

# APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS BRASILEIROS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Renata de Nazaré Vilas Bôas; Marisa Fernandes Mendes

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

---

## RESUMO

Um dos principais fatores que dificultam a produção e a comercialização do biodiesel é a natureza da matéria-prima e as escolhas disponíveis. Matérias-primas e catalisadores constituem cerca de 60-85% do custo total de produção de biodiesel, o que, por sua vez, afeta o preço geral do biodiesel para o consumo. No entanto, a implantação do uso de materiais de biomassa e resíduos sustentáveis possui um baixo custo e tem sido sugerida como uma estratégia para mitigar esse problema e aumentar a produção e a acessibilidade. Os catalisadores heterogêneos de base natural são especialmente não corrosivos e ambientalmente amigáveis. Dentre os vários catalisadores heterogêneos relatados até o momento na literatura, os oriundos de biomassa têm merecido um especial interesse nos últimos anos, em virtude de apresentarem baixo custo e serem altamente disponíveis. Ou seja, a utilização desses catalisadores heterogêneos derivados de biomassa fornece uma rota verde para a produção de biodiesel. Portanto, este capítulo enfoca as tendências recentes na utilização de resíduos agrícolas brasileiros como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. Esses resíduos agroindustriais possuem um enorme potencial para desenvolver um catalisador econômico e, posteriormente, a geração de biodiesel de baixo custo. No entanto, os desafios futuros envolvem uma melhor utilização desses resíduos para atender às necessidades humanas.

Palavras-chave: Biodiesel, Catálise Heterogênea, Resíduos, Transesterificação.

## USE OF BRAZILIAN WASTE AS HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR APPLICATION IN THE PRODUCTION OF BIODIESEL

---

### ABSTRACT

One of the main factors that hinder the production and commercialization of biodiesel is the nature of the raw material and the available choices. Raw materials and catalysts constitute about 60-85% of the total cost of producing biodiesel, which in turn affects the overall price of biodiesel for consumption. However, the implementation of the use of sustainable biomass and waste materials has a low cost and has been suggested as a strategy to mitigate this problem and increase production and accessibility. Naturally-based heterogeneous catalysts are non-corrosive and environmentally friendly. Among the various heterogeneous catalysts reported so far in the literature, those from biomass have received immense interest in recent years, due to their low cost and highly available. In other words, the use of these heterogeneous catalysts derived from biomass provides a green route for the production of biodiesel. Therefore, this chapter focuses on recent trends in the use of Brazilian agricultural residues as heterogeneous catalysts in biodiesel production. These agro-industrial residues have enormous potential to develop an economic catalyst and, subsequently, the generation of low-cost biodiesel. However, future challenges await a better use of these wastes to meet human needs.

Keywords: Biodiesel, Heterogeneous Catalysis, Residues, Transesterification.

## 1. INTRODUÇÃO

---

No Brasil, a agroindústria é responsável por cerca de 27,4% do Produto Interno Bruto (PIB) (IBGE, 2022) brasileiro e participa da transformação dos produtos, do beneficiamento e do processamento de matérias-primas provenientes da agropecuária, auxiliando a inclusão do meio rural e de pequenos produtores na economia de mercado nacional e internacional. Em sua maioria, o beneficiamento está condicionado diretamente à geração de produtos e, conseqüentemente, à geração de resíduos. A produção de resíduos oriundos dos trabalhos agroindustriais é originalmente derivada do processamento de couro, fibras, alimentos, madeira e produção da indústria sucroalcooleira (Matos, 2014). A partir de pesquisas na área da agroindústria, é possível melhorar a qualidade dos produtos, assim como analisar formas de reaproveitamento e biotransformação de seus resíduos para diversas finalidades (Embrapa, 2020).

Os resíduos podem representar perda de biomassa e aumentar o potencial poluidor associado à disposição inadequada, que, além da poluição de solos e de corpos hídricos quando da lixiviação de compostos, acarreta problemas de saúde pública. Por outro lado, o elevado custo associado ao tratamento, ao transporte e à disposição final dos resíduos gerados tem efeito direto sobre o preço do produto final (Costa Filho et al., 2017). Portanto, a contínua e ascendente preocupação com o meio ambiente é uma das causas para a maior mobilização por parte das indústrias em direção à redução desses resíduos e/ou reaproveitamento dos mesmos (Junior et al., 2014).

Dentre as várias aplicações dos resíduos, de acordo com as suas características, podem-se destacar os oriundos de biomassas, que têm provado ser uma fonte inestimável para a produção de biocombustíveis, principalmente em economias em desenvolvimento. Recentemente, muitos estudos foram realizados sobre a conversão de biomassa em produtos de alto valor agregado, incluindo o biodiesel (Alagumalai et al., 2021; Haldar & Purkait, 2020; Rashid et al., 2019). O biodiesel é definido como ésteres alquílicos simples de ácidos graxos, normalmente derivados da transesterificação de triglicerídeos ou esterificação de ácidos graxos livres, usando álcoois na presença de um catalisador (Vilas Bôas & Mendes, 2022; Aboelazayem et al., 2019). Como a economia de produção de biodiesel depende em grande parte de sua matéria-prima, óleos de matéria-prima de baixa qualidade têm sido muito utilizados no processo. No entanto, nesses tipos de óleos – por exemplo, óleo de cozinha usado, óleo de lodo e destilado do processamento de óleo de palma –, há altos conteúdos de ácidos graxos livres e teor de umidade, levando à formação de sabão como uma reação lateral ao usar um catalisador alcalino (Vilas-Bôas et al., 2020 Sangar et al., 2019). Portanto, a desacidificação de ácidos graxos livres em ésteres de ácidos graxos via esterificação é necessária para óleos de matérias-primas não refinadas (Yu et al., 2021).

Para considerar tais reações de esterificação ou transesterificação como processos verdes e sustentáveis, numerosos estudos têm sido dedicados ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos altamente eficientes. Claramente, quando comparado com um catalisador homogêneo, os catalisadores heterogêneos têm as vantagens de reutilização, baixa poluição ambiental,

redução do processo de corrosão de equipamentos, etc. Dentre os vários catalisadores heterogêneos relatados até o momento na literatura, os oriundos de biomassa têm merecido um especial interesse nos últimos anos, em virtude de apresentarem baixo custo e serem altamente disponíveis. Portanto, a utilização desses catalisadores heterogêneos derivados de biomassa fornece uma rota verde para a produção de biodiesel (Yu et al., 2021). Óxidos de potássio, magnésio, cálcio, zircônio, níquel, silício, titânio, vanádio, zinco, cobalto, cromo, estrôncio, etc. têm sido extraídos a partir de biomassas, resíduos domésticos e resíduos industriais com uma impressionante vantagem técnico-econômica (Vichaphund et al., 2017). Os óxidos metálicos derivados de resíduos são altamente ativos e podem atuar em baixa temperatura e sob condições de pressão atmosférica (Awogbemi et al., 2021).

Diante das motivações elencadas, este capítulo revisa as tendências recentes no desenvolvimento, conversão e utilização de resíduos agrícolas brasileiros como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel a partir da literatura disponível. Através da literatura disponível na base do Science direct, foram coletadas informações sobre resíduos, catalisadores heterogêneos e biodiesel de forma qualitativa, empregando palavras-chave específica para refinar a busca, a fim de torná-la mais precisa. Subsequentemente, este estudo também desenvolve uma estrutura para a classificação dos principais resíduos agrícolas com as suas respectivas aplicações catalíticas. A motivação para esta pesquisa foi examinar os benefícios ambientais, operacionais e econômicos de catalisadores sólidos derivados dos resíduos agrícolas brasileiros sobre os catalisadores heterogêneos comerciais e convencionais.

## **2. VISÃO GERAL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL**

---

O biodiesel é um combustível alternativo obtido a partir de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos, por meio de reação de transesterificação catalisada, entre triglicerídeos (óleos ou gorduras) e álcoois (principalmente metanol ou etanol). As fontes de triglicerídeos podem ser óleos comestíveis virgens, como óleo de soja, óleo de palma ou óleo de girassol, ou óleos já utilizados. Esses óleos vegetais usados podem ser explorados como matérias-primas depois de terem sido usados na indústria alimentícia, por exemplo.

Apesar das vantagens do uso desse resíduo como matéria-prima, alguns desafios existem, devido ao fato de que o biodiesel precisa ter alta lubrificidade, alto ponto de fulgor, baixa viscosidade, ser biodegradável e possuir baixa emissão de gases de efeito estufa (Banković-Ilić et al., 2017). As propriedades físico-químicas do biodiesel serão diferentes de acordo com as diferentes matérias-primas e álcoois usados (Ling et al., 2019; Canakci & Gerpen, 2001). Um dos principais fatores que dificultam a produção e a comercialização do biodiesel é a natureza da matéria-prima e as escolhas disponíveis. Matérias-primas e catalisadores constituem cerca de 60-85% do custo total de produção do biodiesel (Lathiya et al., 2018), o que, por sua vez, afeta o preço geral do biodiesel para o consumo, tornando-o cerca da metade do preço do combustível petrolífero, mesmo em nível de investigação e desenvolvimento. No entanto, o uso de materiais de biomassa e resíduos sustentáveis apresen-

ta baixo custo e tem sido sugerido como uma estratégia para mitigar esse problema e aumentar a produção e a acessibilidade (Etim et al., 2020).

O biodiesel é produzido comercialmente por reação catalítica homogênea, pelo processo de transesterificação, segundo o que preconiza a ANP (ANP, 2022; Tan et al., 2018). A reação na presença do catalisador é considerada relativamente rápida e pode atingir alta conversão em pouco tempo. Entretanto, o catalisador não pode ser regenerado ou recuperado e, portanto, deve ser neutralizado e removido logo após a conclusão da reação. Isso acaba gerando grande quantidade de águas residuais durante o estágio de purificação (Wang et al., 2018). Uma série de tecnologias promissoras tem implicado que o uso de catalisador heterogêneo no processo de transesterificação pode ajudar a resolver os problemas associados ao uso de catalisador homogêneo. Os catalisadores heterogêneos de base natural são principalmente não corrosivos e ambientalmente amigáveis. Separar o catalisador heterogêneo da mistura é menos dispendioso do que no caso do catalisador homogêneo (Ling et al., 2019; Tan et al., 2018). Além disso, o emprego de catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação pode aumentar a conversão e a pureza do biodiesel (Goli & Sahu, 2018). O principal obstáculo na implantação para aplicação em larga escala é o alto custo de produção, além de sua lenta taxa de reação (Etim et al., 2020).

### **3. DESAFIOS ENFRENTADOS COM O USO DOS CATALISADORES NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

---

A preparação de catalisadores heterogêneos a partir de produtos químicos comerciais envolve muitas etapas complicadas de preparação. Como resultado, esses catalisadores tornam-se antieconômicos, especialmente em escala comercial. Esse problema é mitigado sintetizando catalisadores heterogêneos a partir de resíduos naturais. Recentemente, há vários relatos sobre o uso de catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos. Esses catalisadores são derivados de recursos naturais para converter óleos e gorduras em biodiesel. Ao longo da última década, os pesquisadores se concentraram no desenvolvimento de catalisadores economicamente heterogêneos e ecologicamente corretos, que podem ser reciclados a partir de fontes naturais para reduzir os custos de produção. Diversas fontes naturais estão disponíveis para a preparação de catalisadores de base heterogênea. Este capítulo analisa os mais recentes desenvolvimentos e aplicações de catalisadores de base heterogênea altamente eficientes (baixo custo). Esses catalisadores são derivados principalmente de materiais renováveis e são usados para produzir biodiesel por transesterificação de diferentes óleos (Jayakumar et al., 2021). Anteriormente, catalisadores homogêneos foram utilizados na produção de biodiesel. No entanto, nos últimos anos, catalisadores de base heterogênea têm sido utilizados para aumentar a produtividade do biodiesel. Este catalisador tem várias vantagens em comparação com o catalisador homogêneo (Jayakumar et al., 2021).

Apesar do baixo preço do processo e do fácil manuseio, os catalisadores básicos homogêneos são sensíveis à água e ácidos graxos livres devido aos subprodutos da formação de sabão iminentes, o que resulta na geração

de uma quantidade considerável de águas residuais. Os catalisadores ácidos homogêneos são eficientes e frequentemente usados como substitutos de catalisadores básicos, mas também requerem etapas de neutralização que podem causar a formação de emulsões e sabões estáveis. Portanto, para evitar essas desvantagens de ambos os sistemas homogêneos, catalisadores heterogêneos foram propostos e estão sendo investigados e aplicados. Além disso, os catalisadores heterogêneos são recicláveis, não corrosivos e podem simplificar a separação e as etapas de purificação (Bôas et al., 2022).

Desse modo, o processo de catálise encontra claramente suas próprias dificuldades e requer uma pesquisa abrangente para obter as potencialidades de catalisadores nos processos. Os desafios de usar os catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel estão nas forças motrizes para o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos para síntese de biodiesel, de forma que sejam mais fáceis de gerenciar e reutilizar. Catalisadores heterogêneos ativos e de baixo custo ainda precisam ser desenvolvidos (Mansir et al., 2017).

#### **4. CATALISADORES DERIVADOS DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Os resíduos derivados da agroindústria são recursos potenciais para uma produção mais limpa em diferentes setores da indústria (Ravindran et al., 2021). Nesse contexto, muitos estudos têm sido realizados para explorar a possível utilidade alternativa de biorresíduos de base agropecuária, também denominados de resíduos de campo e resíduos de processo. Após a colheita, os resíduos que permanecem no campo são denominados de resíduos de campo e consistem em caules, casca de caules, folhas, vagens de sementes, etc. Os resíduos de processo são resíduos considerados com potencial para serem transformados em outro recurso com alto valor agregado. Esses resíduos são compostos de palha de folha, caule, cascas, bagaços, cascas de caules, raízes, etc. (Khan et al., 2021).

Fabricantes de processamento de alimentos, como indústrias de batatas fritas, sucos, doces e frutas, geram enormes quantidades de resíduos orgânicos a cada ano, que podem ser usados como fonte de energia. Por exemplo, cascas de frutas, polpa de café e cascas de arroz são geradas como resíduos pela indústria de suco, indústria de café e indústria de cereais, respectivamente. Anualmente, bilhões de toneladas de resíduos da indústria de alimentos são gerados globalmente, como cascas de diferentes frutas, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos de palha de trigo, restos de palha de arroz, etc. (Khan et al., 2021). Por exemplo, na década de 1990, a palha de arroz e resíduos de palha de trigo foram estimados em 673,3 e 709,2 milhões de toneladas métricas globalmente (Belewu & Babalola, 2009). Essas enormes quantidades de resíduos exigem métodos para uma gestão adequada e utilização potencial para diminuir a carga ecológica (Khan et al., 2021).

A tendência global de transformar resíduos em produtos de valor agregado para diversas aplicações está ganhando popularidade devido às preocupações ambientais. Recentemente, a literatura indicou vários catalisadores heterogêneos comerciais para transformar diferentes matérias-primas em biodiesel, incluindo catalisadores à base de cálcio, magnésio e alumínio.

Apesar de alguns desses catalisadores heterogêneos serem altamente eficazes, eles ainda são considerados insustentáveis para a produção de biodiesel devido aos métodos de produção intensivos envolvidos em seu processo. Além disso, esses catalisadores são não renováveis, por serem de origem comercial. Sua utilização também cria problemas de descarte e preocupações ecológicas. Por outro lado, os catalisadores à base de resíduos agrícolas, como cascas de banana e laranja, cinzas de cascas, cinzas de folhas, cinzas de tronco de bananeira e cascas de coco não são tóxicos, são baratos, não são corrosivos e estão prontamente disponíveis. Esses catalisadores se mostram eficazes, são biodegradáveis e possuem uma forma viável de gestão de resíduos agrícolas por meio de produção de biodiesel (Mussatto et al., 2012).

#### 4.1 Catalisadores à base de carbono

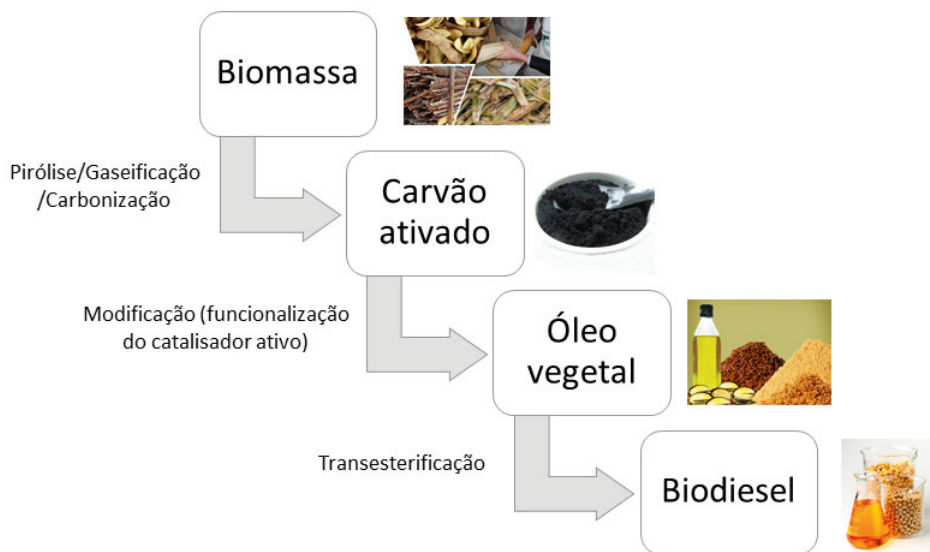
O carvão funcionalizado é comumente conhecido como carvão ativado ou material carboativado e é o tipo mais apropriado de carbono para ser usado como catalisador ou suporte de catalisador. O bagaço da cana-de-açúcar é a principal fonte de carbono, porque contém principalmente celulose ( $C_6H_{10}O_5$ ) 40%-45%, hemicelulose ( $C_5H_{10}O_5$ ), 30%-35%, lignina ( $C_{11}H_{14}O_4$ ), 20%-30%, e outros extrativos. A celulose é formada a partir do monômero de glicose, enquanto a hemicelulose é composta por vários polímeros; a celulose é um polímero linear e a hemicelulose um polímero reticulado. A principal diferença entre eles é a função de cada polissacarídeo na parede celular da planta. A celulose é a primeira fonte de carbono renovável mais abundante, seguida pela lignina (Hamza et al., 2021). Os componentes mencionados anteriormente do bagaço de cana-de-açúcar são principalmente açúcares, enquanto a lignina é um composto orgânico pertencente a um grupo de álcoois aromáticos (Galadima & Muraza, 2020).

Os catalisadores à base de carbono também podem ser obtidos de diferentes recursos, como conchas, ossos de animais, bambu, grãos de café e sementes de diferentes plantas (Hamza et al., 2021). Esses materiais são convertidos em carvão ativado através da pirólise ou carbonização parcial, usando um tubo-forno sob atmosfera inerte e calor para ativá-lo física e quimicamente (Kourmentza et al., 2018). A ativação envolve as seguintes etapas: (1) Remoção de umidade, (2) Queima de alcatrão e aumento dos poros e (3) Conversão de matéria orgânica em carbono elementar (Demirbas, 2009). Com base nas propriedades físicas, existem três tipos de carvão ativado: (a) carvão ativado em pó, (b) carvão ativado granular e (c) carvão ativado extrudado (Hsieh & Teng, 2000).

O carvão ativado é amorfo e altamente poroso, com uma grande área de superfície para adsorção e reações químicas (Gui et al., 2008). Antes de seu uso como catalisador/suporte de catalisador, o carvão ativado era utilizado pelos egípcios para a purificação do óleo e para fins medicinais devido às suas propriedades absorventes. O carvão foi usado na Índia antiga para filtrar água potável e ainda é empregado para esse fim (Nata et al., 2017). Nos dias de hoje, o carvão ativado é usado principalmente na filtragem de ar e gases, tratamento de águas residuais, na remoção de contaminantes em fase

líquida, poluentes orgânicos, íons de metais pesados, corantes orgânicos e suporte de catalisador/catalisador (Hamza et al., 2021; Nakatani et al., 2009). Com a evolução das regulamentações ambientais, a demanda por carbono poroso também aumentou (Hamza et al., 2021; Auer et al., 1998). A unidade estrutural primária do carvão ativado se assemelha à estrutura pura do 'grafite'. Por causa de sua semelhança estrutural com o grafite, pode ser funcionalizado com alguns grupos ácidos, como  $-SO_3H$  e  $Ph-SO_3H$  (Aksoylu et al., 2000). Esses carvões ativos sulfonados com  $-SO_3H$  podem ser usados como substitutos do  $H_2SO_4$  em escala industrial para a produção de biodiesel (Hamza et al., 2021).

A representação simbólica do uso da biomassa como catalisador na produção é demonstrada na Figura 1. Primeiramente, a biomassa é convertida em carbono ativo através de pirólise ou carbonização, então é funcionalizada com um ácido ou base para produzir sítios ativos na superfície do carvão ativado e então utilizado como catalisador no processo de transesterificação para produzir biodiesel (Hamza et al., 2021). A utilização de suporte de catalisador em uma reação heterogênea pode reduzir a limitação de transferência de massa, aumentando a taxa de reação (Lee et al., 2014). Entretanto, os suportes de catalisadores disponíveis comercialmente, como alumina e sílica, são extremamente caros, retardando o uso mais amplo. Assim, o uso de carvão ativado de baixo custo como suporte para a produção de biodiesel reduz o custo total da produção (Hameed et al., 2009).



**Figura 1** Esquema genérico da conversão de biomassa em catalisador à base de carbono.

Vários estudos investigaram o potencial de carvão ativado derivado de biomassa como suporte de catalisador por impregnação com certos metais ativos para melhorar sua atividade (Abdullah et al., 2017). Anteriormente, Va-

dery et al. (2014) afirmaram que o tratamento usando compostos contendo K ou Ca aumentou significativamente a capacidade catalítica do catalisador derivado de carvão ativado. Um alto número de sítios ativos no carvão ativado, indicados pela porosidade da superfície, forneceu sítios de adsorção suficientes para que a reação ocorresse (Riadi et al., 2014). Assim, o desempenho geral para a produção de biodiesel aumentou significativamente. Algumas cinzas de biomassa foram estudadas em seu potencial como catalisador de base sólida, incluindo cinzas de casca de vagem de cacau (Ofori-Boateng & Lee, 2013), cinzas de casca de coco (Vadery et al., 2014) e cinzas de cachos de palmeiras vazios (Riadi et al., 2014).

Nessa perspectiva, os catalisadores ácidos sólidos derivados de carboidratos surgiram recentemente como catalisadores heterogêneos promissores para reações de esterificação e transesterificação. Hara et al. (2004) descreveram, pela primeira vez, a síntese dessa classe de catalisadores aquecendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em presença de  $H_2SO_4$  concentrado. Subsequentemente, utilizaram glicose no lugar do hidrocarboneto aromático policíclico para melhorar a atividade catalítica e estabilidade do catalisador (Toda et al., 2005). Esta classe de novos catalisadores ácidos sólidos, derivados de vários tipos de carboidratos puros, incluindo glicose, sacarose, celulose e amido, mostrou desempenho superior para a produção de biodiesel quando comparado aos catalisadores ácidos sólidos comercialmente disponíveis, incluindo zeólitas, ácido níobico e Amberlyst-15 (Lou et al., 2008; Zong et al., 2007; Toda et al., 2005). Mais recentemente, Hara et al. (2010) relataram a preparação de catalisadores à base de carbono a partir de celulose microcristalina e seu potencial para a produção de biodiesel. No entanto, esse catalisador ácido sólido à base de carbono não demonstrou atividade significativa de esterificação, hidratação ou hidrólise (Okamura et al., 2006). Esses resultados sugerem claramente que o desempenho catalítico dos catalisadores derivados de carbono é altamente dependente dos materiais de partida usados em sua preparação. Portanto, é de grande interesse preparar novos catalisadores ácidos sólidos, a partir de novos materiais, e investigar seu desempenho estrutural e catalítico. Entretanto, até o momento, o uso de biomassa natural para a preparação de catalisadores ácidos sólidos à base de carbono ainda é inexplorado, com poucos relatos publicados (Dehkhoda et al., 2010). Por exemplo, os catalisadores preparados a partir de pó de madeira ou bambu foram relatados como sendo menos estáveis do que aqueles de carboidratos puros (Lou et al., 2012). Além disso, os efeitos de diferentes condições de preparação sobre as propriedades catalíticas e texturais dos catalisadores resultantes e suas relações ainda não foram discutidos nesses casos.

A preparação de um novo catalisador ácido sólido à base de carbono a partir de bagaço, contendo uma quantidade significativa de grupos funcionais  $SO_3H$ ,  $COOH$  e  $OH$ , foi descrita pela primeira vez por Lou et al. (2012). O novo catalisador ácido sólido foi preparado através da carbonização do bagaço utilizando diferentes condições operacionais. O catalisador otimizado, produzido sob carbonização a  $900^\circ C$  por 30 min., mostrou excelente atividade catalítica e resultou em cerca de 95% de conversão de oleato de metila.



Sua atividade não só foi substancialmente maior que a do ácido de nióbio e do Amberlyst-15, mas também comparável ou superior à dos catalisadores feitos de amido puro ou glicose, respectivamente. Além disso, o catalisador derivado do bagaço pode ser empregado repetidamente por pelo menos oito ciclos e ainda reteve cerca de 90% de sua atividade original, apresentando excelente estabilidade operacional. Mais ainda, o catalisador converteu eficientemente óleos de cozinha residuais com alto teor de ácidos graxos livres em biodiesel e proporcionou alta conversão de cerca de 93,8% em 12 h de reação. Esses resultados mostraram claramente que o catalisador derivado do bagaço de cana-de-açúcar é econômico, ecologicamente correto e promissor para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixo custo e pode encontrar amplas aplicações (Lou et al., 2012).

## 4.2 Catalisadores à base de óxido de cálcio (CaO)

O óxido de cálcio (CaO) é um dos catalisadores heterogêneos básicos preferidos para a transesterificação de matéria-prima contendo baixo teor de ácidos graxos livres, devido à sua alta basicidade, baixo custo e menor solubilidade (Zul et al., 2021). Geralmente, o CaO é produzido a partir de calcário, que é uma fonte não renovável, e a conversão de calcário em CaO apresenta alto custo. A dependência excessiva do calcário para a produção de CaO pode ser reduzida usando cascas de resíduos e ossos de animais, que são ricos em cálcio. Devido ao alto consumo de ovos de aves e carne de moluscos, uma grande quantidade de resíduos de cascas é encontrada em todo o mundo. As cascas são compostas por mais de 95% de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), que pode ser convertido em CaO através da calcinação em alta temperatura. Resíduos de cascas de ovos e moluscos são as fontes mais ricas de  $\text{CaCO}_3$  derivado de fontes biológicas (Marwaha et al., 2018; Boro & Deka, 2012).

A alta temperatura de calcinação favorece a decomposição do  $\text{CaCO}_3$ , que se inicia a partir da superfície e prossegue para dentro. Isso aumenta a porosidade da superfície, resultando em um catalisador de CaO (Jayakumar et al., 2021). Devido à sua relação custo-eficácia e sua sustentabilidade ambiental, os catalisadores de CaO derivados de casca estão sendo explorados pelo seu potencial na atividade catalítica em reação de transesterificação (Parida et al., 2022). Além disso, o uso de resíduos de cascas e ossos como catalisador reduz o custo final do produto, eliminando a necessidade de obtenção do  $\text{CaCO}_3$  de fontes não renováveis (Marwaha et al., 2018; Oliveira et al., 2013).

Os catalisadores a partir de CaO podem ser sintetizados usando carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) encontrado em materiais orgânicos como conchas marinhas, ossos e conchas agrícolas. O  $\text{CaCO}_3$  é convertido em CaO através do processo de calcinação, usando temperaturas entre 800 e 1000°C. As conchas de origem animal e ossos são as principais fontes de catalisadores à base de CaO. Portanto, as conchas são as preferidas para a síntese do catalisador heterogêneo (Jayakumar et al., 2021; Tan et al., 2019; Ur Rahman et al., 2021).

Por outro lado, a conversão de  $\text{CaCO}_3$  em CaO leva à formação de  $\text{CO}_2$  (Mikulcic et al., 2012) e, para aumentar a conversão de CaO, é necessário remover o  $\text{CO}_2$  formado durante a reação. O aumento de temperatura resulta

na dissociação de carbonatos, em que a conversão é iniciada da superfície externa para a interna. Por fim, devido a essa reação, a porosidade da superfície aumenta e o catalisador ativo de CaO é sintetizado, contendo sítios ativos que favorecem o processo da transesterificação (Jayakumar et al., 2021).

Tendo em vista todas essas vantagens, esses resíduos com alta concentração de CaCO<sub>3</sub> serão estudados individualmente a seguir. Alguns dos estudos que têm sido realizados para converter óleos em biodiesel via processo de transesterificação usando catalisador à base de óxido de cálcio são exibidos na Tabela 1.

**Tabela 1** Pesquisas realizadas sobre catalisadores heterogêneos à base de óxido de cálcio (CaO) para a transesterificação de diferentes óleos para biodiesel.

Material de origem do catalisador	Matéria-prima lipídica	Preparação do catalisador		Conversão em biodiesel (%)	Reuso do catalisador	Referência
		Temperatura de calcinação (°C)	Tempo (h)			
Cascas de ovos de galinha	Óleo de soja	1000	2	95	13	Wei et al. (2009)
Cascas de ovos de codorna	Óleo de palma	800	2	98	5	Cho et al. (2010)
Cascas de ovos de avestruz	Óleo residual de cozinha	1000	2	96	–	Tan et al. (2015b)
Ossos de porco	Óleo de palma	600	4	90	8	Chen et al. (2015)
Ossos bovinos	Óleo de soja	3500 a 11000			–	Smith et al. (2013)
Ossos de galinha	Óleo de soja	900	4	89	–	Farooq e Ramli (2015)
Conchas de mexilhão	Óleo de sebo chinês	900	3	90	12	Hu et al. (2011)
Conchas de mexilhão	Óleo de palma	1000	4	95	4	Buasri et al. (2013)
Conchas de moluscos	Óleo de sementes de algodão	1000	3	84	–	Shobana et al. (2020)

## Cascas de ovos

O reaproveitamento das cascas de ovos de aves se confirmou, através de estudos, como fontes confiáveis de CaO (Tan et al., 2015b), sendo a mais utilizada a casca de ovo de galinha (Balakrishnan et al., 2011). O primeiro catalisador de casca de ovo de galinha calcinada para a reação de transesterificação foi sintetizado por Wei et al. (2009). Em seu estudo, o catalisador CaO a partir de casca de ovo, após ser calcinado a 1000°C por 2 h, apresentou alto desempenho catalítico para biodiesel (conversão de biodiesel de 95%). Além disso, a atividade do catalisador diminuiu gradualmente nos primeiros 13 ciclos e

foi completamente desativado após o 17° ciclo devido ao aparecimento de hidróxido de cálcio.

A casca de ovo de galinha calcinada também tem sido usada para a transesterificação de óleos não comestíveis (Chavan et al., 2015; Sharma et al., 2010). Antes de o CaO derivado da casca ter contato com os reagentes, uma reação de esterificação catalisada por ácido deve ser realizada para remover os ácidos graxos livres (AGLs) em óleos não comestíveis (Ali et al., 2018).

Da mesma forma, a casca de ovo de pato exhibe componentes semelhantes à casca de ovo de galinha. Yin et al. (2016) concluíram que o uso de resíduos calcinados de casca de ovo de pato como catalisador de CaO também foi promissor na síntese de biodiesel. Nessa perspectiva, Cho et al. (2010) exploraram o catalisador de casca de ovo de codorna tratada com ácido para transesterificação de óleo de palma. Após a casca de ovo ser tratada com solução de HCl para remover a camada de cutícula densa e subsequentemente calcinada acima de 800°C, o catalisador sintetizado manteve de forma constante a alta conversão (acima de 98%) durante o uso de cinco ciclos de reações. Além disso, o preparado de CaO à base de casca de ovo de codorna exibiu um desempenho catalítico superior ao do CH<sub>3</sub>OK devido à presença de poros grandes na superfície do catalisador. Isso não apenas fornece uma grande quantidade de sítios básicos, mas também facilita a passagem das moléculas presentes no óleo. Por outro lado, o preparado de CaO a partir de casca de ovo de avestruz calcinado a 1000°C apresentou maior atividade em comparação com a casca de ovo de galinha calcinada (96% vs 94%) devido ao seu menor tamanho de partícula (Tan et al., 2015a).

Cho et al. (2010) também descobriram que cascas de ovos de codorna tratadas com uma solução de HCl 0,005M por 2 h, quando calcinadas a temperaturas maiores que 800°C, exibiram alta atividade, fornecendo conversões acima de 98% ao usar óleo de palma e metanol. Perfis de TPD (Dessorção a Temperatura Programada) revelaram a presença de sítios básicos no catalisador com uma alta área de superfície, 14 m<sup>2</sup>/g. Viriya-empikul et al. (2012) obtiveram uma conversão em biodiesel de 94,1% de oleína de palma, usando casca de ovo calcinada no ponto ideal de temperatura de 800°C por um intervalo de tempo de 2-4 h. Uma razão molar de 12:1 com quantidade de catalisador de 10% em peso e temperatura de reação de 60°C foi encontrada como parâmetros ótimos. Majhi et al. (2016) usaram óleo de soja tratado termicamente (para simular a fritura do óleo) no intervalo de tempo de 0-72 h com catalisador de casca de ovo e compararam a conversão de biodiesel resultante. Com 10% em peso do catalisador de casca de ovo e razão molar de metanol para óleo como 18:1, uma conversão de 85% foi relatada em duração de 3 h. Portanto, todos esses resíduos de casca de ovo apresentaram CaCO<sub>3</sub> em suas composições e foram usados com sucesso como materiais de origem para CaO. Entre essas cascas de ovos, a quantidade de CaO presente e a área de superfície do preparado CaO sempre influenciarão principalmente sua atividade catalítica (Shan et al., 2018).

Além do uso direto da casca do ovo como catalisador, estudos relatam técnicas de transesterificação assistida que foram usadas na síntese de biodiesel

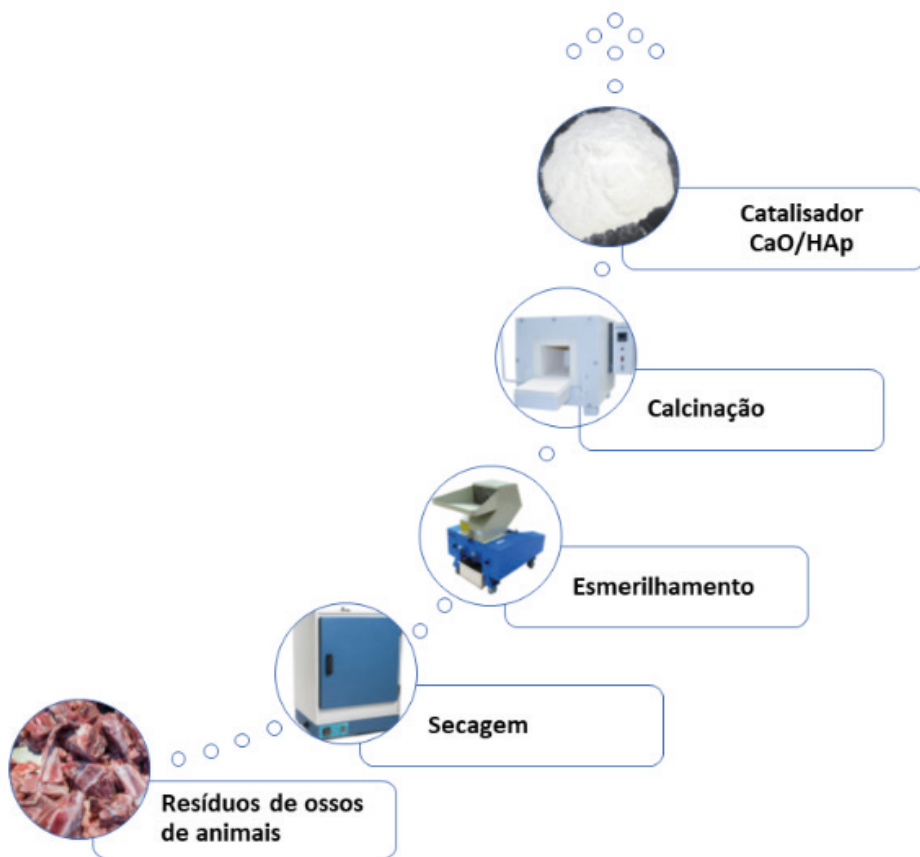
para melhorar a taxa de reação, como micro-ondas e métodos ultrassônicos (Adewale et al., 2015). Conforme relatado por Khemthong et al. (2012), a conversão de éster metílico de ácido graxo alcançou 96,7% em 4 minutos sob condição de micro-ondas (potência de micro-ondas de 900 W) usando casca de ovo de galinha calcinado como catalisador. Chen et al. (2014) investigaram a transesterificação assistida por ultrassom de óleo de palma usando resíduos de cascas de ovos de avestruz calcinadas. A conversão máxima de biodiesel atingiu 92,7% em 60 minutos de reação.

Para melhorar ainda mais o desempenho catalítico dos catalisadores de CaO derivados de casca de ovo, uma série de compósitos de óxidos mistos têm sido utilizados para a modificação do CaO recém-preparado (Shan et al., 2018; Boey et al., 2011). Inicialmente, compósitos mistos de Li-Ca foram explorados com sucesso por Watkins et al. (2014) e exibiram alta conversão de 94% mesmo com os óleos não comestíveis usando casca de ovo de galinha como precursor de CaO. Posteriormente, CaO derivado de conchas foi misturado com ZnO, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para testar suas atividades (Joshi et al., 2015). Os autores descobriram que a relação sinérgica entre íons metálicos resultou no aumento da atividade em comparação ao uso de CaO puro. Além disso, entre os compostos de óxidos mistos sintetizados, o catalisador ZnO-CaO foi o que demonstrou maior desempenho catalítico se comparado aos outros, atribuindo-lhe maior área de superfície e basicidade. Além de melhorar a atividade, os compostos de óxidos mistos (como CaO-SiO<sub>2</sub>) também exibiram estabilidade altamente aprimorada. Por exemplo, Chen et al. (2015) relataram um método de silicificação biomimética para sintetizar catalisador à base de CaO-SiO<sub>2</sub>. Eles concluíram que a ligação Ca-O-Si formada na superfície do catalisador resultou principalmente em uma boa estabilidade.

## Ossos de animais

Resíduos de ossos de animais são outra fonte potencial e mais barata de CaO. O osso contém cálcio na forma de fosfato de cálcio e, portanto, a calcinação de ossos em alta temperatura resulta na formação de CaO e fosfato beta-tricálcio [ $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. Eles também contêm produtos naturais como a hidroxiapatita [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>], que é relatada na literatura como tendo grande área de superfície e porosidade e alta estabilidade térmica, sendo por isso usada como catalisador e como suporte de catalisador (Smith et al., 2013). As propriedades catalíticas da hidroxiapatita são fortemente influenciadas pela fonte da qual é derivada em virtude da composição elementar diferente nos ossos de diferentes espécies (Bennett et al., 2016). Assim, o estudo sobre catalisadores derivados de ossos tem sido centrado em algumas espécies comuns como galinha, bovino, porco, peixe, etc. Vários estudos já avaliaram o desempenho de catalisador derivado de osso na síntese de biodiesel (Parida et al., 2022). Os ossos de peixes contêm principalmente hidroxiapatita quando calcinados a temperaturas abaixo de 6000°C, enquanto a calcinação acima de 8000°C resulta na formação de  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Boutinguiza et al., 2012). Além dos resíduos de ossos de peixes, os ossos de bovinos também têm sido muito estudados em virtude de sua atividade catalítica na produção de biodiesel.

A Figura 2 representa um fluxograma para o método geral de preparação de catalisador de CaO a partir de resíduos de ossos de animais. Chen et al. (2015) fizeram uso de resíduos de ossos de porco como suporte para  $K_2CO_3$  a fim de desenvolver um catalisador de base sólida. Os ossos de porco foram calcinados a  $600^\circ C$  em um período de 4 h para se transformarem em hidroxiapatita (HAp) e posteriormente foram usados como suporte para derivados de potássio de 30% em peso de  $K_2CO_3$ . A lixiviação de íons  $K^+$  na solução era esperada, mas o catalisador exibiu excelente reutilização com mais de 90% de conversão mesmo após oito execuções de reutilização.



**Figura 2** Esquema genérico da conversão de resíduos de ossos de animais em catalisador.

A temperatura de calcinação é um dos fatores importantes dos quais a área de superfície do catalisador e, subsequentemente, sua atividade catalítica são dependentes. Sendo assim, a determinação da temperatura ótima de calcinação é necessária e inevitável (Parida et al., 2022). Smith et al. (2013) investigaram a transesterificação do óleo de soja usando catalisadores derivados de resíduos de ossos bovinos, calcinados em diferentes temperaturas ( $3500^\circ C$  a

11000°C). Os resultados experimentais sugeriram que os catalisadores obtidos em temperaturas de calcinação de 6500°C a 9500°C apresentaram as melhores atividades catalíticas. A temperatura de calcinação mais alta resultou em perda de atividade catalítica devido à redução da área de superfície.

Farooq e Ramli (2015) também sintetizaram um catalisador de base sólida (calcinado a uma temperatura de 900°C por 4 h) de maneira semelhante ao que foi feito com os ossos de galinha. O estudo relatou que uma carga de catalisador de 5% em peso resultou em 89% de conversão por transesterificação de óleo de soja. As condições foram 4 h de reação, razão molar de 15:1 Met-O e temperatura de 65°C. O catalisador preparado pode ser usado quatro vezes para melhorar a eficiência do processo. Portanto, este catalisador tem sido relatado como eficiente e uma potencial alternativa aos catalisadores homogêneos. Da mesma forma, para a produção de biodiesel, Ghanei et al. (2016) investigaram resíduos de ossos impregnados (calcinados a 600°C por 8 h) com CaO para a transesterificação de óleo de canola. Uma conversão máxima de 95% de biodiesel foi obtida nas condições de reação de 5 h em 60°C com razão metanol-óleo de 12:1 e 5% em peso de catalisador, indicando que a impregnação de osso animal calcinado melhorou a atividade catalítica.

Enquanto isso, Chingakhm et al. (2019) desenvolveram um novo catalisador sólido através de um processo de duas etapas: (a) calcinação e (b) reação hidrotérmica. Os dejetos de ossos de animais foram transformados em pó e calcinados por 4 h a uma temperatura de reação de 1000°C. Além disso, a reação hidrotérmica do catalisador calcinado foi realizada em autoclave a 200°C e por 12-48 h. Estudos de caracterização mostraram que a área de superfície do catalisador sintetizado pelo método de duas etapas foi de 8,636 m<sup>2</sup>/g, sendo maior do que a obtida com o método de calcinação em uma única etapa (7,028 m<sup>2</sup>/g). A eficiência e a atividade catalítica foram estudadas através da reação de transesterificação. Mantendo a relação metanol-óleo em 1:12, a taxa de carregamento do catalisador de 2,5%, o tempo de reação de 120 min e 65°C, a reação de transesterificação foi realizada juntamente com agitação em 400 rpm. De acordo com os resultados, as conversões de biodiesel foram de 96% e 86% após a transesterificação usando o método de uma etapa e o método de duas etapas, respectivamente. O catalisador advindo do processo em duas etapas contribuiu para o aumento da conversão de biodiesel. Além disso, o teste de reutilização do catalisador relatado é de cerca de cinco vezes. Este estudo mostra que o potencial do processo de obtenção do catalisador por dois passos pode ser realizado comercialmente para aumentar a produção de biodiesel a partir de fontes renováveis.

## Conchas de moluscos

Os moluscos desenvolvem exoesqueleto rígido em forma de concha para se protegerem de predadores e suportar a pressão hídrica do meio aquático em que habitam. As conchas são basicamente formadas pela deposição contínua do nácar pelo próprio molusco a partir da superfície interna da concha. O nácar é uma substância dura e brilhante composta de camadas de conchiolina, uma escleroproteína complexa formada de queratina, colágeno e elasti-

na (0,1% a 5%) secretada pelo molusco e intercalada por camadas de calcita ou aragonita (95-99%, cristais de carbonato de cálcio), proporcionando alta dureza e rigidez à concha. De toda a quantidade de marisco produzida no mundo, apenas 20% é consumida na forma alimentar, sendo 80% constituída de casca, em que 95% é composta de carbonato de cálcio (Cardoso et al., 2020). Os moluscos são muito apreciados na culinária, sendo uma fonte de proteína importante, no entanto, a concha, que consiste em mais de 70% de seu peso, não serve para consumo humano, resultando em um passivo ambiental considerável (Wheeler, 1992).

Hu et al. (2011) descobriram que a calcinação de concha de mexilhão a 900°C, seguida de impregnação em água deionizada e calcinação a 600°C por 3 h, ativa o catalisador com estrutura de mesoporoso. A análise de BET revelou alta área superficial (23,2 m<sup>2</sup>/g) do catalisador. Conforme os resultados, as condições de concentração de catalisador e razão molar (metanol/óleo) demonstraram efeito positivo na conversão em ésteres. Uma conversão de mais de 90% foi obtida com a razão molar de 12:1, quantidade de catalisador de 5% em peso e temperatura de reação de 70°C por 1,5 h, enquanto a reutilização do catalisador exibiu apenas 10% a 15% de redução na conversão após 12 execuções de reutilização. Mais tarde, Buasri et al. (2013) obtiveram CaO ativo a partir da casca do mexilhão calcinado a 1000°C por 4 h. O material calcinado se mostrou altamente poroso, confirmando, assim, a disponibilidade de sítios ativos. Uma conversão de 95% de óleo de palma foi registrada a 1 atm de pressão do reator com uma razão molar de 9:1, carga de catalisador de 10% em peso e temperatura de reação de 65°C por 3 horas. O catalisador de concha de mexilhão manteve sua atividade com 80% de conversão após a quarta reação. Recentemente, uma conversão de biodiesel de 84% foi relatada por Shobana et al. (2020) envolvendo a conversão do óleo de semente de algodão através do processo de transesterificação, usando catalisador de calcinação de conchas de moluscos. Um estudo sobre adsorção nos poros presentes na superfície do catalisador calcinado confirmou que a taxa de conversão de biodiesel durante o processo de transesterificação é limitada devido à adsorção de metanol nos sítios ativos do catalisador. Portanto, estudos sobre adsorção de metanol nos sítios ativos do catalisador são necessários para aumentar a conversão de óleo em biodiesel.

## 5. PROSPECÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS DERIVADOS DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

---

Inúmeros são os catalisadores produzidos a partir de biomas brasileiros, citados nesta revisão, promissores para serem aplicados nos processos de produção de biodiesel usando diferentes matérias-primas. A relevância do uso desses catalisadores derivados dos biomas e/ou resíduos não é somente técnica, mas também econômica e ambiental. Foi destacada nesta revisão, também, a importância da reutilização desses resíduos devido à grande quantidade disponível e à preocupação crescente com o meio ambiente.

Com o aumento da proporção de biodiesel ao diesel, no Brasil, vai demandar um aumento do volume de produção do biocombustível que, conse-

quentemente, vai exigir maior quantidade de matéria-prima e de catalisador. No que diz respeito à viabilidade técnica, é preciso assegurar que a quantidade de catalisador produzido seja suficiente para suprir as usinas. Esse é sempre um dos desafios ao se investigarem tecnologias promissoras que sejam verdes. Dessa forma, o uso desses materiais para catálise heterogênea só é viável se a disponibilidade desses resíduos for contínua para o processo de produção. Sabendo-se que a produção de biodiesel enfrenta desafios econômicos, algumas premissas precisam ser discutidas, como o custo do tratamento dos resíduos para a produção dos catalisadores, o impacto disso no preço do combustível, a alteração ou não da matéria-prima a ser utilizada ou a escolha do uso desses catalisadores para a produção do biodiesel de forma a atender a algum mercado específico. Portanto, deve-se garantir a redução no custo da síntese e reativação do catalisador. Por outro lado, tem sido relatado que o maior desafio econômico para a comercialização do biodiesel é o alto custo do óleo vegetal, que responde por cerca de 80% do custo total de produção. Sendo assim, é necessária uma investigação mais aprofundada com o objetivo de aumentar a utilização de óleos não comestíveis no futuro. Os desafios futuros também incluem esforços da atividade de catalisadores derivados de resíduos para atingir 100% de conversão de biodiesel. Assim, catalisadores mais eficazes devem ser desenvolvidos para a conversão de matéria-prima com elevado teor de ácido (por exemplo, óleos não comestíveis e óleos de cozinha usados com teor de AGL > 4%).

O alto custo dos procedimentos envolvidos na produção de biodiesel é uma barreira ao seu uso comercial. Desta forma, o uso de óleos usados e de catalisadores derivados de resíduos são os elementos-chave para focar no uso comercial de biodiesel, o que exige mais esforços para o desenvolvimento de catalisadores derivados de resíduos. O custo de síntese é uma limitação e pode ser superada estudando o potencial de reutilização do catalisador para a produção de biodiesel. No entanto, a taxa de reação e a matéria-prima necessária para a síntese de catalisadores ainda não foram amplamente investigadas e exploradas. Por exemplo, ainda não se estudou a mistura desses resíduos agroindustriais para a produção de um catalisador. Essa proposta pode gerar maiores quantidades produzidas que poderão vir a atender ao volume de produção de biodiesel. Portanto, o novo desafio seria normalizar as propriedades termogravimétricas do catalisador, de forma a manter a mesma eficiência de conversão.

Até o momento, são escassos os estudos que investigam a conversão de óleos não comestíveis em biodiesel com a utilização de catalisadores derivados de resíduos através da combinação da esterificação catalítica com a eliminação de AGLs. Portanto, a eficiência dos catalisadores sólidos para a produção de biodiesel, especialmente a partir de matéria-prima não comestível, também é um tema a ser prospectado, de forma a trocar o óleo de soja por outros.

Diante de tudo o que foi citado, o uso de catalisadores heterogêneos produzidos a partir de resíduos representa uma boa perspectiva futura no que diz respeito à utilização de tecnologias verdes para a produção de biodiesel. O uso de matérias-primas não comestíveis pode ser também uma solução



para garantir a sustentabilidade da produção de biodiesel no futuro. Para que essa utilização atinja uma escala piloto ou industrial, são necessárias políticas públicas que incentivem as comunidades e produtores rurais nesse sentido, assim como as usinas. Subsequentemente, os estudos incluídos neste capítulo são um passo à frente para alcançar uma implementação mais sustentável de catalisadores heterogêneos (especialmente aqueles derivados de resíduos) na indústria de produção comercial de biodiesel.

## 6. CONCLUSÃO

---

Esta revisão explora a amplitude dos principais resíduos agrícolas brasileiros a serem utilizados como matéria-prima para a síntese de catalisadores heterogêneos com aplicação na produção de biodiesel. Conforme descrito nas seções anteriores, a utilização de catalisadores heterogêneos de recursos renováveis pode tornar a síntese de biodiesel mais sustentável e benigna ao meio ambiente. Os catalisadores sólidos derivados de fonte renovável têm diversas aplicações no processo de transesterificação, o qual resulta em redução de custos e uma produção ecologicamente correta de biodiesel, reduzindo, assim, os problemas causados pelas condições convencionais de reação (os catalisadores homogêneos geralmente são ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , hidróxido de potássio, KOH, ou hidróxido de sódio, NaOH). Diferentes pesquisas revelaram que os óxidos de carbono e de cálcio podem ser usados não apenas como catalisadores, mas também como suporte catalítico para vários catalisadores funcionalizados. Isso porque eles são altamente estáveis termicamente e possuem características específicas de superfície e configuração. Desta forma, diversos pesquisadores têm se concentrado no uso da biomassa como material de apoio para o desenvolvimento de catalisadores de biocombustíveis qualificados. Além da produção de biodiesel, os catalisadores derivados de resíduos ecologicamente corretos também podem ser aplicados em outras reações orgânicas catalisadas por base sólida. Em suma, um estudo contínuo que vise superar a lacuna desta pesquisa é fundamental para o desenvolvimento sustentável, aperfeiçoamento e expansão da indústria de biodiesel.

## REFERÊNCIAS

---

- Abdullah, S. H. Y. S., Hanapi, N. H. M., Azid, A., Umar, R., Juahir, H., Khatoon, H., & Endut, A. (2017). A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1040-1051.
- Aboelazayem, O., Gadalla, M., & Saha, B. (2019). Derivatization-free characterisation and supercritical conversion of free fatty acids into biodiesel from high acid value waste cooking oil. *Renewable Energy*, 143, 77-90.
- Adewale, P., Dumont, M. J., & Ngadi, M. (2015). Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 574-588.
- Aksoylu, A. E., Freitas, M. M. A., & Figueiredo, J. L. (2000). Bimetallic Pt-Sn catalysts supported on activated carbon. II. CO oxidation. *Catalysis Today*, 62(4), 337-346.
- Alagumalai, A., Mahian, O., Hollmann, F., & Zhang, W. (2021). Environmentally benign solid catalysts for sustainable biodiesel production: A critical review. *Science of The Total Environment*, 768, 144856.

Ali, B., Yusup, S., Quitain, A. T., Alnarabiji, M. S., Kamil, R. N. M., & Kida, T. (2018). Synthesis of novel graphene oxide/bentonite bi-functional heterogeneous catalyst for one-pot esterification and transesterification reactions. *Energy Conversion and Management*, 171, 1801–12.

ANP, 2022. Disponível: <https://www.gov.br/anp/pt-br>. Acesso em: Julho de 2022.

Auer, E., Freund, A., Pietsch, J., & Tacke, T. (1998). Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 173 (2), 259–271.

Awogbemi, O., Von Kallon, D. V., & Aigbodion, V. S. (2021). Trends in the development and utilization of agricultural wastes as heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of the Energy Institute*, 98, 244–258.

Balakrishnan, M., Batra, V. S., Hargreaves, J. S. J., & Pulford, I. D. (2011). Waste materials-catalytic opportunities: an overview of the application of large-scale waste materials as resources for catalytic applications. *Green Chemistry*, 13, 16–24.

Banković-Ilić, I. B., Miladinović, M. R., Stamenković, O. S., & Veljković, V. B. (2017). Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 746–760.

Belewu, M., & Babalola, F. (2009). Nutrient enrichment of waste agricultural residues after solid state fermentation using *Rhizopus oligosporus*. *Journal of Applied Biosciences*, 13, 695–699.

Bennett, J. A., Wilson, K., & Lee, A. F. (2016). Catalytic application of waste derived materials. *Journal of Materials Chemistry*, 4, 3617–3637.

Bôas, R. V., de Almeida, L. D. A., & Mendes, M. F. (2022). Techno-economic evaluation of biodiesel production using by-product as raw material and hydrotalcite-hydroxyapatite as catalyst. *Research, Society and Development*, 11(4), e0511426977–e0511426977.

Boey, P. L., Maniam, G. P., & Hamid, S. A. (2011). Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: a review. *Chemical Engineering Journal*, 168, 15–22.

Boro, J., Deka, D., & Thakur, A. J. (2012). A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 904–910.

Boutinguiza, M., Pou, J., Comesaña, R., Lusquiños, F. A., Carlos, & Leon, B. (2012). Biological hydroxyapatite obtained from fish bones. *Materials Science and Engineering: A*, 32, 478–486.

Buasri, A., Chaiyut, N., Loryuenyong, V., Worawanitchaphong, P., & Trongyong, S. (2013). Calcium oxide derived from waste shells of mussel, cockle, and scallop as the heterogeneous catalyst for biodiesel production. *The Scientific World Journal*, 2013.

Canakci, M., & Van Gerpen, J. (2001). Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*, 44(6), 1429.

Cardoso, T. S., dos Santos, R. A., da Costa, R. T. T., de Aviz, E. O., de Araújo, J. F., da Silva, A. P., & Correia, L. M. (2020). Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. *Brazilian Applied Science Review*, 4(1), 240–276.

Chavan, S. B., Kumbhar, R. R., Madhu, D., Singh, B., & Sharma, Y. C. (2015). Synthesis of biodiesel from *Jatropha curcas* oil using waste eggshell and study of its fuel properties. *RSC advances*, 5(78), 63596–63604.

Chen, G., Shan, R., Shi, J., Liu, C., & Yan, B. (2015). Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts. *Energy Conversion and Management*, 98, 463–469.

Chen, G., Shan, R., Shi, J., & Yan, B. (2014). Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts. *Bioresource Technology*, 171, 428–432.

Chingakham, C., Tiwary, C., & Sajith, V. (2019). Waste animal bone as a novel layered heterogeneous catalyst for the transesterification of biodiesel. *Catalysis Letters*, 149(4), 1100–1110.

- Cho, Y. B., & Seo, G. (2010). High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol. *Bioresource Technology*, 101(22), 8515-8519.
- Costa Filho, D. V., Silva, A. J., Silva, P. A. P., & Sousa, F. C. (2017). Aproveitamento de resíduos agroindustriais na elaboração de subprodutos. In II Congresso Internacional das Ciências Agrárias–COINTER–PDVAgro.
- Dehkhoda, A. M., West, A. H., & Ellis, N. (2010). Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*, 382(2), 197-204.
- Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14-34.
- EMBRAPA. (2020). Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Ciência que Transforma: Resultados e Impactos Positivos da Pesquisa Agropecuária na Economia, no Meio Ambiente e na Mesa do Brasileiro. Embrapa.
- Etim, A. O., Musonge, P., & Eloka-Eboka, A. C. (2020). Effectiveness of biogenic waste-derived heterogeneous catalysts and feedstock hybridization techniques in biodiesel production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 14(3), 620-649.
- Farooq, M., Ramli, A., & Naeem, A. (2015). Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones. *Renewable Energy*, 76, 362-368.
- Galadima, A., & Muraza, O. (2020). Waste materials for production of biodiesel catalysts: Technological status and prospects. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121358.
- Ghanei, R., Khalili Dermani, R., Salehi, Y., & Mohammadi, M. (2016). Waste animal bone as support for CaO impregnation in catalytic biodiesel production from vegetable oil. *Waste and Biomass Valorization*, 7(3), 527-532.
- Goli, J., & Sahu, O. (2018). Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production. *Renewable Energy*, 128, 142-154.
- Gui, M. M., Lee, K. T., & Bhatia, S. (2008). Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy*, 33(11), 1646-1653.
- Haldar, D., & Purkait, M. K. (2020). Lignocellulosic conversion into value-added products: a review. *Process Biochemistry*, 89, 110-133.
- Hameed, B. H., Goh, C. S., & Chin, L. H. (2009). Process optimization for methyl ester production from waste cooking oil using activated carbon supported potassium fluoride. *Fuel Processing Technology*, 90(12), 1532-1537.
- Hamza, M., Ayoub, M., Shamsuddin, R. B., Mukhtar, A., Saqib, S., Zahid, I., & Ibrahim, M. (2021). A review on the waste biomass derived catalysts for biodiesel production. *Environmental Technology & Innovation*, 21, 101200.
- Hara, M. (2010). Biodiesel production by amorphous carbon bearing SO<sub>3</sub>H, COOH and phenolic OH groups, a solid Brønsted acid catalyst. *Topics in Catalysis*, 53(11), 805-810.
- Hara, M., Yoshida, T., Takagaki, A., Takata, T., Kondo, J. N., Hayashi, S., & Domen, K. (2004). A carbon material as a strong protonic acid. *Angewandte Chemie*, 116(22), 3015-3018.
- Hsieh, C. T., & Teng, H. (2000). Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon*, 38(6), 863-869.
- Hu, S., Wang, Y., & Han, H. (2011). Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, 35(8), 3627-3635.
- IBGE (2022). Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em <https://www.ibge.gov.br>> Acesso em 9 de maio de 2024.
- Jayakumar, M., Karmegam, N., Gundupalli, M. P., Gebeyehu, K. B., Asfaw, B. T., Chang, S. W., & Awasthi, M. K. (2021). Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production—A review. *Bioresource Technology*, 331, 125054.

- Joshi, G., Rawat, D. S., Lamba, B. Y., Bisht, K. K., Kumar, P., Kumar, N., & Kumar, S. (2015). Transesterification of Jatropha and Karanja oils by using waste egg shell derived calcium based mixed metal oxides. *Energy Conversion and Management*, 96, 258-267.
- Junior, R. G., Cavali, J., Porto, M. O., Ferreira, E., & Stachiw, R. (2014). Resíduos agroindustriais e alimentação de ruminantes. *Brazilian Journal of Science of the Amazon*, 3(1), 93-104.
- Khan, H. M., Iqbal, T., Yasin, S., Ali, C. H., Abbas, M. M., Jamil, M. A., & Rahman, M. M. (2021). Application of Agricultural Waste as Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Catalysts*, 11(10), 1215.
- Khemthong, P., Luadthong, C., Nualpaeng, W., Changsuwan, P., Tongprem, P., Viriya-Empikul, N., & Faungnawakij, K. (2012). Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. *Catalysis Today*, 190(1), 112-116.
- Kourmentza, C., Economou, C. N., Tsafrakidou, P., & Kornaros, M. (2018). Spent coffee grounds make much more than waste: Exploring recent advances and future exploitation strategies for the valorization of an emerging food waste stream. *Journal of Cleaner Production*, 172, 980-992.
- Lathiya, D. R., Bhatt, D. V., & Maheria, K. C. (2018). Synthesis of sulfonated carbon catalyst from waste orange peel for cost effective biodiesel production. *Bioresource Technology Reports*, 2, 69-76.
- Lee, A. F., Bennett, J. A., Manayil, J. C., & Wilson, K. (2014). Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7887-7916.
- Ling, J. S. J., Tan, Y. H., Mubarak, N. M., Kansedo, J., Saptoro, A., & Nolasco-Hipolito, C. (2019). A review of heterogeneous calcium oxide based catalyst from waste for biodiesel synthesis. *SN Applied Sciences*, 1(8), 1-8.
- Lou, W. Y., Guo, Q., Chen, W. J., Zong, M. H., Wu, H., & Smith, T. J. (2012). A highly active bagasse-derived solid acid catalyst with properties suitable for production of biodiesel. *ChemSusChem*, 5(8), 1533-1541.
- Lou, W. Y., Zong, M. H., & Duan, Z. Q. (2008). Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. *Bioresource Technology*, 99(18), 8752-8758.
- Majhi, S., & Ray, S. (2016). A study on production of biodiesel using a novel solid oxide catalyst derived from waste. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(10), 9251-9259.
- Mansir, N., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., & Lokman, I. M. (2017). Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. *Energy Conversion and Management*, 141, 171-182.
- Marwaha, A., Rosha, P., Mohapatra, S. K., Mahla, S. K., & Dhir, A. (2018). Waste materials as potential catalysts for biodiesel production: Current state and future scope. *Fuel Processing Technology*, 181, 175-186.
- Matos, A. D. (2014). Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos. UFV.
- Mikulcic, H., Von Berg, E., Vujanović, M., Priesching, P., Perković, L., Tatschl, R., & Duić, N. (2012). Numerical modelling of calcination reaction mechanism for cement production. *Chemical engineering science*, 69(1), 607-615.
- Mussatto, S. I., Ballesteros, L. F., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2012). Use of agro-industrial wastes in solid-state fermentation processes. *Industrial Waste*, 274.
- Nakatani, N., Takamori, H., Takeda, K., & Sakugawa, H. (2009). Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst. *Bioresource Technology*, 100(3), 1510-1513.
- Nata, I. F., Putra, M. D., Irawan, C., & Lee, C. K. (2017). Catalytic performance of sulfonated carbon-based solid acid catalyst on esterification of waste cooking oil for biodiesel

production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2171-2175.

Ofori-Boateng, C., & Lee, K. T. (2013). The potential of using cocoa pod husks as green solid base catalysts for the transesterification of soybean oil into biodiesel: Effects of biodiesel on engine performance. *Chemical Engineering Journal*, 220, 395-401.

Okamura, M., Takagaki, A., Toda, M., Kondo, J. N., Domen, K., Tatsumi, T., & Hayashi, S. (2006). Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon. *Chemistry of Materials*, 18(13), 3039-3045.

Oliveira, D. A., Benelli, P., & Amante, E. R. (2013). A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *Journal of Cleaner Production*, 46, 42-47.

Rashid, U., Nizami, A. S., & Rehan, M. (2019). Waste biomass utilization for value-added green products. *Current Organic Chemistry*, 23(14), 1497-1498.

Ravindran, B., Karmegam, N., Yuvaraj, A., Thangaraj, R., Chang, S. W., Zhang, Z., & Awasthi, M. K. (2021). Cleaner production of agriculturally valuable benignant materials from industry generated bio-wastes: A review. *Bioresource Technology*, 320, 124281.

Riadi, L., Purwanto, E., Kurniawan, H., & Oktaviana, R. (2014). Effect of bio-based catalyst in biodiesel synthesis. *Procedia Chemistry*, 9, 172-181.

Sangar, S. K., Syazwani, O. N., Farabi, M. A., Razali, S. M., Shobhana, G., Teo, S. H., & Taufiq-Yap, Y. H. (2019). Effective biodiesel synthesis from palm fatty acid distillate (PFAD) using carbon-based solid acid catalyst derived glycerol. *Renewable Energy*, 142, 658-667.

Shan, R., Lu, L., Shi, Y., Yuan, H., & Shi, J. (2018). Catalysts from renewable resources for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 178, 277-289.

Sharma, Y. C., Singh, B., & Korstad, J. (2010). Application of an efficient nonconventional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from *Pongamia pinnata* oil. *Energy & Fuels*, 24(5), 3223-3231.

Shobana, M., Prasad, R.K., Reddy Ragula, U.B., Kumaresan, D., 2020. Kinetics and characterization of transesterification of cottonseed oil to biodiesel using calcined clam shells as catalyst. *Biofuels*, 11, 597-605.

Smith, S. M., Oopathum, C., Weeramongkhonlert, V., Smith, C. B., Chaveanghong, S., Ketwong, P., & Boonyuen, S. (2013). Transesterification of soybean oil using bovine bone waste as new catalyst. *Bioresource Technology*, 143, 686-690.

Tan, Y. H., Abdullah, M. O., Kandedo, J., Mubarak, N. M., San Chan, Y., & Nolasco-Hipolito, C. (2019). Biodiesel production from used cooking oil using green solid catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones. *Renewable Energy*, 139, 696-706.

Tan, Y. H. Y., Abdullah, M. O., Kandedo, J., Saptorio, A., & Hipolito, C. N. (2018). Optimization of ostrich eggshell catalyst in transesterification using waste cooking oil via response surface methodology. *Journal of Applied Science & Process Engineering*, 5(2), 277-285.

Tan, Y. H., Abdullah, M. O., & Nolasco-Hipolito, C. (2015a). The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47, 589-603.

Tan, Y. H., Abdullah, M. O., Nolasco-Hipolito, C., & Taufiq-Yap, Y. H. (2015b). Waste ostrich-and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. *Applied Energy*, 160, 58-70.

Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J. N., Hayashi, S., Domen, K., & Hara, M. (2005). Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature*, 438(7065), 178-178.

Rahman, W. U., Yahya, S. M., Khan, Z. A., Khan, N. A., Halder, G., & Dhawane, S. H. (2021). Valorization of waste chicken egg shells towards synthesis of heterogeneous catalyst for biodiesel production: Optimization and statistical analysis. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101460.

Vadery, V., Narayanan, B. N., Ramakrishnan, R. M., Cherikkallinmel, S. K., Sugunan, S., Narayanan, D. P., & Sasidharan, S. (2014). Room temperature production of jatropha biodiesel over coconut husk ash. *Energy*, 70, 588-594.

Vichaphund, S., Sricharoenchaikul, V., & Atong, D. (2017). Industrial waste derived CaO-based catalysts for upgrading volatiles during pyrolysis of Jatropha residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 568-575.

Vilas-Bôas, R. N., da Silva, L. L., Fernandes, L. D., Augusto, B. L., & Mendes, M. F. (2020). Study of the Use of Hydrotalcite–Hydroxyapatite as Heterogeneous Catalysts for Application in Biodiesel Using By-Product as Raw Material. *Catalysis Letters*, 150(12), 3642-3652.

Vilas Bôas, R. N., & Mendes, M. F. (2022). A review of biodiesel production from non-edible raw materials using the transesterification process with a focus on influence of feedstock composition and free fatty acids. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 67(1), 5433-5444.

Viriya-Empikul, N., Krasae, P., Nualpaeng, W., Yoosuk, B., & Faungnawakij, K. (2012). Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. *Fuel*, 92(1), 239-244.

Wang, J., Mu, M., & Liu, Y. (2018). Recycled cement. *Construction and Building Materials*, 190, 1124-1132.

Watkins, R. S., Lee, A. F., & Wilson, K. (2004). Li–CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications. *Green Chemistry*, 6(7), 335-340.

Wei, Z., Xu, C., & Li, B. (2009). Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 100(11), 2883-2885.

Wheeler, A. P., Suga, S., & Watabe, N. (Eds.). (1992). Hard tissue mineralization and demineralization. Springer Science & Business Media.

Yin, X., Duan, X., You, Q., Dai, C., Tan, Z., & Zhu, X. (2016). Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate using calcined duck eggshell as catalyst. *Energy Conversion and Management*, 112, 199-207.

Yu, H., Cao, Y., Li, H., Zhao, G., Zhang, X., Cheng, S., & Wei, W. (2021). An efficient heterogeneous acid catalyst derived from waste ginger straw for biodiesel production. *Renewable Energy*, 176, 533-542.

Zong, M. H., Duan, Z. Q., Lou, W. Y., Smith, T. J., & Wu, H. (2007). Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. *Green Chemistry*, 9(5), 434-437.

Zul, N. A., Ganesan, S., Hamidon, T. S., Oh, W. D., & Hussin, M. H. (2021). A review on the utilization of calcium oxide as a base catalyst in biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105741.