



VALORIZAÇÃO DE PILHAS ESGOTADAS COMO CATALISADOR PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ABORDAGEM DE ECONOMIA CIRCULAR

DIOGO FILIPE SILVA MOREIRA

novembro de 2021

VALORIZAÇÃO DE PILHAS ESGOTADAS COMO CATALISADOR PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ABORDAGEM DE ECONOMIA CIRCULAR

Diogo Filipe Silva Moreira
1191157

2021

Instituto Superior de Engenharia do Porto
Departamento de Engenharia Mecânica



VALORIZAÇÃO DE PILHAS ESGOTADAS COMO CATALISADOR PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA ABORDAGEM DE ECONOMIA CIRCULAR

Diogo Filipe Silva Moreira
1191157

Dissertação apresentada ao Instituto Superior de Engenharia do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Energias Sustentáveis, realizada sob a orientação da Doutora Nídia de Sá Caetano e coorientação do Doutor Wilson Júnior.

2021

Instituto Superior de Engenharia do Porto
Departamento de Engenharia Mecânica



JÚRI

Presidente

Doutor Manuel Carlos Malheiro de Carvalho Felgueiras
Professor Adjunto do Instituto Superior de Engenharia do Porto

Orientador

Doutora Nídia de Sá Caetano
Professora Coordenadora do Instituto Superior de Engenharia do Porto

Coorientador

Wilson Galvão de Morais Júnior
Investigador Convidado do Instituto Superior de Engenharia do Porto

Arguente

Doutora Gisela Marta Teixeira de Sousa Oliveira
Investigadora da Universidade Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

Gostava de agradecer em primeiro lugar ao Instituto Superior de Engenharia do Porto por todos os conteúdos e ferramentas que me facultou e que serão sem dúvida essenciais para a minha vida profissional.

Um agradecimento especial à minha orientadora, a Professora Doutora Nídia Caetano, por todo o conhecimento que me transmitiu e toda a ajuda e disponibilidade que providenciou.

Ao Doutor Wilson Júnior, pelo enorme contributo e partilha de conteúdos que possibilitou a conclusão deste trabalho.

À Doutora Madalena Freitas pela análise efetuada ao catalisador. Ao Eng. Bruno Pereira pela simpatia e disponibilidade que me concedeu para utilizar o Rotavapor. Ao CIETI, especialmente ao David, pela disponibilidade do espaço e ajuda na utilização do aparelho de cromatografia gasosa, pois sem isso era impossível a realização desta dissertação.

Aos meus amigos André Pedrosa e Mickael Vilar pelo apoio prestado ao longo do trabalho experimental.

Aos meus avós, por estarem sempre disponíveis para mim, fosse qual fosse a situação.

À minha irmã Ana, que por muito que me tire do sério, na altura certa sabe sempre o que dizer.

À minha namorada, Carolina Soares, que sempre esteve presente e me apoiou desde o início, por todas as vezes que eu precisava de ajuda, ela ser a primeira a estar disponível.

Aos meus pais, por todo o apoio, incentivo e sacrifício que foram demonstrando ao longo desta etapa da minha vida, sem eles, sem dúvida que não era possível.

A todos que de uma maneira ou de outra contribuíram para este trabalho, um muito obrigado!

A Prof.ª Nídia de Sá Caetano, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado pela Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2020 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC);



PALAVRAS-CHAVE

Biodiesel; catalisador heterogéneo; pilhas alcalinas esgotadas; transesterificação; valorização de resíduos

RESUMO

As alterações climáticas verificadas atualmente no mundo, motivam uma procura por fontes de energia alternativa mais sustentáveis, visando a substituição dos combustíveis fósseis, os principais causadores das mudanças climáticas. Uma das soluções é a sua substituição por biocombustíveis, destacando-se o biodiesel como alternativa ao gasóleo.

Na produção de biodiesel são cada vez mais usados catalisadores heterogéneos, pois reduzem o custo do processo devido à possibilidade de reutilização e por gerarem um produto de melhor qualidade. O zinco e o manganês são metais cuja utilização em catalisadores heterogéneos tem apresentado alta eficácia nesta reação.

As pilhas alcalinas esgotadas constituem um resíduo para o qual a valorização é inexistente no nosso País, sendo por isso exportadas para outros países da União Europeia, sob licenciamento da Agência Portuguesa do Ambiente. A mistura catódica das pilhas alcalinas esgotadas contém uma concentração apreciável daqueles metais, o que motivou a necessidade de avaliação do potencial da sua utilização como precursores de catalisadores heterogéneos para a produção de biodiesel.

O presente trabalho visa a produção de biodiesel a partir de óleo de origem vegetal, utilizando a mistura catódica das pilhas alcalinas descartadas, com alta concentração de zinco e manganês, como precursor de um catalisador heterogéneo. Assim, é possível valorizar um resíduo, dando-lhe um destino que aumenta a circularidade da utilização das matérias-primas originais.

A mistura catódica foi analisada por termogravimetria (TG), confirmando um elevado teor de carbono, e por fluorescência de raios-X (XRF) em atmosfera de He, confirmando a presença de um elevado teor de Mn, Zn, e menor teor de K e S. Assim, procedeu-se à calcinação da mistura a uma temperatura de 550 °C, durante 2 h, de modo a remover o carbono e produzir um catalisador utilizável.

O óleo usado nestes ensaios foi óleo alimentar virgem, para facilitar a análise e comparação do desempenho do novo catalisador heterogéneo com o de um catalisador convencional homogéneo. O álcool usado foi o metanol, e foi utilizado hexano como co-solvente, para promover a mistura de fases e o contacto entre o óleo e o álcool, facilitando a reação.

Para otimizar as condições de produção de biodiesel, foi elaborado um planejamento experimental Box & Hunter's, através do qual se avaliou a influência de três variáveis no teor de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME's) do biodiesel produzido por catálise heterogénea: a massa de catalisador (3,45, 5,00, 6,55 g), a quantidade de co-solvente adicionado em relação à quantidade de álcool (5, 10 e 15% - % v/v) e a temperatura de reação (65, 75 e 85 °C). Os restantes parâmetros experimentais foram fixados nos seguintes valores: tempo de reação de 5 dias (para garantir que a reação ocorria completamente), razão 125 mL de óleo:110 mL de metanol, velocidade de agitação média.

A avaliação do processo foi feita pela quantificação do teor de FAME's no biodiesel, por cromatografia em fase gasosa, de acordo com a norma NP ISO 14103:2010.

As condições ótimas foram uma temperatura de reação de 75 °C, massa de catalisador de 5,00 g e a quantidade de solvente de 10% (v/v), produzindo-se um biodiesel com $95,40 \pm 0,66\%$ de FAME's.

Uma vez determinadas as condições ótimas na gama de trabalho testada, foi otimizado o tempo de reação, para o que foram realizados ensaios nas condições otimizadas anteriormente, mas para diferentes tempos de reação (1 a 5 dias). Neste conjunto de ensaios concluiu-se que o biodiesel com teor de FAME's mais elevado, $96,91 \pm 0,91\%$, foi obtido nas seguintes condições: 125 mL de óleo:110 mL de metanol, tempo de reação de 3 dias, temperatura de reação de 75 °C, massa de catalisador de 5,00 g e a quantidade de solvente de 10% (v/v).

A qualidade do biodiesel produzido foi ainda avaliada, de acordo com as especificações da norma EN 14214, através das determinações de densidade e viscosidade.

Por fim, foi realizado um ensaio com óleo alimentar usado, nas condições otimizadas anteriormente. O biodiesel produzido nestas condições, apresentou um teor de FAME's de 89,1%, abaixo do limite mínimo pretendido, revelando a necessidade de nova otimização.

Os resultados obtidos neste trabalho em que foi produzido um novo catalisador heterogéneo por um simples processo de calcinação, demonstram a viabilidade técnica da aplicação do resíduo de pilhas alcalinas esgotadas como catalisador na produção de um biodiesel com densidade de 880 kg/m^3 , viscosidade de $4,4 \text{ mm}^2/\text{s}$ e um teor de FAME's $>96,5\%$, em conformidade com as especificações da norma EN 14214.

KEYWORDS

Biodiesel; heterogeneous catalyst; spent alkaline batteries; transesterification; waste valorization.

ABSTRACT

Climate change noticed in the world today, motivates a demand for more sustainable alternative energy sources to replace fossil fuels, the main causes of climate change. One of the solutions is their replacement by biofuels, especially biodiesel as an alternative to diesel.

In biodiesel production, heterogeneous catalysts are increasingly used, as they reduce the cost of the process due to the possibility of reuse and because they generate a product with better quality. Zinc and manganese are metals whose use in heterogeneous catalysts has shown high efficacy in this reaction.

The used alkaline batteries constitute a waste for which the recovery is non-existent in Portugal, being exported to other European Union countries, under licensing by the Portuguese Environment Agency. The cathodic mixture of used alkaline batteries contains an important concentration of those metals, which motivated the need to assess the potential of their use as precursors of heterogeneous catalysts for biodiesel production.

The present work aims at the production of biodiesel from vegetable oil, using the cathodic mixture of used alkaline batteries, containing high concentration of zinc and manganese, as the precursor of a heterogeneous catalyst. It is possible to valorize a residue, giving it a destination that increases the circularity of the original raw materials.

The cathodic mixture was analyzed by thermogravimetry (TG), confirming a high carbon content, and by X-ray fluorescence (XRF) in He atmosphere, confirming the presence of a high content of Mn, Zn, and lower content of K and S. Thus, the mixture was calcined at a temperature of 550 °C for 2 h in order to remove the carbon and produce a suitable catalyst.

The oil used in these tests was virgin vegetable oil, to facilitate the analysis and the performance of the new heterogeneous catalyst with that of a conventional homogeneous catalyst. The alcohol used was methanol, and hexane was used as a co-solvent to promote the mixture of phases and contact between oil and alcohol, facilitating the reaction.

To optimize biodiesel production conditions, an experimental design Box & Hunter's was elaborated, through which the influence of three variables on the content of fatty acid methyl esters (FAME's) of biodiesel produced by heterogeneous catalysis was evaluated:

the catalyst mass (3.45, 5.00, 6.55 g), the amount of co-solvent added relative to the amount of alcohol (5, 10 and 15% - % v/v) and the reaction temperature (65, 75 and 85 °C). The remaining experimental parameters were set as: reaction time of 5 days (to ensure that the reaction occurred completely), 125 mL of oil:110 mL of methanol, average stirring speed.

The evaluation of the process was made by quantifying the FAME's content in biodiesel, by gas chromatography, according to the NP ISO 14103:2010.

The optimum conditions were a reaction temperature of 75 °C, catalyst mass of 5.00 g and 10% (v/v) of solvent, producing a biodiesel with $95.40 \pm 0.66\%$ FAME's.

Once the optimum conditions in the tested working range were determined, the reaction time was optimized by testing different reaction times (1 to 5 days) under the previously defined conditions. In this set of tests, it was concluded that biodiesel with the highest FAME's content, $96.91 \pm 0.91\%$, was obtained under the following conditions: 125 mL of oil:110 mL of methanol, reaction time of 3 days, reaction temperature of 75 °C, catalyst mass of 5.00 g and solvent dosage of 10% (v/v).

The quality of the biodiesel produced was also evaluated, according to other specifications of EN 14214, through density and viscosity determinations.

Finally, a test was performed with waste cooking oil, under the previously optimized conditions. The biodiesel produced under these conditions presented a FAME content below the required minimum limit, revealing the need for further optimization.

The results obtained in this work, in which a new heterogeneous catalyst was produced by a simple calcination process, demonstrate the technical feasibility of applying the residue of used alkaline batteries as a catalyst in the production of biodiesel complying with the specifications of EN 14214, with a density of 880 kg/m^3 , viscosity of $4.4 \text{ mm}^2/\text{s}$ and a FAME content $>96.5\%$.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Lista de Siglas

Ag	Prata
C	Carbono
Cd	Cádmio
CO ₂	Dióxido de Carbono
GEE	Gases de efeito de estufa
FAME's	Teor de ésteres metílicos de ácidos gordos
He	Hélio
Hg	Mercúrio
H ₂ O	Água
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
IEA	<i>International Energy Agency</i>
K	Potássio
KOH	Hidróxido de potássio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mn ²⁺	ião manganês
MnO ₂	Dióxido de manganês
NaOH	Hidróxido de sódio
NH ₄ Cl	Cloreto de amônia
Ni	Níquel
NiO	Óxido de níquel
Pb	Chumbo
REEEs	Resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos
TG	Termogravimetria
UE	União Europeia
UV	Ultravioleta
XRF	Fluorescência de raios-x
Zn	Zinco
ZnCl ₂	Cloreto de zinco
ZnFe ₂ O ₄	Ferrite de zinco
Zn/I ₂	Iodeto de zinco
Zn/MnO ₂	Dióxido de zinco-manganês
ZnO	Óxido de zinco

Lista de Abreviaturas

%T	Percentagem de teor de FAME's
A _{EI}	Área do pico de padrão interno
ΣA	Somatório da área dos picos do éster metílico
C _{EI}	Concentração de padrão interno
K	Constante do viscosímetro
m	Massa da amostra
m _{a+p}	Massa picnómetro com amostra
m _p	Massa picnómetro vazio
m _{Cat}	Massa do pó de pilhas alcalinas
PPA	Pó de pilhas alcalinas
t	Tempo
T	Temperatura
ϑ	Fator de correção
V	Viscosidade
V _{EI}	Volume de padrão de interno
V _p	Volume do picnómetro
ρ	Densidade

Lista de Unidades

%	percentagem
% (v/v)	percentagem em volume
°C	grau Celsius
g	grama
H	percentagem de hexano (v/v)
Kg/m ³	quilograma por metro cúbico
mg	miligrama
mg/mL	miligrama por mililitro
mL	mililitro
mm ² /s	milímetro ao quadrado por segundo
s	segundo

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA DE OPERAÇÃO DE DESCARGA DE PILHAS ELETROQUÍMICAS (ADAPTADO DE [21])	10
FIGURA 2 - CONSTITUIÇÃO DE UMA PILHA ALCALINA (ADAPTADO DE [20])	10
FIGURA 3 - REAÇÃO AO FIM DE 5 DIAS	13
FIGURA 4 - AGITAÇÃO MAGNÉTICA	14
FIGURA 5 - FILTRAÇÃO A VÁCUO	14
FIGURA 6 - PRODUTO DE REAÇÃO ANTES (ESQUERDA) E APÓS (DIREITA) A FILTRAÇÃO	15
FIGURA 7 - RECUPERAÇÃO DO EXCESSO DE METANOL EM ROTAVAPOR	15
FIGURA 8 - DECANTAÇÃO PARA SEPARAÇÃO DO SUBPRODUTO (GLICEROL)	16
FIGURA 9 - VISCOSÍMETRO EM BANHO TERMOSTATIZADO	17
FIGURA 10 – BIODIESEL OBTIDO NOS ENSAIOS DO PLANEAMENTO EXPERIMENTAL	25
FIGURA 11 - PERCENTAGEM DE FAME'S AO LONGO DOS 5 DIAS DE REAÇÃO	26
FIGURA 12 - BIODIESEL DE 3, 4 E 5 DIAS	28
FIGURA 13 - BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DE ÓLEO ALIMENTAR USADO	29
FIGURA 14 - APARELHO DE CROMATOGRAFIA GASOSA	43
FIGURA 15 - ANÁLISE XRF (ZN, MN E K)	44
FIGURA 16 - ANÁLISE XRF (K E S)	44
FIGURA 17 - CROMATOGRAMA CZ1	45
FIGURA 18 - CROMATOGRAMA DO BIODIESEL DE 3 DIAS	45
FIGURA 19 - CROMATOGRAMA DO BIODIESEL DE 5 DIAS	46
FIGURA 20 - CROMATOGRAMA DO BIODIESEL OBTIDO ATRAVÉS DE ÓLEO ALIMENTAR	46

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - CONSTITUIÇÃO ESPECÍFICA DOS 4 TIPOS DE PILHAS MAIS COMERCIALIZADOS [18]	8
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA %MÁSSICA DE DIFERENTES TIPOS DE PILHAS [18].....	9
TABELA 3 - VALORES UTILIZADOS NO PLANEAMENTO EXPERIMENTAL PARA AS TRÊS VARIÁVEIS INDEPENDENTES	18
TABELA 4 - PLANEAMENTO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO PPA COMO CATALISADOR HETEROGÉNEO.	19
TABELA 5 - CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	23
TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO DO TEOR DE FAME'S OBTIDO NOS ENSAIOS DO PLANEAMENTO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO PPA COMO CATALISADOR HETEROGÉNEO.....	24
TABELA 7 - EFEITO DAS VARIÁVEIS AVALIADAS NO PLANEAMENTO EXPERIMENTAL PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO PPA COMO CATALISADOR HETEROGÉNEO.....	25
TABELA 8 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA).	27
TABELA 9 - PARÂMETROS DE DENSIDADE E VISCOSIDADE	28
TABELA 10 - CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO ATRAVÉS DE ÓLEO ALIMENTAR	29

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Enquadramento geral	1
1.2	Objetivos da Dissertação.....	2
1.3	Conteúdo da Dissertação	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Biodiesel	5
2.1.1	Catalisadores	6
2.2	Catalisadores heterogéneos.....	7
2.3	Pilhas	8
2.3.1	Pilhas alcalinas.....	9
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	13
3.1	Preparação do catalisador.....	13
3.2	Testes preliminares	13
3.3	Caracterização do biodiesel	16
3.4	Planeamento Experimental Box & Hunter's	18
3.5	Avaliação do tempo de reação ótimo para a produção de biodiesel	19
3.6	Produção de biodiesel com óleo alimentar usado aplicando PPA calcinado como catalisador heterogéneo	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1	Testes preliminares	23
4.2	Planeamento Experimental para a produção de biodiesel.....	24
4.3	Avaliação do tempo de reação para a produção de biodiesel.....	26
4.4	Produção de biodiesel através de óleo alimentar	28

5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	33
5.1	Conclusões	33
5.2	Sugestões de trabalhos futuros	33
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
6.1	Normas	38
6.2	Legislação	38
7	ANEXOS	43
7.1	Anexo 1.....	43
7.2	Anexo 2.....	44
7.3	Anexo 3.....	45
7.4	Anexo 4.....	47

INTRODUÇÃO

- 1.1 Enquadramento Geral
- 1.2 Objetivos da Dissertação
- 1.3 Conteúdo da Dissertação

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento geral

Nos últimos anos tem havido uma crescente preocupação com o aquecimento global e as alterações climáticas, efeitos que tiveram como causa a ação antropogénica, sendo esta bastante diversificada pelas piores razões, desde desflorestação até ao uso excessivo de combustíveis fósseis. Assim, percebeu-se que é necessário começar a reduzir o consumo destes combustíveis e as emissões que advêm da sua queima, pois estes gases contribuem para o aumento do efeito de estufa. Estas preocupações motivaram uma enorme procura por alternativas sustentáveis e/ou provenientes de fontes renováveis, nomeadamente, biocombustíveis como o bioetanol, o biogás ou o biodiesel [1].

O uso de equipamentos elétricos e eletrónicos, portáteis e autónomos, está muitas vezes dependente da possibilidade de estes terem energia armazenada em pilhas e baterias, as primeiras de uso único, as últimas de uso múltiplo, por serem recarregáveis. Em qualquer dos casos, no final da sua vida, as pilhas e baterias esgotadas devem ser tratadas adequadamente, de modo a prevenir a contaminação do meio ambiente. De acordo com a legislação em vigor, os resíduos devem ser tratados localmente, o mais próximo possível da sua geração [2].

Há diversos tipos de pilhas, constituindo presentemente as pilhas alcalinas uma das frações mais importantes do mercado de pilhas e baterias. As pilhas alcalinas têm, na sua constituição, diversos materiais que são valorizáveis quer por reciclagem (invólucros metálicos), quer eventualmente por processos menos desenvolvidos e testados (outras frações). Uma das maiores frações constituintes das pilhas alcalinas é a mistura catódica, um pó essencialmente constituído por carvão e óxidos metálicos (nomeadamente de Zn e de Mn) [3]. Ora o Zn e o Mn são metais que têm comprovado o seu potencial na catálise heterogénea da transesterificação do óleo a biodiesel [4], e o biodiesel é um biocombustível de origem renovável e cuja sustentabilidade depende de diversos fatores, entre os quais se salienta a possibilidade de reutilização do catalisador. Deste modo, surgiu a ideia da valorização deste componente das pilhas através da sua transformação em catalisador heterogéneo (nomeadamente por calcinação, sinterização ou outros processos convenientes) que depois poderá ser usado na síntese de biodiesel.

1.2 Objetivos da Dissertação

O objetivo desta dissertação é a avaliação da viabilidade técnica da utilização de um novo catalisador heterogéneo na produção de biodiesel. O novo catalisador heterogéneo permite valorizar uma das suas maiores frações das pilhas alcalinas esgotadas (a mistura catódica), aumentando a sua circularidade.

1.3 Conteúdo da Dissertação

O presente documento divide-se em cinco capítulos.

No primeiro capítulo realizou-se um breve enquadramento do trabalho e a introdução à temática em estudo, referindo-se os objetivos da presente Dissertação.

No segundo capítulo fez-se uma revisão bibliográfica, sobre o biodiesel, os processos de produção e da sua importância no panorama atual. Foram identificados os catalisadores usados na produção do biodiesel, dando maior enfoque aos catalisadores heterogéneos. Por fim, foram referidas as pilhas, nomeadamente as pilhas alcalinas.

No terceiro capítulo descreve-se o trabalho experimental realizado, referindo quais os materiais e metodologias utilizadas.

No quarto capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos.

No quinto capítulo apresentam-se as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- 2.1 Biodiesel
- 2.2 Catalisadores heterogêneos
- 2.3 Pilhas

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo **descreve-se** como é produzido o biodiesel, quais os catalisadores usados, sejam homogêneos ou heterogêneos, e quais as suas vantagens e as desvantagens.

Pretende-se também compreender o que são as pilhas, o seu funcionamento e composição e de que maneira podemos valorizá-las, usando-as na produção de biodiesel.

Assim, analisam-se trabalhos publicados acerca de catalisadores heterogêneos, com enfoque nos que contêm Zn e Mn, pois são estes os metais que se encontram na mistura catódica das pilhas esgotadas a usar.

2.1 Biodiesel

O aquecimento global, na origem do aumento das temperaturas médias dos oceanos e da atmosfera terrestre, é causado por diversos fatores. Recentemente, este aumento tem sido intensificado por diversas ações humanas, principalmente pela queima de combustíveis fósseis que gera e liberta gases que causam o efeito de estufa (GEE), pela desflorestação e pela geração de resíduos que contaminam o solo e os lençóis freáticos [5]. Com o objetivo de minimizar os impactos ambientais e na tentativa de reverter o cenário atual da mudança climática global, a União Europeia (UE) criou um plano que exige que, até 2030, 25% do consumo total de combustível para transporte seja proveniente de biocombustíveis limpos e eficientes em CO₂. Para viabilizar e tornar este plano mais efetivo, o Conselho de Ministros da UE aprovou, em 2011, a revisão das diretrizes do pacote de energia e mudança climática negociado em 2008, onde foi introduzida uma meta de redução das emissões de GEE dos combustíveis, autorizando os estados-membros a exigir uma redução adicional de 4% nas empresas de combustível, através do incentivo ao fornecimento de energia para veículos elétricos ou outras tecnologias limpas [6].

Devido a este cenário, nos últimos anos, tem havido um aumento considerável da investigação que envolve procura de alternativas de produção de combustíveis mais limpos e de fontes renováveis, sendo o biodiesel uma alternativa promissora. O biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de óleos vegetais, residuais (alimentares) e gorduras animais [1]. Este biocombustível economicamente viável, pode usar diversas matérias-primas para a sua produção e apresenta vantagens por ser renovável, biodegradável, fechar o ciclo de carbono (a sua combustão emite substâncias químicas, tais como o dióxido de carbono que é usado pelas plantas no seu crescimento através da fotossíntese) e assim não contribui para o efeito de estufa e o aquecimento

global, não contém compostos com enxofre e, dessa forma, não contribui também para a chuva ácida, não contém aromáticos, que são tóxicos, cancerígenos e mutagênicos, e apresenta alto índice de cetano (o correspondente a octanas na gasolina) [7].

O biodiesel é basicamente um produto da reação de ésteres de ácidos gordos com monoalcoóis de cadeia curta (como o metanol ou o etanol) pelos processos de transesterificação ou esterificação. Na reação de transesterificação, ocorrem três reações consecutivas e reversíveis entre os triglicerídeos e o álcool na presença de um catalisador apropriado, e na esterificação um ácido gordo livre reage com um monoálcool para formar ésteres, também na presença de catalisadores [8].

O processo de transesterificação consiste numa sequência de reações reversíveis consecutivas, em que os triglicéridos são sucessivamente transformados em diglicéridos, monoglicéridos, e finalmente em glicerina e ésteres metílicos. Uma das variáveis mais importantes que afeta a conversão em ésteres metílicos é a razão molar entre o metanol e o óleo vegetal. Estequiometricamente, a transesterificação do óleo de soja (ou de outro óleo vegetal ou gordura animal) requer três moles de metanol para cada molécula de óleo. Contudo, na prática, é utilizada uma razão molar mais elevada para deslocar o equilíbrio da reação para o lado dos produtos e produzir mais ésteres metílicos [9].

Quase todo o biodiesel é produzido por transesterificação de triglicéridos de óleos refinados por catálise alcalina homogênea (NaOH), devido ao seu baixo custo e elevado rendimento em produto. No entanto, os catalisadores deste tipo têm a desvantagem de reagir com os ácidos gordos livres presentes no material em bruto ou ácidos gordos produzidos por hidrólise do glicérideo quando a água está presente, gerando sabão. Este indesejável subproduto torna difícil a separação e purificação do biodiesel, e diminui o rendimento do processo. Por estas razões, os catalisadores de base homogênea requerem matérias-primas caras, com baixos níveis de ácidos gordos livres e água, ou pré-tratamentos do material bruto [10].

2.1.1 Catalisadores

A ação de um catalisador consiste basicamente em acelerar o desenvolvimento de uma determinada reação. Isso é possível porque o catalisador muda o mecanismo com que a reação se processa, levando a um “caminho alternativo” que exige uma menor energia de ativação para que a reação inicie e atinja o complexo ativado[11].

Existem vários tipos de catalisadores que podem ser aplicados na produção de biodiesel, porém, o uso de catalisadores sólidos (heterogêneos) faz com que o custo do processo seja menor quando comparado com o processo utilizando catalisadores homogêneos. Isso deve-se ao facto destes catalisadores gerarem produtos de maior qualidade, uma vez que não reagem com os intervenientes da reação, além disso são facilmente recuperáveis para serem reutilizados [12]. Neste caso, os custos da síntese dos catalisadores influenciarão diretamente o custo final do processo e da regeneração dos catalisadores.

Entre os compostos presentes nos catalisadores heterogêneos, os catalisadores sintetizados com zinco (Zn) e manganês (Mn) têm apresentado potencial para produção de biodiesel de alta qualidade [13]. Os óxidos de Zn e Mn são óxidos metálicos, constituintes da mistura catódica, existente nas pilhas alcalinas [14].

Para a produção de biodiesel é geralmente usada a catálise homogênea no processo de transesterificação, visto não serem necessárias altas temperaturas, o tempo de reação ser curto e o catalisador usado ser barato e proporcionar um alto rendimento, particularmente quando o óleo é de boa qualidade [15].

Tanto a catálise homogênea, como a heterogênea permitem realizar o processo de transesterificação; cada uma delas tem os seus inconvenientes. Para catalisadores homogêneos a formação de sabão, as lavagens com água e a pureza do glicerol influenciam o custo do processo, enquanto os sistemas heterogêneos requerem temperaturas e pressões de reação mais elevadas que afetam o custo de produção [13].

2.2 Catalisadores heterogêneos

Como referido anteriormente, existem vários tipos de catalisadores, sendo um deles os catalisadores heterogêneos, que não se dissolvem na mistura de reação, pelo que os reagentes e produtos se encontram num estado físico diferente do estado físico do catalisador.

Os catalisadores heterogêneos não são baratos, mas são fáceis de separar do produto, podem ser recuperados e reutilizados, originam um produto final de melhor qualidade, não formam sabão e podem realizar a conversão do óleo tanto através de esterificação como de transesterificação [15].

A utilização de Zn e/ou Mn como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel tem sido cada vez maior, tendo bons desempenhos para a obtenção de um biodiesel de qualidade, conforme corroborado pela literatura.

Pasuputely et al. [13], usaram várias misturas de óxidos de Mg-Zn, com diferente razão molar através do método de precipitação com CO₂ e estudaram a sua utilização no processo de transesterificação de óleo de soja com metanol para a produção de biodiesel. O teor máximo de FAME's encontrado, cerca de 90%, foi obtido à temperatura de 65 °C, com Mg₃Zn, com o catalisador com uma malha de óxido misto de Zn-Mg-O [13].

Reinoso et al. [16], utilizaram um sal de hidroxinitrado de zinco e este foi testado na transesterificação de óleo de soja a 100 °C durante 2 h, tendo obtido uma taxa de conversão de óleo de 83.9% e um teor de FAME's de 51,5%.

Segundo Haitao e Wenlei [9], a atividade do zinco é melhor na presença de iodo, pelo que, utilizando o catalisador Zn/I₂, conseguiram uma conversão de 96% na reação de transesterificação do óleo de soja, valor esse que está muito perto do valor obtido com

um catalisador homogêneo, o NaOH, sendo que este catalisador precisa de um tempo de reação bem menor.

Ashok et al. [4], obtiveram um rendimento máximo em biodiesel de 98,3% usando um nanocatalisador dopando $ZnFe_2O_4$ com Mn^{2+} , sendo o tempo de reação de 50 min e a temperatura de reação de 65 °C, numa razão molar de metanol:óleo de 21:1.

Estes estudos demonstraram que os catalisadores heterogêneos contendo Zn e/ou Mn têm potencial para a produção de biodiesel de qualidade e com boas taxas de conversão.

2.3 Pilhas

Pilhas são dispositivos eletroquímicos com capacidade de converter energia química em energia elétrica. Estes dispositivos apresentam um ânodo (elétrodo negativo), um cátodo (elétrodo positivo) e a pasta eletrolítica, onde ocorrem as reações químicas que geram a corrente elétrica. As pilhas estão definitivamente presentes no dia-a-dia do Homem moderno, e são amplamente usadas em aparelhos como rádios, televisores, brinquedos, câmaras, relógios, calculadoras, telefones e computadores [17].

A Tabela 1 apresenta a constituição dos 4 tipos de pilhas mais comercializados.

Tabela 1 - Constituição específica dos 4 tipos de pilhas mais comercializados [18]

Tipo de pilha	Ânodo	Cátodo	Eletrólito
Alcalinas	Zn	MnO_2 e Grafite	NaOH/KOH
Zinco-Carvão	Zn	MnO_2 com carbono	$ZnCl_2/NH_4Cl$
Lítio	Li	Óxidos Metálicos	Solventes Orgânicos
Níquel-Cádmio	Cd	NiO	NaOH/KOH

As pilhas compostas por Zn/ MnO_2 com carbono são as mais baratas do mercado e descarregam mais rapidamente, especialmente quando são utilizadas continuamente. Já as alcalinas possuem um tempo de vida útil até dez vezes maior que as pilhas de Zn/ MnO_2 com carbono, mas também são até cinco vezes mais caras. Atualmente, depois de usadas, as pilhas domésticas são depositadas em pilhões para encaminhamento para tratamento no exterior ou então são simplesmente descartadas no lixo urbano podendo então ser encaminhadas para os aterros sanitários, as centrais de compostagem ou para as centrais de incineração. O facto de serem encontradas pilhas no lixo doméstico é algo extremamente grave do ponto de vista ambiental [17].

Com o desenvolvimento tecnológico, enfrentamos um aumento considerável no volume de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEEs) produzido, e o descarte de pilhas e baterias esgotadas de maneira indevida compromete o meio ambiente como um todo, prejudicando a saúde de seres vivos e contaminando os recursos naturais,

contribuindo também para as mudanças climáticas [2]. Em 2020, só em Portugal, foram descartadas mais de 346 toneladas de pilhas e baterias usadas [19] e, de acordo com a legislação em vigor (Lei nº 52/2021, Decreto-Lei nº 102-D/2020 e Declaração de Retificação nº 3/2021), os resíduos devem ser tratados localmente, o mais próximo possível da sua geração, devendo ser priorizada a sua reutilização, seguida da reciclagem, sendo a eliminação a última das opções na hierarquia das atividades de gestão de resíduos.

2.3.1 Pilhas alcalinas

Entre as pilhas e baterias de uso doméstico, destacam-se as pilhas alcalinas. São baterias primárias, ou seja, não são recarregáveis e têm como principais constituintes metálicos o zinco e manganês. Uma das principais diferenças para distinguir estes tipos de pilhas é a composição do eletrólito usado. Nas pilhas denominadas alcalinas, o zinco está presente na forma de pó aglutinado e o eletrólito utilizado é hidróxido de potássio, daí o nome “pilha alcalina”. A maior área superficial do zinco em pó e a maior condutividade do hidróxido de potássio em relação ao cloreto de amónia concedem à pilha maior durabilidade e melhor desempenho [20].

A Tabela 2 apresenta a composição química média de diferentes tipos de pilhas.

Tabela 2 - Composição química média %mássica de diferentes tipos de pilhas [18]

Material	Zn-C	Alcalinas	Li	Ni-Cd Selada
Zn	18	13	-	-
MnO ₂	28	23	Pouco	-
Hg	0,01	0,35	-	-
Ag	-	-	-	-
C	8	3	-	-
Aço	16,4	37	6	-
Ni	-	-	-	25
Cd	0,01	-	-	12,5
Pb	0,05	0,05	-	-
KOH/NaOH	-	5	-	10
ZnCl ₂ /NH ₄ Cl	5	-	-	-
Papel/Plástico	9	4	5	37,5
H ₂ O	10	8	-	20

Durante o processo de descarga (Figura 1), após a pilha ter sido conectada a uma carga exterior, o fluxo de eletrões ocorre do ânodo, que fica oxidado, para o cátodo, que, recebendo os eletrões, fica reduzido. O fluxo de aniões para o ânodo e de catiões para o cátodo, presentes no eletrólito permite o fecho do circuito. No caso de uma pilha secundária descarregada, a fase de carga ou recarga é realizada após ligação a uma fonte elétrica exterior. Nesta fase o fluxo de eletrões é invertido e a oxidação passa a ocorrer no elétrodo positivo e a redução no elétrodo negativo. O ânodo, que por definição é onde ocorre a oxidação, passa assim a ser o elétrodo positivo e o cátodo o elétrodo negativo. Numa bateria recarregável, a composição inicial muda em função das reações que ocorrem no ânodo e no cátodo [21].

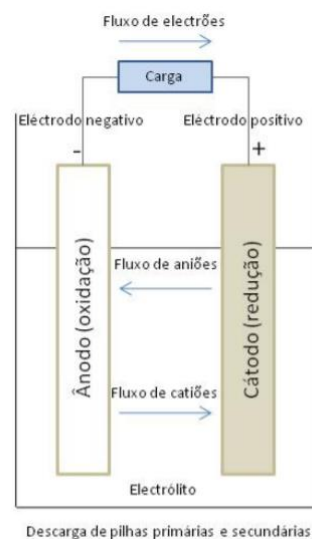


Figura 1 - Esquema de operação de descarga de pilhas eletroquímicas (adaptado de [21])

A constituição de uma pilha alcalina está representada na Figura 2.



Figura 2 - Constituição de uma pilha alcalina (adaptado de [20])

A mistura catódica, ou massa negra, das pilhas alcalinas esgotadas é composta principalmente por manganês, ferro e zinco [3]. O zinco e o manganês, como já foi referido na literatura, são ativos na catálise. Sendo assim, será usada esta massa negra como catalisador heterogéneo para a produção de biodiesel.

MATERIAL E MÉTODOS

- 3.1 Preparação do catalisador
- 3.2 Testes preliminares
- 3.3 Caracterização do biodiesel
- 3.4 Planeamento Experimental Box & Hunter's
- 3.5 Avaliação do tempo de reação para a produção de biodiesel
- 3.6 Produção de biodiesel através de óleo alimentar aplicando PPA como catalisador heterogéneo

3 Material e Métodos

3.1 Preparação do catalisador

As pilhas alcalinas esgotadas foram depositadas seletivamente. De seguida, foram serradas e retiraram-se os invólucros e separadores (fração grossa). A fração fina foi alvo de homogeneização, através de trituração leve dando origem ao pó de pilhas alcalinas (PPA).

A fração fina, correspondente à mistura catódica, foi analisada por termogravimetria (TG), confirmando um elevado teor de carbono, e por fluorescência de raios-X (XRF) em atmosfera de He, confirmando a presença de um elevado teor de Mn, Zn, e menor teor de K e S (Figura 15 e Figura 16). A fim de reduzir a quantidade de carbono presente no PPA, este foi pré-tratado por calcinação na mufla (*Vulcan A-550*) à temperatura de 550 °C, durante 2 horas. Então, o catalisador foi separado e armazenado num exsiccador para uso futuro.

3.2 Testes preliminares

Como ponto de partida, teve-se em consideração a composição das pilhas alcalinas apresentada na Tabela 2 e os parâmetros para a reação foram definidos através do artigo de Ashok et al. [4].

Os primeiros ensaios foram realizados em frasco de 500 mL contendo 125 mL de óleo, 110 mL de metanol e 11 mL de hexano, à temperatura de 65 °C durante 24 horas, sob agitação magnética e temperatura controlada. Após o tempo decorrido, observou-se qualitativamente que a reação ainda não tinha ocorrido, pelo que se deixou então a solução durante mais dois dias, ao fim de três dias, ainda se observava qualitativamente, que a reação ainda não estava completa pelo que se deixou mais dois dias, aproveitando o fim-de-semana. Após 5 dias de reação, conseguiu-se observar que a reação tinha ocorrido (Figura 3), pelo que ficou então definido o tempo de reação para 5 dias.



Figura 3 - Reação ao fim de 5 dias

Seguidamente, após a análise ao pó das pilhas (PPA), fez-se dois ensaios com o novo catalisador resultante do PPA calcinado a 550 °C, o Cz1 e o Cz2.

A 125 mL de óleo pré-aquecido a 65 °C, foram adicionados 110 mL de metanol e 11 mL de hexano e uma certa quantidade do catalisador heterogéneo (Cz1=3,45 g; Cz2=2,30 g), num frasco de reação com capacidade para 250 mL. A reação ocorreu sob agitação magnética moderada e a temperatura controlada (Figura 4), durante 5 dias, a 65 °C.



Figura 4 - Agitação magnética

Após este tempo, retirou-se o frasco para um banho-maria à temperatura ambiente de modo a arrefecer. De seguida, utilizando um sistema de filtração a vácuo (Figura 5), procedeu-se à filtração, de modo a recuperar o catalisador. O aspeto do produto antes e após a filtração para recuperação do catalisador pode ser observado na Figura 6.



Figura 5 - Filtração a vácuo

Levou-se o filtrado ao rotavapor para que o excesso de álcool não convertido fosse removido (Figura 7). Seguidamente, passou-se a solução para um balão de decantação e deixou-se em repouso até que as duas fases da reação ficassem completamente

separadas (Figura 8), retirou-se o decantado (rico em glicerol, o subproduto da transesterificação) e procedeu-se à lavagem do sobrenadante com água quente acidulada com solução de H_2SO_4 (25%) e depois somente com água quente, até se obter uma água de lavagem límpida e com pH neutro. Finalmente, adicionou-se 1 g de óxido de magnésio para a rápida remoção de humidade e de seguida filtrou-se para recuperar o óxido hidratado, ficando assim com o produto final neutralizado e seco, o biodiesel.



Figura 6 - Produto de reação antes (esquerda) e após (direita) a filtração



Figura 7 - Recuperação do excesso de metanol em rotavapor



Figura 8 - Decantação para separação do subproduto (glicerol)

3.3 Caracterização do biodiesel

Os parâmetros analisados para a caracterização do biodiesel e avaliação da conformidade da sua qualidade com os valores estipulados na norma EN 14214:2009 foram a densidade, viscosidade e o teor de FAME's.

A análise de densidade foi feita pelo método gravimétrico do picnómetro de acordo com a norma EN ISO 3675:1998.

A análise da viscosidade foi feita de acordo com a norma EN ISO 3104:1999.

A quantificação do teor de FAME's foi feita de acordo com a norma EN 14103:2010. Resumidamente, a análise foi feita usando um cromatógrafo de gás (DANI GC 1000 DPC) equipado com uma coluna AT-WAX (Heliflex Capillary, Alltech) de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno, e 0,25 μm de espessura de filme. A temperatura do injetor foi de 250 °C, a do detetor por ionização de chama (FID) de 250 °C e a temperatura do forno de 195 °C. O gás de arrasto foi o He, a um caudal de 1 mL/min. A injeção foi feita em modo *split*, com um caudal de *split* de 50 mL/min (razão de *split* de 1:25), e o volume injetado foi 0.1 μL .

Para o parâmetro referente à densidade, é necessário pesar o picnómetro de 1 mL numa balança digital, em seguida, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, inserir a amostra no mesmo e anotar o valor. Para saber o resultado utiliza-se a Equação 1.

Para a determinação do parâmetro viscosidade é utilizado um viscosímetro capilar nº 100, no qual se coloca a amostra, de seguida é inserido num banho termostaticado à temperatura de 40 °C (Figura 9). Com o auxílio da pompete, fazer subir a amostra até ao segundo traço de referência e através de um cronómetro, controlar o tempo que a mesma demora a percorrer o tubo capilar. O cálculo é feito através da Equação 2.

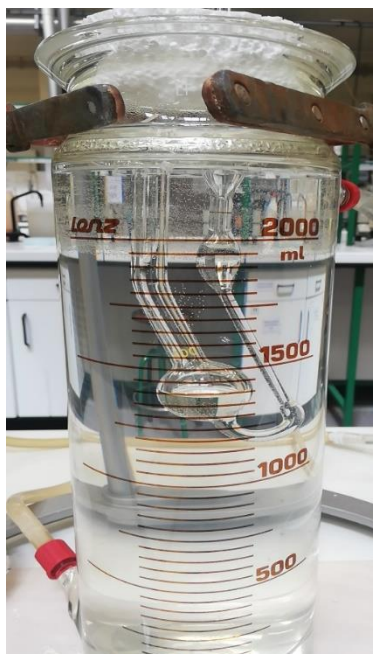


Figura 9 - Viscosímetro em banho termostaticado

No caso do teor de FAME's, é inserido 1 mL de solução a 0,10 mg/mL de heptadecanoato de metilo, ou seja, padrão interno, e uma massa de amostra aproximadamente de 100 mg. De seguida agita-se o frasco e depois o aparelho de cromatografia gasosa, com auxílio de um injetor automático, faz a injeção e a análise e apresenta um cromatograma final. Através dos resultados apresentados no cromatograma e com recurso à Equação 3 é possível saber a percentagem de FAME's.

Equação 1

$$\rho = \frac{m_{a+p} - m_p}{V_p} \times 1000$$

m_{a+p} – Massa do picnómetro com amostra (g)

m_p – Massa do picnómetro vazio (g)

V_p – Volume picnómetro (mL)

ρ – Massa específica do biodiesel (kg/m^3)

Equação 2

$$V = K \times (t - \vartheta)$$

K – Constante do viscosímetro

t – Tempo (s)

ϑ – Fator de correção

Equação 3

$$\%T = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100$$

$\sum A$ – Somatório da área dos picos do éster metílico

A_{EI} – Área do pico do padrão interno

C_{EI} – Concentração do padrão interno, em mg/mL

V_{EI} – Volume do padrão interno, em mL

m – Massa da amostra, em mg

3.4 Planeamento Experimental Box & Hunter's

Para estimar qual variável é significativa no processo de produção de biodiesel utilizando PPA como catalisador heterogéneo, foi realizado um Planeamento Experimental Box & Hunter's [22] com dois níveis originais, utilizando-se o software Statistica 7.0. Resultam 23 pontos fatoriais e 3 repetições no ponto central, totalizando 11 experiências.

As variações de temperatura (T) da operação entre 65 e 85 °C e da percentagem de hexano usado como co-solvente, entre 5,0 e 15,0% em relação ao volume de metanol, foram atribuídas com base em dados da literatura e nos resultados obtidos nos ensaios preliminares.

A massa de PPA na reação variou entre 3,45 e 6,55 g. Estes valores foram definidos a partir dos resultados obtidos nos ensaios preliminares.

Na Tabela 3 apresentam-se os valores utilizados no Planeamento Experimental para as três variáveis independentes analisadas nas suas formas codificadas e reais.

Tabela 3 - Valores utilizados no planeamento experimental para as três variáveis independentes

Variável Independente	-1	0	+1
T (°C)	65,0	75,0	85,0
H (%)	5,0	10,0	15,0
m_{cat} (g)	3,45	5,00	6,55

H: percentagem de hexano (v/v); m_{cat} : massa de PPA calcinado

A Tabela 4 mostra a matriz do Planejamento Experimental com os valores reais (e codificados) das variáveis em estudo, incluindo três repetições no ponto central. Os ensaios foram realizados de forma aleatória, a fim de evitar tendenciosidade dos resultados.

Tabela 4 - Planejamento Experimental para produção de biodiesel utilizando PPA como catalisador heterogêneo.

Ensaio	Variáveis reais (variáveis codificadas)		
	T (°C)	H (%)	m _{Cat} (g)
1	65,0 (-1)	5,0 (-1)	3,45 (-1)
2	85,0 (+1)	5,0 (-1)	3,45 (-1)
3	65,0 (-1)	15,0 (+1)	3,45 (-1)
4	85,0 (+1)	15,0 (+1)	3,45 (-1)
5	65,0 (-1)	5,0 (-1)	6,55 (+1)
6	85,0 (+1)	5,0 (-1)	6,55 (+1)
7	65,0 (-1)	15,0 (+1)	6,55 (+1)
8	85,0 (+1)	15,0 (+1)	6,55 (+1)
9 (C)	75,0 (0)	10,0 (0)	5,00 (0)
10 (C)	75,0 (0)	10,0 (0)	5,00 (0)
11 (C)	75,0 (0)	10,0 (0)	5,00 (0)

H: percentagem de hexano (v/v); m_{cat}: massa de PPA calcinado

Os ensaios foram realizados como descrito na seção 3.2. Os resultados obtidos foram tratados e analisados utilizando o Software Statistica 12.0 (Statsoft™, EUA). Foi considerado um nível de significância de 90% ($p < 0,10$). As concentrações de FAME's foram obtidas por método analítico quantitativo, conforme descrito na seção 3.3.

3.5 Avaliação do tempo de reação ótimo para a produção de biodiesel

A partir dos resultados obtidos pela análise estatística do Planejamento Experimental, foram estabelecidos os parâmetros do processo de forma a se obter um biodiesel com o máximo teor de FAME's. Foram realizados ensaios nestas condições avaliando o tempo de reação.

Sendo assim, foram realizados ensaios nos tempos de 1, 2, 3, 4 e 5 dias. As amostras de biodiesel foram analisadas e o teor de FAME's de cada uma delas foi quantificado.

3.6 Produção de biodiesel com óleo alimentar usado aplicando PPA calcinado como catalisador heterogéneo

Após avaliar os parâmetros e o tempo de reação ótimos, foi realizado um teste de produção de biodiesel, utilizando como fonte de ácidos gordos livres óleo alimentar usado.

A reação ocorreu num frasco de reação com volume de 250 mL contendo, 125 mL de óleo usado, 110 mL de metanol, 11 mL de hexano (o que corresponde a 10% v/v) e 5,0 g de PPA calcinado. A solução foi homogeneizada e deixada em banho de ultrassons durante 20 minutos. A reação foi realizada a 75 °C durante 3 dias com agitação moderada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- 4.1 Testes preliminares
- 4.2 Planeamento Experimental para a produção de biodiesel
- 4.3 Avaliação do tempo de reação para a produção de biodiesel
- 4.4 Produção de biodiesel através de óleo alimentar

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Testes preliminares

Após concluídos os ensaios realizados para a produção de biodiesel, foram analisadas as amostras para a caracterização do produto final. A Tabela 5 mostra os valores de densidade (kg/m^3), viscosidade (mm^2/s) e percentagem de FAME's no biodiesel produzido em cada um dos ensaios realizados com o novo catalisador (PPA calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h).

Tabela 5 - Caracterização do biodiesel

Amostra	Densidade (kg/m^3)	Viscosidade (mm^2/s)	FAME's (%)
Cz1	880	$4,5 \pm 0,01$	96,8
Cz2	881	$4,5 \pm 0,02$	68,8
Especificação EN 14214	860 – 900	3,5 – 5,0	>96,5

Como descrito na seção anterior, a reação ocorreu durante 5 dias, em reatores fechados de bancada, fazendo reagir 125 mL de óleo vegetal, com 110 mL de metanol e usando 11 mL de hexano como co-solvente. Ambos os ensaios deram origem a um biodiesel com valores similares de densidade e viscosidade (uma média de 880 kg/m^3 e $4,5\text{ mm}^2/\text{s}$, respetivamente), valores que se encontram perfeitamente dentro dos estabelecidos na norma EN 14214. Porém, o ensaio realizado com 3,45 g de catalisador (Cz1) originou um biodiesel com 96,8% de FAME's, enquanto o ensaio realizado com 2,30 g de catalisador (Cz2) originou um biodiesel com apenas 68,8% de FAME's, o que faz supor que a quantidade de catalisador usado no referido ensaio foi insuficiente para promover a reação na extensão pretendida.

Estes resultados foram comparados com as especificações da norma EN 14214:2009, que define que a densidade do biodiesel deve estar compreendida entre 860 e 900 kg/m^3 , a viscosidade entre 3,5 e 5,0 mm^2/s e o teor de FAME's mínimo deve ser de 96,5%. Neste caso, o ensaio Cz1 cumpre com todos os critérios estabelecidos pelas normas, enquanto o ensaio Cz2 não alcançou o limite mínimo do teor de FAME's.

Sendo assim, a utilização da mistura catódica (de pilhas alcalinas esgotadas) como catalisador na reação de transesterificação de óleo vegetal para produção de biodiesel apresenta resultados promissores. Foi possível demonstrar que, além de possibilitar a obtenção de um combustível limpo e com baixo impacto ambiental, é possível valorizar

parte de um resíduo tóxico e que atualmente tem sido gerido como um resíduo sem valor, portanto eliminado.

O trabalho foi realizado usando como matéria-prima um óleo vegetal virgem, apenas para se demonstrar o conceito. No entanto, tratando-se de um catalisador bifuncional, prevê-se a sua utilização na produção de biodiesel a partir de gorduras residuais ácidas, com elevado teor em ácidos gordos livres.

4.2 Planeamento Experimental para a produção de biodiesel

Neste planeamento experimental estudou-se a produção de FAME's (%) na reação utilizando PPA calcinado como catalisador heterogéneo. A produção de FAME's é avaliada em função da temperatura de reação, concentração de hexano como co-solvente, e massa de catalisador utilizado. Estas três variáveis independentes que afetam fortemente o desempenho na produção de biodiesel foram avaliadas nos seguintes parâmetros: temperatura (65,0 a 85,0 °C), a percentagem de hexano em relação ao volume de metanol (5,0 a 15,0%), e a massa de catalisador (3,45 a 6,55 g). Durante todo o processo de produção de biodiesel, a temperatura de operação foi controlada. Os ensaios foram realizados durante 5 dias, com 125 mL de óleo alimentar: 110 mL de metanol.

A Tabela 6 mostra os valores do teor de FAME's obtido em cada ensaio realizado.

Tabela 6 - Concentração do teor de FAME's obtido nos ensaios do Planeamento Experimental para produção de biodiesel utilizando PPA como catalisador heterogéneo.

Ensaio	Variáveis reais (variáveis codificadas)			FAME's (%)
	T (°C)	H (%)	m _{Cat} (g)	
1	65,0 (-1)	5,0 (-1)	3,45 (-1)	89,42
2	85,0 (+1)	5,0 (-1)	3,45 (-1)	90,63
3	65,0 (-1)	15,0 (+1)	3,45 (-1)	90,11
4	85,0 (+1)	15,0 (+1)	3,45 (-1)	90,96
5	65,0 (-1)	5,0 (-1)	6,55 (+1)	93,34
6	85,0 (+1)	5,0 (-1)	6,55 (+1)	90,81
7	65,0 (-1)	15,0 (+1)	6,55 (+1)	92,73
8	85,0 (+1)	15,0 (+1)	6,55 (+1)	88,98
9 (C)	75,0 (0)	10,0 (0)	5,00 (0)	95,64
10 (C)	75,0 (0)	10,0 (0)	5,00 (0)	94,65

11 (C)	75,0 (0)	10,0 (0)	5,00 (0)	95,91
---------------	----------	----------	----------	-------

H: percentagem de hexano (v/v); m_{cat} : massa de PPA calcinado

Observa-se na Tabela 6 que, utilizando PPA calcinado como catalisador heterogéneo na produção de biodiesel, o teor de FAME's variou entre 88,98% (ensaio 8, realizado com a maior quantidade de co-solvente, à mais alta temperatura e com a maior quantidade de catalisador) a 95,91% (ensaio 11, ensaio realizado ao centro).

Na Figura 10 apresentam-se as amostras de biodiesel obtido nos diversos ensaios do planeamento experimental, sendo evidentes algumas diferenças de cor.

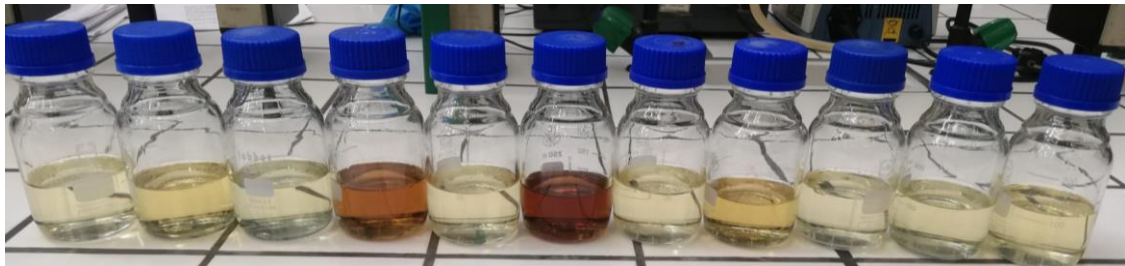


Figura 10 – Biodiesel obtido nos ensaios do planeamento experimental

Pode-se observar que os menores valores do teor de FAME's ocorreram nos ensaios realizados com valores extremos de cada uma das variáveis estudadas, e que os maiores valores de FAME's ocorreram nos pontos centrais do planeamento experimental.

Com os resultados apresentados na Tabela 6, foi possível analisar estatisticamente o comportamento de cada resposta. Para isto, determinaram-se os coeficientes de regressão após a realização da regressão múltipla. Para a análise estatística as interações foram excluídas, pois o planeamento Box & Hunter's não tem graus de liberdade suficientes para avaliar os efeitos quadrático e de interação das variáveis, e por isso é utilizado apenas para avaliar quais variáveis que são significativas ou não [22].

Como os resultados obtidos nos ensaios do ponto central são maiores do que os demais obtidos, a resposta passa obrigatoriamente por uma inflexão (mudança de concavidade) na faixa avaliada, e por isso foi necessário realizar a análise da curvatura.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros de significância dados pelo Statistica 12.0 após a análise da curvatura. Os dados em vermelhos destacam as variáveis que tiveram influências positivas e negativas na resposta analisada.

Tabela 7 - Efeito das variáveis avaliadas no Planeamento Experimental para produção de biodiesel utilizando PPA como catalisador heterogéneo.

FAME's ($R^2 = 0,81$)			
Variáveis e interações	Efeito	Erro padrão	p < 0,10
Termo independente	90,8725	0,4889	0,0000
Curvatura	9,0550	1,8725	0,0029
Temperatura (°C)	-1,0550	0,9779	0,3221

Hexano (%)	-0,3550	0,9779	0,7290
Massa de Catalisador (g)	1,1850	0,9779	0,2712

A partir da análise apresentada na Tabela 7, observa-se que o efeito da curvatura é significativo e muito maior que o efeito das outras variáveis, sendo que o R^2 de 0,81 indica que, neste caso, 81% dos dados são descritos pelo efeito da curvatura, porém como o tipo de planeamento (Box & Hunter's) não consegue prever o efeito da curvatura, o modelo gerado não pode ser utilizado na previsão dos dados experimentais encontrados.

Devido a isso e pela repetibilidade dos valores do teor de FAME's obtidos nos ensaios do ponto central (desvio $\pm 0,56$), os parâmetros do ponto central foram utilizados para dar continuidade às experiências.

4.3 Avaliação do tempo de reação para a produção de biodiesel

Para avaliar o efeito do tempo de reação na produção de biodiesel por catálise heterogênea utilizando PPA calcinado, foram realizados ensaios com os parâmetros definidos pelo Planeamento Experimental. As reações foram realizadas em frasco reagente contendo 125 mL de óleo vegetal virgem, 110 mL de metanol e 11 ml de hexano (correspondente a uma razão hexano-metanol de 1:10 (v/v)) e 5,0 g de PPA calcinado, sob agitação magnética a 75 °C, durante 1 a 5 dias, com duas réplicas por condição.

A Figura 11 mostra o histórico da percentagem de FAME's ao longo dos 5 dias de reação.

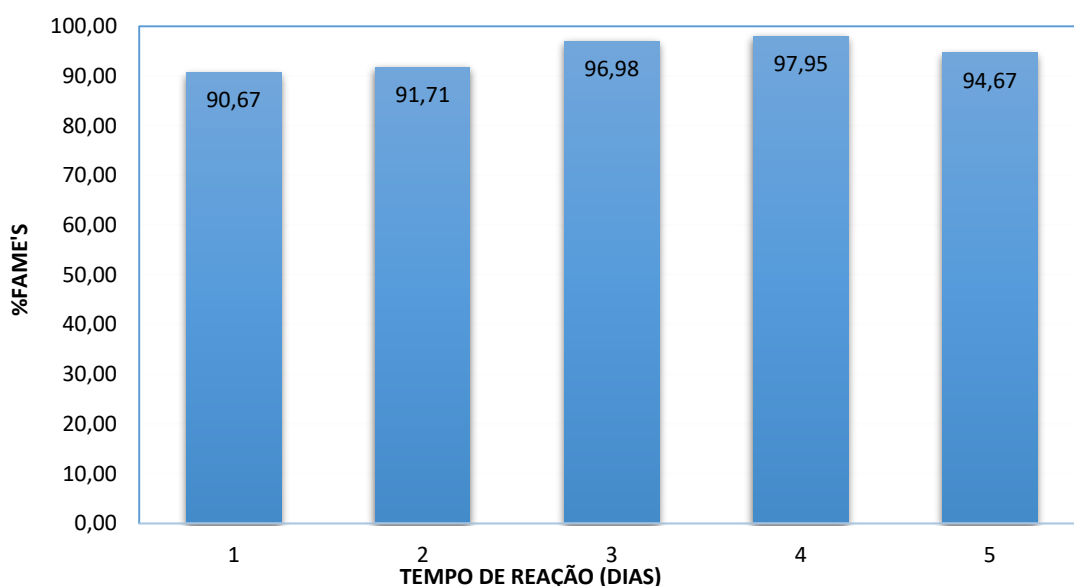


Figura 11 - Percentagem de FAME's ao longo dos 5 dias de reação.

Nos 4 primeiros dias de reação observa-se um aumento da percentagem de FAME's no biodiesel produzido, após este tempo, nota-se uma ligeira diminuição nesta percentagem que pode ser explicada pela oxidação promovida pela temperatura de reação relativamente elevada durante um período prolongado. Uma outra alternativa é a possível fuga de algum metanol através da tampa do frasco de reação, que deslocaria o equilíbrio justamente no sentido do abaixamento da concentração de biodiesel.

Observa-se que as reações realizadas durante 3 e 4 dias resultam num biodiesel com $96,91 \pm 0,91\%$ e $97,95 \pm 0,07\%$, maior percentagem de FAME's quando comparadas às reações realizadas durante 1, 2 e 5 dias.

Como os resultados entre os ensaios foram próximos e os desvios muito pequenos (coeficiente de variância menor que 5), foi realizado uma análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 95%, para analisar a existência de diferenças significativas entre os resultados alcançados nos diferentes tempos de reação.

Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA).

Fonte de variação	SQ ¹	GL ²	QM ³	F	
				tabelado	calculado
Entre os grupos	81,01	4	20,25		
Dentro dos grupos	12,28	5	2,46	5,19	8,24
				valor p	
Total	93,29	9		0,02	

¹SQ: Soma dos quadrados; ²GL: grau de liberdade; ³QM: quadrado das médias

Na ANOVA (Tabela 8), o F calculado é maior que o F tabelado e isso indica que há uma diferença significativa entre os resultados obtidos para a percentagem de FAME's ao longo de 5 dias de reação. Além disso, o valor p menor que 0,05 confirma a existência desta diferença. Como a ANOVA apenas indica se existe ou não uma diferença nos tratamentos (dias de reação), foi realizado um Teste Tukey, que é uma análise estatística que avalia se a diferença dos resultados obtidos no mesmo grupo de ensaios experimentais é significativa ou não, sendo assim foi feito com um nível de significância de 95%, utilizando o software PAST 4.07 [23] a fim de avaliar quais dos parâmetros diferem dos demais. A partir deste teste, conclui-se que os ensaios de 3 e 4 dias são estatisticamente iguais entre si e diferentes entre os demais dias de reação.

Foram realizadas as análises de densidade e viscosidade do biodiesel produzido durante os 5 dias de ensaios. Todas as amostras apresentaram valores dentro da gama estipulada na norma EN 14214:2009 para a densidade os valores inserem-se entre 860 e 900 kg/m³ e para a viscosidade entre 3,5 e 5,0 mm²/s, estes resultados são apresentados na Tabela 9.

Sendo assim, utilizando os parâmetros de reação definidos anteriormente, 3 dias de reação são suficientes para produzir um biodiesel com viscosidade de 4,4 mm²/s,

densidade de 880 kg/m^3 e $96,98 \pm 0,91\%$ de FAME's, portanto que cumpre as especificações da norma EN 14214.

Tabela 9 - Parâmetros de densidade e viscosidade

Amostra	Densidade (kg/m^3)	Viscosidade (mm^2/s)
1 dia	880	4,3
2 dias	881	4,4
3 dias	880	4,4
4 dias	880	4,3
5 dias	881	4,4
Especificação EN 14214	860 – 900	3,5 – 5,0

Estes resultados podem ser comparados com dois trabalhos que utilizaram também catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel e que estão apresentados na revisão bibliográfica, onde Pasuputely et al.[13], conseguiu obter 90% de FAME's e Reinoso et al.[16], obteve 51,5%, valores abaixo do conseguido alcançado neste trabalho.

Na Figura 12 mostra-se o aspecto das amostras de biodiesel produzido ao fim de 3, 4 e 5 dias de reação nas condições otimizadas. Não são evidentes diferenças significativas.

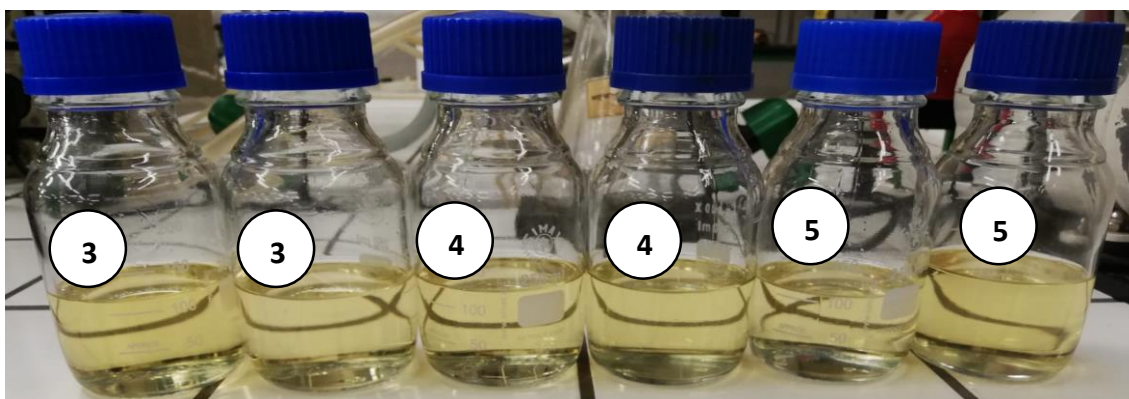


Figura 12 - Biodiesel de 3, 4 e 5 dias

4.4 Produção de biodiesel através de óleo alimentar

Para avaliar a produção de biodiesel por catálise heterogênea utilizando PPA calcinado, a partir de óleo alimentar usado, foi realizado um ensaio com os parâmetros definidos pelo planeamento experimental, mas reduzindo o tempo de reação para três dias,

estimando-se que esse tempo fosse o necessário para produzir um biodiesel de qualidade. A reação foi realizada em frasco de reação contendo 125 mL de óleo alimentar usado, 110 mL de metanol e 11 mL de hexano (correspondente a uma razão hexano-metanol de 1:10 (v/v)) e 5,0 g de PPA calcinado, sob agitação magnética moderada a 75 °C, durante 3 dias. Foram realizadas duas réplicas e o produto obtido encontra-se na Figura 13.



Figura 13 - Biodiesel obtido a partir de óleo alimentar usado

Foram realizadas as análises para determinação do teor de FAME's, da densidade (kg/m^3) e viscosidade (mm^2/s) do biodiesel obtido neste ensaio, tendo sido calculado também o rendimento em biodiesel. Os resultados encontram-se listados na Tabela 10.

Tabela 10 - Caracterização do biodiesel obtido através de óleo alimentar

Amostra	Densidade (kg/m^3)	Viscosidade (mm^2/s)	FAME's (%)	Rendimento em biodiesel (%)
Óleo usado	881	$4,5 \pm 0,01$	89,1	77,2
Especificação EN 14214	860 – 900	3,5 – 5,0	>96,5	-

Assim, os resultados obtidos foram comparados com as especificações da norma EN 14214:2009, que define que a densidade do biodiesel deve estar compreendida entre 860 e 900 kg/m^3 , a viscosidade entre 3,5 e 5,0 mm^2/s e o teor de FAME's mínimo deve ser de 96,5%. Neste caso, o ensaio só não alcançou o limite mínimo do teor de FAME's, o que poderia ser melhorado se fosse feita uma otimização utilizando óleo alimentar usado como matéria-prima, alterando a dose de catalisador ou a dose de álcool.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- 5.1 Conclusões
- 5.2 Sugestões de trabalhos futuros

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Neste trabalho, pela primeira vez, a mistura catódica das pilhas alcalinas esgotadas foi aplicada como catalisador heterogéneo na transesterificação de um óleo vegetal para produção de biodiesel.

O catalisador foi produzido por calcinação do PPA a 550 °C, durante 2 h.

Os resultados obtidos neste trabalho, onde foi utilizado óleo vegetal como matéria-prima para produzir biodiesel, foram otimizados, correspondendo a 125 mL de óleo: 110 mL de metanol, temperatura de reação de 75 °C, massa de catalisador de 5,00 g e 11 mL de hexano como co-solvente. O tempo de reação ótimo para estas condições foi de 3 dias. O biodiesel produzido nas condições ótimas cumpre com as especificações principais da norma EN 14214:2009 densidade de 880 kg/m³, viscosidade de 4,4 mm²/s e teor de FAME's de 97,0%. Estes resultados estimulam o desenvolvimento de novos projetos a fim de melhorar o processo, otimizando os parâmetros para a obtenção de biodiesel, utilizando como catalisador a fração fina das pilhas alcalinas esgotadas após calcinação.

Além disso, foi ainda realizado um ensaio com óleo alimentar usado, sendo este uma fonte de triglicerídeos e/ou ácidos gordos livres a usar na transesterificação/esterificação. Também neste caso o biodiesel cumpriu as especificações pretendidas pela norma em relação aos parâmetros de densidade e viscosidade, mas não atingiu o limite mínimo para o teor de FAME's, que foi de 89,1%.

5.2 Sugestões de trabalhos futuros

Os resultados obtidos neste trabalho, embora promissores, ainda devem ser objeto de um estudo aprofundado. Assim, sugere-se realizar um Planeamento Composto Central, ampliando a faixa de estudo dos parâmetros para avaliar o efeito das interações e poder gerar um modelo que descreva o processo de produção de biodiesel utilizando PPA calcinado como catalisador heterogéneo. Os parâmetros a considerar seriam a quantidade e proporção de solvente, a massa de catalisador, a temperatura e tempo de reação e a reutilização do catalisador.

Adicionalmente, seria interessante avaliar a influência das condições de preparação do catalisador na sua eficiência na transesterificação/esterificação, e realizar uma caracterização completa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6.1 NORMAS

6.2 LEGISLAÇÃO

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. S. Julianto, "Influence of chitosan weight as heterogenous base catalyst on transesterification of used cooking oil," 2011.
- [2] D. T. P. Carvalho D. M., Dionízio D. P., "Poluição química proveniente do descarte incorreto de pilhas e baterias," *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*, pp. 141–165, 2019.
- [3] S. C. Kim, M. K. Kim, S. C. Jung, H. Y. Jung, H. Kim, and Y. K. Park, "Effect of palladium on the black mass-based catalyst prepared from spent Zn/Mn alkaline batteries for catalytic combustion of volatile organic compounds," *Chemosphere*, vol. 276, p. 130209, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130209.
- [4] A. Pandey, C. Larroche, S. C. Ricke, C. G. Dussap, and E. Gnansounou, *Biofuels - Alternative Feedstocks and Conversion Processes*. Elsevier Ltd, 2011.
- [5] M. Branco-Vieira, D. M. B. Costa, T. M. Mata, A. A. Martins, M. A. V. Freitas, and N. S. Caetano, "Environmental assessment of industrial production of microalgal biodiesel in central-south Chile," *J. Clean. Prod.*, vol. 266, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121756.
- [6] International Energy Agency, "World Energy Model 2020, https://iea.blob.core.windows.net/assets/bc4936dc-73f1-47c3-8064-0784ae6f85a3/WEM_Documentation_WEO2020.pdf," pp. 1–91, 2020.
- [7] M. N. Nabi, M. S. Akhter, and M. M. Z. Shahadat, "Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel-biodiesel blends," *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 3, pp. 372–378, 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.03.013.
- [8] A. A. Kiss, A. C. Dimian, and G. Rothenberg, "Solid acid catalysts for biodiesel production - Towards sustainable energy," *Adv. Synth. Catal.*, vol. 348, no. 1–2, pp. 75–81, 2006, doi: 10.1002/adsc.200505160.
- [9] H. Li and W. Xie, "Transesterification of soybean oil to biodiesel with Zn/I2 catalyst," *Catal. Letters*, vol. 107, no. 1–2, pp. 25–30, 2006, doi: 10.1007/s10562-005-9727-9.
- [10] D. M. Reinoso, D. E. Damiani, and G. M. Tonetto, "Zinc carboxylic salts used as catalyst in the biodiesel synthesis by esterification and transesterification: Study of the stability in the reaction medium," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 449, pp. 88–95, 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.09.014.
- [11] K. Kakaei, M. D. Esrafil, and A. Ehsani, "Introduction to Catalysis," *Interface Sci. Technol.*, vol. 27, pp. 1–21, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-814523-4.00001-0.
- [12] M. E. Borges and L. Díaz, "Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 2839–2849, 2012, doi: 10.1016/j.rser.2012.01.071.
- [13] N. Pasupulety, G. L. Rempel, and F. T. T. Ng, "Studies on Mg-Zn mixed oxide catalyst for biodiesel production," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 489, pp. 77–85, 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.10.015.
- [14] A. A. D. Caetano, N.S., Albergaria, J.T., Vieira, S., Capeto, A.P., Varela Pinto, G., Varela A.M.S., Machado, A.C. e Esteves, "Tratamento de Pilhas Domésticas Esgotadas," Oct. 1999, no. 2ª Jornadas Técnicas Internacionais de Resíduos-LNEC,

- pp. 1–3.
- [15] A. R. Mohammed and C. Bandari, “Lab-scale catalytic production of biodiesel from waste cooking oil – a review,” *Biofuels*, vol. 11, no. 4, pp. 409–419, 2020, doi: 10.1080/17597269.2017.1370882.
- [16] D. M. Reinoso, D. E. Damiani, and G. M. Tonetto, “Synthesis of biodiesel from soybean oil using zinc layered hydroxide salts as heterogeneous catalysts,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 6, pp. 1803–1812, 2014, doi: 10.1039/c4cy00145a.
- [17] J. C. Afonso, A. P. M. G. Barandas, G. A. P. da Silva, and S. G. da Fonseca, “Processamento da pasta eletrolítica de pilhas usadas,” *Quim. Nova*, vol. 26, no. 4, pp. 573–577, 2003, doi: 10.1590/s0100-40422003000400022.
- [18] C. A. C. Sequeira, “Reciclagem de Pilhas Domésticas,” *Ingenium*, vol. 2º série, no. nº 27, pp. 95–98, 1998.
- [19] Electrão, “Relatório Anual de Atividades - Gestão de Resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos,” 2020.
- [20] D. C. Agourakis, I. M. C. de Camargo, M. B. Cotrim, and M. Flues, “Comportamento de zinco e manganês de pilhas alcalinas em uma coluna de solo,” *Quim. Nova*, vol. 29, no. 5, pp. 960–964, 2006, doi: 10.1590/s0100-40422006000500014.
- [21] D. Linden, *Handbook of Batteries and Fuel Cells*. Londres: McGraw-Hill Book Company, 1985.
- [22] S. Addelman, “Statistics for Experimenters,” *Technometrics*, vol. 21, no. 3. pp. 387–388, 1979, doi: 10.1080/00401706.1979.10489788.
- [23] P. D. R. Øyvind Hammer, David A.T. Harper, “PAST: PALEONTOLOGICAL STATISTICS SOFTWARE PACKAGE FOR EDUCATION AND DATA ANALYSIS,” *Palaeontol. Electron.*, 2001.

6.1 Normas

NP EN 14103:2010 – *Derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) – Determinação do teor de ésteres e do teor de éster metílico do ácido linolénico*

NP EN 14214:2009 – *Combustíveis para automóveis – Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) para motores a gasóleo – Especificações e métodos de ensaio*

NP EN ISO 3104:1999 – *Produtos petrolíferos – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica*

EN ISO 3675:1998 - *Crude petroleum and liquid petroleum products — Laboratory determination of density — Hydrometer method*

6.2 Legislação

Declaração de Retificação n.º 3/2021 de 21 de janeiro. Diário da República, N.º 14 - 1.ª série. Presidência do Conselho de Ministros, Lisboa.

Decreto-Lei n.º 102-D/2020 de 10 de dezembro. Diário da República, N.º 239 - 1.ª série. Presidência do Conselho de Ministros, Lisboa.

Lei n.º 52/2021 de 10 de agosto. Diário da República, N.º 154 - 1.ª série. Assembleia da República, Lisboa.

ANEXOS

- 7.1 ANEXO 1
- 7.2 ANEXO 2
- 7.3 ANEXO 3
- 7.4 ANEXO 4

7 ANEXOS

7.1 Anexo 1

Neste Anexo apresenta-se o equipamento usado para a determinação do teor de FAME's



Figura 14 - Aparelho de cromatografia gasosa

7.2 Anexo 2

Resultados da análise do PPA obtidas por fluorescência de raios-X (XRF).

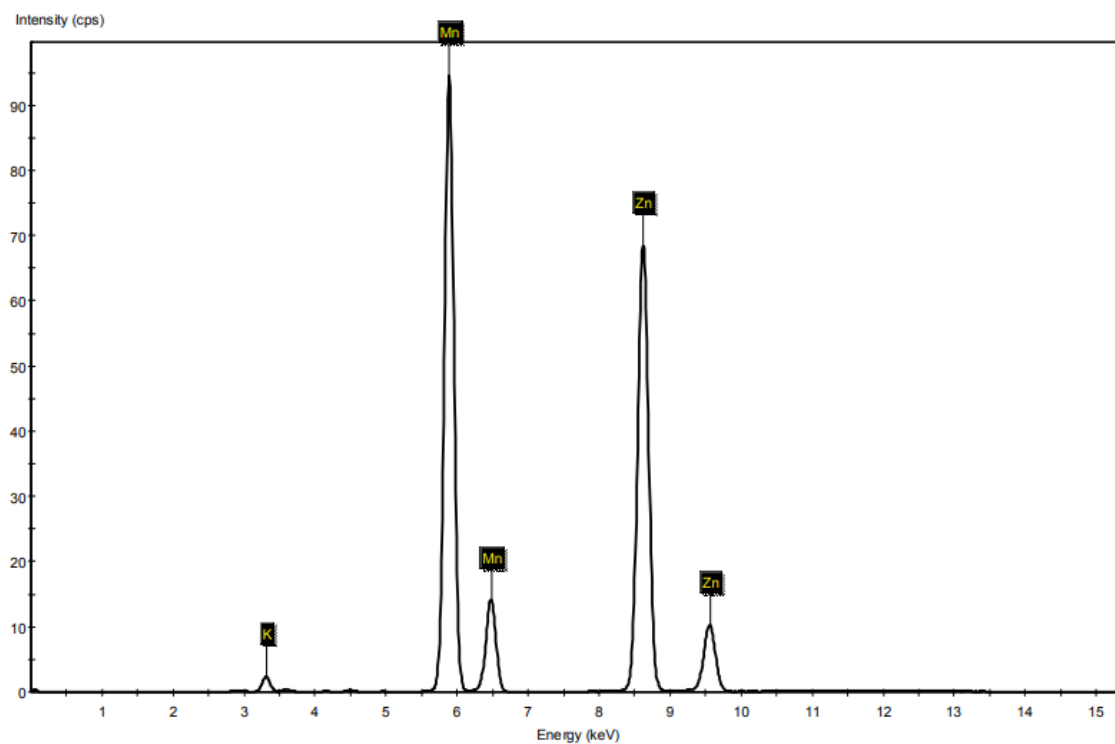


Figura 15 - Análise XRF (Zn, Mn e K)

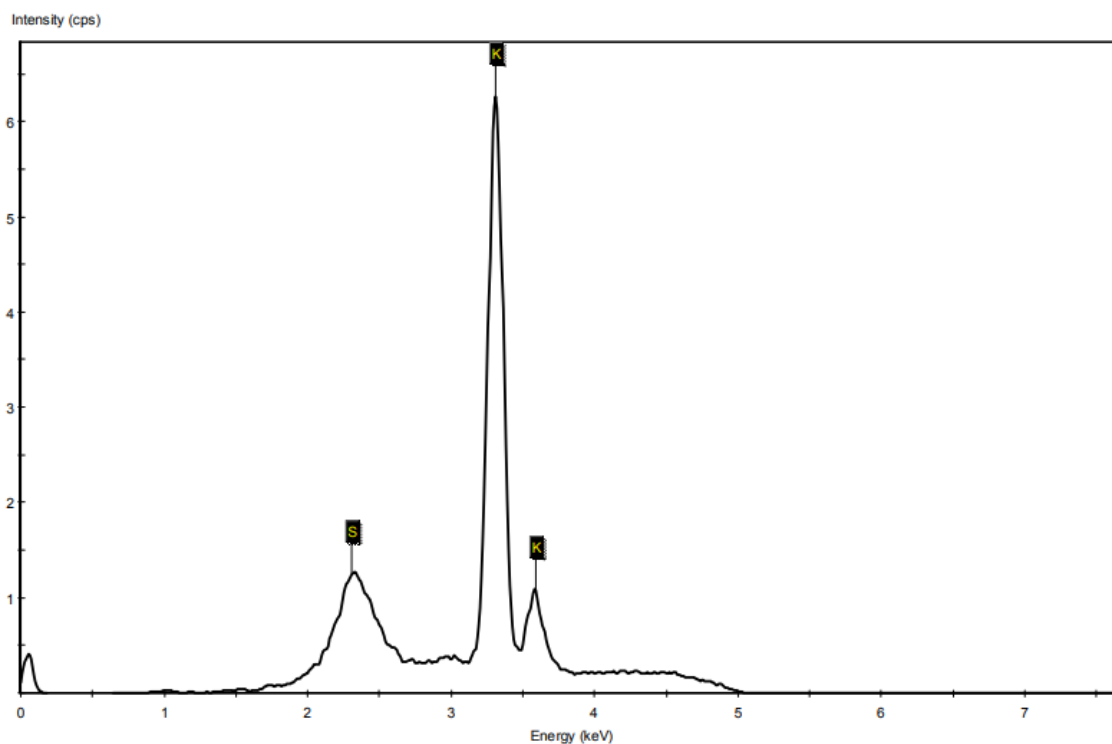


Figura 16 - Análise XRF (K e S)

7.3 Anexo 3

Cromatogramas obtidos nas análises às amostras de biodiesel.

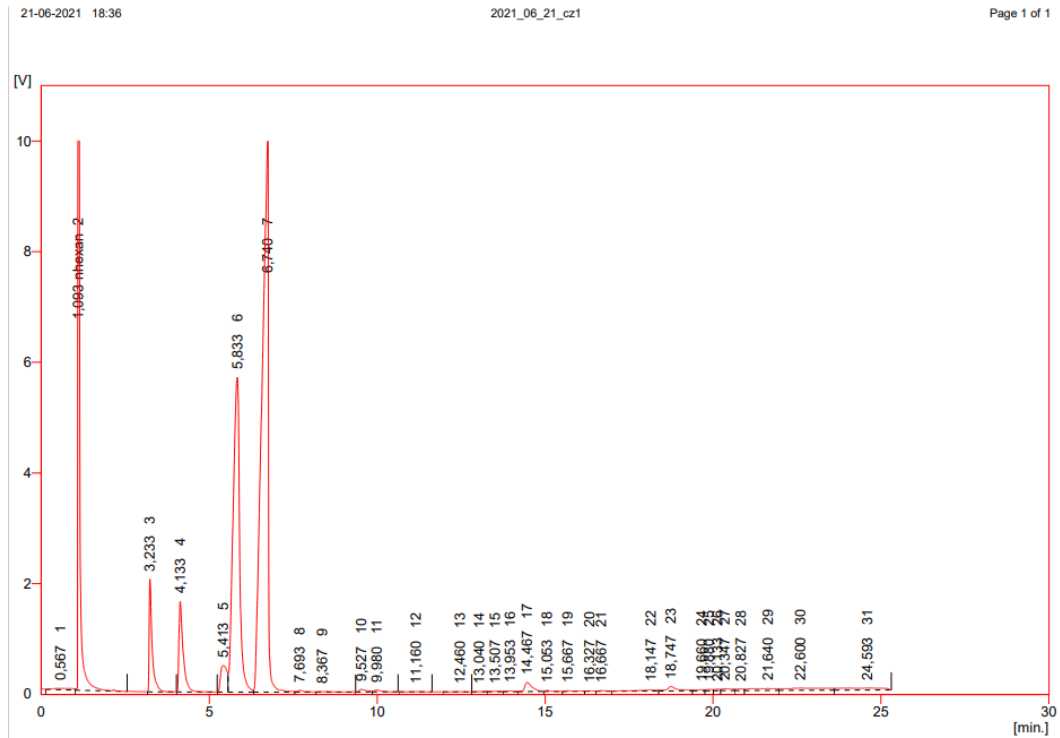


Figura 17 - Cromatograma Cz1

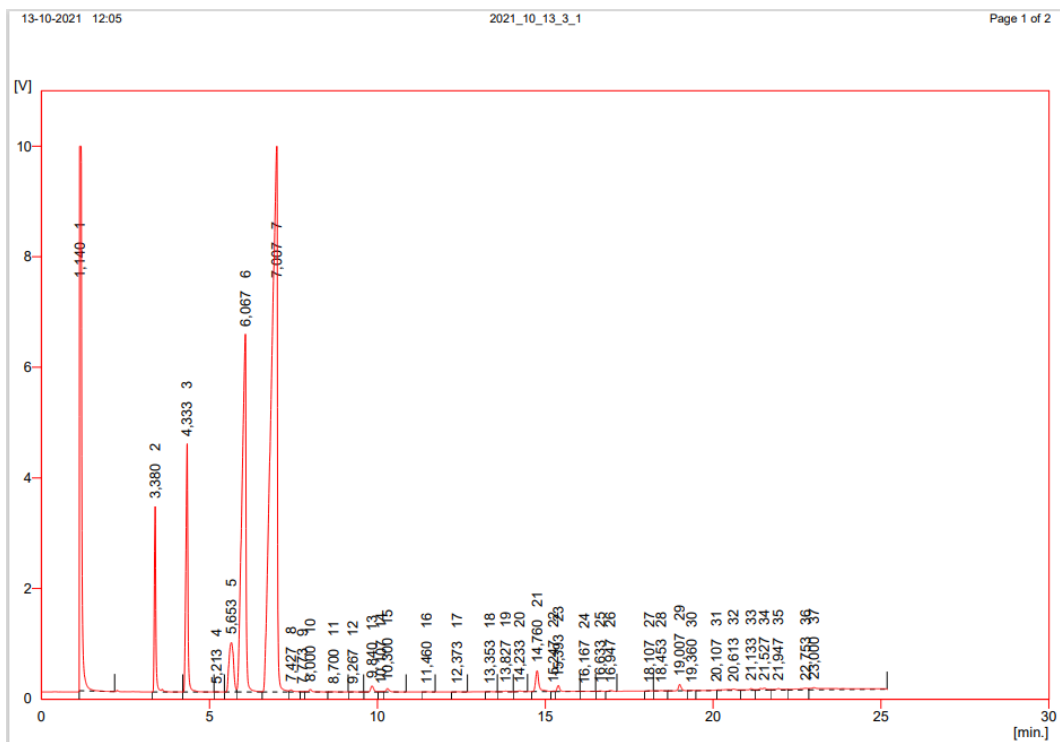


Figura 18 - Cromatograma do biodiesel de 3 dias

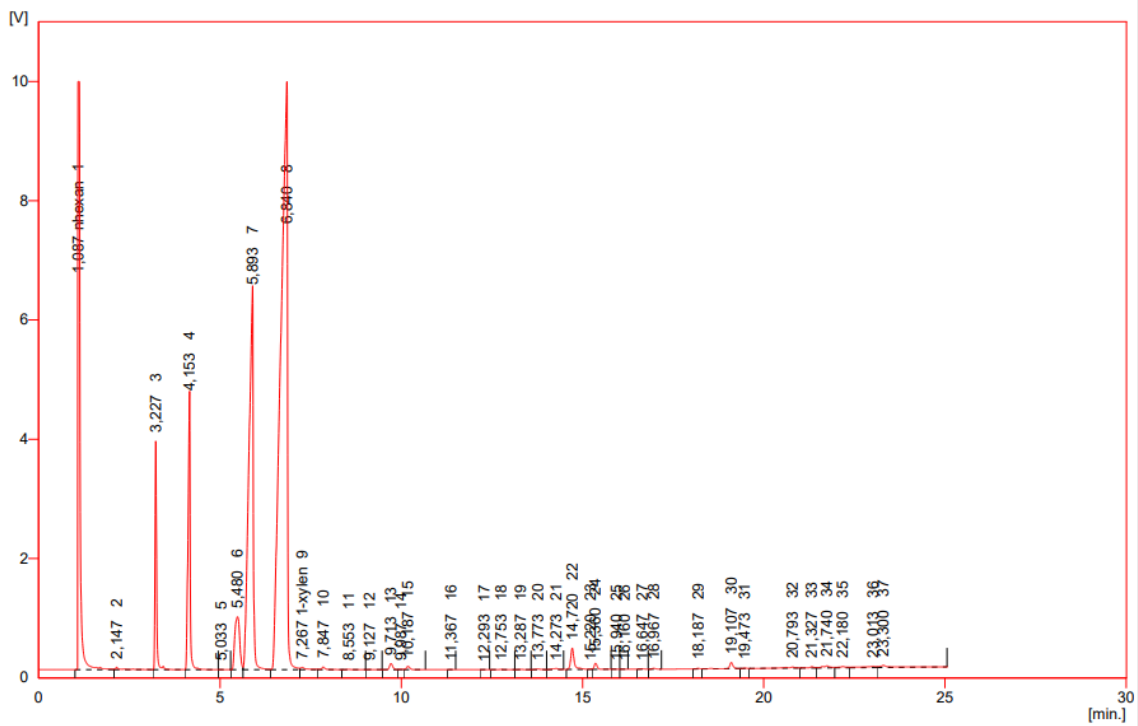


Figura 19 - Cromatograma do biodiesel de 5 dias

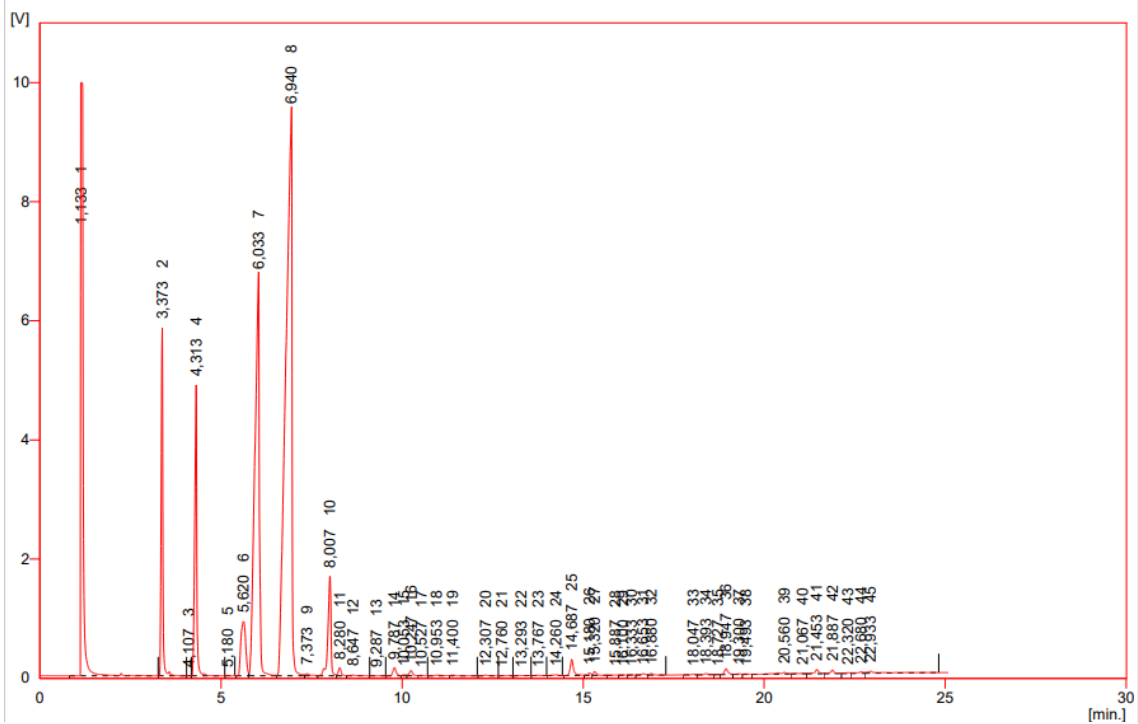


Figura 20 - Cromatograma do biodiesel obtido através de óleo alimentar

7.4 Anexo 4

Trabalho submetido ao Concurso e que ganhou o Prémio Jovem Profissional APESB

Comunicação submetida ao 19.º ENASB/12ª JTIR, Viseu, 21 a 23 de outubro de 2021
TEMA XII: Sustentabilidade e Economia Circular

1

PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO RESÍDUOS DE PILHAS ALCALINAS ESGOTADAS COMO CATALISADOR HETEROGÉNEO

PRODUCTION OF BIODIESEL USING SPENT ALKALINE BATTERIES AS HETEROGENEOUS CATALYST

Diogo Moreira^{a,}, Nídia Caetano^{a,b}, Wilson Júnior^a*

^a CIETI, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), Politécnico do Porto (P.Porto), R. Dr. Antonio Bernardino de Almeida 431, 4249-015 Porto, Portugal

^bLEPABE - Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

RESUMO

As alterações climáticas verificadas atualmente no mundo, motivam uma procura por fontes de energia alternativa sustentáveis visando a substituição dos combustíveis fósseis, os principais causadores da mudança climática. Uma das soluções é a sua substituição por biocombustíveis, destacando-se o biodiesel como alternativa ao gasóleo. Na produção de biodiesel são cada vez mais usados catalisadores heterogéneos, pois reduzem o custo do processo devido à possibilidade de reutilização e geram um produto de melhor qualidade. O zinco e o manganês são componentes de catalisadores que têm apresentado alta eficácia nesta reação. Assim, foram realizados ensaios para a produção de biodiesel, utilizando a mistura catódica das pilhas alcalinas descartadas, com alta concentração de zinco e manganês. Os resultados mostram a eficiência da aplicação do resíduo como catalisador na produção de um biodiesel com densidade de 880 kg/m³, viscosidade de 4,5 mm²/s e um teor de FAME's de 96,8%, em conformidade com as especificações da norma EN 14214. Neste trabalho, demonstra-se assim a viabilidade técnica da utilização de um resíduo problemático (pilhas usadas) na valorização de um outro resíduo (óleo vegetal) através da produção de um biocombustível (biodiesel).

Palavras-Chave – Biodiesel, catálise heterogénea, pilhas alcalinas esgotadas, transesterificação, valorização de resíduos

ABSTRACT

Due to climate change in the world today, there is a growing demand for sustainable alternatives to replace fossil fuels, one of the main precursors of climate change. One of the solutions is their replacement by biofuels, especially biodiesel as an alternative to diesel. Heterogeneous catalysts have been increasingly used in biodiesel production, as they make the process more cost-effective due to the possibility of reuse and generation of a better quality product. Zinc and manganese based catalysts have shown high efficiency in this reaction. Thus, tests were performed for the production of biodiesel, using the cathode mix of discarded alkaline batteries, containing a high concentration of zinc and manganese. The results show the efficiency of the use of the residue as a catalyst in biodiesel productions yields a biofuel with a density of 880 kg/m³, a viscosity of 4.5 mm²/s and a FAME content of 96.8%, complying with the EN 14214 standard. This work demonstrates the technical feasibility of using a problematic residue (spent batteries) in the valorization of another residue (vegetable oil) through the production of a biofuel (biodiesel).

Keywords – Biodiesel, heterogeneous catalysis, spent alkaline batteries, transesterification, waste valorization

* *Autor para correspondência. Corresponding author.*
E-mail: diogofilipesm26@gmail.com (MSc Diogo Moreira)