

Study on Biodiesel Production by Transesterification with Heterogeneous Catalyst

UTILIZAÇÃO DO CATALISADOR DE CaO/CCA PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

USE OF CaO/CCA CATALYST TO OBTAIN BIODIESEL FROM RESIDUAL FRIED OIL

Julia de Deus G. M. Furtado^{1*}, Nathalia G. Ferrari,^{1*} e Ana Brígida Soares.¹

¹Instituto Federal do Espírito Santo, Av. Min. Salgado Filho, 1000, 29106-010 - Vila Velha - ES, Brasil.

* juliamfurtado@hotmail.com, nathaliagferrari@hotmail.com.

Artigo submetido em 29/02/2024, aceito em 18/06/2024 e publicado em 18/06/2024.

Resumo: O presente estudo investigou a produção de biodiesel por transesterificação do óleo residual de fritura (ORF), destacando o uso de catalisadores heterogêneos, especificamente o CaO impregnado em cinzas de cascas de arroz (CCA). O ORF foi caracterizado pela presença de rancidez hidrolítica e oxidativa, evidenciada pelo índice de acidez e pelo teste de Kreis, respectivamente, indicando sua aptidão para a produção de biodiesel, porém impróprio para consumo direto. O suporte do catalisador foi obtido por meio da lixiviação ácida seguida de calcinação em forno mufla por 3h a 500°C. Os ésteres obtidos durante a reação de transesterificação foram quantificados por RMN-¹H. A partir dos parâmetros empregados nas reações obteve-se um rendimento máximo de 1,57% para o ORF. Os experimentos indicaram que a temperatura mostrou pouco impacto na conversão, enquanto que a redução da quantidade de catalisador aumentou moderadamente a conversão, tornando a produção economicamente vantajosa. Ainda que o catalisador tenha potencial, otimizações futuras são necessárias para melhorar a conversão a biodiesel, contribuindo assim para métodos mais eficientes e sustentáveis na indústria de biocombustíveis.

Palavras-chave: biodiesel, catalisador heterogêneo, cinzas de cascas de arroz, CaO.

Abstract: The present study investigated the production of biodiesel by transesterification of residual frying oil (ORF), highlighting the use of heterogeneous catalysts, specifically CaO impregnated in rice husk ash (CCA). The ORF was characterized by the presence of hydrolytic and oxidative rancidity, evidenced by the acid value and the Kreis test, respectively, indicating its suitability for the production of biodiesel, but unsuitable for direct consumption. The catalyst support was obtained through acid leaching followed by calcination in a muffle furnace for 3h at 500°C. The esters obtained during the transesterification reaction were quantified by ¹H-NMR. From the parameters used in the reactions, a maximum yield of 1.57% was obtained for the ORF. The experiments indicated that temperature showed little impact on conversion, while reducing the amount of catalyst moderately increased conversion, making production economically advantageous. Although the catalyst has potential, future optimizations are needed to improve conversion to biodiesel, thus contributing to more efficient and sustainable methods in the biofuels industry.

Keywords: biodiesel, heterogeneous catalyst, rice husk ash, CaO.

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel está sendo produzido em todo o mundo devido às suas diversas vantagens, que incluem maior capacidade de lubrificação, não toxicidade, biodegradabilidade, mínima emissão de poluentes, neutralidade de carbono e sustentabilidade ambiental. Além disso, o biodiesel é reconhecido como um combustível altamente eficiente devido à sua alta concentração de oxigênio e ponto de fulgor. Sua produção ocorre a partir de óleos vegetais, sejam eles comestíveis ou não, através de um processo de transesterificação que envolve a reação com metanol na presença de um catalisador. (Amal e Usman, 2024)

A obtenção de biodiesel por transesterificação é realizada na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Em sua produção, destaca-se a utilização de catalisadores homogêneos, sendo os mais utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) (Ngaosuwan et al., 2023). Embora os catalisadores homogêneos ofereçam alta eficiência em termos de conversão e rendimento, sua toxicidade e corrosividade, bem como dificuldades na purificação do produto, recuperação do catalisador e reutilização, limitam seu uso em diversas aplicações (Changmai et al., 2020). Catalisadores heterogêneos superam os homogêneos em diversos aspectos, tais como reutilização, recuperação simplificada, economia, viabilidade e promoção de uma produção de biodiesel mais limpa. Sua utilização representa uma excelente estratégia para reduzir os custos de produção do biodiesel, visto que os benefícios mencionados anteriormente têm um impacto direto na economia. (Amal e Usman, 2024)

Diversos catalisadores sólidos, como óxidos e carbonatos de metais alcalinos, hidróxidos metálicos, óxidos metálicos mistos, óxidos metálicos dopados, alumina e catalisadores feitos a partir de resíduos, têm sido empregados por

pesquisadores para diminuir o custo de produção (Marwaha et al., 2018). Entre eles, o óxido de cálcio (CaO) é amplamente utilizado como catalisador e pode ser obtido diretamente de sal químico de Cálcio, calcário e resíduos naturais. Esses resíduos abrangem cascas de ovos, cascas de lagosta, ossos de galinha, cascas de caracóis, cascas de ostras, conchas de moluscos, conchas de bivalves, espinhas de peixes, ossos de animais e outros (Ooi et al., 2021).

A casca de arroz é um resíduo promissor como suporte catalítico, viabilizando processos com baixo consumo energético e custos reduzidos por se tratar de um resíduo. Além disso, a casca de arroz é rica em sílica, tornando-se uma alternativa facilmente comparável aos suportes de sílica comerciais (Costa e Rossi, 2018).

O óleo empregado é um dos fatores que influenciam significativamente no custo da produção de biodiesel. Tendo em vista a necessidade da utilização de recursos de baixo custo, o óleo residual de fritura (ORF) é uma ótima alternativa por se tratar da reutilização de um resíduo que muitas vezes é descartado de maneira incorreta, podendo causar o entupimento de tubulações e contaminação do mar. Além disso, é o material mais barato entre as alternativas existentes (Lora, 2012).

Desta forma, o presente trabalho estuda o catalisador heterogêneo CaO, suportado nas cinzas de cascas de arroz para a obtenção do biodiesel por meio da reação de transesterificação com o ORF.

2 PROCESSOS METODOLÓGICOS

Os procedimentos metodológicos do trabalho foram realizados em quatro etapas:

2.1 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

Primeiramente foi realizado o pré-tratamento do óleo através da adição de sulfato de sódio anidro (NEON) para a remoção de umidade e posterior filtração com algodão.

2.1.1 Índice de acidez.

Pesou-se cerca de 2 g de ORF em um erlenmeyer de 125 mL, em seguida adicionou-se 25 mL solução etanol-éter (1:1) e 3 gotas de solução indicadora de fenolftaleína. Foi realizada a titulação em triplicata com solução padronizada de hidróxido de potássio (NEON) 0,1 mol/L até a mudança da coloração para rosa claro. Realizou-se a titulação de uma amostra sem óleo para uma amostragem de controle (branco).

2.1.2 Índice de Refração.

Em um refratômetro da marca BEL a temperatura constante de 24°C adicionou-se 1 gota do ORF. O procedimento foi realizado em triplicata.

2.1.3 Índice de Saponificação.

Em um erlenmeyer de 250 mL, foi adicionado 1 g de lipídio e 25 mL de KOH alcoólico 0,5 mol/L (NEON). O sistema foi aquecido em banho Maria a 60°C por 1 hora e titulado enquanto ainda quente com HCl 0,5 mol/L (NEON), utilizando 2 gotas de fenolftaleína como indicador. Uma prova em branco foi realizada usando 25 mL de KOH alcoólico aquecido por cerca de 5 minutos em banho Maria e titulada com HCl 0,5 mol/L, também usando fenolftaleína como indicador.

2.1.4 Teste de Kreis.

Colocou-se 1,0 mL da amostra e adicionou-se 5 mL de HCl concentrado. Em seguida, foi adicionado 0,5 mL da solução de floroglucina (Dinâmica) e a mistura foi agitada vigorosamente. A intensidade da cor foi proporcional à rancidez da amostra.

2.2 TRATAMENTO DA CASCA DE ARROZ (CA)

A casca de arroz usada neste trabalho teve origem na região de Castelo-ES. Inicialmente 100 g de CA foram lavadas com 4 L de água destilada e secas à temperatura ambiente por 24 h.

Posteriormente realizou-se a lixiviação das cascas de arroz em um erlenmeyer de 1 L, onde foram adicionadas as CA e 500 mL de uma solução de 20% (v/v) de HCl (NEON) para a remoção dos álcalis. Após a fervura, foi mantido o aquecimento por 2 h a 100°C. Em seguida, lavou-se a CA com água destilada, até atingir o pH entre 5-6, e depois secou-se na estufa por 12 h a 60°C.

Por fim, realizou-se a sua calcinação em forno mufla por 3 horas a 500°C. As cascas de arroz lixiviadas e calcinadas foram denominadas de cinzas de casca de arroz lixiviadas (CCALX). Após calcinação, a CCALX foi peneirada em peneira de malha de 120 mesh.

2.3 OBTENÇÃO DO CATALISADOR

A amostra de CCALX foi impregnada com solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VETEC) a fim de obter teor de cálcio 20% (m/m) com relação ao metal. O suporte e a solução foram colocadas em um sistema composto por manta térmica, balão de fundo redondo e condensador de bolas por 3 horas a 50°C. Posteriormente, o material foi levado à estufa por 12 horas a 60°C e calcinado a 500 °C, por 2 horas.

2.4 OBTENÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO BIODIESEL

A reação de transesterificação ocorreu em um balão de fundo redondo de 100 mL acoplado a um condensador de bolas. 20 g do ORF foi mantido em agitação com velocidade de 300 rpm. O catalisador foi adicionado com uma certa proporção metanol/óleo sob agitação. Após reação completa o excesso de metanol (NEON) foi removido por meio de lavagem com solução saturada de NaCl (Dinâmica) e posterior secagem com sulfato de sódio anidro e

filtração simples com algodão. Para as reações foram empregados os parâmetros apresentados no quadro 1.

Quadro 1: Parâmetros empregados nas reações.

Tempo reacional	6 h
Temperatura	60°C e T.A.*
Quantidade de catalisador	5% e 10%
Relação álcool e óleo	10:1

Fonte: Autoral (2024). *Temperatura ambiente.

2.4.1 Ressonância Nuclear Magnética de Próton (^1H)

Os espectros de RMN- ^1H foram obtidos em um espectrômetro da marca Varian a 400 MHz, em solventes deuterados, utilizando TMS (tetrametilsilano) como referência interna. Todas as medidas foram realizadas a 25°C com campo de 9,39 T, na frequência de 400 MHz. Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier dos decaimentos livres de indução (FID). Para a análise utilizou-se clorofórmio deuterado (Deutero) e os picos de ^1H integrados.

O cálculo da conversão se baseia no fato de que o CH_2 está presente tanto na cadeia do ácido graxo quanto na do éster, e fornece um sinal característico em 2,3 ppm (triplete), enquanto o CH_3 , presente somente no éster, fornece um sinal característico em 3,65 ppm (singleto) (Meher et al., 2006). O cálculo da conversão do triacilglicerídeo em éster considera as áreas desses dois prótons no espectro de RMN- ^1H , aplicados na seguinte fórmula retirada de Knothe, Matheaus e Ryan (2003):

$$\text{Conversão} = \left(\frac{2 \times \text{área } 3,6 \text{ ppm pico } \text{CH}_3}{3 \times \text{área } 2,3 \text{ ppm pico } \text{CH}_2} \right) \times 100$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a caracterização do ORF, os resultados foram analisados e apresentados no quadro 2.

Quadro 2: Resultados dos índices em relação aos valores teóricos.

Índices	Resultado obtido	Padrão estabelecido pelo MAPA (2006)
Acidez (mg KOH/g)	0,86	< 0,60
Saponificação (mg KOH/g)	194	189 - 195
Refração	1,472	1,466 - 1,470
Teste de Kreis	Positivo	Negativo

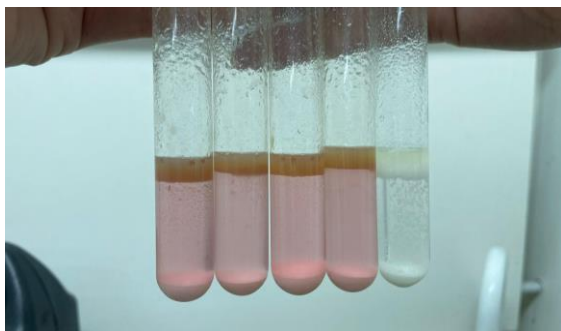
Fonte: Autoral (2024).

Através da análise dos resultados obtidos, observa-se que os valores divergem do estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Agropecuária e Abastecimento - MAPA (2006), o que comprova a procedência do óleo como residual de fritura e não refinado.

O índice de refração medido para o ORF foi de 1,472, excedendo o padrão estabelecido pelo MAPA (2006). Isso indica que tanto o comprimento da cadeia carbônica quanto o grau de saturação dos ésteres que formam o biodiesel são relativamente altos, já que esse índice está diretamente ligado ao grau de insaturação das ligações dos ésteres, embora também seja influenciado por outros fatores, como o teor de ácidos graxos livres e a oxidação (Pereira, 2015).

Por meio do teste de Kreis, presente na figura 1, e pelo elevado índice de acidez, é possível afirmar a presença de rancidez hidrolítica e oxidativa do ORF. Isso indica sua aptidão para a produção de biodiesel, porém sua inutilidade para consumo direto.

Figura 1: Resultado do teste de Kreis em quadruplicata e branco (último à direita).



Fonte: Autorial (2024).

Na etapa do tratamento das cascas de arroz, foram feitas as devidas lavagens nas cascas de arroz, e após a sua secagem, foram lixiviadas com uma solução de 20% (v/v) de HCl fervente por 2 horas. Depois desse processo, elas foram secas e colocadas na mufla por 3h a 500°C até a sua calcinação estar completa formando as cinzas de casca de arroz (CCA) verificado na figura 2.

Figura 2: Representação das etapas de preparação do suporte CCA (1- secagem, 2- lixiviação e 3- calcinação).



Fonte: Autorial (2024).

A lavagem realizada com água destilada, auxiliou na remoção de impurezas e resíduos presentes nas cascas de arroz que poderiam interferir no processo subsequente. Assim como sua lixiviação, que, além de eliminar as demais impurezas, agiu na remoção dos álcalis que prejudicam a reação pela saponificação do ORF.

A calcinação das cascas de arroz a uma temperatura elevada teve como objetivo principal remover os componentes orgânicos e obter a sílica. Essa etapa também promoveu reações de decomposição e remoção de materiais

voláteis, resultando na obtenção de um pó branco e fino, as CCA. E preparou-se o material para o próximo estágio de preparação do catalisador.

Na obtenção do catalisador, as cinzas de casca de arroz foram misturadas com a solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (VETEC) para permitir que o cálcio se adsorvesse na superfície das partículas de CCA. A quantidade de sal de cálcio e o volume da solução foram calculados para garantir uma carga específica de cálcio de 20% (m/m) em relação ao suporte. O processo é mostrado na figura 3.

A temperatura e o tempo de reação foram controlados para permitir que o cálcio se difundisse na estrutura porosa das cinzas de casca de arroz, garantindo uma distribuição uniforme do catalisador sobre o suporte. E a secagem em estufa, para remover a água residual e evitar a formação de aglomerados indesejados do catalisador sobre o suporte.

Por fim, a calcinação permitiu a decomposição térmica do sal de cálcio impregnado, formando o óxido de cálcio (CaO) como a fase ativa do catalisador. Além da alta temperatura ter ajudado a aumentar a interação entre o cálcio e o suporte, melhorando assim a estabilidade e a atividade catalítica do material. (Aghababaeian et al., 2024).

Figura 3: Representação da impregnação da fase ativa.



Fonte: Autorial (2024).

Na etapa da obtenção e quantificação do biodiesel, a reação de transesterificação ocorreu para que o biodiesel fosse formado. As determinações quanto às condições experimentais basearam-se em uma análise de literatura

feita previamente pelos artigos de Birla, Singh, Upadhyay e Sharma (2012) e Foroutan et al. (2023), de modo a garantir que a conversão do óleo em biodiesel fosse efetuada de maneira otimizada, minimizando ao máximo a geração de subprodutos indesejáveis e maximizando a qualidade do produto final. A partir disso, foram feitas as reações em série, como mostrado na figura 4 abaixo, utilizando o ORF e os demais parâmetros.

Figura 4: Sistema utilizado nas reações de transesterificação.



Fonte: Autoral (2024).

O ORF foi submetido a uma reação de transesterificação em um balão de fundo redondo, na qual ocorreu a troca de grupos alquil do óleo com grupos alquil do metanol na presença de um catalisador. Isso resultou na formação de ésteres metílicos, que são os componentes principais do biodiesel, e glicerol (Alves, 2012).

Após a quantificação das 4 amostras de biodiesel por RMN-¹H, os espectros foram analisados e realizou-se o cálculo de conversão referente a cada amostra. Os resultados de conversão estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Resultados das amostras com os valores de conversão e seus parâmetros.

Amostra	Parâmetros	Conversão (%)
1	6h, T.A., 5%, 10:1	0

2	6h, 60°C., 5%, 10:1	1,57
3	6h, T.A., 10%, 10:1	1,47
4	6h, 60°C., 10%, 10:1	1,49

Fonte: Autoral (2024).

Observou-se que os parâmetros reacionais empregados neste trabalho, tais como temperatura, tempo reacional, quantidade de catalisador e relação álcool:óleo não foram efetivos para que pudesse alcançar conversões mais significativas.

A conversão para a amostra 1 foi nula, porém quando a temperatura foi alterada para 60°C mantendo os demais parâmetros, resultou em um aumento na conversão. Ao comparar as amostras 1, 2 e 3, observou-se que as conversões foram aproximadas. Portanto torna-se viável o emprego dos parâmetros de reação em que a conversão foi maior adotando uma temperatura ou uma quantidade de catalisador menor, a fim de minimizar os custos.

4 CONCLUSÃO & PERSPECTIVAS

Em conclusão, as reações realizadas indicaram que a temperatura teve pouco impacto nas conversões das amostras 1, 2, 3 e 4 que tiveram, respectivamente, 0, 1,57, 1,47 e 1,49%, e a redução da quantidade de catalisador foi mais efetiva, pois torna a produção mais economicamente favorável, além de reduzir a quantidade de resíduo gerada. Acredita-se que a baixa taxa de conversão possa ser atribuída, possivelmente, à utilização do ORF, uma vez que este contém ácidos graxos livres suscetíveis à saponificação. Diante disso, o emprego de um catalisador ácido pode ser uma alternativa promissora, dada a natureza dos ácidos graxos livres presentes. Embora o catalisador apresente potencial, otimizações futuras são essenciais para aprimorar a conversão do biodiesel.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), ao LabPetro, em especial, o professor Álvaro Cunha Neto e Ramon Ramires pelas análises de RMN-H¹, e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

AGHABABAEIAN, S., BEYGZADEH, M., DEGHAN, M., HALEK F. S., AMINY, M. **Energy and economic aspects of efficient radiative heating for biodiesel production: Prospects and challenges of using solid magnetic CaO/CoFe₂O₄ nano-catalyst.**

Energy. Volume 289, 2024, 129986, ISSN 0360-5442. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.129986>. Acesso em 20 mar. 2024.

ALVES, C. T. **Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metálica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico.** 2012. Tese (Doutor em Engenharia Industrial) - Universidade Federal da Bahia, [S. l.], 2012. Disponível em:

[https://repositorio.ufba.br/bitstream/ri/23902/1/TESE-](https://repositorio.ufba.br/bitstream/ri/23902/1/TESE-CARINE_TONDO_ALVES.pdf)

CARINE_TONDO_ALVES.pdf. Acesso em: 5 mar. 2024.

AMAL, R., USMAN, M. **A review of breakthroughs in biodiesel production with transition and non-transition metal-doped CaO nano-catalysts.** Biomass and Bioenergy, Volume 184, 2024, 107158, ISSN 0961-9534. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107158>. Acesso em 20 mar. 2024.

BIRLA A., SINGH B., UPADHYAY S.N. E SHARMA, Y.C. **Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell, Bioresource Technology.** Volume 106, 2012, Pages 95-100, ISSN 0960-8524. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.065>. Acesso em 18 mar. 2024.

CHANGMAI, B., SUDARSANAM, P., ROKHUM, S. L. **Biodiesel production using a renewable mesoporous solid catalyst.** Industrial Crops and Products, Volume 145, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111911>. Acesso em 20 mar. 2024.

COSTA NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel.** Química nova, 23(4), 531, 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/ft8DCzYHxMPYK9yv7RCJzgr/>. Acesso em: 5 mar. 2024

FOROUTAN, R., PEIGHAMBARDUST S. J., MOHAMMADI, R., PEIGHAMBARDUST, S. H., RAMAVANDI, B. **Investigation of kinetics, thermodynamics, and environmental factors of biodiesel generation from sunflower and castor oil using rice husk ash/CuO/K₂CO₃ heterogeneous catalyst.** Environmental Technology & Innovation, Volume 32, 2023, 103307, ISSN 2352-1864, Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103307>. Acesso em 18 mar. 2024.

KNOTHE, G., MATHEAUS, A. C., RYAN, T. W. **Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester.** Fuel, Volume 82, Issue 8, 2003, Pages 971-975, ISSN 0016-2361. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00382-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00382-4). Acesso em 19 jan. 2024.

LORA, ELECTO EDUARDO SILVA; Venturini, Osvaldo José. **Biocombustíveis:** Volume 1. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 588 p. v. 1.

MAPA. Instrução Normativa n.º49, de 22 de dezembro de 2006. Diário Oficial da União, 26/12/2006.

MARWAHA, A., DHIR, A., MAHLA, SK E MOHAPATRA, SK. **Uma Visão Geral de Catalisadores Heterogêneos de Base Sólida para Produção de Biodiesel.** *Avaliações de catálise* 60, não. 4 , 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01614940.2018.1494782>. Acesso em: 15 mar2 2024.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. **Renewable and sustainable.** 2006, *Energy Rev.* 10. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/284665733_Renewable_and_sustainable. Acesso em: 20 jan. 2024.

NGAOSUWAN, K; RITPRASERT, P.; SOOKMAN, C.; KIATKITTIPONG, W.; WONGSAWAENG, D.; MENS-APPAMANA, W.; ROKHUM, S.L.; ASSABUMRUNGRAT, S. **In-situ synergistic effect of ultrasonic irradiation and solvent addition for enhancing CaO catalyzed transesterification,** *Fuel* 338 (2023) 127305. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127305>. Acesso em 20 mar. 2024.

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., ASIKIN MIJAN N. **Progresso em catalisadores de resíduos derivados de óxido de cálcio modificado para produção de biodiesel.** *Catalisadores* . 2021; 11(2):194. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal11020194>. Acesso em: 15 mar 2024

PEREIRA, N. R. **Otimização do processo de produção de biodiesel pelas rotas convencional e in situ a partir das amêndoas do *Dipterix alata* Vog (baru) utilizando Metodologia de Superfície de Respost.** Orientador: Reinaldo Ruggiero. 2015. Tese (Doutor em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, [S. l.], 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17291/1/OtimizacaoProcessoProducao.pdf>. Acesso em: 14 fev. 2024.

SIRI F. B., SONA B., MAINUL H., BASANTA K., MANICKAM S.J, SUJATA B., SANJAY B., **Advances in CaO-based catalysts for sustainable biodiesel synthesis.** *Green Energy and Resources*, Volume 1, Issue 3, 2023, 100032, ISSN 2949-7205. |Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gerr.2023.100032>. Acesso em: 20 mar. 2024.

WEI, Z.; XU, C.; LI, B.; **Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production,** *Bioresource Technology.* Volume 100, Issue 11, 2009, Pages 2883-2885. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852408010985.039> . Acesso em: 17 mar. 2024