

# APROVEITAMENTO DA SiO<sub>2</sub> E DO CaO EXTRAÍDOS DA PALHA DE MILHO E DAS CONCHAS DE SURURU PARA SÍNTESE DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS BÁSICOS

José Sebastião C. Vieira<sup>1</sup>; Taís L. Sousa<sup>2</sup>; Lina M. G. Agudelo<sup>3</sup>; Makson R. de M. Rodrigues<sup>4</sup>; João D. A. do Ano<sup>5</sup>; Raquel S. de Sousa<sup>6</sup>; Beatriz B. da Silva<sup>7</sup>; Francisco W. P. de Carvalho<sup>8</sup>.

<sup>1</sup>Instituto Federal do Maranhão-Campus São José de Ribamar, e-mail: [sebastiaocidreira@ifma.edu.br](mailto:sebastiaocidreira@ifma.edu.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Tocantins, e-mail: [lima.tais@gmail.uft.edu.br](mailto:lima.tais@gmail.uft.edu.br)

<sup>3</sup>Universidade Federal do Tocantins, e-mail: [Grajales@mail.uft.edu.br](mailto:Grajales@mail.uft.edu.br)

<sup>4</sup>Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca, e-mail: [makson.rodrigues@ifma.edu.br](mailto:makson.rodrigues@ifma.edu.br)

<sup>5</sup>Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca, e-mail: [joaodarlon12317@gmail.com](mailto:joaodarlon12317@gmail.com)

<sup>6</sup>Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca, e-mail: [sousaraquel@acad.ifma.edu.br](mailto:sousaraquel@acad.ifma.edu.br)

<sup>7</sup>Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca, e-mail: [barros.beatriz@acad.ifma.edu.br](mailto:barros.beatriz@acad.ifma.edu.br)

<sup>8</sup>Instituto Federal do Maranhão-Campus Zé Doca, e-mail: [Francisco.carvalho@ifma.edu.br](mailto:Francisco.carvalho@ifma.edu.br)

**Palavras-chave:** Resíduos agroindustriais, preparação, catálise heterogênea.

## 1 INTRODUÇÃO

A catálise desempenha um papel essencial nos diversos setores da indústria, como petroquímica, geração de energia, combate à poluição ambiental e farmacêutica (Cui et al., 2022).

A valorização do catalisador reside na sua capacidade de acelerar ou inibir uma reação química, ou ainda direcionar as reações para vários produtos. Neste sentido, a velocidade de uma reação depende da cinética e do catalisador utilizado (Sousa, 2024).

No processo de obtenção de biodiesel, catalisadores são essenciais para uma transesterificação mais eficiente, pois ao acelerar a velocidade da reação, reduz o tempo reacional, um fator importante no custo-benefício de produção desse setor. Existem três tipos de catalisadores que podem ser utilizados nessa reação, o enzimático, o homogêneo e o heterogêneo. (Helwani et al., 2009).

Na catálise homogênea, o catalisador opera na mesma fase que os reagentes. Apesar de sua alta seletividade, fácil controle dos parâmetros reacionais e o baixo custo, a fase de purificação do biodiesel quando se utiliza uma base forte, necessita de processos dispendiosos na etapa de separação desse catalisador, resultando a geração de efluentes (Orege et al., 2022). Para usar essa rota catalítica, é necessário o emprego de óleos com teor de ácidos graxos livres (AGL)  $\leq 0,5\%$  e que seja isento de umidade ou contenha no máximo  $0,25\%$  H<sub>2</sub>O, pois há sempre um conflito entre a transesterificação dos triglicerídeos (que geram os ésteres) e a saponificação desses ácidos graxos livres que resulta na formação de sais de ácidos graxos (sabão), diminuindo o rendimento e dificultando a separação, lavagem e purificação do biodiesel (Vieira et al., 2018).

Em geral, na catálise heterogênea o catalisador é sólido enquanto os demais reagentes são líquidos. Essa característica facilita a separação do catalisador do meio reacional para reutilização do mesmo, além de eliminar problemas de tratamento de

efluentes. Além disso, não há necessidade do teor de AGL da matéria-prima ser  $\leq 0,5\%$  (Orege et al., 2022).

Devido aos benefícios da catálise heterogênea em detrimento da homogênea, a síntese de biodiesel empregando catalisadores heterogêneos tem recebido muita atenção dos pesquisadores e da indústria, dado que estudar e encontrar rotas tecnológicas para utilização desses insumos se faz necessário, com o intuito de explorar a diversidade das inúmeras matérias-primas renováveis para a produção de biodiesel. O Brasil desponta como um país com alto potencial para a produção de biocombustíveis. Em função de sua localização geográfica, possui uma biodiversidade exuberante contendo diversas plantas oleaginosas e resíduos agropecuários capazes de potencializar a produção de biodiesel de forma ambientalmente sustentável (Vieira, 2017; Cruz et al., 2020; Orege et al., 2022).

Uma alternativa que permite mitigar os inconvenientes da transesterificação tradicional é a transesterificação por catálise heterogênea. Nesta, o catalisador é recuperado e reutilizado várias vezes, gera menos efluentes e ainda reduz os custos do processo produtivo do biodiesel. Devido à quantidade e força de sítios ativos de caráter ácido e/ou básico dos catalisadores sólidos, estes possuem propriedades hidrofílicas, alta seletividade e atividades termo catalíticas elevadas, que colocam esses materiais na rota de produção de biodiesel (Hasheminejad et al., 2011; Zanette et al., 2011).

A concepção e o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos a partir de materiais mesoporosos tem recebido bastante atenção devido seu potencial como suporte sólido inorgânico com porosidade e alta área superficial específica. Neste sentido, catalisadores heterogêneos básicos consistindo de uma matriz mesoporosa impregnada com óxido básico contendo alta estabilidade química e térmica, capazes de proporcionar a separação de fases do meio reacional e de serem reutilizados ao longo do processo de produção de biodiesel visando à redução dos impactos ambientais e dos elevados custos de obtenção de biodiesel, têm ocupado lugar de destaque no cenário de inovação tecnológica (De Lima; Ronconi; Mota, 2016; Fatimah et al., 2023).

Na região do Alto Turi – MA são encontradas palhas de milho (*Zea mays*) como resíduo da agricultura familiar, cujas cinzas podem servir de matriz na preparação do catalisador heterogêneo. Além de fontes residuais naturais como as conchas de sururu (*Mytella charruana*), um molusco que faz parte da culinária maranhense de onde se pode extrair o CaO para ser ancorado na matriz (cinzas da palha de milho) do referido catalisador.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar um catalisador sólido constituído de uma matriz mesoporosa rica em sílica ( $\text{SiO}_2$ ) como as cinzas da casca de milho (*Zea mays*) e nela incorporar o óxido de cálcio (CaO) extraído das conchas do sururu (*Mytella charruana*) para transesterificar materiais graxos por catálise heterogênea básica.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1 Materiais**

As principais matérias-primas utilizadas neste trabalho para a produção dos catalisadores foram: a casca de milho (*Zea mays*) adquirida junto a agricultores familiares da região do Alto Turi maranhense e as conchas de sururu (*Mytella charruana*) que foram coletadas em feiras livres e mercados de São Luís – MA. Tais materiais foram transportadas para o Laboratório de Materiais (LabMat) do IFMA – Campus Monte Castelo, onde foram preparadas para a síntese e caracterização do

catalisadores heterogêneos suportados com SiO<sub>2</sub> e dopados com diferentes teores de CaO.

## 2.2 Preparação do suporte e do dopante

As palhas de milho, *Zea mays* (Zm), selecionadas, foram lavadas com água corrente e seca em estufa a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Em seguida, foram trituradas em liquidificador e peneiradas abaixo de 0,12 mm. O suporte do catalisador heterogêneo (Zm) foi preparado a partir da calcinação do pó oriundo das palhas de milho (rica em SiO<sub>2</sub>) a  $800^\circ\text{C}$  durante 2 horas em forno mufla.

As conchas do sururu, *Mytella charruana* (Mc) coletadas foram lavadas com água corrente, imersas em uma solução de hipoclorito de sódio a 20,0% (NaClO) para eliminação de impurezas e restos do molusco. Posteriormente, foram secas em estufa a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 24 horas, submetidas à cominuição em moinho de mandíbulas e peneiradas abaixo de 0,12 mm. O pó das conchas de sururu foi calcinado em forno mufla a  $800^\circ\text{C}$  durante 2 horas, armazenado em frascos lacrados e disponibilizado para o processo de impregnação úmida.

## 2.3 Preparação dos catalisadores básicos

Para sintetizar os catalisadores heterogêneos impregnaram-se quantidades diferentes (10, 20 e 30% em peso seco) de pó das conchas de sururu calcinado (Mc) nas cinzas oriundas da calcinação das cascas de milho (Zm) pelo método de impregnação úmida conforme recomendam. Chen *et al.*, (2015) e Ho; Ng; Gan, (2012). Neste método, o dopante do catalisador foi dissolvido na água (solvente), com posterior adição do suporte catalítico. Essa mistura foi mantida em agitação proporcionando distribuição uniforme, para em seguida ser realizado o processo de eliminação do solvente a fim de concentrar os componentes da solução e promover a adsorção do dopante nas partículas do suporte. O sólido obtido foi submetido à secagem e tratamento térmico para formação do catalisador ativo e disponibilizado para caracterização físico-química.

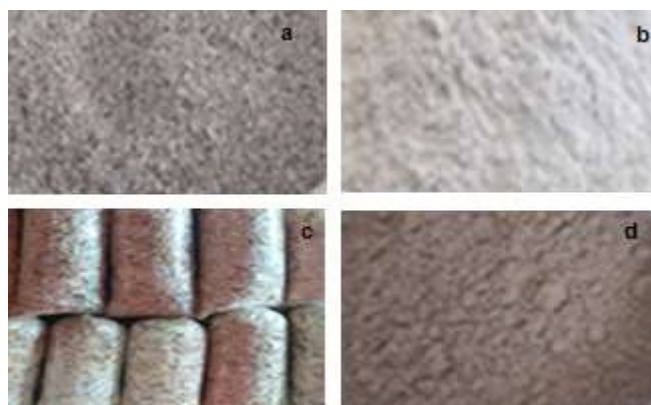
## 2.4 Caracterização físico-química dos catalisadores obtidos

Os catalisadores produzidos foram caracterizados em termos de propriedades texturais e diâmetro de poros (BET), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG/DTG) e qualificação e quantificação de sítios ativos pelo método de Hammett.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No decurso da execução deste trabalho foram produzidos catalisadores, Zm-Mc com 10, 20 e 30% em peso seco de CaO ancorados na matriz mesoporosa constituída de SiO<sub>2</sub>. A Figura 1 mostra o aspecto físico dos precursores *in natura* e tratados termicamente a  $800^\circ\text{C}$ .

Figura 1 – Matérias-primas precursoras dos catalisadores sólidos heterogêneos.



Legenda:

Figura 1a: pó das conchas de sururu in natura, Figura 1 b: pó das conchas de sururu calcinado, Figura 1c: palha de milho secas e Figura 1d: pó da palha de milho calcinado.

Fonte: O próprio autor.

Os catalisadores heterogêneos básicos produzidos através do método de impregnação úmida foram identificados, armazenados e disponibilizados para a caracterização físico-química, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Amostras dos catalisadores sintetizados pela técnica de impregnação úmida.



Fonte: O próprio autor.

Os resultados das amostras analisadas através do método BET revelaram que os catalisadores possuem áreas superficiais distintas entre si, e que quanto maior o diâmetro de poros, menores são a área superficial e o volume de poros encontrados. Os precursores Zm e Mc calcinados seguem o mesmo padrão quando comparados um com o outro. A Tabela 1 ilustra os resultados das propriedades texturais

Tabela 1 – Propriedades texturais dos precursores e dos catalisadores heterogêneos básicos

Materiais	Propriedades Texturais		
	$\delta_{\text{BET}}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pBH}}(\text{nm})$
Zm calcinado	1,10	$3,25 \times 10^{-3}$	33,40
Mc calcinado	3,56	$1,22 \times 10^{-2}$	5,42

Zm-Mc <sub>10</sub>	3,37	2,23 x10 <sup>-2</sup>	20,46
Zm-Mc <sub>20</sub>	1,26	4,97 x10 <sup>-3</sup>	35,71
Zm-Mc <sub>30</sub>	11,91	6,73 x10 <sup>-2</sup>	19,35

Fonte: O próprio autor.

De acordo com Yuliana *et al.*, (2020) a grande área superficial e o alto volume de poros de um catalisador sólido têm um impacto direto e proporcional em sua atividade catalítica. Roschat *et al.*, (2016) afirmam que a  $\delta_{BET}$  elevada resulta em maior quantidade de sítios básicos ativos para interagir com os reagentes na reação de transesterificação e aumentar a atividade catalítica do sólido heterogêneo.

Os valores para área superficial dos catalisadores Zm-Mc<sub>10</sub>, Zm-Mc<sub>20</sub> e Zm-Mc<sub>30</sub>, obtidos neste estudo são análogos aos observados para catalisadores heterogêneos básicos relatados, respectivamente, por Viriya-Empikul *et al.*, (2012) e Krishnamurthy, Sridhara e Kumar (2022), que otimizaram a produção de biodiesel a partir do óleo de *Hydnocarpus wightiana* usando nanocatalisador de CaO de concha de caracol na transesterificação, atingindo bons resultados na produção de biodiesel, com rendimento acima de 90% de ésteres metílicos de ácidos graxos .

Quanto ao diâmetro dos poros que varia entre 5,42 e 35,71 nm, constatou-se que os materiais precursores e os catalisadores estão dentro da faixa de 2 e 50 nm, indicando sua estrutura mesoporosa de acordo com a classificação da IUPAC. Materiais mesoporosos facilitam a difusão dos reagentes, portanto podem apresentar alta atividade catalítica (Iwase *et al.*, 2014).

A investigação da qualidade dos sítios ativos do pó das conchas de sururu *in natura* e calcinado e dos catalisadores Zm-Mc foi estimada qualitativamente pelo método de indicadores ácido-base de Hammett.

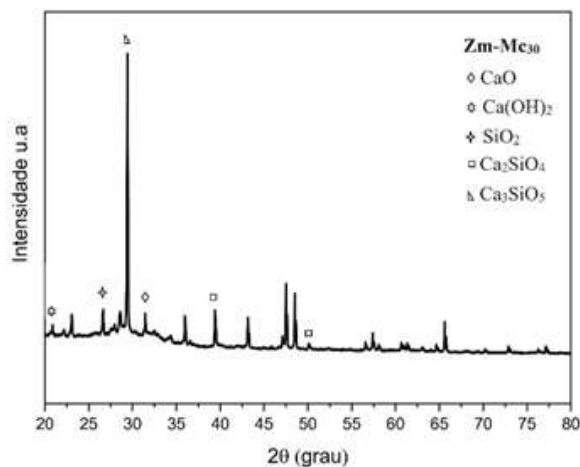
Em relação às alíquotas Zm-Mc<sub>10</sub>, Zm-Mc<sub>20</sub> e Zm-Mc<sub>30</sub>, ao serem adicionadas às soluções padrões de indicadores de Hammett, revelaram o caráter básico. Pelo comportamento dos catalisadores contendo diferentes teores de CaO pode-se afirmar que a síntese dos três catalisadores foi eficiente. No geral, observam-se que através do método de impregnação a úmido conseguiu-se incorporar CaO ao Zm-Mc contendo diferentes teores de óxido de cálcio que nos permite afirmar que de fato houve o ancoramento do referido óxido em todas as amostras de catalisador produzido, sendo que os 3 catalisadores apresentaram resultados qualitativos semelhantes.

Para quantificar o percentual em óxidos presentes nos catalisadores e seus precursores calcinados e não calcinados, aplicou-se a análise de fluorescência de raios-X. Os resultados revelam que após calcinação do Zm, o teor de sílica aumentou (de 17,45 para 23,73%), confirmando que o tratamento térmico foi eficiente, fato esse, validado pela análise de DRX. Shakouri *et al.*, (2020), queimaram palhas de milho em forno de cinzas ciclônico por 75 minutos com temperatura variando entre 600°C e 700°C, e obtiveram teor de sílica mais alto (49%), se comparado com o desta pesquisa. Cordeiro *et al.*, (2020) submeteram as cascas de milho a tratamento químico por lixiviação com ácido nítrico e conseguiram um teor de sílica de 89, 11%, resultado alcançado em face do pré-tratamento químico realizado antes da etapa conjugada de queima (Shakouri *et al.*, 2020).

Para identificação dos compostos cristalinos presentes nos materiais analisados, utilizou-se o método de Difração de Raios-X (DRX). Na Figura 3 são apresentados os padrões difratométricos dos catalisadores (Zm-Mc<sub>30</sub>) que exibem picos característicos

de fases cristalinas relacionados ao CaO, ao Ca(OH)<sub>2</sub>, à SiO<sub>2</sub>, ao silicato dicálcico (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e ao silicato tricálcico (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>).

Figura 3 – Difratogramas dos catalisadores heterogêneos básicos.



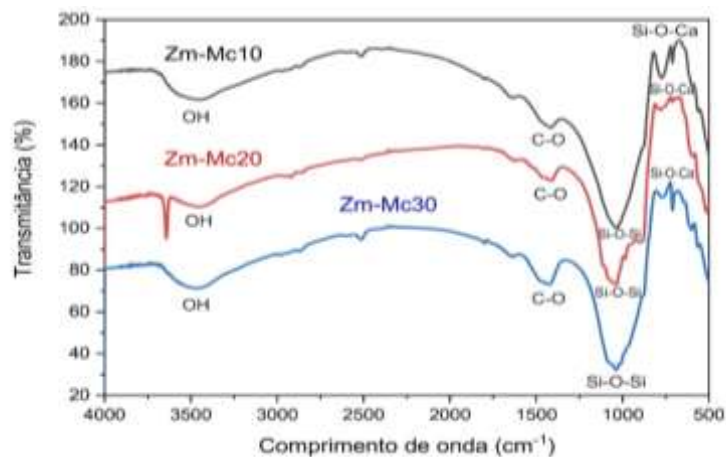
Fonte: O próprio autor.

A presença de picos característicos do Ca(OH)<sub>2</sub>, podem indicar que durante a síntese e/ou armazenamento os catalisadores entraram em contato com o ar atmosférico ocasionando a hidratação do CaO. A formação do hidróxido de cálcio diminui a basicidade do catalisador, podendo afetar a reação de transesterificação devido à diminuição de sua atividade básica, o que pode resultar em taxas de reação mais baixas (Castro et al., 2019; Sisca; Deska; Jamarun, 2021).

Os catalisadores apresentaram um pico mais intenso na posição  $2\theta = 29,4^\circ$  atribuído ao Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> (Hattaf et al., 2021) e picos característicos do Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> também. De acordo com Uphade *et al.*, (1998) interações químicas entre o CaO e os componentes reativos do suporte, como a SiO<sub>2</sub>, ocorrem durante a alta temperatura de calcinação da síntese/pré-tratamento do catalisador, resultando na formação de óxidos metálicos binários, como o CaSiO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>S), e o Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> (C<sub>3</sub>S), na superfície do suporte, para mais, confirmando a impregnação do dopante (CaO) ao suporte (SiO<sub>2</sub>).

Os grupos funcionais de interesse, presentes nos catalisadores, Zm-Mc<sub>10</sub>, o Zm-Mc<sub>20</sub> e o Zm-Mc<sub>30</sub> foram investigados através de FTIR. A Figura 4 ilustra o gráfico de FTIR para os catalisadores analisados.

Figura 19 – Espectros de absorção no infravermelho dos catalisadores Zm-Mc<sub>x</sub>.



Fonte: O próprio autor.

Bandas de absorção, largas e de baixa intensidade identificadas em  $3500\text{ cm}^{-1}$  (Zm-Mc<sub>10</sub>),  $3642\text{ cm}^{-1}$  (Zm-Mc<sub>20</sub>) e  $3480\text{ cm}^{-1}$  (Zm-Mc<sub>30</sub>) indicam a frequência de estiramento do grupamento, –OH das moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas na superfície dos catalisadores, presença não desejável, pois entre outros aspectos, podem neutralizar os sítios básicos do catalisador (Basumatary et al., 2021; Brahma et al., 2023; Satapathy; Saikia; Rokhum, 2023). Os picos de FTIR nos espectros dos catalisadores em  $1409\text{ cm}^{-1}$  (Zm-Mc<sub>10</sub>),  $1416\text{ cm}^{-1}$  (Zm-Mc<sub>20</sub>) e  $1423\text{ cm}^{-1}$  (Zm-Mc<sub>30</sub>) são atribuídos as frequências de estiramento C–O, devido aos carbonatos de metais presentes nos catalisadores respaldados através da análise de FRX (Mares et al., 2021). As vibrações da ligação Si–O–Si representadas pelas bandas intensas em  $1037\text{ cm}^{-1}$  estão de acordo com os resultados de DRX que revelaram a presença da SiO<sub>2</sub> nos catalisadores Zm-Mc<sub>x</sub> (Basumatary et al., 2021; Dahliyanti et al., 2022). Picos de desdobramento na faixa de frequência de  $820\text{ a }670\text{ cm}^{-1}$  indicam a ligação Si–O–Ca evidenciando a incorporação do dopante, Mc, na matriz, Zm, devido à formação de silicatos de cálcio conforme exposto nas análises de DRX.

Frequências semelhantes de FTIR foram encontradas nos trabalhos de Basumatary *et al.*, (2021) ao utilizaram cinzas dos ramos de *Heteropanax fragrans* (Kesseru) calcinadas a  $550^{\circ}\text{C}$  e  $850^{\circ}\text{C}$  como catalisador heterogêneo básico na transesterificação do óleo de *Jatropha curcas*, Brahma *et al.*, (2023) ao calcinaram a  $550^{\circ}\text{C}$  por 2 horas diferentes partes de *Musa chinensis*.

#### 4 CONCLUSÃO

No presente trabalho foram apresentados resultados experimentais sobre a síntese e caracterização dos catalisadores heterogêneos Zm-Mc com diferentes teores de CaO impregnados à matriz SiO<sub>2</sub>, onde:

Utilizou-se com êxito o método de impregnação via úmida para a síntese dos catalisadores.

O estudo da força de basicidade qualitativa e quantitativa do Mc calcinado e não calcinado comprovaram a incorporação do CaO na matriz mesoporosa, além da força de basicidade dos catalisadores.

A análise de BET confirmou a natureza mesoporosa dos materiais e catalisadores sintetizados. O Zm-Mc<sub>30</sub> apresentou maior área superficial e maior volume de poros. O Zm-Mc<sub>20</sub> exibiu baixa área superficial associada a baixa porosidade e maior diâmetro de poros.

Através da análise de FRX percebeu-se que após calcinação o teor de SiO<sub>2</sub> aumentou para 23,73% no Zm e o teor de CaO aumentou 2,1% no Mc atingindo 95,42%. Os catalisadores heterogêneos básicos apresentaram em sua composição química a matriz mesoporosa, SiO<sub>2</sub> e o dopante CaO.

O difratograma revelado a palha de milho calcinada confirmou que houve a cristalização da sílica amorfa presente nesse material quando não calcinado. Os difratogramas do Mc *in natura* e calcinado comprovam que após calcinação a  $800^{\circ}\text{C}$ , ocorreu a conversão térmica do CaCO<sub>3</sub> em CaO no pó das conchas de sururu. A análise de DRX dos catalisadores comprovam que houve a impregnação do CaO na matriz mesoporosa, e

Com a análise de FTIR foram identificadas bandas de absorção em torno de  $3500\text{ cm}^{-1}$  que indicam a frequência de estiramento do grupamento, –OH das moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas na superfície dos catalisadores. Além de picos atribuídos as frequências de estiramento C–O, devido aos carbonatos de metais presentes nos

catalisadores e vibrações da ligação Si-O-Si representadas pelas bandas intensas em  $1037\text{ cm}^{-1}$ . Picos de desdobramento na faixa de frequência de  $820$  a  $670\text{ cm}^{-1}$  indicaram a ligação Si-O-Ca, reiterando a incorporação do dopante, Mc, na matriz, Zm.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio concedido pelo IFMA-Campus Zé Doca, pela UFT, pelo IQ-UFRJ, pelo Departamento de Metal Mecânico (DMM) e pelo GPAQS para execução deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

BASUMATARY, S. et al. Utilization of renewable and sustainable basic heterogeneous catalyst from *Heteropanax fragrans* (Kessuru) for effective synthesis of biodiesel from *Jatropha curcas* oil. **Fuel**, v. 286, n. P1, p. 119357, 2021.

BRAHMA, S. et al. Biodiesel production from quinary oil mixture using highly efficient *Musa chinensis* based heterogeneous catalyst. **Fuel**, v. 336, p. 127150, 2023.

CHEN, G. Y. et al. Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 133, p. 8–13, 2015.

CORDEIRO, G. C. et al. Production of agroindustrial ashes with pozzolanic activity via acid leaching, conjugated burning and ultrafine grinding. **Ambiente Construído**, v. 20, n. 4, p. 189–203, 2020.

CRUZ, G. et al. Biofuels from oilseed fruits using different thermochemical processes: opportunities and challenges. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 14, n. 3, p. 696–719, 2020.

CUI, T. et al. Heterogeneous Single Atom Environmental Catalysis: Fundamentals, Applications, and Opportunities. **Advanced Functional Materials**, v. 32, n. 9, p. 1–34, 2022.

DAHLIYANTI, A. et al. Synthesis and characterization of silica xerogel from corn husk waste as cationic dyes adsorbent. **F1000Research**, v. 11, n. May, p. 1–11, 2022.

DE LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 9, p. 2877–2891, 2016.

FATIMAH, I. et al. Mesoporous Silica-Based Catalysts for Biodiesel Production: A Review. **ChemEngineering**, v. 7, n. 3, p. 1–24, 2023.

HASHEMINEJAD, M. et al. Upstream and downstream strategies to economize biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 461–468, 2011.

HATTAF, R. et al. Preparation of cement clinker from geopolymer-based wastes. **Materials**, v. 14, n. 21, p. 1–13, 2021.

HELWANI, Z. et al. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1–2, p. 1–10, 2009.

HO, W. W. S.; NG, H. K.; GAN, S. Development and characterisation of novel heterogeneous palm oil mill boiler ash-based catalysts for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 158–164, 2012.



IWASE, Y. et al. Bimodal cesium hydrogen salts of 12-tungstosilicic acid,  $CsxH4-xSiW12O40$ , as highly active solid acid catalysts for transesterification of glycerol tributyrat with methanol. **Journal of catalysis**, v. 318, p. 34–42, 2014.

KRISHNAMURTHY, K. N.; SRIDHARA, S. N.; KUMAR, C. A. Optimization and kinetic study of biodiesel production from *Hydnocarpus wightiana* oil and dairy waste scum using snail shell CaO nano catalyst. **Renewable Energy**, v. 146, p. 280–296, 2020.

MARES, E. K. L. et al. Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: Optimization of the biodiesel production process. **Fuel**, v. 299, n. April, 2021.

OREGE, J. I. et al. **Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification**. [s.l: s.n.]. v. 258

ROCHAT, W. et al. Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 108, p. 459–467, 2016.

SATAPATHY, A.; SAIKIA, K.; ROKHUM, S. L. Biodiesel Production Using a Banana Peel Extract-Mediated Highly Basic Heterogeneous Nanocatalyst. **Sustainability (Switzerland)**, v. 15, n. 14, 2023.

SHAKOURI, M. et al. Pretreatment of corn stover ash to improve its effectiveness as a supplementary cementitious material in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 112, n. April, p. 103658, 2020.

SISCA, V.; DESKA, A.; JAMARUN, N. Synthesis and Characterization of CaO Limestone from Lintau Buo Supported by  $TiO_2$  as a Heterogeneous Catalyst in the Production of Biodiesel. v. 21, n. 4, p. 979–989, 2021.

SOUSA, T. L. et al. Use of agroindustrial waste in the production of basic heterogeneous catalysts. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 8, p. 59767–59786, 2022.

VIEIRA, J. S. C. et al. Homogeneous esterification and transesterification of vegetable oils with high free fatty acids content. **Quimica Nova**, v. 41, n. 1, p. 10–16, 2018.

VIRIYA-EMPIKUL, N. et al. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 3765–3767, 2010.

VIRIYA-EMPIKUL, N. et al. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 239–244, 2012.

YULIANA, M. et al. Utilization of waste capiz shell - Based catalyst for the conversion of leather tanning waste into biodiesel. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 104012, 2020.