

Produção de biodiesel usando resíduos de pilhas alcalinas esgotadas como catalisador heterogêneo

Diogo Filipe Silva Moreira ^{a,*}, Nídia de Sá Caetano ^{a, b, c}, Wilson Galvão de Moraes 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

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

^c ALiCE - Associate Laboratory in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

Resumo

As alterações climáticas verificadas atualmente no mundo motivam a procura de 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 heterogêneos, 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 eficiência 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 que a eficiência do uso do resíduo como catalisador na produção de biodiesel é comprovada pela obtenção de um biocombustível com densidade de 880 kg/m³, viscosidade de 4,5 mm²/s e teor de ésteres metílicos de ácidos gordos de 96,8%, conforme especificado na norma EN 14214. Assim, demonstrou-se 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). Este trabalho é o primeiro registo publicado na literatura científica.

Palavras-Chave: biodiesel, catálise heterogênea, pilhas alcalinas esgotadas, transesterificação, valorização de resíduos.

doi: 10.22181/aer.2022.1001

* Autor para correspondência
E-mail: diogofilipesm26@gmail.com

Production of biodiesel using spent alkaline batteries as heterogeneous catalyst

Diogo Filipe Silva Moreira ^{a,}, Nídia de Sá Caetano ^{a,b,c}, Wilson Galvão de Moraes 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

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

^c ALiCE - Associate Laboratory in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal

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 using the spent batteries residue as a catalyst in the production of biodiesel, demonstrated by obtaining a biofuel with a density of 880 kg/m³, a viscosity of 4.5 mm²/s and a fatty acid methyl ester content of 96.8%, meeting the standard EN 14214 specifications. Thus, the technical feasibility of using a problematic residue (spent batteries) in the recovery of another residue (vegetable oil) through the production of biofuel (biodiesel) was demonstrated, being this work the first record published in the scientific literature.

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

doi: 10.22181/aer.2022.1001

* Corresponding author
E-mail: diogofilipesm26@gmail.com

1 Introdução

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 pela ação humana, 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 (Branco-Vieira et al. 2020). 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 (IEA 2020). 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 (Julianto 2011). 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 mutagénicos, e apresenta alto índice de cetano (o correspondente a octanas na gasolina) (Nabi et al. 2006). 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 (Kiss et al. 2006). Existem vários tipos de catalisadores que podem ser aplicados na produção de biodiesel; porém, o uso de catalisadores sólidos (heterogéneos) faz com que o custo do processo seja menor quando comparado com o processo utilizando catalisadores homogéneos. 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 (Borges e Díaz 2012). Neste caso, os custos da síntese dos catalisadores influenciarão diretamente o custo final do processo.

Entre os compostos presentes nos catalisadores heterogéneos, os catalisadores sintetizados com zinco (Zn) e manganês (Mn) têm apresentado potencial para produção de um biodiesel de alta qualidade (Pasupulety et al. 2015). Os óxidos de Zn e Mn são óxidos metálicos, constituintes da mistura catódica, essenciais nas pilhas alcalinas (Caetano et al. 1999). Com o desenvolvimento tecnológico, enfrentamos um aumento considerável no volume de resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos (REEE's) 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, que também contribuem para as mudanças climáticas (Carvalho et al. 2019).

Em 2020, só em Portugal, foram descartadas mais de 346 toneladas de pilhas e baterias usadas (Electrão 2020) 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. Em 2006, o Parlamento Europeu publicou a Diretiva 2006/66/CE com regras específicas para a recolha, o tratamento, a reciclagem e a eliminação dos resíduos de pilhas e de acumuladores, a fim de completar a legislação comunitária aplicável em matéria de resíduos e de promover a recolha e reciclagem de resíduos de pilhas e acumuladores em grande número (CEC 2006). Este decreto vai de encontro e reforça a Diretiva 1999/31/EC, adotada pela Comissão Europeia sobre aterros de resíduos, desestimulando o abandono de pilhas e baterias no meio ambiente e incentivando a economia circular e os princípios do “Fim de Resíduos” (CEC 1999). Assim, é interessante desenvolver técnicas de reciclagem e valorização de compostos presentes nos resíduos de pilhas e baterias esgotadas.

Deste modo, este trabalho propõe a valorização da fração de pó químico, presente no interior das pilhas alcalinas, através da sua transformação em catalisador heterogéneo para ser aplicado na produção de biodiesel por transesterificação.

2 Procedimento experimental

2.1 Preparação do catalisador

O trabalho iniciou-se pela obtenção das pilhas alcalinas esgotadas a partir de uma recolha seletiva. De seguida, foram serradas e retiraram-se os invólucros e separadores (fração grossa). A fração fina foi alvo de homogeneização, através de trituração leve. A fração fina foi analisada e apresentou quantidades significativas de Zn e Mn, bem como K, mas também uma alta concentração de carbono (C), tendo por isso sido usada uma mufla que serviu para calcinar e pré-tratar o catalisador à temperatura de 550 °C. O catalisador resultante do processo de queima foi separado e armazenado num exsiccador para uso futuro.

2.2 Produção de biodiesel

Num frasco de reação com capacidade para 250 mL, aqueceu-se 125 mL de óleo a 65 °C. Adicionou-se 110 mL de metanol e 11 mL de hexano e uma certa quantidade da fração fina das pilhas como catalisador heterogéneo (Cz1 = 3,45 g; Cz2 = 2,30 g). A reação ocorreu sob agitação magnética e temperatura controladas, durante 5 dias, a 65 °C. 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, procedeu-se à filtração, de modo a recuperar o catalisador. Levou-se o filtrado ao rotavapor de modo que o excesso de álcool não convertido fosse removido. 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, 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 ácido sulfúrico (3%) 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. Os parâmetros analisados para a caracterização do biodiesel e avaliação da conformidade da sua qualidade com os valores estipulados na norma EN 14214:2012 foram a densidade, viscosidade e o teor de ésteres metílicos de ácidos gordos (*fatty acid methyl esters*, FAME's). A análise de densidade foi feita de acordo com a norma EN ISO 3675:1998. A análise da viscosidade foi feita de acordo com a norma EN ISO 3104:2020. A quantificação do teor de FAME's foi feita de acordo com a norma EN 14103:2011.

3 Resultados e discussão

A partir dos ensaios realizados para a produção de biodiesel, foram analisadas as amostras para a caracterização do produto final. O Quadro 1 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.

Quadro 1. 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 $4,50 \text{ mm}^2/\text{s}$, 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 último 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 3,50 e $5,00 \text{ mm}^2/\text{s}$ 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.

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 ricas em ácidos gordos livres.

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.

4 Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

Os resultados obtidos neste trabalho ainda são preliminares. No entanto, são promissores e permitiram já a obtenção de biodiesel que cumpre com as especificações principais da norma EN 14214: densidade de 880 kg/m^3 , viscosidade de $4,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ e teor de FAME's de 96,8%. Estes resultados estimulam o desenvolvimento de novos projetos a fim de melhorar o processo, otimizando os parâmetros (como quantidade e proporção de solvente, massa de catalisador, temperatura e tempo de reação, entre outros) para a obtenção de biodiesel

utilizando como catalisador, a fração fina das pilhas alcalinas esgotadas. Além disso, diversos óleos e gorduras residuais de residências, comércio e indústria alimentar podem ser testados como fonte de triglicerídeos e/ou ácidos gordos a usar na transesterificação/esterificação. Refira-se que, pela primeira vez, a mistura catódica presente em pilhas alcalinas esgotadas foi aplicada como catalisador heterogêneo na transesterificação de um óleo vegetal para produção de biodiesel.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado por LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC) e por UIDB/04730/2020 (Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial, CIETI).

Referências

- Borges M. E., Díaz, L. (2012). Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 2839–2849. doi: 10.5151/chemeng-cobeqic2015-084-32173-263088.
- Branco-Vieira M., Costa B. M. B., Mata T. M., Martins A. A., Freitas M. A. V., Caetano N. S. (2020). Environmental assessment of industrial production of microalgal biodiesel in central-south Chile. *Journal of Cleaner Production* 266 121756. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121756.
- Caetano N. S., Albergaria J. T., Vieira S., Capeto A. P., Pinto G. V., Varela A. M. S., Machado A. C., Esteves A. A. D. (1999). Tratamento de pilhas domésticas esgotadas. *Laboratório de Tecnologia Ambiental*, Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- Carvalho D. M., Dionízio D. P., Dionízio T. P. (2019). Poluição química proveniente do descarte incorreto de pilhas e baterias. *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento* 4(5) 141-165. doi: 10.32749/nucleodoconhecimento.com.br/meio-ambiente/poluicao-quimica.
- Commission of the European Communities (CEC). (1999). Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste. Brussels.
- Commission of the European Communities (CEC). (2006). Communication from the commission, an EU strategy for biofuels. Brussels.
- 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.
- Electrao (2020). Relatório Anual de Atividades - Gestão de Resíduos de equipamentos eléctricos e electrónicos. https://www.electrao.pt/wp-content/uploads/2021/04/Resumo-RAA-2020_EEE_vf.pdf. acedido a 20 de agosto de 2021.
- EN 14103:2011. Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.
- EN 14214:2012. Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods.
- EN ISO 3675:1998. Crude petroleum and liquid petroleum products — Laboratory determination of density — Hydrometer method (ISO 3675:1998).
- EN ISO 3104:2020. Petroleum products — Transparent and opaque liquids — Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity (ISO 3104:2020).

- IEA (2020). World Energy Model, International Energy Agency, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-model>. acedido a 20 de agosto de 2021.
- Julianto T. S. (2011). Pengaruh variasi berat kitosan sebagai katalis basa heterogen pada reaksi transesterifikasi minyak jelantah. [Influence of chitosan weight as heterogenous base catalyst on transesterification of used cooking oil]. *Eksakta* 12(2) [Bahasa Indonesia].
- Kiss A. A., Dimian A.C., Rothenberg G. (2006). Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production - Towards Sustainable Energy. *Advanced Synthesis & Catalysis* 348 75-81. doi:10.1002/adsc.200505160.
- Lei n.º 52/2021 de 10 de agosto. Diário da República, N.º 154 - 1.ª série. Assembleia da República, Lisboa.
- Nabi M. N., Akhter M. S. S., Mhia M. Z. (2006). Improvement of Engine Emissions with Conventional Diesel Fuel and Diesel-Biodiesel Blends. *Bioresource Technology* 97 372-378. doi:10.1016/j.biortech.2005.03.013.
- Pasupulety N., Rempel G. L., Ng F. T. T. (2015). Studies on Mg-Zn mixed oxide catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General* 489 77-85. doi: 10.1016/j.apcata.2014.10.015.