

# CATALISADORES HETEROGÊNEOS DO TIPO ÓXIDOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO



<https://doi.org/10.22533/at.ed.909122430102>

*Data de submissão: 25/10/2024*

*Data de aceite: 30/10/2024*

### **Roberta Gaidzinski**

Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
– UERJ, Rio de Janeiro - RJ  
<http://lattes.cnpq.br/7062782589166603>

### **Bruno Luiz e Souza**

Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
– UERJ, Rio de Janeiro - RJ  
<http://lattes.cnpq.br/5718945737538310>

### **Leonardo da Silva Marinho**

Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
– UERJ, Rio de Janeiro - RJ  
<http://lattes.cnpq.br/4037003784749655>

### **Neyda de la Caridad Om Tapanes**

Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
– UERJ, Rio de Janeiro - RJ  
<http://lattes.cnpq.br/0118442747096331>

### **Ana Isabel de Carvalho Santana**

Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
– UERJ, Rio de Janeiro - RJ  
<http://lattes.cnpq.br/6191230659599935>

### **Wilma Clemente de Lima Pinto**

Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
– UERJ, Rio de Janeiro - RJ  
<http://lattes.cnpq.br/4475467554540341>

**RESUMO:** A redução da emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa vem criando uma demanda por combustíveis menos poluentes, como o biodiesel. A mistura do biodiesel ao diesel foi instituída com o objetivo de reduzir as emissões de poluentes prejudiciais ao meio ambiente e à saúde da população. Atualmente, o teor obrigatório de biodiesel adicionado ao diesel é de 14%. No Brasil, a maior parte do biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais com a utilização de álcool e um catalisador homogêneo por reação de transesterificação. O crescente interesse pelo uso de catalisadores heterogêneos tem aumentado devido a algumas vantagens em relação aos homogêneos, como o fato de serem recuperados e reutilizados no processo, diminuindo os custos de produção. Algumas desvantagens da catálise homogênea também são evitadas como a corrosão do reator e a saponificação no meio reacional. Catalisadores heterogêneos utilizados nesse processo incluem óxidos metálicos, resinas de troca iônica, enzimas, zeólitas e outros. A escolha do catalisador depende da matéria-prima utilizada, condições de reação, viabilidade econômica e sustentabilidade ambiental. Este trabalho tem o objetivo de fazer uma

revisão bibliográfica com o tema catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel por transesterificação. A metodologia consistiu em uma pesquisa exploratória com levantamento bibliográfico dos últimos cinco anos. Dentre os tipos de catalisadores heterogêneos, a revisão aborda os óxidos metálicos puros, dopados ou modificados, sendo avaliada a eficiência da transesterificação por meio da conversão em ésteres e/ou rendimento da reação. Resultados apresentados sugerem óxidos como catalisadores promissores para a produção de biodiesel, sendo obtidos elevados teores de conversão em ésteres e rendimentos da reação. Óxidos provenientes da calcinação de resíduos naturais também mostraram excelentes resultados de atividade catalítica para a produção de biodiesel. Nesse caso, também se apresentam como catalisadores mais sustentáveis, pois destinam um uso a resíduos sem valor agregado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Catalisadores heterogêneos; Biodiesel; Óxidos, Transesterificação, Sustentabilidade ambiental.

## HETEROGENEOUS OXIDE CATALYSTS FOR THE PRODUCTION OF BIODIESEL BY TRANSESTERIFICATION

**ABSTRACT:** The reduction in the emission of gases responsible for the greenhouse effect has been creating a demand for less polluting fuels, such as biodiesel. The mixture of biodiesel and diesel was instituted with the objective of reducing emissions of pollutants that are harmful to the environment and the health of the population. Currently, the mandatory content of biodiesel added to diesel is 14%. In Brazil, most biodiesel is produced from vegetable oils with the use of alcohol and a homogeneous catalyst by transesterification reaction. The growing interest in the use of heterogeneous catalysts has increased due to some advantages over homogeneous ones, such as the fact that they are recovered and reused in the process, reducing production costs. Some disadvantages of homogeneous catalysis are also avoided, such as reactor corrosion and saponification in the reaction medium. Heterogeneous catalysts used in this process include metal oxides, ion exchange resins, enzymes, zeolites, and others. The choice of catalyst depends on the feedstock used, reaction conditions, economic viability and environmental sustainability. This work aims to make a bibliographic review on the theme heterogeneous catalysts for the production of biodiesel by transesterification. The methodology consisted of an exploratory research with a bibliographic survey of the last five years. Among the types of heterogeneous catalysts, the review addresses pure, doped or modified metal oxides, evaluating the efficiency of transesterification through conversion into esters and/or reaction yield. Results suggest oxides as promising catalysts for biodiesel production, with high levels of ester conversion and reaction yields. Calcium Oxides from calcination of natural residues also showed excellent results of catalytic activity for the production of biodiesel. In this case, they also present themselves as more sustainable catalysts, as they allocate a use to waste without added value.

**KEYWORDS:** Heterogeneous catalysts; Biodiesel; Oxides, Transesterification, Environmental sustainability.

## INTRODUÇÃO

Vem se agravando com os anos a crise climática e a busca pela redução dos gases responsáveis pelo efeito estufa, que vêm criando uma demanda na busca por combustíveis menos poluentes, como é o caso do etanol, gás natural e biodiesel.

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), biocombustíveis consistem em substâncias derivadas de biomassa renovável. O biocombustível pode substituir, parcialmente ou totalmente, compostos de origem fóssil em motores ou em outros tipos de geração de energia. Por serem biodegradáveis, e praticamente livres de enxofre e compostos aromáticos, não causam impactos elevados ao meio ambiente (ANP, 2024).

No Brasil, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira no ano de 2005, por meio da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que dispôs sobre a adição de biodiesel ao diesel. No entanto, somente a partir de janeiro de 2008 passou a vigorar legalmente a adição compulsória de 2% de biodiesel ao diesel (conhecida como B2) em todo o território nacional. Com o desenvolvimento do mercado brasileiro, esse percentual foi progressivamente ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Atualmente, a partir de março do 2024, o teor de adição de biodiesel ao diesel consiste em 14% de acordo com a Resolução CNPE nº8/2023. A Resolução prevê que, em março de 2025, esse percentual aumentará para 15% (ANP, 2024).

O biodiesel pode ser produzido a partir de matérias-primas oleaginosas diferentes. Óleos vegetais são produtos naturais constituídos por triglicerídeos, em menor proporção mono e diglicerídeos, e ácidos graxos livres. A viabilidade das oleaginosas para a produção de biodiesel varia nas diferentes regiões de acordo com a disponibilidade dependendo, além de aspectos como teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade e demais aspectos relacionados como ciclo de vida da planta (Barbosa et al, 2021; Cardoso et al, 2020).

O processo de produção de biodiesel mais utilizado no Brasil consiste na transesterificação metílica de óleos vegetais em meio alcalino com a utilização de catalisadores homogêneos.

O metanol é o álcool mais comum e serve para catalisar reações de transesterificação em temperatura ambiente quando reage com o óleo vegetal para produzir biodiesel e glicerol. O etanol e propanol são outros agentes transesterificantes que reagem com o óleo vegetal em condições reacionais mais severas, diferentes do metanol. Neste caso são necessárias temperaturas mais elevadas para que se atinjam elevadas conversões em biodiesel quando comparadas com o metanol (Barbosa et al, 2021; Cardoso et al, 2020).

Dentre os catalisadores homogêneos usados na transesterificação, os alcóxidos metálicos são os mais utilizados. Para que o processo seja viável com a utilização de catalisadores homogêneos, o óleo deve conter baixo teor de ácidos graxos livres, o que evita o consumo do catalisador alcalino e reduz o rendimento do processo de alcoólise.

Além disso, o material graxo deve possuir baixo teor de umidade. A presença de água pode induzir a hidrólise dos monoésteres produzidos, aumentando assim a possibilidade da formação de emulsões e redução no rendimento do processo (Perez et al., 2016; Cordeiro et al, 2011; Ramos et al, 2011).

A seletividade do catalisador é uma característica que favorece a formação do produto desejado. Grande parte das reações são capazes de gerar mais de um produto e a formação de um deles pode ser indesejada. Dentre as várias condições para se ter um catalisador seletivo estão a natureza eletrônica e geométrica, tamanho das partículas e poros. A atividade do catalisador depende da sua interação com o mecanismo (Lima, 2018).

Apesar da produção industrial do biodiesel estar baseada na transesterificação de óleo refinado com metanol usando catálise básica homogênea, alguns problemas se encontram relacionados com essa tecnologia, tais como a saponificação dos ésteres (catálise básica), possibilidade de corrosão do reator (catálise ácida), dificuldade de separação do catalisador dos produtos formados, purificação dos produtos, atividade baixa frente a alcoóis de maior massa molar, além do maior número de etapas do processo (Eid, 2022; Costa, 2011).

Devido aos problemas relacionados ao uso da catálise homogênea, a aplicação da catálise heterogênea tem sido estudada como uma alternativa para tornar o processo mais limpo, com melhor eficiência e viabilidade econômica e ambiental (Sousa 2023; Shine, 2022; Angilelli et al., 2019; Bueno, 2019; Perez et al., 2016; Prado, 2016; Cordeiro et al, 2011; Costa, 2011).

A síntese do biodiesel com o uso da catálise heterogênea possui algumas vantagens em relação a homogênea como a facilidade de purificação dos monoésteres alquílicos, a reciclagem e reutilização do catalisador sólido ao longo de sua vida útil, a minimização na geração de efluentes. Essas vantagens podem resultar em uma produção de biodiesel economicamente mais vantajosa (Shine, 2022; Orsi, 2021; Bueno, 2019; Cordeiro et al, 2011; Costa, 2011). No entanto, após sucessivas utilizações, surgem desafios relacionados à perda gradual de atividade dos catalisadores, tornando necessário ajustar e otimizar as variáveis do processo. Além disso, a performance catalítica pode ser aprimorada por meio da utilização de catalisadores em escala nanométrica, aproveitando sua maior área superficial específica (Widiarti et al. 2024; Lino, 2019).

Catalisadores heterogêneos utilizados para a produção de biodiesel incluem óxidos metálicos, carbonatos metálicos, resinas de troca iônica, enzimas, zeólitas e outros. Dentre esses, os catalisadores do tipo óxidos apresentam grande número de publicações com resultados promissores em relação ao rendimento da reação, conversão em ésteres (biodiesel) e reutilização em outros ciclos.

Este capítulo de livro tem como objetivo fazer um levantamento bibliográfico atualizado com o tema catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel por transesterificação com foco nos catalisadores do tipo óxidos e em especial, os a base de óxido de cálcio (CaO).

## METODOLOGIA

A metodologia adotada consistiu em uma pesquisa exploratória com levantamento bibliográfico com o tema catálise heterogênea para a produção de biodiesel por transesterificação e os catalisadores do tipo óxidos.

A pesquisa foi realizada utilizando bases de dados acadêmicas, como Scopus e Web of Science com coletas de artigos científicos. A pesquisa abrange publicações do período de 2011 a 2024. Para os resultados experimentais descritos foram consideradas publicações dos últimos cinco anos (2020 a 2024).

## CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Catalisadores heterogêneos compreendem estruturas sólidas nas quais a reação se desencadeia em sua superfície. Todavia, essa superfície não se apresenta uniforme, sendo a reação executada em sítios ou centros ativos específicos. Nesse sentido, a catálise heterogênea está intrinsecamente atrelada aos fenômenos de transporte e superfície, especialmente à difusão, adsorção e dessorção de moléculas nesses sítios ativos. O desempenho destes materiais como catalisadores está relacionado com a natureza destes sítios ácidos ou básicos, bem como em função de sua densidade (quantidade de sítios ativos por área) e intensidade, exercendo impacto na conversão e seletividade em reações químicas (Sousa, 2023; Orsi, 2021; Cardoso et al, 2020; Cordeiro et al, 2011).

Os catalisadores sólidos utilizados podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos (Barbosa et al, 2021; Orsi, 2021; Cardoso et al, 2020, Lino, 2019). Os catalisadores básicos são mais ativos que catalisadores ácidos. Apesar da atividade menor, o uso de catalisadores ácidos apresenta como vantagens a insensibilidade em relação a ácidos graxos livres, transesterificação e esterificação simultâneas, eliminação do processo de purificação do biodiesel, separação simples do catalisador e dos produtos da reação (Orsi, 2021).

Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores heterogêneos em potencial para a síntese do biodiesel. Alguns catalisadores heterogêneos típicos conhecidos consistem em óxidos metálicos, zeólitas, argilas, haletos metálicos, catalisadores dopados com outros elementos, metais suportados em sólidos de alta área superficial, enzimas, resinas poliméricas, entre outros.

Alguns estudos mostram que a atividade catalítica heterogênea é frequentemente inferior à homogênea. Esse fato pode ser atribuído a lentidão no processo de reação da catálise heterogênea, desafios no contato efetivo entre os reagentes e o catalisador, transferência de massa, formação de fases, entre outros fatores, quando comparado ao processo de catálise homogênea (Bueno, 2019).

A reação catalítica heterogênea acontece com os seguintes estágios: primeiro, há a adsorção das moléculas de reagentes na superfície do catalisador. Essa adsorção pode ser química ou física, e então, haverá quebra ou enfraquecimento das ligações intramoleculares. Posteriormente, as espécies adsorvidas reagem na superfície do material catalítico formando o produto. Por último, esse é dessorvido da superfície, retornando a outra fase do meio reacional, e regenerando os sítios ativos do catalisador. Com os sítios ativos regenerados o catalisador pode iniciar um novo ciclo catalítico (Shine, 2022; Sousa 2023).

As fases de transferência de massa são procedimentos de cunho físico. As etapas de adsorção/dessorção e reação na superfície são influenciadas pela interação química entre reagentes e sítios ativos, cujo desempenho é diretamente associado à natureza dos sítios básicos e/ou ácidos presentes em sua superfície, assim como à sua área superficial. Múltiplos fatores exercem impacto sobre a eficiência do catalisador heterogêneo, os quais incluem tratamento térmico, temperatura de calcinação, hidrofobicidade/hidrofilicidade, área superficial, porosidade e processo de lixiviação (Sousa, 2023; Cordeiro, 2011).

A atividade catalítica de sólidos que possuam sítios básicos de Brønsted-Lowry está relacionada a fenômenos de interação entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície do sólido catalítico (Figura 1). A interação ácido-base favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ao carbono da carbonila do éster reagente, com a formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico do sólido catalítico, que fica novamente disponível para participar de um novo ciclo de catálise (Cordeiro et al., 2011).

No caso dos catalisadores ácidos de Brønsted-Lowry, estes são capazes de protonar o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions. A Figura 2 mostra o mecanismo associado à ação de ácidos de Lewis em reações de esterificação. As moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador e, devido à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a formação de um intermediário tetraédrico. O intermediário elimina uma molécula de água e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a dessorção do monoéster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos (Cordeiro et al., 2011).

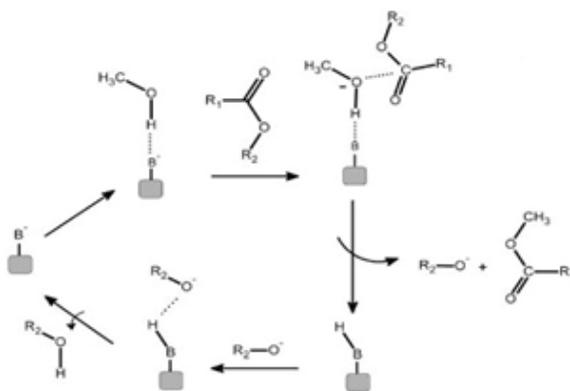


Figura 1: Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “B” representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são radicais. Fonte: Cordeiro et al., 2011.

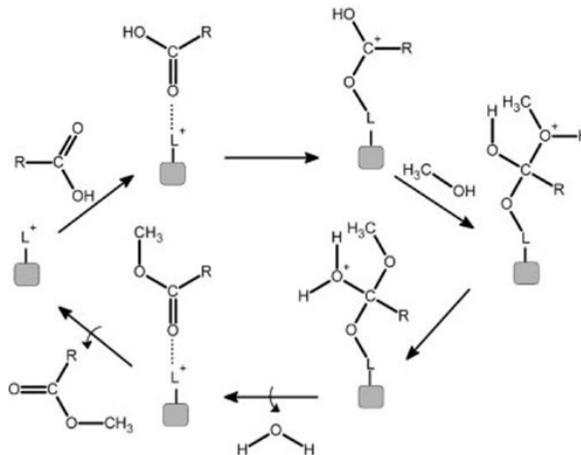


Figura 2: Mecanismo de transesterificação em meio heterogêneo. “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R” o radical do ácido graxo. Fonte: Cordeiro et al., 2011.

## CATALISADORES HETEROGÊNEOS DO TIPO ÓXIDOS

Grande parte dos catalisadores sólidos heterogêneos para a produção de biodiesel consistem em óxidos inorgânicos com grande área de superfície. Os óxidos metálicos simples, mistos ou dopados são utilizados na reação de transesterificação com o objetivo de melhorar a basicidade e outras propriedades catalíticas, alcançando uma maior atividade e estabilidade (Cardoso et al., 2022; Prado, 2016; Cordeiro, 2011).

A utilização de óleos de partida com teor elevado de ácidos graxos pode originar subprodutos como sabão, e a consequente redução do rendimento da transesterificação. Para evitar esse resultado é geralmente realizada uma pré-esterificação, procedimento que atenua a acidez para níveis aceitáveis durante o processo de transesterificação para a produção do biodiesel. Entre os catalisadores que se destacam nessa função de pré-esterificação também se destacam os óxidos metálicos (Perez et al., 2016).

A estrutura dos óxidos metálicos é constituída por cátions metálicos (ácidos de Lewis) e por ânions de oxigênio (base de Bronsted), conforme mostra a Figura 3. Na transesterificação, os óxidos fornecem sítios de adsorção do metanol, em que as ligações O-H são facilmente quebradas em ânions metóxido e cátions de hidrogênio. Assim, ânions metóxido reagem com moléculas de triglicerídeos para formar os ésteres metílicos dos ácidos graxos correspondentes (Prado, 2016).

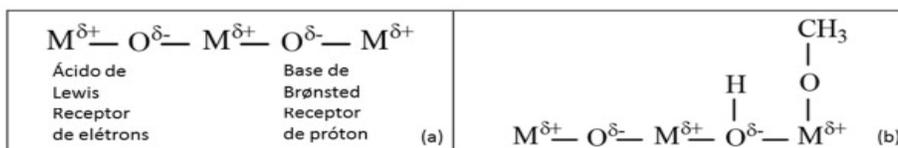


Figura 3: (a) Estrutura da superfície dos óxidos metálicos, (b) superfície do óxido com metanol  
Fonte:Prado, 2016.

Reações de transesterificação realizadas por Souza (2023) destacaram o desempenho do trióxido de molibdênio ( $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ ) como catalisador, obtido com a utilização do método Pechini modificado. Os testes foram executados em um reator autoclave com sistema de agitação mecânica, indicador de pressão, controlador de tempo e temperatura. O processo ocorreu em batelada, empregando álcool metílico na proporção de 12:1 (álcool/óleo) e óleo de soja acidificado com 20% de ácido oleico. As condições experimentais incluíram tempos de 30, 60, 120 e 240 minutos, temperaturas de 100, 120 e 150°C, agitação de 500 rpm, e quantidades de 3% (m/m) do catalisador em relação à massa do óleo. Após o período de reação e resfriamento do reator, os produtos obtidos foram submetidos à centrifugação para separação do catalisador, da glicerina e do excesso de álcool ou água presentes no meio. Para assegurar a remoção da glicerina e do excesso de álcool, realizou-se uma etapa de lavagem com água destilada aquecida a 55°C. Os resultados indicaram que a conversão ótima em ésteres metílicos foi alcançada com o tempo de reação de 120 minutos e temperatura de 150°C, atingindo conversão de 99,3% (transesterificação) e 97,2% (esterificação). Os teores de ésteres formados foram considerados acima dos padrões estabelecidos pela legislação brasileira (96,5%).

Um catalisador de óxido metálico de baixo custo, facilmente disponível, não corrosivo, vida longa, ecologicamente vantajoso, fácil de manusear, baixa solubilidade, alta basicidade, proveniente de diferentes matérias-primas para síntese de biodiesel é o óxido de cálcio (CaO) (Basumatary et al., 2023; Lino, 2019). O CaO possui cor branca com formato esférico, alta porosidade e distribuição de tamanho de partícula estreita. Além disso, pode ser regenerado e reutilizado, ou seja, é um dos catalisadores sólidos mais utilizados e eficientes na reação de transesterificação de diferentes matérias primas para obtenção de biodiesel com elevados rendimentos (Lino, 2019).

No entanto, a transesterificação catalisada por CaO é limitada em sua estabilidade. Estudos têm mostrado a deterioração da reatividade catalítica quando reutilizado por vários ciclos. Sua atividade catalítica é sensível em relação a umidade presente, a qual diminui a taxa de reação catalisada pelo CaO. Sua exposição prolongada ao ar provoca a adsorção de dióxido de carbono à sua superfície, desativando-o progressivamente, originando carbonatos e grupos hidróxidos (Basumatary et al., 2023; Ooi et al., 2021; Lino, 2019).

Widiarti et al. (2024) estudaram a atividade catalítica para a produção de biodiesel por transesterificação utilizando óleo de cozinha residual dos seguintes óxidos: CaO-MgO, MgO e CaO provenientes da calcinação direta do calcário. Além disso, os pesquisadores usaram como catalisador um CaO extraído do extrato de *Sapindus rarak*, uma planta nativa da Indonésia, como surfactante natural. A cristalização foi conduzida usando o método da co-precipitação para avaliar as alterações na morfologia do CaO. Os resultados revelaram como condições de transesterificação ótimas temperatura de 65°C, tempo de três horas, 5% de catalisador e razão molar metanol:óleo de 9:1. Os resultados mostraram rendimento máximo da transesterificação com a utilização do CaO preparado por co-precipitação

extraído da planta (92,40%), o que foi relacionado a pureza de 98% do catalisador produzido, a redução no tamanho das partículas e a estrutura com microcristalitos cúbicos uniformes das partículas que proporcionaram sítios ativos estáveis para a reação. O tamanho de partícula menor e uniforme aumentaram a área superficial do catalisador, aumentando os sítios ativos para a transesterificação. Além disso, as amostras de biodiesel produzidas apresentaram propriedades dentro das especificações da ASTM. Os rendimentos obtidos para a transesterificação com os catalisadores calcinados diretamente do calcário foram 49,52% (CaO-MgO), 56,61% (MgO) e 75,42% (CaO).

Outros catalisadores citados na literatura incluem os compostos dos quais o CaO pode ser obtido de diferentes biomassas, os quais incluem cálcio na forma de óxidos, alcóxidos, carbonatos, hidróxidos e outros materiais residuais naturais. Esses resíduos incluem cascas de ovos e lagosta, conchas de caracol, ostras e moluscos, ossos de galinha, peixe e outros animais, além de outras biomassas. As propriedades catalíticas para a obtenção de biodiesel são afetadas pelas temperaturas de calcinação desses resíduos naturais (Basumatary et al., 2023; Ooi et al., 2021; Das et al., 2020; Foroutan et al., 2020; Lin et al., 2020; Nurhayati et al., 2020; Bharti et al., 2019; Rahman et al., 2019).

Nurhayati et al. (2020) utilizaram CaO proveniente da concha de moluscos como catalisador com a utilização de óleo de palma bruto para a transesterificação. O resíduo foi calcinado na temperatura de 900°C durante 5 horas, sendo o CaO obtido impregnado com ácido sulfúrico. A transesterificação foi realizada nas seguintes condições: razão molar álcool:óleo de 12:1, 3% de catalisador e duração de 3 horas. A transesterificação apresentou uma conversão em ésteres de 96,69%.

Foroutan et al. (2020) utilizaram o produto da calcinação da casca de ovo como catalisador. O resíduo foi calcinado na temperatura de 900°C durante 4 horas, produzindo a mistura de óxidos CaO/MgO. A transesterificação foi realizada com a utilização de óleo de cozinha residual nas seguintes condições: razão molar álcool:óleo de 16:1, 4,5% de catalisador e duração de 7 horas. A transesterificação apresentou uma conversão em ésteres de 98,30%.

Das et al. (2020) utilizaram como catalisador CaO proveniente da calcinação da casca de ovo modificada com nitrato de cobalto hidratado pelo método de co-precipitação. A casca de ovo foi calcinada na temperatura de 900°C durante 4 horas. A transesterificação foi realizada com a utilização de óleo de microalga, 1,5% de catalisador e duração de 4 horas. Os autores concluíram que o catalisador CaO-Co apresentou elevada atividade catalítica para a produção de biodiesel por transesterificação com conversão em ésteres de 98%.

Lin et al. (2020) utilizaram como catalisador CaO proveniente da calcinação da concha de ostras. A calcinação foi feita na temperatura de 1000°C durante 2 horas. A reação para a obtenção de biodiesel foi realizada com a utilização de óleo de cozinha residual com razão molar álcool:óleo de 9:1, 6% de catalisador e duração de 3 horas com sistema de aquecimento de microondas. A transesterificação apresentou uma conversão em ésteres de 87,30%. Os autores concluíram que a utilização de matérias-primas residuais poderão reduzir tanto os problemas de descarte de resíduos, como o custo de produção do biodiesel.

Revisão bibliográfica realizada por Basumatary et al. (2023) descreve biomassas ricas em cálcio que podem ser facilmente convertidas em catalisadores heterogêneos a base de CaO para a síntese de biodiesel por transesterificação. As biomassas citadas no artigo incluem cascas de ovos, lagosta, ostras e outros. Os resultados destas pesquisas revelaram elevados rendimentos na produção de biodiesel em condições experimentais ótimas. Os resultados também revelaram que a atividade catalítica depende da metodologia de preparo do catalisador. A modificação dos catalisadores à base de CaO pode ser feita usando métodos de incorporação, como por exemplo, de óxidos metálicos ou alcalinos. A modificação pode aumentar a estabilidade do catalisador, evitando a lixiviação. Além disso, o funcionalização com diferentes produtos químicos pode ajustar a acidez-basicidade dos sítios ativos e as propriedades texturais dos resíduos derivados da biomassa. Outros resultados revelaram que os catalisadores a base de nanopartículas de CaO apresentaram maior conversão em ésteres em comparação com CaO de tamanho maior. Os autores concluíram que os catalisadores derivados de óxido de cálcio a partir de biomassas podem ser utilizados como um produto sustentável e de baixo custo para a síntese de biodiesel em comparação com outros catalisadores heterogêneos comerciais.

## REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Produção e fornecimento de biocombustíveis. Disponível em <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/apresentacao>. Acesso em 18 out. 2024.

Angilelli, K.B.; Silva, L.R.C.; Borsato, D.; Clemente, M.A.J.; Oliveira, T.F.; Savada, F.Y.; Chendynski, L.T. Otimização da produção de biodiesel utilizando mistura de catalisadores baseados em óxidos metálicos. 59º Congresso Brasileiro de Química. João Pessoa – PB, novembro 2019. Disponível em <https://www.abq.org.br/cbq/2019/trabalhos/9/724-14384.html>. Acesso em 18 out. 2024.

Barbosa, Carolina Marques. Estudo da produção de biodiesel obtido a partir de óleos vegetais utilizando catálise heterogênea. Trabalho de Conclusão de Curso Química Industrial, Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, Diadema – SP, 2021.

Bharti, P.; Singh, B.; Dey, R.K. Process optimization of biodiesel production catalyzed by CaO nanocatalyst using response surface methodology. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, v.9, p. 269–280, 2019. <https://doi.org/10.1007/s40097-019-00317-w>.

Basumatary, F.S.; Brahma, S.; Hoque, M.; Das, B.K.; Selvaraj, M.; Brahma, S. Basumatary, S. Review. *Advances in CaO-based catalysts for sustainable biodiesel synthesis. Green Energy and Resources*, v.1, issue 3, september 2023.

Bueno, Lisandra Neri. Síntese e caracterização de catalisador heterogêneo para produção de biodiesel. Trabalho de Conclusão de Curso Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa – PR, 2019.

Cardoso, Thayssa Sales; Santos, Ronald Almeida; Costa, Rilder Tebias Toledo; Aviz, Emanuel Oliveira; Araújo, Josiney Farias; Silva, Arlesson Pereira; Freitas, Manolo Cleiton Costa; Correia, Leandro Marques. Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. A review of the use of heterogeneous catalysts for the production of biodiesel. *Brazilian Applied Science Review*, v. 4, n. 1, p. 240-276, 2020.

Cordeiro, Claudiney Soares, Silva, Fabiano Rosa; Wypych, Fernando; Ramos, Luiz Pereira. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química nova*, v. 34, p. 477-486, 2011.

Costa, Patrícia Pinto Kalil Gonçalves. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa Agroenergia. Brasília – DF, setembro 2011. ISSN 2177-4439.

Das, V.; Tripathi, A.M.; Borah, M.J.; Dunford, N.T.; Deka, D. Cobalt-doped CaO catalyst synthesized and applied for algal biodiesel production. *Renew. Energy* 2020, 161, 1110–1119.

Eid, Janaina Guedes. Transesterificação heterogênea catalisada por sílicas contendo sítios básicos e cátions cetilvinilimidazólio. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/17129.2022>.

Foroutan, R.; Mohammadi, R.; Esmaeili, H.; Mirzaee Bektashi, F.; Tamjidi, S. Transesterification of waste edible oils to biodiesel using calcium oxide magnesium oxide nanocatalyst. *Waste Manag.* 2020, 105, 373–383.

Lima, Francisco Cleudio Aguiar. Produção de biodiesel a partir de óleo de macaúba usando como catalisador óxido misto de alumínio e estanho. Dissertação de Mestrado em Tecnologias Química e Biológica, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2018.

Lin, Y.C.; Amesho, K.T.T.; Chen, C.E.; Cheng, P.C.; Chou, F.C. A cleaner process for green biodiesel synthesis from waste cooking oil using recycled waste oyster shells as a sustainable base heterogeneous catalyst under the microwave heating system. *Sustain. Chem. Pharm.* 2020, 17, 100310.

Lino, Catarina Isabel dos Santos. Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos nanoestruturados para produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Biológica. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2019.

Nurhayati; Amri, T.A.; Annisa, N.F.; Syafitri, F. The Synthesis of Biodiesel from Crude Palm Oil (CPO) using CaO Heterogeneous Catalyst Impregnated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Variation of Stirring Speed and Mole Ratio of Oil to Methanol. *J. Phys. Conf. Ser.* 2020, 1655.

Ooi, H.K.; Koh, X.N.; Ong, H.C.; Lee, H.V.; Mastuli, M.S.; Taufiq-Yap, Y.H.; Alharthi, F.A.; Alghamdi, A.A.; Mijan, N.A. Review Progress on Modified Calcium Oxide Derived Waste-Shell Catalysts for Biodiesel Production. *Catalysts*, v.11, n.2, p.194, 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11020194>.

Orsi, Helena Medeiros. Tecnologias de produção de biodiesel: uma revisão. Trabalho de Conclusão de Curso Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos – SP, 2021.

Perez, Rodolfo Salazar; Tapanes, Neyda de La Caridad Om; Feliciano, Carlos Adão Rockert; Diaz, Gisel Chenard; Gaidzinski, Roberta; Macedo, Maria Iaponeide Fernandes; Aranda, Donato Alexandre Gomes. Óxidos Metálicos tipo espinélio como catalisadores na produção de Biodiesel a partir de óleo e gordura residual. *Acta Scientiae et Technicae*, v.4, n.2, 2016. <https://doi.org/10.17648/uezo-ast-v4i2.128>

Prado, Roberta Gomes. Catalisadores heterogêneos derivados de hidróxidos duplos lamelares de Mg-Al e Ca-Al em reações de transesterificação para a produção de biodiesel. Tese de Doutorado em Ciências – Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte - MG, 2016.

Rahman, W.U.; Fatima, A.; Anwer, A.H.; Athar, M.; Khan, M.Z.; Khan, N.A.; Halder, G. Biodiesel synthesis from eucalyptus oil by utilizing waste egg shell derived calcium based metal oxide catalyst. *Process. Saf. Environ. Prot.* 2019, 122, 313–319.

Ramos, Luiz P.; Silva, Fabiano R.; Mangrich, Antonio S.; Cordeiro, Claudiney S. Tecnologias de produção de biodiesel. *Revista virtual de química*, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

Rocha, Bárbara Gonçalves; Cavalcante, Luis Carlos Duarte; Ferraz, Vany Perpétua; Pedrosa, Tércio Assunção; Ardisson, José Domingos; Fabris, José Domingos. Minério de nióbio como catalisador para produção de biodiesel. 73º Congresso Anual da ABM, ABM Week, São Paulo – SP, outubro 2018.

Shine, Luiza Sanae. Revisão crítica de técnicas para estudo de propriedades ácido-base de catalisadores heterogêneos. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, São Paulo, 2022.

Sousa, Amanda Soares.  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> obtido pelo método Pechini modificado para aplicação como catalisador nas reações de transesterificação e esterificação. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Rio Grande do Norte, 2023.

Widiarti N.; Holilah, H.; Bahruji, H.; Nugraha, R.E.; Suprpto, S.; Ni'mah, Y.L.; Prasetyoko, D. Coprecipitation and hydrothermal synthesis of CaO from dolomite in the presence of *Sapindus rarak* extract for biodiesel production: catalysts characterization and optimization. *Royal Society of Chemistry Advances*, v.14, issue 32, July 2024, p.23332-23340.