratamento, que ainda possui uma camada de primer e tinta. A imagem à direita exibe o blister após o tratamento, com a camada de alumínio exposta.

Figura 4 - Embalagens com e sem tratamento com ácido fórmico.

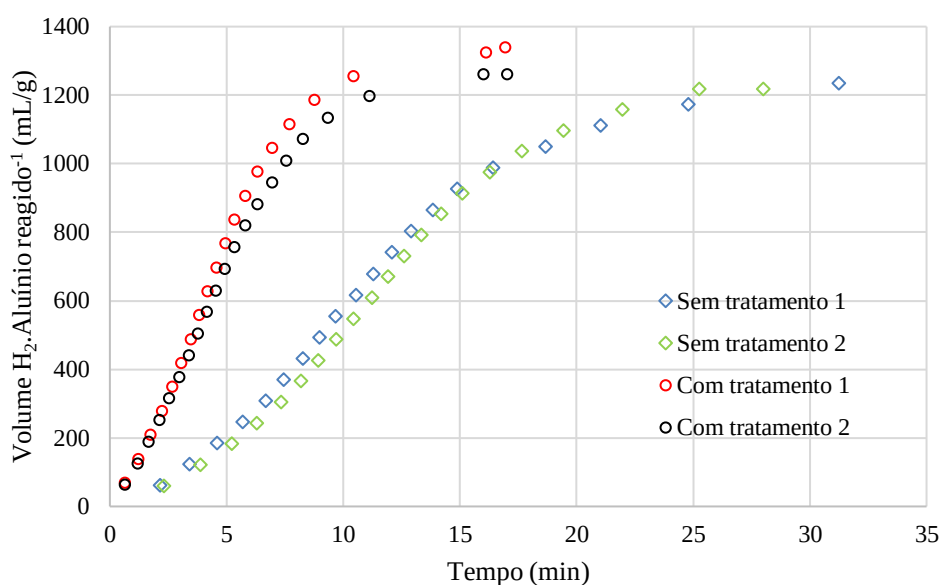


Fonte: Os Autores (2024).

A quantidade de alumínio reagido foi de 0,4048 g para o blister sem tratamento 1 e 0,4101 g para o blister sem tratamento 2. Nos blisters tratados com ácido fórmico, foi de 0,3965 g para o tratamento 1 e 0,3583 g para o tratamento 2. A diferença na quantidade de alumínio influencia na quantidade de gás hidrogênio produzido e pode ser atribuída às variações nas características dos resíduos, que contêm blisters de diferentes fabricantes com tamanhos variados, afetando a quantidade de alumínio disponível para a reação.

Na Figura 5, é apresentado o gráfico de volume de hidrogênio produzido dividido pela quantidade de alumínio que reagiu em função do tempo para cada ensaio realizado. Observou-se que a produção de hidrogênio foi de 500 ± 5 mL para os ensaios sem tratamento e para o ensaio com tratamento 2, enquanto o ensaio com tratamento 1 resultou em uma produção final de 480 ± 5 mL.

Figura 5 – Gráfico dos resultados de produção de hidrogênio dividido pela massa de alumínio reagido em função do tempo.



Fonte: Os Autores (2024).

Foram realizadas regressões lineares para estimar as taxas de produção de hidrogênio. Os ensaios sem tratamento apresentaram uma taxa média de produção de hidrogênio de $23,33 \pm 0,41$ mL.min⁻¹. Em contrapartida, os ensaios com tratamento mostraram uma taxa significativamente maior, de $53,19 \pm 0,49$ mL.min⁻¹, que é 2,28 vezes maior quando comparado com resultados sem tratamento.

A diferença nas taxas de produção de hidrogênio entre os dois conjuntos de ensaios pode ser atribuída à remoção da camada de primer e tinta, expondo o alumínio através do tratamento com ácido fórmico. A exposição direta do alumínio permite uma reação mais eficiente com o hidróxido de sódio, por conta da área de contato, resultando em uma taxa de produção de hidrogênio maior. Estes resultados indicam que o tratamento com ácido fórmico é um que contribui na produção de hidrogênio a partir de blisters farmacêuticos e se mostra interessante para futuros estudos do acoplamento de uma célula a combustível para a produção de energia elétrica diretamente com o hidrogênio gerado.

Quanto ao tempo de reação foi necessário 28 min para a produção de hidrogênio com blister sem tratamento e 16 min para o blister com tratamento. Considerando o tempo de tratamento com ácido fórmico somado ao de produção de hidrogênio foram necessários 46 min. Sendo de 1,6 vezes mais tempo para a obtenção da mesma quantidade de hidrogênio.

Esses resultados indicam que, apesar do tratamento com ácido fórmico reduzir o tempo de reação na produção de hidrogênio, o processo de tratamento aumenta o tempo total necessário. No entanto, a produção mais eficiente de hidrogênio com o blister tratado sugere que o tratamento é eficaz em melhorar a reatividade do alumínio. Portanto, embora o tratamento adicione tempo ao processo geral, ele resulta em uma produção de hidrogênio mais rápida e eficiente, destacando a importância do tratamento para otimizar a reação.

Conclusões

Este estudo avaliou a produção de hidrogênio a partir do alumínio presente nos blisters farmacêuticos, comparando os resultados entre blisters tratados e não tratados com ácido fórmico. Os resultados demonstraram que o tratamento com ácido fórmico, que permite a exposição da camada de alumínio, aumentou significativamente a taxa de produção de hidrogênio, de $23,33 \pm 0,41 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ para os blisters sem tratamento e de $53,19 \pm 0,49 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ para os blisters tratados, sendo 2,28 vezes maior. O tempo necessário para a produção de hidrogênio foi reduzido de 28 minutos para os blisters sem tratamento para 16 min para os blisters tratados. No entanto, ao considerar o tempo de tratamento, passa a ser de 46 min o tempo total para a produção de hidrogênio.

A quantidade de alumínio reagido variou entre 0,4048 g e 0,4101 g para os blisters sem tratamento, e entre 0,3965 g e 0,3583 g para os blisters tratados, indicando que a variabilidade nos resíduos afeta a quantidade de alumínio disponível para a reação.

O tratamento com ácido fórmico é uma estratégia eficaz para aumentar a taxa de produção de hidrogênio a partir de blisters farmacêuticos em meio alcalino, mostrando potencial para a implementação de uma célula a combustível para a produção de energia elétrica, utilizando o gás hidrogênio liberado. Além disso permite que o polímero seja reciclado contribuindo para a sustentabilidade e aproveitamento de resíduos.

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

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Anvisa divulga dados do anuário sobre a indústria farmacêutica no Brasil**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2023/anvisa-divulga-dados-do-anuario-sobre-a-industria-farmaceutica-no-brasil>>. Acesso em: 4 maio. 2024.

ALVIANI, V. N. *et al.* Mechanisms and possible applications of the Al–H₂O reaction under extreme pH and low hydrothermal temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 57, p. 29903–29921, 15 nov. 2019.

GALESKI, H. R. *et al.* Influence of temperature on the separation of layers of post-consumer blisters. **XII CBTermo e VIII Escola de Termodinâmica (Escola de Termodinâmica prof. Glória Meyberg)**, 2024.

KLEJNOWSKA, K. *et al.* Influence of Temperature on the Composition and Calorific Value of Gases Produced during the Pyrolysis of Waste Pharmaceutical Blisters. **Applied Sciences**, v. 10, n. 3, p. 737, 21 jan. 2020.

MORDOR INTELLIGENCE. **Pharmaceutical Packaging Market - Growth, Trends, COVID-19 Impact, and Forecasts (2024 - 2029)**. Disponível em: <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/pharmaceutical-packaging-market-industry>>. Acesso em: 3 fev. 2024.

NIEMINEN, J. *et al.* Green solvents in recovery of aluminium and plastic from waste pharmaceutical blister packaging. **Waste Management**, v. 107, p. 20–27, 15 abr. 2020.

PILCHIK, R. Pharmaceutical Blister Packing, Part 1 and 2. **Pharmaceutical Technology**, 2000.

SHUKLA, S. *et al.* Waste Pharmaceutical Blister Packages as a Source of Secondary Aluminum. **JOM**, v. 74, n. 2, p. 612–621, 12 fev. 2022.

YAREN ÇAPKIN, İ.; GÖKELMA, M. A review on characterization and recyclability of pharmaceutical blisters. **Cleaner Waste Systems**, v. 4, p. 100082, 1 abr. 2023.