

VALORIZAÇÃO SUSTENTÁVEL DE BIOMASSA RESIDUAL AMAZÔNICA: SÍNTESE, FUNCIONALIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL

Klemerson L. da Silva¹; Thaissa S. Ribeiro¹; Beatriz dos S. Silva²; Orlando S. Neto³; Matheus A. Gonçalves³; Deborah da C. Fonseca⁴; Vicente da S. Lima⁴; Erica K. L. Mares⁵; Leyvison R. V. da Conceição^{1,3,4}.

¹Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará (klemersonluizsilva@gmail.com)

²Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará

³Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Pará

⁴Laboratório de Catálise e Oleoquímica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Campus Belém

⁵Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Campus Marabá Rural

Palavras-Chave: catálise, biodiesel, hidrocarbonização.

Introdução

A crescente demanda global por energia, aliada ao esgotamento dos combustíveis fósseis e seus impactos ambientais, impulsiona a busca por alternativas sustentáveis (Kushwaha *et al.*, 2023). O biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos derivados da reação de transesterificação ou esterificação (presença de ácidos graxos livres), de um triglicerídeo (gordura ou óleo) com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. Nesse contexto, o biodiesel, obtido a partir de matérias-primas refinadas como óleos vegetais, ou de baixa qualidade como óleo residual de fritura, assim como de gorduras animais, se torna uma opção promissora (Munyetwali *et al.*, 2022). A otimização do processo de produção do biodiesel, por meio do desenvolvimento de catalisadores eficientes, é crucial para a expansão desse biocombustível. Catalisadores para a síntese de biodiesel podem ser homogêneos ou heterogêneos, com características ácidas, básicas ou enzimáticas. Em escala industrial, predominam os homogêneos devido a condições reacionais menos severas e alta atividade catalítica. No entanto, exigem matérias-primas refinadas, necessitam de neutralização e geram alta quantidade de resíduos, elevando os custos de produção (Tacias *et al.*, 2019; Botton *et al.*, 2018).

Catalisadores heterogêneos são uma alternativa mais ecológica e econômica para a produção de biodiesel. Ao contrário dos homogêneos, são facilmente separados por filtração ou centrifugação, podem ser reutilizados e não geram resíduos corrosivos, tornando o processo mais sustentável (Oyekunle *et al.*, 2023). Resíduos de biomassa, tradicionalmente descartados, foram reaproveitados como precursores para a síntese de catalisadores heterogêneos, demonstrando o potencial de transformação de resíduos em produtos de alto valor agregado, como sementes de cupuaçu (Mendonça *et al.*, 2019), cascas de ovo (Odetoje *et al.*, 2021), caroços de murici (Ribeiro *et al.*, 2023), cascas de banana (Zurena *et al.*, 2021), semente de açaí (Lourenço *et al.*, 2021) evidenciando assim, a ampla disponibilidade de precursores e baixo custo de produção (Marija *et al.*, 2020).

Para aumentar a reutilização de catalisadores heterogêneos, o carvão ativado derivado de biomassa residual pode ser um potencial material para a síntese de catalisadores. Sua alta porosidade, estabilidade em meios ácidos e básicos além de sua grande área superficial o tornam um suporte ideal (Jamil *et al.*, 2021). Biocarvões, obtidos por processos como pirólise, torrefação ou carbonização hidrotérmica, possuem características únicas dependendo da biomassa e do método de produção (Cao *et al.*, 2017; Low *et al.*, 2021).

Convencionalmente, a produção de carvão ativado por pirólise exige secagem prévia da biomassa, um processo demorado e energeticamente caro. A carbonização hidrotérmica (HTC) oferece uma alternativa atraente, pois ocorre em condições supercríticas da água, dispensando a secagem e utilizando temperaturas mais baixas (150 a 250 °C). A técnica de hidrocarbonização envolve hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização, re-condensação e outros processos, promovendo a dissolução de componentes lignocelulósicos, facilitando a produção do biocarvão (Velusamy *et al.*, 2024; Fang *et al.*, 2018). Além disso, o processo por HTC tem a vantagem de apresentar de 60 a 80% de rendimento e o hidrocarvão produzido exibir uma estrutura com alta aromaticidade e maior conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio (Yihunu *et al.*, 2019), e a utilização do processo de HTC na produção de catalisadores baseado em biocarvão para a produção de biocombustível é pouco estudado (Abdullah *et al.*, 2021).

Utilizando como base a estabilidade dos hidrocarvões em meios ácidos e alcalinos, este estudo propôs a síntese de biocarvão, através da técnica de Carbonização Hidrotérmica (HTC) de biomassa residual da extração do óleo de andiroba (TA), e sua posterior funcionalização por meio da impregnação de óxidos metálicos, a fim de obter catalisadores com propriedades ácidas e alcalinas. Os catalisadores ácidos e básicos foram utilizados para aplicação na produção de ésteres metílicos, a partir do óleo de soja refinado e do óleo de soja residual de fritura, e avaliados quanto às suas características morfológicas e físico-químicas.

Material e Métodos

Síntese do suporte e impregnação de fase ativa

As tortas de andiroba foram moídas e submetidas a um tratamento hidrotérmico (1:10 m/v, 180 °C, 24 h). O hidrocarvão obtido (HCTA) foi filtrado, lavado com água quente e seco. Catalisadores básicos foram preparados por impregnação via úmida com diferentes proporções de Aluminato de sódio (5, 15 e 25%), agitados por 2 h, secos e calcinados a 600 °C por 4 h, sendo chamados de $x\text{NaAlO}_2/\text{HCTA}$ (onde "x" indica a concentração de aluminato). Da mesma forma, catalisadores ácidos foram sintetizados com proporções de molibdênio (5, 15 e 25%) a partir do $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, agitados por 2 h, secos e calcinados a 450 °C por 3 h, chamados de $y\text{Mo}/\text{HCTA}$ (onde "y" indica a concentração de molibdênio).

Caracterização físico-química dos óleos

Índice de acidez e Viscosidade cinemática

O índice de acidez dos óleos utilizados foi determinado a partir do método oficial da AOCS Cd 3d-63 (AOCS, 2001), utilizando a unidade de mg KOH/g. A Viscosidade Cinemática à 40 °C foi determinada de acordo com o método ASTM D 445, utilizando um viscosímetro do modelo Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Modelo nº 520 23).

Caracterização dos catalisadores

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por dispersão em energia (EDS).

Os espectros de FT-IR foram registrados em um espectrômetro Perkin Elmer modelo FTIR System Spectrum GX. As amostras foram prensadas em KBr, e os espectros obtidos na faixa de 4000-400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e um total de 32 acumulações. A morfologia do material foi avaliada em um microscópio Tescan, modelo VEJA 3LMU e a análise de EDS foi realizada em um sistema de micro-análise Oxford, modelo AZTec Energy X-Act, resolução de 129 eV.

Caracterização físico-química do biodiesel

Teor de éster

O teor de éster dos produtos das reações de transesterificação foi determinado por cromatografia gasosa, usando heptano como solvente e heptadecanoato de metila como padrão. As análises foram feitas em um cromatógrafo a gás Varian CP 3800 com detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar CP WAX 52 CB (30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro

e 0,25 μm de filme). O gás hélio foi usado como fase móvel a 1 mL min^{-1} , com volume de injeção de $1 \mu\text{L}$ e temperatura inicial do forno de $170 \text{ }^\circ\text{C}$, aumentando $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $250 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme metodologia adaptada da norma EN14103.

Síntese de Biodiesel

As reações de transesterificação foram realizadas em um reator PARR 5000 Multireactor, com agitação fixa de 900 RPM. Os catalisadores foram ativados a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h antes dos testes. As reações com óleo de soja utilizaram catalisadores básicos nas condições: $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, RM 15:1, [c] 6%. As reações com óleo residual de fritura utilizaram catalisadores ácidos em condições de: $140 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, RM 20:1, [c] 5%. Os catalisadores recuperados foram lavados com álcool etílico absoluto e hexano, secos a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h e armazenados. O biodiesel foi lavado com água destilada quente e seco a $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Resultados e Discussão

Caracterização físico-química dos óleos

A qualidade do biodiesel depende da matéria-prima oleaginosa. Por isso, é crucial determinar as características físicas e químicas dos óleos de soja e residual de fritura usados nas reações de transesterificação. As propriedades estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1 – Características físico-químicas das matrizes oleaginosas

Matriz	Propriedades	Resultados
Óleo de soja	Índice de acidez (mg KOH/g)	0,23
	Viscosidade cinemática (mm^2/s)	35,2
Óleo residual de fritura	Índice de acidez (mg KOH/g)	2,74
	Viscosidade cinemática (mm^2/s)	37,8

O óleo de soja apresentou acidez de $0,23 \text{ mg KOH/g}$, abaixo do limite da Anvisa ($0,3 \text{ mg KOH/g}$), enquanto o óleo de fritura residual teve acidez de $2,74 \text{ mg KOH/g}$, 12 vezes maior, adequado para transesterificação com catalisadores ácidos. A viscosidade do óleo de soja foi de $35,2 \text{ mm}^2/\text{s}$, de acordo com Dantas (2010), enquanto a do óleo de fritura residual foi de $37,8 \text{ mm}^2/\text{s}$, aumento devido à formação de polímeros por oxidação (Morais, 2011).

Influência da concentração de fase ativa nos catalisadores

Aluminato de sódio e Molibdênio

A influência da concentração de aluminato de sódio nos catalisadores básicos e de molibdênio nos catalisadores ácidos foi estudada em concentrações de 5, 15 e 25%, em relação ao teor de éster do biodiesel. As reações com catalisadores básicos ocorreram a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, com RM 15:1 e [c] 6%, e com catalisadores ácidos a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, com RM 20:1 e [c] 5%, todas em condições não otimizadas.

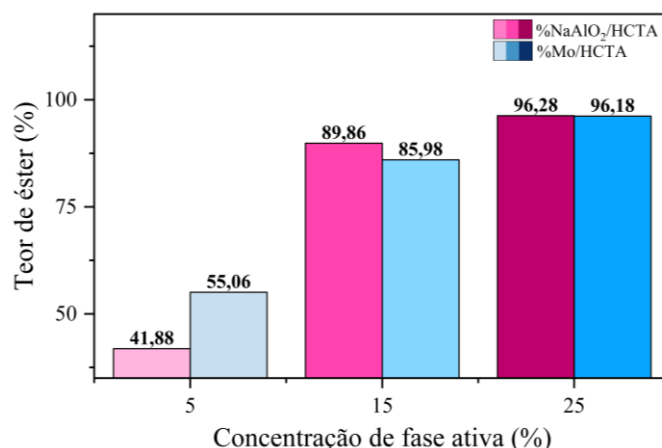


Figura 1. Influência da concentração de Aluminato de sódio e Molibdênio nos catalisadores

Os catalisadores com 5, 15 e 25% de aluminato de sódio apresentaram teores de éster de 41,88%, 89,86% e 96,28%, respectivamente. A transesterificação ocorre nos sítios ativos da superfície, afetando a atividade catalítica (Liu *et al.*, 2018). O catalisador com 25% de aluminato de sódio foi selecionado por seu desempenho superior, com teor de éster acima de 95%, sendo denominado 25NaAlO₂/HCTA. Para os catalisadores com 5, 15 e 25% de molibdênio, os teores foram de 55,06%, 85,98% e 96,18%. O aumento do teor de éster deve-se ao maior número de sítios ácidos na superfície, relacionados à troca iônica durante a reação (Almeida *et al.*, 2014). O catalisador com 25% de molibdênio também foi escolhido por gerar teor superior a 95%, sendo denominado 25Mo/HCTA.

Caracterização do catalisador

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros FT-IR para HCTA, NaAlO₂ e o catalisador 20NaAlO₂/HCTA podem ser visualizados na Figura 2.

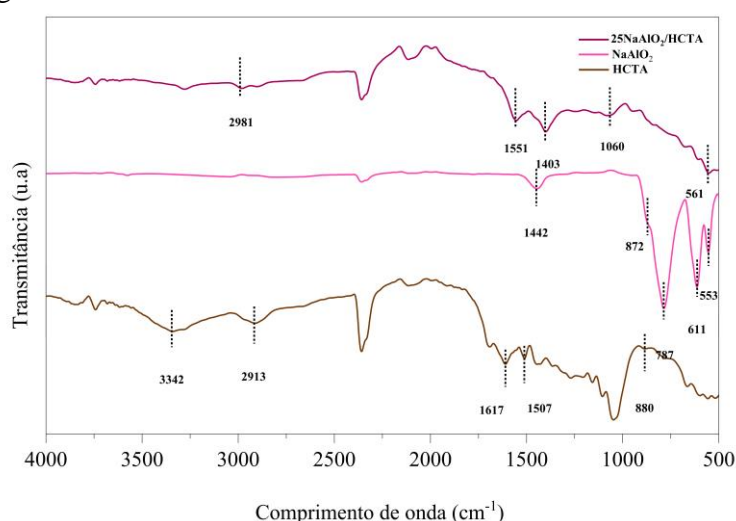


Figura 2. Espectros FTIR do HCTA, NaAlO₂ e do catalisador 25NaAlO₂/HCTA

Para o suporte HTCA, foram identificadas bandas de C=C (1507 cm⁻¹) e C=O (1617 cm⁻¹), além de =C-H (880 cm⁻¹), C-H (2913 cm⁻¹) e -OH (3342 cm⁻¹). No NaAlO₂, o pico em 1442 cm⁻¹ indica carbonatos (CO₃²⁻), e as bandas em 872 cm⁻¹, 787 cm⁻¹, 611 cm⁻¹ e 553 cm⁻¹ correspondem a O-O, AlO₄, Al-O e O-Na-O. No 25NaAlO₂/HCTA, foram observadas bandas de C=H, C=O e C-C (2981 cm⁻¹, 1551 cm⁻¹, 1403 cm⁻¹), além de O-O (1060 cm⁻¹) e O-Na-O (561 cm⁻¹), indicando a impregnação de sódio.

Os espectros FT-IR para HCTA, MoO₃ e o catalisador 25MoO₃/HCTA podem ser visualizados na Figura 3.

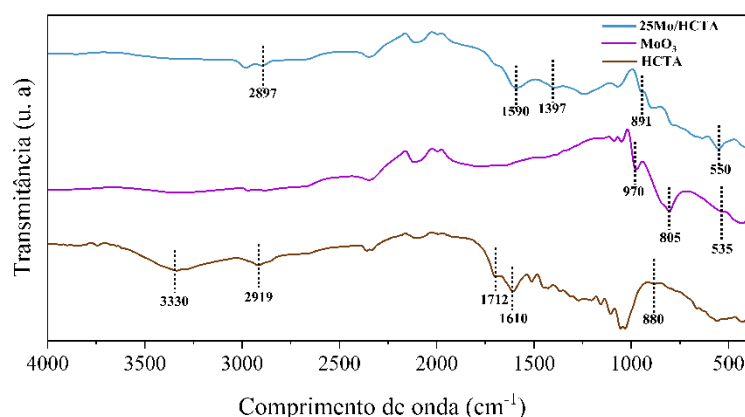


Figura 3. Espectros FTIR do HCTA, MoO₃ e do catalisador 25Mo/HCTA

No espectro de MoO_3 (lilás), a banda em 535 cm^{-1} é característica de Mo-O , enquanto as bandas em 805 cm^{-1} e 970 cm^{-1} correspondem a Mo-O-Mo e Mo=O , respectivamente (Chithambarara *et al.*, 2013). No HTCA (marrom), foram identificadas bandas de C=C (1610 cm^{-1}) e C=O (1712 cm^{-1}), além de =C-H (880 cm^{-1}), C-H (2919 cm^{-1}) e -OH (3330 cm^{-1}) (Abdullah *et al.*, 2021). No 25Mo/HCTA (azul), há bandas de C=C , C=O e C-H em 1397 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} e 2897 cm^{-1} , e bandas de Mo-O e Mo-O-O em 550 cm^{-1} e 891 cm^{-1} , sugerindo o sucesso da impregnação do molibdênio no suporte.

MEV/EDS

A Figura 4 mostra a análise morfológica, composição química e mapeamento dos elementos na superfície dos materiais. As micrografias da biomassa (4a) e do suporte (4b) indicam ausência de morfologia específica, mas diferença no número de poros formados pela carbonização hidrotérmica. O MoO_3 (4c) exibe bastonetes com morfologia otorrômbica, típica de síntese acima de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (Gonçalves *et al.*, 2024), e o aluminato de sódio tem aglomerados esféricos (Santos *et al.*, 2024). Os catalisadores ácido (4e) e básico (4h) mostram superfícies irregulares com poros e canais formados pela carbonização de materiais lignocelulósicos (Ribeiro *et al.*, 2023). As imagens 4f e 4i confirmam a presença de molibdênio, sódio e alumínio, indicando o sucesso da impregnação, com boa dispersão dos elementos, essencial para a eficiência catalítica dos materiais.

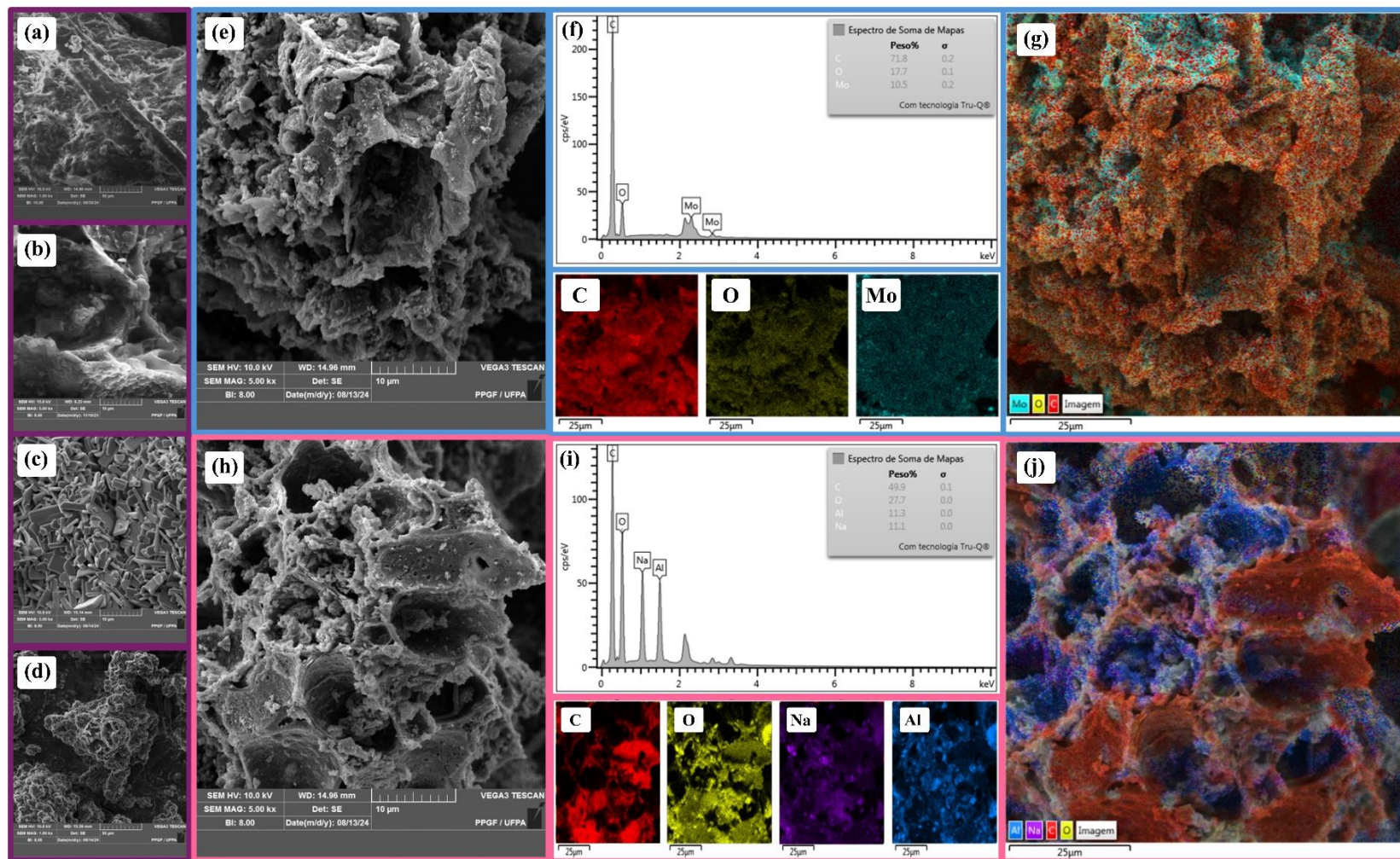


Figura 4. análise morfológica de TA (a), HCTA (b), MoO_3 (c), NaAlO_2 (d), $25\text{Mo}/\text{HCTA}$ (e), $25\text{NaAlO}_2/\text{HCTA}$ (h), composição química dos catalisadores ácido (f) e básico (i), e seus mapas elementares (g) e (j), respectivamente.

Avaliação de eficiência e reusabilidade dos catalisadores

Os catalisadores heterogêneos alcalinos e ácidos apresentam algumas características e vantagens, entre elas a facilidade de separação de fases, possibilitando seu reuso em diversas reações, o que melhora o aspecto econômico quando comparado aos catalisadores homogêneos. Assim, a Figura 4 exibe os ciclos reacionais aos quais os catalisadores 25NaAlO₂/HCTA e 25Mo/HCTA foram submetidos em condições não otimizadas neste trabalho.

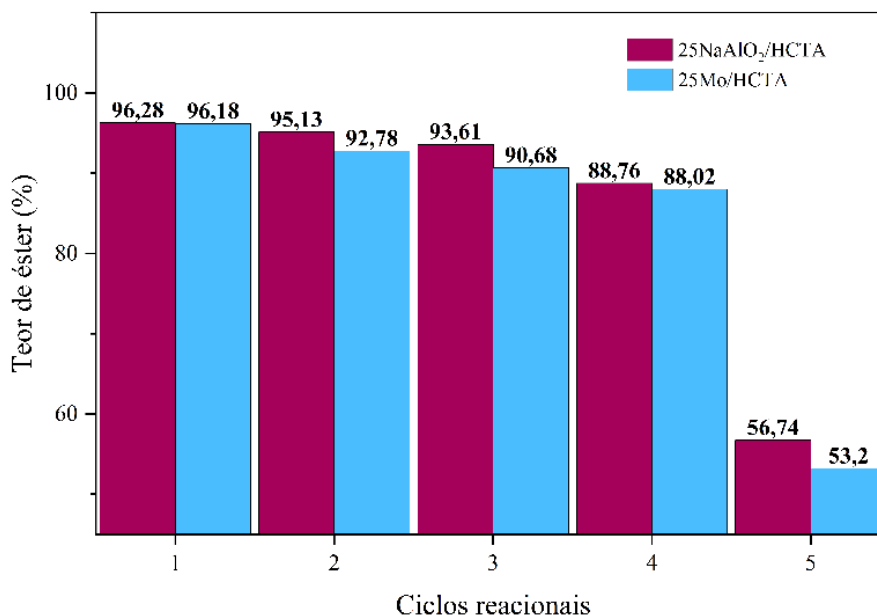


Figura 4. Avaliação da eficiência dos catalisadores sintetizados

A Figura 4 mostra os teores de éster acima de 80% nos primeiros quatro ciclos reacionais, em condições não otimizadas. A maior diferença foi de 2,93% no terceiro ciclo. A queda no 5º ciclo (56,74% e 53,2%) é atribuída à lixiviação e obstrução dos sítios ativos por matéria orgânica e à perda de massa do catalisador (Zhang *et al.*, 2020; Santos *et al.*, 2024).

Comparação do desempenho dos catalisadores sintetizados com outros da literatura para produção de biodiesel

25NaAlO₂/HCTA

Na Tabela 2, catalisadores básicos heterogêneos foram comparados quanto à atividade catalítica e parâmetros de reação para produção de biodiesel. O catalisador 25NaAlO₂/HCTA obteve teor de éster de 95,9%, semelhante à eficiência de catalisadores básicos mencionados na literatura.

Tabela 2 – Catalisadores baseados em NaAlO₂ aplicados na síntese de biodiesel.

Catalisador	Matéria-prima	Conversão (%) (T, RM, C, t)	Número de ciclos	Referência
NaAlO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	Óleo de palma	97,65 (64,72; 20,79; 10,86; 3)	6	Zhang <i>et al.</i> (2020)
NaAlO ₂ /HNT	Óleo de palma	99,15 (65,12; 16,79; 8,82; 3)	5	Ning <i>et al.</i> (2021)
25-NaAlO ₂ /CuFe ₂ O ₄	Óleo de soja	95,9 (95, 13, 8, 1)	5	Santos <i>et al.</i> (2024)
25NaAlO ₂ /HCTA	Óleo de soja	96,28 (80, 15, 6, 2)	5	Este estudo

Legenda: T – temperatura (°C); RM – razão molar; C – concentração de catalisador (% massa) e t – tempo (h).

O catalisador 25NaAlO₂/HCTA alcançou um teor de éster de 96,28%, comparável a outros catalisadores básicos da literatura. Destaca-se pelo desempenho eficiente em 2 h e com uma baixa razão molar de MeOH:óleo (15:1), tornando o processo mais econômico. Além disso, manteve boa estabilidade e atividade por cinco ciclos de reação.

25Mo/HCTA

A Tabela 3 mostra a comparação do catalisador 25Mo/HCTA com outros catalisadores ácidos sólidos aplicados à produção de biodiesel relatados na literatura.

Tabela 3 – Catalisadores baseados em Molibdênio aplicados na síntese de biodiesel.

Catalisador	Matéria-prima	Conversão (%) (T, RM, C, t)	Número de ciclos	Referência
MoO ₃ /SrFe ₂ O ₄	Óleo de fritura	95,4 (164; 40; 10; 4)	8	Gonçalves <i>et al.</i> (2021b)
5Mo/ZSM-22	Óleo de fritura	78,2 (140; 9; 2; 12)	4	Zhang <i>et al.</i> (2022)
MoO ₃ /Grafeno	Óleo de fritura	95,6 (140; 35; 6; 5)	5	Silva <i>et al.</i> (2023)
25Mo/HCTA	Óleo de fritura	96,18 (140; 20; 5; 2)	5	Este estudo

Legenda: T – temperatura (°C); RM – razão molar; C – concentração de catalisador (% massa) e t – tempo (h).

Analisando a Tabela 3, pode-se observar que mesmo ao utilizar condições reacionais não otimizadas para o estudo, o catalisador apresenta bom desempenho catalítico, semelhante aos demais relatados, o que confirma o potencial do catalisador, bem como indica que o uso do catalisador pode levar a um processo de produção de biodiesel com maiores benefícios econômicos, visto que apresentou vantagens como menor tempo de reação, baixa razão molar e uma concentração de catalisador média, em relação aos demais.

Comparação dos catalisadores 25NaAlO₂/HCTA e 25Mo/HCTA com diferentes catalisadores baseados em biocarvão

A Tabela 4 mostra o desempenho no processo de produção de biodiesel dos catalisadores desenvolvidos neste estudo, bem como de outros catalisadores heterogêneos à base de biocarvão de diferentes biomassas relatados na literatura.

Tabela 4 - Diferentes tipos de catalisadores heterogêneos à base de carbono e seus parâmetros de síntese para produção de biodiesel.

Biomassa	Catalisador	Síntese de catalisador				Condições reacionais				Teor de éster (%)	Ciclos	Referências
		Carbonização		Funcionalização do biocarvão		T (°C)	t (h)	Catalisador (% em peso)	RM (MeOH:óleo)			
		T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)							
Sementes de cupuaçu	CCS	800	4	-	-	80	8	10	10 : 1	98,0	2	Mendonça et al. (2019)
fibra de mesocarpo	MFHAC-4 K ₂ CO ₃ / Cu	200	24	600	3	70	2	5	12 : 1	96,2	6	Abdullah et al. (2021)
Cascas de açaí	ASA-800/4	800	4	-	-	100	1	12	18 : 1	98,6	4	Mares et al. (2021)
casca do caroço de murumuru	BC750-S	750	1	200	4	90	1.5	5	20 : 1	98,35	4	Corrêa et al. (2023)
Torta de Andiroba	25NaAlO ₂ /HCTA	180	24	600	4	80	2	6	15 : 1	96,28	5	Este estudo
Torta de Andiroba	25Mo/HCTA	180	24	450	3	140	2	5	20 : 1	96,18	5	Este estudo

Legenda: T – temperatura (°C); RM – razão molar; C – concentração de catalisador (% massa), t – tempo (h) e (-) – não consta.

Os catalisadores $25\text{NaAlO}_2/\text{HCTA}$ e $25\text{Mo}/\text{HCTA}$ mostraram boa estabilidade, com teores de ésteres acima de 50% até o 5º ciclo, mesmo em condições não otimizadas. Isso supera a estabilidade de catalisadores como CCS, ASA-800/4 e BC750-S, que alcançaram apenas dois a quatro ciclos em suas condições otimizadas. A carbonização hidrotérmica, que utiliza água em condições supercríticas e temperaturas mais baixas, foi uma alternativa eficiente para gerar materiais porosos. Os dados da Tabela 4 reforçam a viabilidade da biomassa residual, assim como a torta de andiroba, para a síntese de catalisadores sólidos ácidos ou básicos aplicados na síntese de biodiesel.

Conclusões

Os catalisadores $25\text{Mo}/\text{HCTA}$ e $25\text{NaAlO}_2/\text{HCTA}$ foram desenvolvidos com sucesso para a aplicação na síntese de biodiesel, utilizando fontes de triglicerídeos de diferentes propriedades. Diferentes técnicas de caracterização, como FT-IR, MEV e EDS demonstraram a presença de componentes responsáveis pelo desempenho catalítico eficiente do material sintetizado. A aplicação desses catalisadores permitiu a obtenção de biodiesel com um teor máximo de éster de 96,28% para catalisadores básicos e 96,18% para os catalisadores ácidos, nas condições de temperatura de reação de 80 °C, razão molar MeOH:óleo de 15:1, dosagem de catalisador de 6,0% e tempo de reação de 2 h, e temperatura de reação de 140 °C, razão molar MeOH:óleo de 20:1, dosagem de catalisador de 5,0% e tempo de reação de 2 h, respectivamente, sem perda significativa no desempenho catalítico (>85%) durante quatro ciclos de reação, além da separação simples e eficaz dos catalisadores, característica dos catalisadores heterogêneos. Os altos valores de teores de ésteres obtidos revelam a viabilidade promissora do uso de resíduos de biomassa amazônica como precursores alternativos para a síntese de catalisadores ácido ou básico heterogêneo compatível para aplicação no processo de produção de biodiesel. Além disso, este estudo enfatiza que os óleos ácidos residuais, e de baixo custo são fontes viáveis de lipídios para a produção de biodiesel, obtendo um produto com alto valor agregado a partir de resíduos, o que reduz os custos de produção de biodiesel em escala industrial.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Catálise e Oleoquímica (LCO/UFPA), Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis (LAPAC/UFPA) e ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões da UFPA (LEVAP/UFPA) pelo apoio estrutural.

Referências

- ABDULLAH, R. F., RASHID, U., IBRAHIM, M. L., NOLHAKIM, M. A. H. L., MOSER, B. R., ALHARTHI, F. A., Bifunctional biomass-based catalyst for biodiesel production via hydrothermal carbonization (HTC) pretreatment – Synthesis, characterization and optimization. **Process Safety and Environmental Protection**, 2021, v. 156, 219-230.
- ALMEIDA, R. M., SOUZA, F. T. C., JUNIOR, M. A. C., ALBURQUEQUE, N. J. A., MENEGHETTI, S. M. P., MENEGHETTI, M. R., Melhorias na acidez para TiO_2 e SnO_2 via impregnação com MoO_3 para a esterificação de ácidos graxos. **Catal. Comum.**, v. 46, 2014, 179-182.
- CAO, X., SUN S., SUN R., Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: A review, **RSC Adv.**, 2017, v. 7, 48793-48805.
- CHITHAMBARARAJ, A.; SANJINI, N. S.; CHANDRA BOSE, A.; VELMATHI, S. Flower-like hierarchical h-MoO_3 : new findings of efficient visible light driven nano photocatalyst for methylene blue degradation. **Catalysis Science & Technology**, 2013, 3, 1405.

D.T. OYEKUNLE, M. BARASA, E.A. GENDY, S.K. TIONG. Heterogeneous catalytic transesterification for biodiesel production: feedstock properties, catalysts and process parameters. **Process Saf. Environ. Prot.**, 177, pp. 844-867, 2023.

DANTAS, M. B.; *Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento*, João Pessoa: UFPB, 2010. Tese de Doutorado Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

FANG, J., ZHAN, L., OK, Y.S., GAO, B., Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. **J. Ind. Eng. Chem.**, 2018, v. 57, 15-21.

GONÇALVES, M.A., MARES E.K.L., ZAMIAN, J.R., FILHO, G.N.R., CONCEIÇÃO L.R.V., Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst $\text{MoO}_3/\text{SrFe}_2\text{O}_4$. **Fuel**, 304 121463, 2021.

JAMIL, F., KUMAR, P. S. M., AL-HAD, L., MYINT, M. T. Z., AL-MUHTASEB, A. H., Heterogeneous carbon-based catalyst modified by alkaline earth metal oxides for biodiesel production: Parametric and kinetic study, *Energy Conversion and Management*: **X**, v. 10, 2021, 100047.

LIU, K.; WANG, R.; YU, M., An efficient, recoverable solid base catalyst of magnetic bamboo charcoal: Preparation, characterization, and performance in biodiesel production. **Ren. Energy**, v. 127, 2018, 531-538.

LOURENÇO, E. K. M.; ARRAIS, M. G.; TERESA, P. S. L.; NARCISO, G. R. F.; ZAMIAN, J. R.; CONCEIÇÃO, L. R. V. Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: Optimization of the biodiesel production process, **Fuel**, v. 299, 120887, 0016-2361, 2021.

LOW, W. Y., YEE F., A review on lignocellulosic biomass waste into biochar-derived catalyst: Current conversion techniques, sustainable applications and challenges, **Biomass and Bioenergy**, v. 154, 2021, 106245.

MARIJA, R.M.; MIODRAG, V.Z.; DJORDJE, N.V.; JUGOSLAV, B.K.; IVANA, B.B.; VLADA, B.V.; OLIVERA, S.S. Valorization of walnut shell ash as a catalyst for biodiesel production, **Renewable Energy**, Volume 147, Part 1, 2020, Pages 1033-1043, ISSN 0960-1481.

MENDONÇA, I. M.; MACHADO, F. L.; SILVA, C. C.; DUVOISIN, J. R. S.; TAKENOB, M. L.; MAIA, P. J. L. Application of calcined waste cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) seeds as a lowcost solid catalyst in soybean oil ethanolsis: statistical optimization. **Energy Convers Manage** 2019; 200:112095.

MORAIS, V. S.; *Avaliação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima utilizada: óleos residuais de fritura de diferentes tipos e fontes*. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, Vitória, 2011.

MUNYENTWALI, A.; LI, H.; YANG, Q. Review of advances in bifunctional solid acid/base catalysts for sustainable biodiesel production. **Appl. Catal. A Gen.** 2022, 633, 118525.

NING, YILIN *et al.* Sono-modified halloysite nanotube with NaAlO_2 as novel heterogeneous catalyst for biodiesel production: Optimization via GA_BP neural network. **Renewable Energy**, v. 175, p. 391-404, 2021.

ODETOYE, T.E.; AGU, J.O.; AJALA, E.O. Biodiesel production from poultry wastes: Waste chicken fat and eggshell, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Volume 9, Issue 4, 2021, 105654, ISSN 2213-3437

RIBEIRO, T. S., GONÇALVES, M. A., FILHO, G. N. R., CONCEIÇÃO, L. R. V. Functionalized Biochar from the Amazonian Residual Biomass Murici Seed: An Effective and Low-Cost Basic Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis. **Molecules**, 28 (24), 7980, 2023.

SANTOS, H. C. L.; GONÇALVES, M. A.; LIMA, V. S.; VIEGAS, A. C.; FILHO, G. N. R.; CONCEIÇÃO, L. R. V., $\text{NaAlO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ as a novel basic magnetic heterogeneous catalyst for effective biodiesel production: Synthesis, characterization, and optimization via RSM-FCCD modeling approach. **Pro. Saf. and Env. Protection**, v. 189, 228-245, 2024.

SILVA, P. M. M., GONÇALVES, M. A., DA LUZ CORRÊA, A. P., DA LUZ, P. T. S., ZAMIAN, J. R., DA ROCHA FILHO, G. N., DA CONCEIÇÃO, L. R. V. Preparation and characterization of a novel efficient catalyst based on molybdenum oxide supported over graphene oxide for biodiesel synthesis. **Renewable Energy**, 211, 126-139, 2023.

V. BOTTON, L. PIOVAN, H.F. MEIER, D.A. MITCHELL, J. CORDOVA, N. KRIEGER. Optimization of biodiesel synthesis by esterification using a fermented solid produced by *Rhizopus microsporus* on sugarcane bagasse. **Bioproc Biosyst Eng**, 41, pp. 573-583, 2018.



V.G. TACIAS-PASCACIO, B. TORRESTIANA-SÁNCHEZ, L.D. MAGRO, J.J. VIRGEN-ORTÍZ, F.J. SUÁREZ-RUÍZ, R.C. RODRIGUES, et al. Comparison of acid, basic and enzymatic catalysis on the production of biodiesel after RSM optimization. **Renew Energy**, 135, pp. 1-9, 2019.

VELUSAMY, J. K., ISABEL, B., PERIYASAMY, S., THIRUVENKADAM, A., RAVIKUMAR, H., GUPTA, S. K., LÓPEZ-MALDONADO, E. A., Role of biochar as a greener catalyst in biofuel production: Production, activation, and potential utilization – A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 105732, 2024.

YIHUNU, E. W., MINALE, M., ABEBE, S., LIMIN, M., 2019. Preparation, characterization and cost analysis of activated biochar and hydrochar derived from agricultural waste: a comparative study. **SN Appl. Sci.** v. 1, 873.

ZHANG, W., WANG, C., LUO, B., HE, P., ZHANG, L., WU, G. Efficient and economic transesterification of waste cooking soybean oil to biodiesel catalyzed by outer surface of ZSM-22 supported different Mo catalyst. **Biomass and Bioenergy**. 167, 2022, 106646.

ZHANG, Y. *et al.* Catalytic performance of NaAlO₂/γ-Al₂O₃ as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: Optimization using response surface methodology. **Energy conversion and management**, v. 203, p. 112263, 2020.