

Estudo de Catalisadores Heterogêneos Sintetizados a Partir de Resíduos de Rochas Ornamentais Aplicados Para Obtenção de Biodiesel

Study of Heterogeneous Catalysts Synthesized from Ornamental Stone Waste Used to Obtain Biodiesel

Fábio C. Aleixo,^{a,*} Diêgo N. Faria,^{a,b} Joycel V. Fernández,^a Mariana C. Santoro,^a Daniel F. Cipriano,^a Miguel A. Schettino Jr.,^a Leonardo L. L. Silveira,^c Jair C. C. Freitas^b

^aUniversidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Física, Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC), CEP 29075-910, Vitória-ES, Brasil

^bUniversidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, Laboratório de Ciências Químicas, CEP 28013-602, Campos dos Goytacazes-RJ, Brasil

^cCentro de Tecnologia Mineral (CETEM-MCTI), Rodovia Cachoeiro, Alegre Km 05, Bairro Morro Grande, Cachoeiro de Itapemirim-ES, Brasil

*E-mail: fabio.aleixo@edu.ufes.br

Submissão: 3 de Maio de 2024

Aceite: 25 de Outubro de 2024

Publicado online: 4 de Novembro de 2024

The processing of ornamental stones generates tons of waste that are either discarded into the environment or deposited irregularly in landfills, leading to serious environmental problems. This study aimed at investigating the synthesis of heterogeneous catalysts supported on a porous carbon matrix using ornamental stone waste as source of calcium and magnesium oxides. Various synthesis routes (coprecipitation, Pechini method and wet mixing) were explored and all materials were thermally treated at 800 °C for 3 h. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetry, textural analysis, solid-state ²³Na nuclear magnetic resonance spectroscopy. The catalytic activity of the catalysts was evaluated in the transesterification reaction of soybean oil with methanol to obtain biodiesel. The ornamental stone waste used in this work contains 22.6 wt. % of Ca and 9.0 wt. % of Mg, primarily composed of CaMg(CO₃)₂ and CaCO₃. The catalyst obtained starting from the mixture of NaOH, activated carbon, and ornamental stone waste in an aqueous suspension is composed of carbon-supported CaO, MgO, and Na₂CO₃ particles, with an ash content of 88,5% and a specific surface area of 151 m² g⁻¹, exhibiting a relatively large efficiency in terms of biodiesel conversion (80%). The results demonstrate the feasibility of using ornamental stone waste to develop heterogeneous catalysts supported on activated carbon via the proposed synthesis route to deposit the particles of calcium and magnesium oxides.

Keywords: Dolomite; calcite; activated carbon; heterogeneous catalysis; biodiesel.

1. Introdução

Os biocombustíveis se destacam como promissores substitutos dos combustíveis tradicionais. Um importante exemplo é o biodiesel, que vem sendo desenvolvido de forma rápida ao longo das últimas décadas, contribuindo para limitar e minimizar o uso dos recursos não renováveis.¹ Em nível laboratorial e industrial a rota que se sobressai no âmbito econômico e ecológico para obtenção de biodiesel é a transesterificação, que envolve a reação química entre um óleo (por exemplo, de soja, girassol ou milho) e um álcool (como metanol e etanol) na presença de um catalisador apropriado.² Para produzir biodiesel podem ser utilizados catalisadores heterogêneos,³ que são normalmente sólidos e atuam em estado físico diferente do meio reacional. Esse tipo de catalisador permite reduzir custos do processo e tais catalisadores são considerados ambientalmente sustentáveis, podendo ser recuperados e aplicados em novos ciclos reacionais.⁴

O elevado custo da produção é considerado o maior entrave para produzir biodiesel. Uma forma de reduzir custos é utilizar resíduos como matérias-primas para obtenção de catalisadores, o que faz com que o processo possa ser considerado ambientalmente sustentável.³ No ano de 2023, a exportação de rochas ornamentais no Brasil foi de 1,82 Mt e o Espírito Santo foi responsável por cerca de 75% do total exportado.⁵ O mármore e o travertino são responsáveis por cerca de 25% da produção brasileira de rochas carbonáticas, sendo gerados em torno de 30 a 40% de resíduos sólidos, que são principalmente descartados em aterros. Devido às etapas de processamento, os resíduos de rochas são considerados não-inertes (Classe IIA). Para serem descartados eles devem ter no máximo 30% de umidade antes de serem depositados em aterros. Os aterros devem estar a uma distância maior que 30 m de qualquer coleção hídrica e precisam ser impermeabilizados.⁶ Dessa forma, é fundamental que os resíduos sólidos sejam valorizados como matérias-primas alternativas.⁷

As principais rochas carbonatadas são calcário e dolomito, constituídas pelos minerais calcita e dolomita, respectivamente.⁸ Estes minerais ao serem calcinados geram CaO e MgO,

os quais são usados com frequência como catalisadores heterogêneos básicos para obtenção de biodiesel.⁹ Sob condições de reações moderadas, o CaO exibe atividade promissora em função da sua alta basicidade.¹⁰ Porém, o cálcio é parcialmente lixiviado durante a reação de transesterificação, reduzindo a capacidade catalítica de reuso.⁹ O MgO exibe menor basicidade; dependendo das condições utilizadas para a transesterificação, sua atividade catalítica é baixa.¹⁰

O uso de suporte para preparar catalisadores permite uma melhor dispersão e estabilização de pequenas partículas das fases ativas na superfície do suporte.¹¹ O carvão ativado (CA) é um material que, em função da elevada porosidade, apresenta propriedades físicas e químicas apropriadas para várias aplicações.¹² Uma dessas aplicações do CA é como suporte para as fases ativas de catalisadores heterogêneos, incluindo óxidos ou sais metálicos como CaO, MgO, Na₂CO₃ e K₃PO₄.¹³

Em geral a forma mais simples para sintetizar catalisadores heterogêneos partindo de resíduos de rochas ornamentais visando a aplicação na produção de biodiesel é realizando tratamento térmico.¹⁴ Catalisadores à base de dolomita calcinada nas temperaturas de 800 e 900 °C foram utilizados por Ajala *et al.*¹⁵ para produzir biodiesel usando óleo de palmiste, sendo obtido rendimento de 99%. O papel do óxido de magnésio presente em catalisadores obtidos a partir da dolomita foi investigado por Jindapon e Ngamcharussrivichai,¹⁰ que trataram termicamente em diferentes temperaturas (700 a 1000 °C) os minerais dolomita, calcita e magnesita. As reações de transesterificação foram realizadas em sistema de batelada, utilizando 10 g de óleo de palma refinado (pré-aquecido a 60 °C por 20 min), em seguida adicionaram metanol (11,40 g) e catalisador (1 g). Os autores relataram rendimentos superiores a 99% para os catalisadores obtidos a partir de dolomita e calcita, enquanto que o catalisador obtido da magnesita apresentou baixo rendimento.

O reuso da dolomita calcinada em reações de transesterificação é considerado pobre devido à lixiviação de sítios ativos de óxido de cálcio. Com isso, Niu *et al.*⁹ incorporaram cério na dolomita com intuito de obter um catalisador que pudesse ser utilizado em novos ciclos e assim conseguiram obter rendimento de 86,63% para o quinto ciclo de reuso. Murguía-Ortiz *et al.*¹⁶ realizaram tratamento térmico (900 °C por 4 h) prévio na dolomita. Em seguida doparam por mistura mecânica o material obtido com nitrato de sódio e trataram termicamente a amostra obtida a 900 °C por 3 h. Com o catalisador preparado obtiveram conversão máxima de 95,4%.

No melhor conhecimento dos autores, não há na literatura trabalhos que abordem o uso de CA como suporte para catalisadores sintetizados a partir de resíduos de rochas ornamentais. No presente trabalho, o resíduo de rochas ornamentais foi caracterizado e usado como fonte de CaO e MgO para sintetizar catalisadores mássicos e suportados em CA, os quais foram caracterizados e testados na produção

de biodiesel. Em caráter exploratório foram avaliadas três metodologias de síntese de catalisadores heterogêneos suportados em matriz carbonosa, como também outros dois catalisadores mássicos. As metodologias escolhidas envolveram coprecipitação, método de Pechini e mistura úmida, sendo utilizados tratamentos térmicos em todos os casos para obter CaO e MgO.

Todos catalisadores foram devidamente caracterizados antes de terem a sua eficiência catalítica avaliada na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol. Avaliações de reuso foram realizadas para os catalisadores suportados e mássicos que apresentaram melhor eficiência em termos de conversão. Os resultados mostram que a metodologia de mistura úmida é promissora para sintetizar catalisadores a partir de matéria-prima de baixo custo e amplamente disponível na atualidade, como também se mostra interessante do ponto vista ambiental por envolver o reaproveitamento de resíduos industriais e por não gerar novos resíduos para serem descartados no meio ambiente.

2. Experimental

2.1. Materiais

Os resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais (material aqui denominado de RO) foram coletados no município de Cachoeiro de Itapemirim (ES), cedidos pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-ES) já na forma de pó, tendo como origem empresas do setor de rochas ornamentais atuando naquela região. O RO foi usado como fonte de óxidos de cálcio e magnésio neste trabalho. A casca de coco foi cedida por produtores de cocada da região da Grande Vitória (ES). Os demais reagentes e solventes utilizados no trabalho foram: ácido nítrico (HNO₃, Alphatec®, P.A., com concentração 54-57%), ácido clorídrico (HCl, Alphatec®, P.A., 37%), hidróxido de sódio (NaOH, Neon®, P.A., 97%), clorofórmio deuterado (CDCl₃, Sigma-Aldrich®, 99,8% de D e 1% v/v de tetrametilsilano (TMS)) com 1%, metanol (CH₃OH, Proquímicos®, P.A., 99,8%), óleo de soja comercial (marca Soya®), ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA, Nuclear®, 99,0-100,0%), cloreto de amônio (NH₄Cl, Alphatec®, 99%), hidróxido de amônio (NH₄OH, Proquímicos®, 28-32%), ácido clorídrico (HCl, Neon®, 37%), cloreto de hidroxilamônio (HONH₂·HCl, Proquímicos®, 96%), trietanolamina (C₆H₁₅NO₃, Êxodo científica®, 99,3-100%), hidróxido de potássio (KOH, Dinâmica®, 85%), murexida (C₈H₈N₆O₆, Nuclear®), negro de eriocromo T (C₂₀H₁₂N₃O₇SNa, Vetec®), ácido cítrico (C₆H₈O₇, Neon®, 99,5%), etilenoglicol (C₂H₆O₂, CRQ®) e hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂, Cromoline®, 99%).

2.2. Síntese do carvão ativado da casca de coco por ativação física

O carvão ativado (CA) foi sintetizado a partir da casca

de coco, que é um resíduo agrícola abundante em vários países (inclusive no Brasil) e gerado pelo consumo do coco (fruto da planta *Cocos nucifera*).¹⁷ O CA foi obtido com base no trabalho de Brito *et al.*,¹⁸ com algumas modificações. A casca de coco foi ativada fisicamente em forno tubular horizontal, em etapa única. Inicialmente o precursor foi inserido no forno sob atmosfera inerte (argônio). O forno foi aquecido até 800 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O agente ativante foi vapor d'água, sendo a água injetada com bomba peristáltica, com vazão em torno de 2,5 g min⁻¹. Para garantir o início da injeção do vapor d'água em 800 °C, a bomba peristáltica foi acionada um pouco antes, em torno de 790 °C. Dessa forma, o início da ativação foi considerado quando teve início a injeção de vapor d'água no momento em que a temperatura atingiu o valor de 800 °C, permanecendo nessa condição por 1 h. Após 1 h o forno foi desligado e a amostra resfriada de forma natural no interior do forno, sob atmosfera inerte (argônio), sem controle de taxa de resfriamento, por período estimado em 17 h. A razão em massa de casca de coco:água foi de 1:1. No final o CA apresentou rendimento em massa em torno de 19%. O CA obtido por ativação física da casca de coco foi denominado como CACO.

2.3. Síntese de catalisadores mássicos

Um catalisador foi sintetizado por tratamento térmico em mufla, com 5,0 g do RO sendo aquecidos a 800 °C por 3 h, com taxa de aquecimento de 16,5 °C min⁻¹, sendo denominado como RO_M. O aquecimento até 800 °C é necessário para decompor o CaCO₃ e o MgCO₃ em seus respectivos óxidos, CaO e MgO.

A síntese dos catalisadores por coprecipitação originou dois tipos de catalisadores, sem e com suporte de CACO. Para isso, foi considerado o trabalho desenvolvido por Faria *et al.*¹⁹ Para o catalisador mássico (sem suporte de CACO), o RO (14,35 g) foi solubilizado adicionando HNO₃ (20 mL) ao béquer contendo o RO; em seguida foram adicionados (gota a gota) 50 mL de uma solução de NaOH 4,2 mol L⁻¹; o sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 h, depois a amostra foi lavada com água destilada e em seguida seca em estufa a 100 °C durante a noite. Por fim o material obtido foi tratado termicamente a 800 °C por 3 h em atmosfera inerte (argônio), sendo nomeado como RO_HNO₃.

2.4. Síntese de catalisadores suportados em matriz carbonosa

A metodologia de coprecipitação também foi utilizada para preparar um catalisador suportado em CACO. Nesse caso, o RO (14,30 g) foi solubilizado adicionando HNO₃ (14 mL) ao béquer contendo o RO; em seguida foi adicionado o CACO (3,35 g) e posteriormente uma solução de NaOH 3,9 mol L⁻¹ foi adicionada gota a gota. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 h. A razão mássica entre Ca:CACO foi de 1:1. Depois de lavado com água

destilada, seco e tratado termicamente a 800 °C por 3 h em atmosfera inerte (argônio), o material foi denominado como RO_HNO₃_CACO.

As etapas para obtenção do catalisador sintetizado pelo método de Pechini seguiram os procedimentos descritos por Rincón-Joya *et al.*,²⁰ com algumas modificações. Para isso, o ácido cítrico (48,21 g) foi adicionado a 100 mL de água destilada, que já se encontrava a 70 °C. A essa solução foi adicionado o RO (14,29 g). Em seguida foi adicionado etilenoglicol (10,67 g), sendo a temperatura da solução aumentada para 90 °C e mantida por 1 h sob agitação magnética. O material obtido foi seco em estufa durante a noite e pré-calcinado em mufla a 300 °C por 1 h. Por fim, foi tratado termicamente a 800 °C por 3 h em atmosfera inerte (argônio) e a amostra assim preparada foi nomeada como RO_MP.

Para a síntese do catalisador por mistura úmida foi considerada a metodologia utilizada por Faria *et al.*¹⁹ Em um béquer de teflon, sob agitação magnética, foi dissolvido NaOH (2,82 g) em 50 mL de água destilada. Após a dissolução do NaOH foram adicionados os materiais CACO (2,0 g) e RO (3,81 g). Na sequência foram adicionados 50 mL de água destilada e o sistema continuou sob agitação magnética por mais 1 h. Por fim a mistura foi seca durante a noite em estufa a 100 °C. A relação percentual em massa entre os reagentes RO:CACO:NaOH foi de 44:23:33. Após tratado termicamente a 800 °C por 3 h em atmosfera inerte (argônio), este catalisador foi denominado como RO_CACO_Na.

2.5. Caracterizações do RO, CACO e catalisadores

Os teores de cálcio e magnésio foram quantificados por titulação complexométrica com EDTA, de acordo com o relatado por Baccan *et al.*²¹ com modificações. Inicialmente foi pesado 0,3013 g de RO. Ao RO foram adicionados 5 mL de água destilada e posteriormente foi realizada a digestão do sólido adicionando 10 mL de uma solução concentrada de HCl, com conta-gotas, em chapa aquecedora a 250 °C, até a dissolução total do RO. Após a digestão a solução foi filtrada e diluída para 100 mL, em balão volumétrico.

Para determinação do teor de cálcio, foi pipetada uma alíquota de 10 mL da solução previamente preparada com auxílio de uma pipeta graduada. A esta alíquota, com auxílio de uma proveta, foram adicionados 10 mL de água destilada e, com auxílio de uma pipeta graduada, foram adicionados 2 mL de solução a 10% de cloreto de hidroxilamônio. Em seguida, a solução foi deixada em repouso por cerca de 5 min. Após o repouso, foram adicionados, com auxílio de uma pipeta graduada, 5 mL de solução 50% de trietanolamina, 4 mL de solução a 20% de KOH, uma ponta de espátula de indicador murexida. Por fim a amostra foi titulada utilizando uma solução padronizada de EDTA até o ponto de viragem rosa para violeta.

Para quantificar o teor de cálcio mais magnésio total, os procedimentos foram realizados de maneira análoga à

supracitada para a determinação de cálcio, até a adição da solução aquosa de trietanolamina. Desta etapa em diante, foram adicionados 8 mL de solução aquosa do tampão de pH = 10 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$), com auxílio de uma pipeta graduada e uma ponta de espátula do indicador negro de eriocromo-T. A amostra foi titulada com a mesma solução aquosa padronizada de EDTA até o ponto de viragem vermelho para azul. Finalmente, o teor de magnésio foi obtido subtraindo o teor de cálcio do teor de cálcio e magnésio total. As titulações foram realizadas em triplicata e os valores reportados correspondem à média $\pm$ a incerteza (% m/m). A partir dos dados obtidos pela titulação complexométrica foi possível determinar a relação molar entre CaCO_3 e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

As medidas de difração de raios X (DRX) foram conduzidas em temperatura ambiente, utilizando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, operando a 40 kV, 30 mA, em intervalos de $0,02^\circ$ e utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Todas medidas de DRX foram realizadas nas amostras brutas e as intensidades relativas foram normalizadas. As fichas cristalográficas foram obtidas no banco de dados PDF-2 do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). No caso do RO, o ângulo 2θ foi variado entre 20 e 40° . O padrão de DRX obtido para o RO foi ajustado pelo método de Rietveld, utilizando o *software Materials Analysis Using Diffraction* (MAUD).²² O ângulo 2θ foi variado entre 10 e 80° para os catalisadores. A equação de Scherrer (Equação 1) foi utilizada para calcular o tamanho médio de cristalito das fases identificadas no DRX dos catalisadores, considerando os picos mais intensos correspondentes a cada fase.^{10,23}

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

Nessa expressão, D é o tamanho médio de cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios X, β é a largura a meia altura do pico considerado e θ é o ângulo de difração.

Curvas de termogravimetria (TG) foram registradas em um instrumento Shimadzu, modelo DTG-60. A massa média utilizada foi 9,6 mg, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até 1000°C , sob fluxo de O_2 (50 mL min^{-1}). As massas das amostras foram normalizadas após a liberação de água de umidade (em torno de 200°C). Para determinação do percentual de material residual (ou seja, após a queima do suporte de carbono e a decomposição dos carbonatos), foi considerada a temperatura de 850°C . Curvas de termogravimetria derivada (DTG) foram obtidas computacionalmente a partir das curvas de TG. Uma curva de análise térmica diferencial (DTA) foi também registrada para a amostra RO.

A análise textural foi conduzida por meio de ensaios de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K , realizados no equipamento Autosorb-1, da Quantachrome. Os valores de área superficial específica dos catalisadores foram determinados pelo método proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET),²⁴

utilizando de 7 a 11 pontos de pressão relativa (P/P_0) na faixa de 0,007 a 0,3. As amostras (com cerca de 50 mg) foram purgadas sob vácuo a 120°C por aproximadamente 4 h. A distribuição de tamanho de poros foi obtida utilizando o método *quenched solid density functional theory* (QSDFT).²⁵

A amostra de catalisador contendo sódio foi caracterizada por experimento de RMN de ^{23}Na no estado sólido, conduzido à temperatura ambiente em um espectrômetro Varian/Agilent VNMR 400 MHz (campo magnético de 9,4 T, que corresponde à frequência de 105,8 MHz para ^{23}Na) e usando uma sonda de radiofrequência (RF) de ressonância tripla; as amostras em pó foram empacotadas em rotores de zircônia com 4 mm de diâmetro para experimentos de rotação em torno do ângulo mágico (MAS, do inglês *magic angle spinning*) na frequência de 14 kHz. Foram realizados experimentos de excitação com pulso único com duração de 1,0 μs , tempo de repetição de 2,0 s, janela espectral de 50 kHz e tempo de aquisição de 20,48 ms, com acumulação de 64 transientes. Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier dos decaimentos livres de indução (FIDs, do inglês *free induction decay*) e os deslocamentos de frequência (δ) foram referenciados com relação a uma solução aquosa de NaCl, usando NaCl sólido ($\delta = 7,2 \text{ ppm}$) como referência secundária externa.²⁶

2.6. Obtenção de biodiesel

A atividade catalítica dos materiais obtidos foi investigada por meio de reação de transesterificação, sendo as condições reacionais estabelecidas em conformidade com trabalhos da literatura.^{13,19,27} A relação em massa de metanol:óleo de soja foi de 0,5:1 e foi utilizada massa de catalisador correspondendo a 3% em relação à massa de óleo; todas as massas utilizadas nas reações são apresentadas na Tabela S1. Na Figura S1 é apresentado o esquema do aparato montado para a realização dos ensaios catalíticos. Inicialmente o óleo de soja foi pré-aquecido a 60°C . Enquanto isso, em balão de fundo redondo, o catalisador e o metanol foram misturados com auxílio de um agitador magnético por cerca de 25 min. Em seguida, o óleo de soja pré-aquecido foi adicionado ao balão contendo a mistura catalisador mais metanol e o balão foi acoplado ao sistema de refluxo. O sistema permaneceu aquecido a 60°C sob refluxo, à pressão atmosférica e sob agitação magnética por 3 h.

Para comparação, foram também realizadas reações nas mesmas condições, mas sem catalisador ou utilizando como catalisadores a amostra de carvão ativado (CACO) ou uma amostra de MgO (obtida tratando termicamente o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a 800°C por 3 h).

Ao final da reação, primeiramente o catalisador foi removido do meio reacional por centrifugação a 4000 rpm por 30 min. Após separar o catalisador, o biodiesel e o glicerol foram separados em funil de decantação, sendo o biodiesel (menos denso) a fase superior e o glicerol (mais denso) a fase inferior. Em seguida, para remover o metanol

remanescente, o biodiesel foi aquecido em banho líquido a 80 °C por 1 h. As amostras de biodiesel foram nomeadas acrescentando a letra “B” na frente do nome do catalisador.

A identificação e quantificação do biodiesel produzido foi realizada por RMN de ^1H em solução, usando o espectrômetro de RMN citado anteriormente operando a uma frequência de 399,728 MHz, com um campo magnético de 9,4 T, em temperatura ambiente. As amostras de biodiesel (cerca de 5 mg) foram dissolvidas em CDCl_3 (ca. 600 μL) e inseridas em um tubo de vidro com 5 mm de diâmetro externo. Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier dos FIDs, após a aplicação de um pulso de excitação com duração de 5,9 μs ($\pi/4$), janela espectral de 6410,3 Hz, com tempo de repetição de 1,16 s, tempo de aquisição de 3,83 s e acumulação de 32 transientes. Os deslocamentos químicos nos espectros de RMN de ^1H foram referenciados ao TMS presente no solvente.

O cálculo da conversão em biodiesel por RMN (C_{RMN}) foi realizado usando Equação 2, depois de determinar a intensidade integrada do sinal tripleto próximo a 2,30 ppm – devido ao grupo metileno (αCH_2) adjacente à porção éster do triacilglicerol (presente na matéria-prima e no óleo) – e do sinal singleto devido ao grupo metoxil (OCH_3) próximo a 3,66 ppm, que é característico de ésteres metílicos (biodiesel produzido).^{28–31} Os sinais utilizados para quantificar o biodiesel podem ser vistos na Figura S2, que mostra um espectro de RMN de ^1H obtido para um produto típico da reação de transesterificação.

$$C_{\text{RMN}} (\%) = \frac{2 I_{\text{CH}_3}}{3 I_{\text{CH}_2}} \times 100 \quad (2)$$

Os espectros de RMN de ^1H das amostras de biodiesel tiveram suas intensidades normalizadas em relação ao sinal do grupo metileno (2,3 ppm); as integrações utilizadas para os cálculos das intensidades espectrais foram realizadas nos intervalos espectrais de 2,25 a 2,35 ppm (αCH_2) e 3,62 a 3,70 ppm (OCH_3).

Testes de reúso foram realizados para os catalisadores mássicos (RO_M) e suportados (RO_CACO_Na) que apresentaram melhor eficiência em termos de conversão em biodiesel (avaliada por RMN de ^1H em solução, como descrito acima). Os catalisadores não passaram por nenhum tratamento, apenas foram retirados do meio reacional, armazenados em estufa a 100 °C por cerca de 16 h e reutilizados em novo ciclo sob as mesmas condições e mantendo a mesma relação mássica inicial; todas as massas utilizadas estão apresentadas na Tabela S2. Para nomear o catalisador após o reúso, foi acrescentado o complemento rXc ao nome do catalisador; por exemplo, r1c faz referência ao reúso após o primeiro ciclo.

Para avaliar a lixiviação de espécies inorgânicas dos catalisadores (RO_M e RO_CACO_Na) após os ciclos de reúso, os teores de Ca, Mg e Na das amostras de biodiesel produzidas em cada reação foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS),

utilizando o equipamento Analytik Jena AAS ZEEnit 700, seguindo metodologia previamente estabelecida.³²

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do RO, CACO e catalisadores

Os teores de cálcio ($22,6 \pm 0,2\%$ m/m) e de magnésio ($9,0 \pm 0,1\%$ m/m) foram obtidos por titulação complexométrica com EDTA. Esses resultados corroboram os resultados de DRX, Figura 1, que mostram a presença das fases majoritárias $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita), com picos de difração principais em $2\theta = 30,939$ (104); 41,128 (113); 51,069° (116), ficha cristalográfica ICDD – PDF # 36-0426,³³ e CaCO_3 (calcita), com picos de difração principais em $2\theta = 29,406$ (104); 35,966 (110); 39,402 (113); 43,146 (202); 47,490 (018); 48,514° (116), ficha cristalográfica ICDD – PDF # 05-0586.³³ Assumindo que os teores de Ca e Mg obtidos por titulação complexométrica correspondam unicamente às fases identificadas por DRX (calcita e dolomita), pode-se estimar em 12,3% o teor devido a outros minerais presentes no RO (não contendo Ca e Mg).

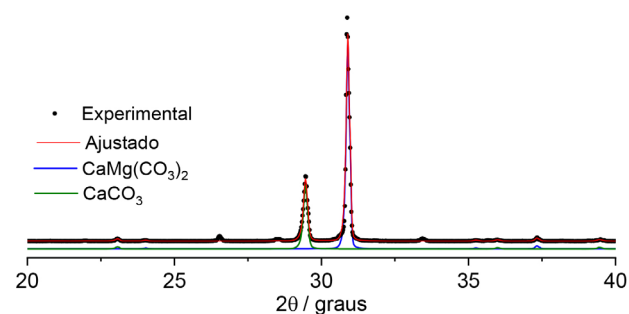


Figura 1. Padrão de DRX registrado para a amostra RO, juntamente com o ajuste obtido considerando as contribuições das fases dolomita e calcita

As contribuições dessas duas fases foram consideradas para realizar um refino de estrutura a partir do difratograma de raios X do RO, indicando tamanhos médios de cristallitos de 340 nm (CaCO_3) e 392 nm ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). O refino da estrutura mostra que o CaCO_3 possui simetria trigonal, grupo espacial R-3c:H e parâmetros de rede $a = 5,47 \text{ \AA}$ e $c = 18,56 \text{ \AA}$; já o $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ apresenta simetria trigonal, grupo espacial R-3:H e parâmetros de rede $a = 4,80 \text{ \AA}$ e $c = 15,99 \text{ \AA}$.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores (ou seja, dos materiais sintetizados segundo as rotas propostas na metodologia e tratados termicamente a 800 °C por 3 h) são apresentados na Figura 2. Todos os padrões apresentam as fases cristalinas CaO (cal), picos de difração em $2\theta = 32,20$ (111); 37,34 (200); 53,85 (220); 64,15 (311); e 67,37 (222), ficha cristalográfica ICDD – PDF # 37-1497,³³ considerada ativa para obtenção de biodiesel,^{15,19,34–36} e MgO (periclásio), picos de difração em $2\theta = 36,93$ (111); 42,90 (200); 62,29 (220); 74,67 (311) e 78,61° (222),

ficha cristalográfica ICDD – PDF # 78-0430.³³ Essas fases surgiram em decorrência do tratamento térmico realizado nas amostras.

A amostra RO_M apresenta picos de difração para o CaO menos intensos em comparação com os picos observados para o MgO, o que é devido à presença de Ca(OH)_2 (portlandita) nessa amostra, com picos de difração em $2\theta = 18,00$ (001); $28,67$ (100); $34,10$ (101); $47,12$ (102); $50,81$ (110); $54,36$ (111) e $59,42^\circ$ (200), ficha cristalográfica ICDD – PDF # 44-1481.³³ Tal fase é formada quando o CaO reage com umidade do ar após o resfriamento e durante armazenamento do catalisador,³⁷ o que pode causar a inativação dos sítios ativos.^{3,38} Os outros catalisadores apresentam picos mais intensos devidos à fase CaO em comparação com a fase MgO, o que é consistente com o maior teor de Ca obtido por titulação complexométrica do RO. A fase Ca(OH)_2 também é observada nos catalisadores RO_HNO₃, RO_HNO₃_CACO e RO_MP, sendo formada pelo mesmo processo descrito para o catalisador RO_M.

Para as amostras RO_HNO₃_CACO e RO_MP, também foi observada a presença da fase CaCO_3 . O surgimento dessa fase é devido à reação do CaO com o CO_2 gerado durante a etapa de tratamento térmico ou presente na atmosfera ambiente.³⁷ O CaCO_3 até apresenta atividade catalítica para reações de transesterificação, porém em condições mais agressivas, tais como temperaturas a partir de 250°C .³⁹

Apenas para a amostra RO_CACO_Na foram identificados picos relacionados à presença da fase Na_2CO_3 (natrita), em $2\theta = 27,59$ (201); $30,14$ (002); $33,02$ ($\bar{2}02$); $34,19$ (020); $34,44$ ($11\bar{2}$); $35,23$ (310); $38,00$ (112); $39,96$ (202); $41,10$ ($40\bar{1}$); $41,48$ ($22\bar{1}$); $46,48$ ($40\bar{2}$); $48,26$ (222); $62,68^\circ$ (004), ficha cristalográfica ICDD – PDF # 37-0451;³³ essa fase surge em decorrência da reação do NaOH com o suporte carbonoso (CACO).^{19,40}

Os tamanhos médios de cristalito correspondentes às principais fases observadas nos difratogramas de raios X

dos catalisadores foram calculados pela equação de Scherrer (Equação 1) e são apresentados na Tabela 1. Como pode ser observado, os tamanhos médios de cristalito obtidos para as fases CaO e MgO variaram entre 28 e 59 nm e entre 18 e 43 nm, respectivamente; em todos os casos, foram obtidos valores de tamanho médio de cristalito maiores para a fase CaO em comparação com a fase MgO. Esses valores são cerca de uma ordem de grandeza menores do que os valores correspondentes às fases cristalinas presentes na amostra precursora RO. A presença de fases nanocristalinas é favorável para o desempenho catalítico dos materiais produzidos, uma vez que a razão superfície / volume é maior para cristais de menores tamanhos, o que facilita a ocorrência da reação catalisada junto à superfície das partículas dos óxidos formados.⁴¹ Dentre os catalisadores obtidos, os menores tamanhos médios de cristalito das fases CaO e MgO foram observados na amostra RO_MP e os maiores valores nas amostras RO_HNO₃ e RO_CACO_Na. Os catalisadores RO_M, RO_HNO₃, RO_HNO₃_CACO e RO_CACO_Na apresentaram tamanhos médios de cristalitos maiores para a fase CaO, enquanto que para o catalisador RO_MP o maior tamanho médio de cristalito foi obtido para a fase CaCO_3 .

A curva de TG apresentada na Figura 3 para a amostra RO apresenta uma única perda de massa até a temperatura em torno de 850°C , sendo atribuída à decomposição dos carbonatos, CaCO_3 e MgCO_3 , em seus respectivos óxidos, CaO e MgO. Na mesma figura é apresentada a curva de DTA correspondente, indicando a ocorrência de apenas um evento endotérmico associado à decomposição térmica dos carbonatos. O comportamento térmico da dolomita depende das condições experimentais (diferentes atmosferas, pressão de CO_2 , massa da amostra, tamanho de partícula, etc.).^{42,43} Ao ser decomposta em atmosfera de ar sintético, nitrogênio, hélio e CO_2 (a pressão inferior a 150 mmHg), a decomposição da dolomita ocorre em uma única etapa

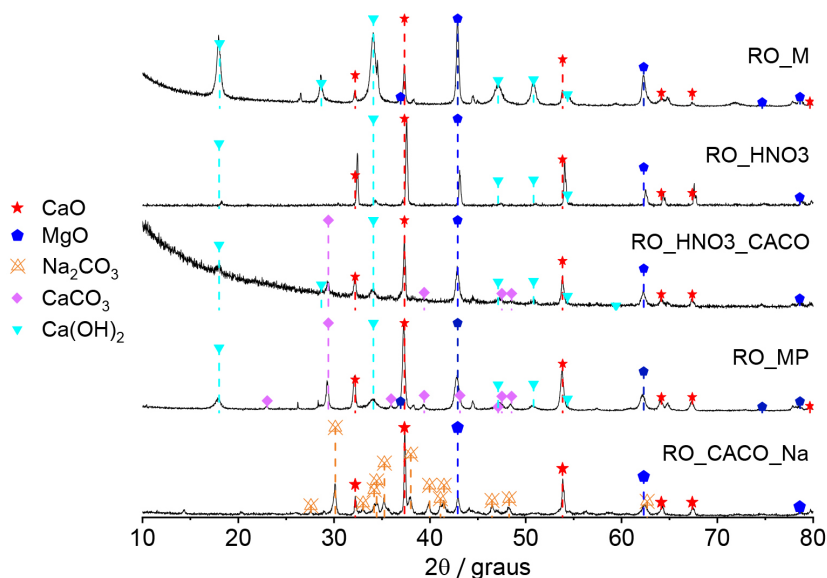


Figura 2. Padrões de DRX obtidos para os catalisadores sintetizados por diferentes rotas

Tabela 1. Valores de tamanhos médios de cristalito (obtidos pela Equação 1) para as diferentes fases identificadas nos difratogramas de raios X dos catalisadores investigados neste trabalho.

Fases identificadas	Tamanho médio de cristalito/nm				
	RO_M	RO_HNO3	RO_HNO3_CACO	RO_MP	RO_CACO_Na
CaO	41	51	36	28	59
MgO	30	43	18	15	22
Na ₂ CO ₃	-	-	-	-	27
CaCO ₃	-	-	12	30	-
Ca(OH) ₂	12	15	22	8	-

endotérmica. A perda de massa referente ao CO₂ é em torno de 46,5%, considerando a faixa de temperaturas entre 600 e 820 °C. Este percentual de perda de massa é próximo ao valor esperado para a composição estequiométrica da calcita e da dolomita, que apresentam perdas de massa de 44,0 e 47,6%, respectivamente.⁸ Com isto, a curva de TG indica que o RO possui em torno de 53,5% de massa residual, sendo composto principalmente pelas fases CaO e MgO.

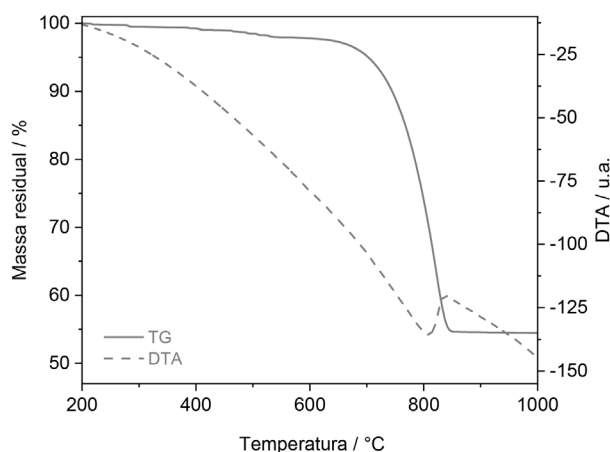
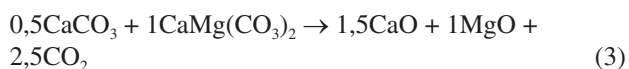


Figura 3. Curvas de TG e DTA sob atmosfera oxidante para a amostra RO

A razão molar Mg/Ca ideal da dolomita é 1. No entanto, nem sempre essa estequiometria é mantida, pois em alguns casos a dolomita pode conter mais cálcio do que magnésio.⁴⁴ Os teores de cálcio e magnésio determinados por titulação complexométrica indicam que o RO utilizado neste trabalho é composto por uma mistura contendo 1 mol de CaMg(CO₃)₂ para 0,5 mol de CaCO₃. Dessa forma, a razão molar Mg/Ca da dolomita presente no RO se mantém em 1, mas a quantidade maior de Ca é atribuída à presença de calcita (como identificado por DRX, Figura 1). A reação que descreve a decomposição térmica dos carbonatos presentes no RO é apresentada na Equação 3.



Com base nessa equação, é possível calcular a perda de massa correspondente à liberação de CO₂ durante a decomposição térmica dos carbonatos; já levando em

consideração o teor de outros minerais presentes no material (em torno de 12,3%, como mencionado anteriormente), a liberação de CO₂ durante a decomposição térmica do RO (segundo a Equação 3) deveria resultar em uma perda de massa em torno de 41,1%, valor que concorda razoavelmente com o observado experimentalmente na curva de TG (Figura 3). Esses resultados indicam, assim, que o resíduo obtido a partir da decomposição térmica do RO (correspondente a cerca de 55% da massa inicial) é formado principalmente pelas fases CaO e MgO na proporção molar de 1,5:1,0, demonstrando que o RO possui de fato potencial para ser usado como matéria-prima para sintetizar catalisadores heterogêneos à base de óxidos de Ca e Mg.

As curvas de TG e DTG da amostra CACO e dos catalisadores são mostradas na Figura 4. A amostra CACO apresenta grande perda de massa entre 300-450 °C, que é atribuída à queima da matriz carbonosa; com isso o seu teor de cinzas é em torno de 2,5%, mostrando que de fato trata-se de um material rico em carbono. Uma parte da perda de massa dos catalisadores RO_HNO3_CACO e RO_CACO_Na está relacionada com a queima do suporte carbonoso, o que pode ser percebido comparando as curvas de TG obtidas para essas amostras e para a amostra CACO.

A perda de massa do catalisador RO_HNO3_CACO até em torno de 400 °C é atribuída também à decomposição do Ca(OH)₂ para formar CaO que reage com o CO₂. Essa reação explica a formação de CaCO₃, composto também identificado por DRX (Figura 2), cuja posterior decomposição em CaO ocorre em torno de 750 °C.^{45,46} Para o catalisador RO_CACO_Na observa-se, além da queima do suporte carbonoso, que parte do CaO pode estar recombinando com o CO₂ da queima da matriz carbonosa, vindo a formar CaCO₃, conforme mecanismo explicado anteriormente, que é decomposto em torno de 750 °C. A partir de 850 °C inicia-se a decomposição do Na₂CO₃,⁴⁷ identificado por DRX, que é formado quando NaOH reage com a matriz carbonosa.⁴⁰

De forma semelhante, pode-se observar nas curvas de TG dos catalisadores RO_MP, RO_M e RO_HNO3, que foram preparados sem a presença do carvão ativado, eventos térmicos associados à decomposição do Ca(OH)₂ em torno de 400 °C e do CaCO₃ em torno de 750 °C. No caso da amostra RO_MP também é observada uma perda de massa em torno de 450 °C associada à decomposição da matriz carbonosa formada durante o tratamento térmico e

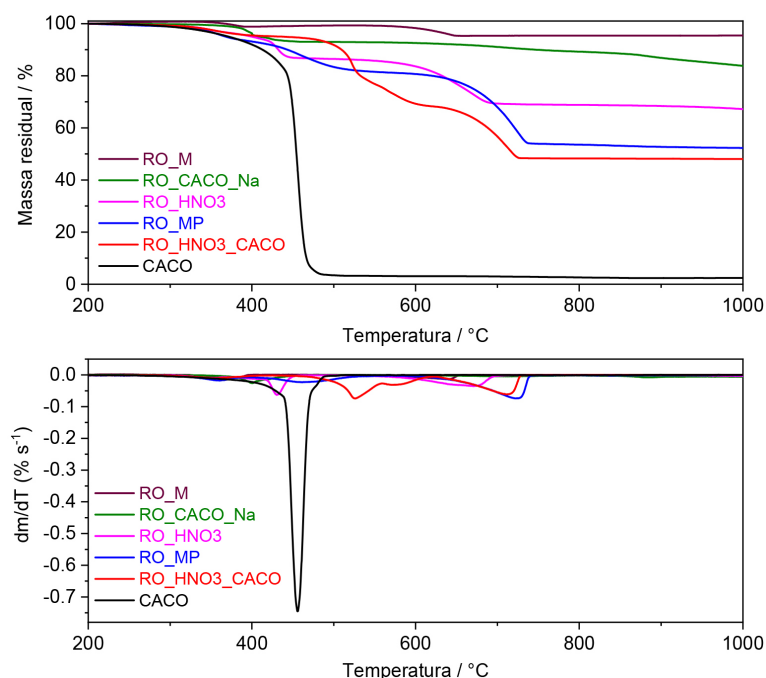


Figura 4. Curvas de TG e DTG registradas em atmosfera oxidante para as amostras indicadas

proveniente dos precursores orgânicos utilizados na síntese desse catalisador.

A Tabela 2 traz dados referentes à massa residual (que no caso dos materiais carbonosos corresponde ao teor de cinzas) e teor de partículas inorgânicas dos catalisadores sintetizados com CACO. O teor de partículas inorgânicas depositadas no CACO foi calculado a partir da diferença entre a massa residual das amostras sintetizadas com CACO (RO_HNO3_CACO e RO_CACO_Na) e a massa residual do CACO. Os teores de partículas inorgânicas depositadas nos catalisadores suportados em CACO são maiores que o teor de material residual observado para a amostra CACO, confirmando que estes catalisadores possuem teores elevados de partículas inorgânicas (CaO, MgO e Na₂CO₃) depositadas na matriz carbonosa.

A amostra RO_HNO3_CACO apresentou o menor teor de partículas inorgânicas depositadas no CACO,

indicando que este catalisador teve a menor quantidade de partículas inorgânicas depositadas no carvão ativado usado como suporte. Por outro lado, o maior teor de partículas inorgânicas depositadas no CACO foi observado para a amostra RO_CACO_Na.

Dentre os catalisadores produzidos sem o carvão ativado, o RO_MP apresentou uma massa residual de 53,1%, enquanto que os catalisadores RO_M e RO_HNO3 apresentaram valores percentuais maiores de massa residual; isso já era esperado, uma vez que no RO_MP há uma matriz carbonosa decorrente dos reagentes orgânicos utilizados na síntese, o que não ocorre para RO_M e RO_HNO3.

É importante notar que, mesmo sendo produzido com carvão ativado, o RO_CACO_Na é um dos catalisadores com maior teor de massa residual, o que é devido à predominância do Na₂CO₃ formado quando o NaOH reage com o suporte de carbono. A maior massa residual foi observada para a amostra RO_M, tendo em vista que essa amostra foi obtida diretamente por calcinação do RO.

As isotermas completas de adsorção e dessorção de N₂, registradas para alguns dos catalisadores estudados, são apresentadas na Figura 5. Os materiais apresentam isotermas de adsorção de N₂ com formatos mistos, com características semelhantes às isotermas dos tipos I, II e IV.⁴⁸ Na Figura 5A, é possível observar que os catalisadores produzidos com CACO e o obtido pelo método de Pechini apresentam características de materiais micro e mesoporosos, como também pode ser claramente observado pela distribuição de tamanho de poros apresentada na Figura 5B. Já para o catalisador RO_M e para a amostra precursora RO, a distribuição de tamanho de poros mostra somente uma pequena fração de volume de mesoporos e as isotermas

Tabela 2. Massas residuais e teores de inorgânicos das amostras indicadas.

Catalisadores	Massa residual / (% m/m)	Teor de partículas inorgânicas depositadas no suporte / (% m/m)*
CACO	2,5	-
RO_M	95,4	-
RO_HNO3	68,6	-
RO_HNO3_CACO	48,2	45,7
RO_MP	53,1	-
RO_CACO_Na	88,5	86,0

*O teor de partículas inorgânicas depositadas no suporte de carvão ativado foi calculado a partir da diferença entre a massa residual das amostras contendo CACO e a massa residual da amostra CACO.

de adsorção correspondentes são do tipo II, indicando que esses materiais têm características típicas de materiais macroporosos ou não porosos.⁴⁹

As áreas superficiais específicas, os volumes de micro e mesoporos e os volumes totais de poros correspondentes aos catalisadores investigados são apresentados na Tabela S3 (Informações Suplementares). Todos os catalisadores apresentam valores de áreas superficiais bastante inferiores ao valor obtido correspondente à amostra CACO, o que é devido principalmente à presença nos catalisadores suportados de partículas inorgânicas com porosidade muito menor do que o suporte de carvão ativado. É importante notar que os valores de áreas superficiais obtidos para os catalisadores sintetizados com CACO como suporte seguem tendência oposta em relação à observada para os teores de massas residuais, ou seja, quanto menor o teor de massa residual (Tabela 2), maior o valor de área superficial específica.

Como pode ser observado na Tabela S3, dentre os catalisadores produzidos sem carvão ativado, somente o obtido pelo método Pechini apresentou a ocorrência de microporos, enquanto os catalisadores produzidos com carvão apresentaram uma redução no volume de microporos em relação à amostra CACO. É interessante notar que, em relação ao volume de microporos e volume total da amostra CACO, o percentual de redução no volume de microporos dos catalisadores produzidos com o CACO foi maior que o percentual de redução do volume total. Tal observação sugere que parte dos microporos presentes no carvão ativado pode ter sido bloqueada pela deposição das partículas inorgânicas no suporte de carbono, contribuindo para a redução no volume de microporos e também para a redução na área superficial específica dos catalisadores produzidos.

O espectro de RMN de ^{23}Na da amostra RO_CACO_Na é mostrado na Figura S3; o espectro registrado é bastante alargado, o que é consequência de efeitos quadrupolares usualmente observados para RMN de ^{23}Na . Esse espectro é dominado pelas características espectrais típicas do

composto Na_2CO_3 , também observado por DRX. A linha de ressonância observada contém componentes associadas aos sítios cristalográficos distintos na estrutura do Na_2CO_3 , incluindo uma contribuição intensa entre 0 e 10 ppm e outra mais larga na faixa entre -5 e -30 ppm.⁴⁰ Nessa última faixa espectral está também presente uma ressonância alargada centrada em torno de -7 ppm, associada a núcleos ^{23}Na em ambientes estruturalmente desordenados, de forma similar ao observado para outros tipos de materiais carbonosos contendo espécies de Na.¹⁹

3.2. Ensaios catalíticos

A conversão em biodiesel foi monitorada e quantificada por meio do registro de espectros de RMN de ^1H em solução para as amostras obtidas como produtos das reações de transesterificação utilizando os diferentes tipos de catalisadores sintetizados no trabalho; os espectros de RMN de ^1H obtidos são mostrados na Figura 6. Todos esses espectros apresentaram um sinal singlete em 3,66 ppm, indicativo da presença de biodiesel na amostra analisada, mas com diferentes intensidades relativas.

Os espectros exibidos na Figura 6 mostram que os catalisadores cumpriram o seu papel nas reações de transesterificação e que o biodiesel foi produzido com sucesso, porém as conversões determinadas por RMN de ^1H foram bem diferentes. O espectro da amostra de biodiesel B_RO_HNO3_CACO apresentou sinal singlete com baixa intensidade, indicando baixa conversão. No espectro obtido para a amostra B_RO_MP, um sinal singlete próximo a 3,5 ppm foi também observado, sendo proveniente de resquícios de metanol não evaporado.³¹

As conversões obtidas por RMN de ^1H (C_{RMN}) em solução são também apresentadas na Figura 6. A dolomita natural apresenta basicidade, mas não é capaz de catalisar reações de transesterificação para obtenção de biodiesel.⁵⁰ Isso sugere que os valores de C_{RMN} correspondentes aos catalisadores RO_HNO3_CACO (8%) e RO_CACO_Na

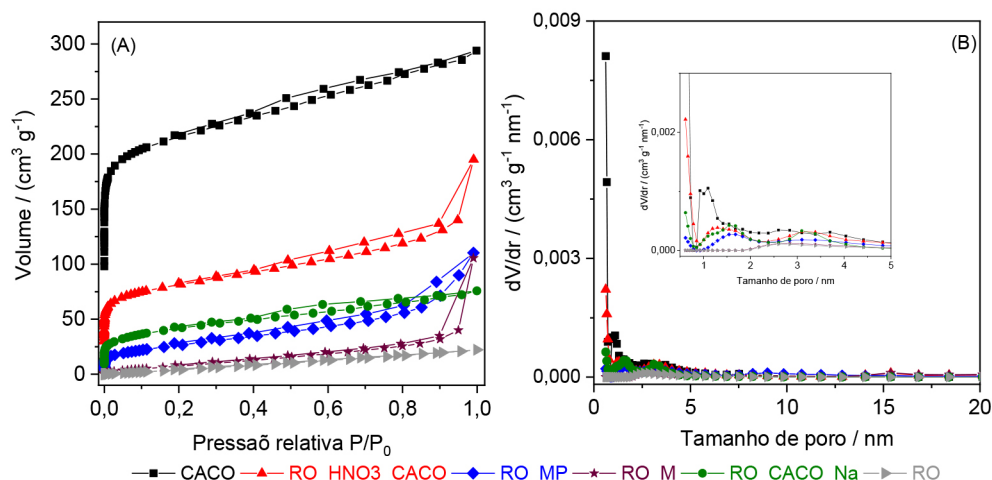


Figura 5. Curvas de adsorção e dessorção de N_2 (A) e distribuição de tamanho de poros (B) (obtidas por QSDFT) para as amostras CACO, RO e catalisadores sintetizados por metodologias diferentes

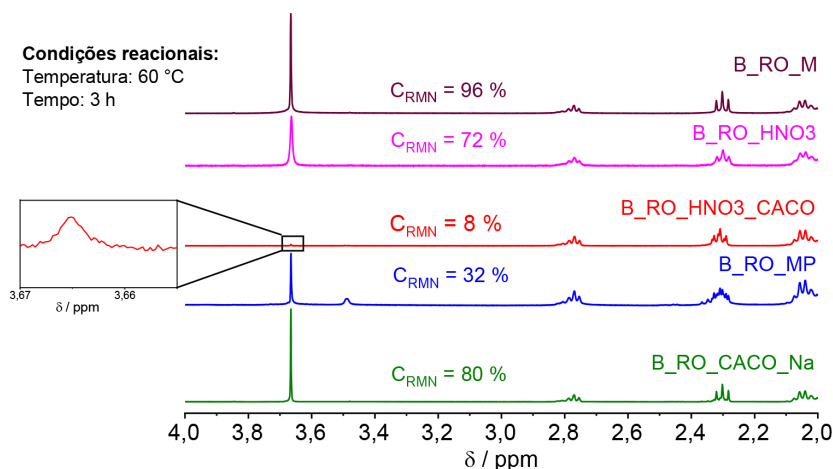


Figura 6. Espectros de RMN de ^1H das amostras de biodiesel obtidas usando os catalisadores sintetizados por diferentes rotas; são mostrados em cada caso os valores das conversões calculados por integração dos sinais em 2,30 e 3,66 ppm (Equação 2)

(80%), sintetizados com RO e CaCO_3 , são totalmente devidos às fases ativas (CaO e Na_2CO_3) incorporadas no carvão ativado. Essa diferença nos valores de C_{RMN} é compreensível, uma vez que os ensaios de TG, DRX e análise textural desses catalisadores mostraram que a rota de coprecipitação levou a uma menor quantidade de material inorgânico depositado na matriz de CaCO_3 , quando comparada com a rota de mistura úmida.

Outro fato a se destacar é a presença da fase Na_2CO_3 identificada por DRX no catalisador RO_CACO_Na ; por apresentar atividade catalítica,^{38,51} tal fase também contribui para a excelente conversão observada para esse catalisador. O catalisador RO_M apresentou 96% de C_{RMN} ; vale ressaltar que esse catalisador não está suportado em matriz carbonosa e, portanto, o material certamente apresenta maior quantidade de fase ativa, justificando a excelente conversão observada. Para o catalisador RO_HNO_3 o valor de C_{RMN} foi de 72%.

Para comparação, foram também analisados por RMN de ^1H em solução os produtos obtidos nas reações conduzidas sem catalisador ou utilizando como catalisadores a amostra de carvão ativado (CACO). Os resultados obtidos são mostrados na Figura S4. Ao utilizar a amostra CACO como catalisador, não foi observado o sinal singlete em 3,66 ppm, indicando que não houve formação de biodiesel. O mesmo foi observado na análise das fases superior e inferior obtidas na reação entre óleo de soja e metanol sem a presença de catalisador, confirmando que também não houve formação de biodiesel nesse caso.³¹ A atividade catalítica do MgO também foi avaliada; o resultado obtido (Figura S4) indicou que, para as condições experimentais investigadas, a conversão em biodiesel é bastante baixa ($C_{\text{RMN}} = 6\%$).⁵²

O catalisador RO_CACO_Na foi o escolhido entre os catalisadores suportados em matriz carbonosa para dar continuidade ao trabalho, sendo realizados testes de reuso para esse catalisador. A escolha do RO_CACO_Na levou em consideração não só a maior eficiência em termos de conversão de biodiesel, como também o fato de que a rota

de síntese é ecologicamente correta, não gerando resíduos para serem descartados (como no caso da rota de preparo do catalisado RO_HNO_3_CACO). Como forma de avaliar o papel desempenhado pelo suporte de carvão ativado na amostra RO_CACO_Na , foram realizados testes de reuso também para o catalisador mássico RO_M .

3.3. Teste de reuso

A possibilidade de reuso dos catalisadores heterogêneos é um aspecto a ser considerado para a sua comercialização, tornando necessários os testes de reuso.⁵³ Vale ressaltar que apenas a fração sólida recuperada após centrifugação foi utilizada nos novos ciclos de reuso. Antes de ser usado em novo ciclo o catalisador passou apenas por processo de secagem.¹³ Entre os catalisadores mássicos e suportados em carvão ativado, as amostras RO_M e RO_CACO_Na foram as que se mostraram mais eficientes em termos de conversão em biodiesel ($C_{\text{RMN}} = 96\%$ e $C_{\text{RMN}} = 80\%$, respectivamente); por isso, essas amostras foram selecionadas para os testes de reuso. As massas utilizadas em cada ciclo de reuso desses catalisadores estão apresentadas na Tabela S2.

Conforme pode ser visto na Figura 7, foi possível realizar 3 ciclos de reuso para ambos os catalisadores. Os resultados mostram que, para o catalisador RO_CACO_Na , houve redução de 14% no valor de C_{RMN} do primeiro para o segundo ciclo, enquanto que do segundo para o terceiro ciclo a redução foi mais acentuada, chegando a 56%. Esses resultados indicam uma possível desativação do catalisador por lixiviação das fases ativas para o meio reacional, pois o CaO apresenta excelente atividade catalítica para transesterificação, porém é facilmente lixiviado.³

O catalisador RO_M mostrou-se mais eficiente em termos de C_{RMN} , apresentando maiores valores em comparação com os obtidos para o catalisador RO_CACO_Na . A redução observada do primeiro ciclo para o segundo foi de 9%. Ao comparar o segundo e o terceiro ciclos, a redução foi mais acentuada (54%). Novamente a lixiviação

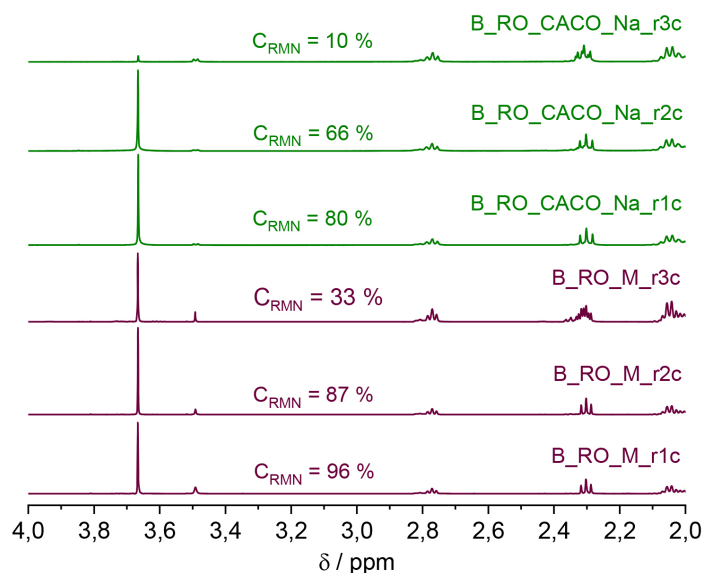


Figura 7. Espectros de RMN de ^1H de amostras de biodiesel obtidas nos ensaios de reúso dos catalisadores RO_M e RO_CACO_Na; são mostrados em cada caso os valores das conversões calculados por integração dos sinais em 2,30 e 3,66 ppm (Equação 2)

das fases ativas para o meio reacional é a principal causa da queda na eficiência do catalisador.

É interessante destacar que as massas dos reagentes (fornecidas nas Tabelas S1 e S2) foram aumentadas em cerca de 3 vezes para os testes de reúso (resultados mostrados na Figura 7) em comparação com os ensaios realizados anteriormente para todos os catalisadores (resultados mostrados na Figura 6); ainda assim, os primeiros ciclos correspondentes aos dois catalisadores utilizados nos testes de reúso apresentaram os mesmos valores de C_{RMN} , como indicado nas Figuras 6 e 7, indicando uma excelente reprodutibilidade dos resultados obtidos nas reações realizadas com diferentes massas de reagentes (mas mantendo a mesma razão em massa).

Os padrões de DRX apresentados na Figura 8 para os catalisadores (RO_CACO_Na e RO_M) após cada ciclo de reúso mostram uma redução significativa nas intensidades dos picos relacionados ao CaO, indicando que houve uma expressiva diminuição do teor dessa fase no material já após o primeiro ciclo de reúso para os dois catalisadores. Por outro lado, as intensidades relativas dos picos relacionados às fases MgO e Na_2CO_3 (para o catalisador suportado) aumentaram.

Após o segundo ciclo é possível observar uma baixa intensidade dos picos relacionados às fases CaO e Na_2CO_3 , sendo que para o catalisador suportado já não é possível identificar o CaO. Depois de usar os catalisadores pela terceira vez, foi possível detectar a presença de MgO como fase majoritária para ambos os catalisadores. Esses resultados mostram que o MgO apresenta maior estabilidade do que o CaO, não sendo facilmente lixiviado para o meio reacional.⁵² Porém, como discutido anteriormente (e ilustrado na Figura S4), o MgO apresenta baixa atividade catalítica nas condições reacionais utilizadas neste trabalho,

o que explica os baixos valores de C_{RMN} obtidos para os catalisadores no terceiro ciclo de reúso.

A lixiviação de metais para o biodiesel é outro importante aspecto a ser considerado para possíveis aplicações dos catalisadores em escala industrial. De acordo com norma europeia (EN 14214), os teores somados de Ca e Mg não podem exceder 5 mg kg^{-1} ; para K e Na, o limite total também é de 5 mg kg^{-1} .⁵⁴ Foram então realizadas análises de F AAS para avaliar a presença dos metais Ca, Mg e Na nas amostras de biodiesel após cada ciclo de reúso; os resultados são mostrados na Tabela 3.

Pode-se observar na Tabela 3 que, mesmo com menor eficiência em termos de C_{RMN} , comparado com RO_M, o catalisador RO_CACO_Na apresentou para o primeiro ciclo de reúso teores de Ca e Mg no biodiesel abaixo dos respectivos limites de quantificação, estando assim em conformidade com a norma europeia. O mesmo não foi observado para o catalisador mássico (RO_M); nesse caso, os teores de Ca (principalmente) e Mg lixiviados para o biodiesel foram muito superiores aos valores obtidos para o catalisador RO_CACO_Na no primeiro ciclo de reúso e ficaram bem acima do limite estabelecido pela norma EN 14214. Esses resultados evidenciam, assim, a importância do uso do suporte de carvão ativado para reduzir a lixiviação das fases ativas para o meio reacional (e, portanto, para o biodiesel). A partir do segundo ciclo, ambos os catalisadores levaram a teores de Ca e Mg acima dos limites estabelecidos pela norma EN 14214 para os metais analisados.⁵⁴ Além disso, o teor de Na encontrado com uso do catalisador RO_CACO_Na excedeu o limite estabelecido pela norma EN 14214, desde o primeiro ciclo de reúso. Como a presença do sódio é devida à adição de NaOH como reagente, é necessário considerar possíveis adequações nas rotas de síntese em trabalhos futuros.

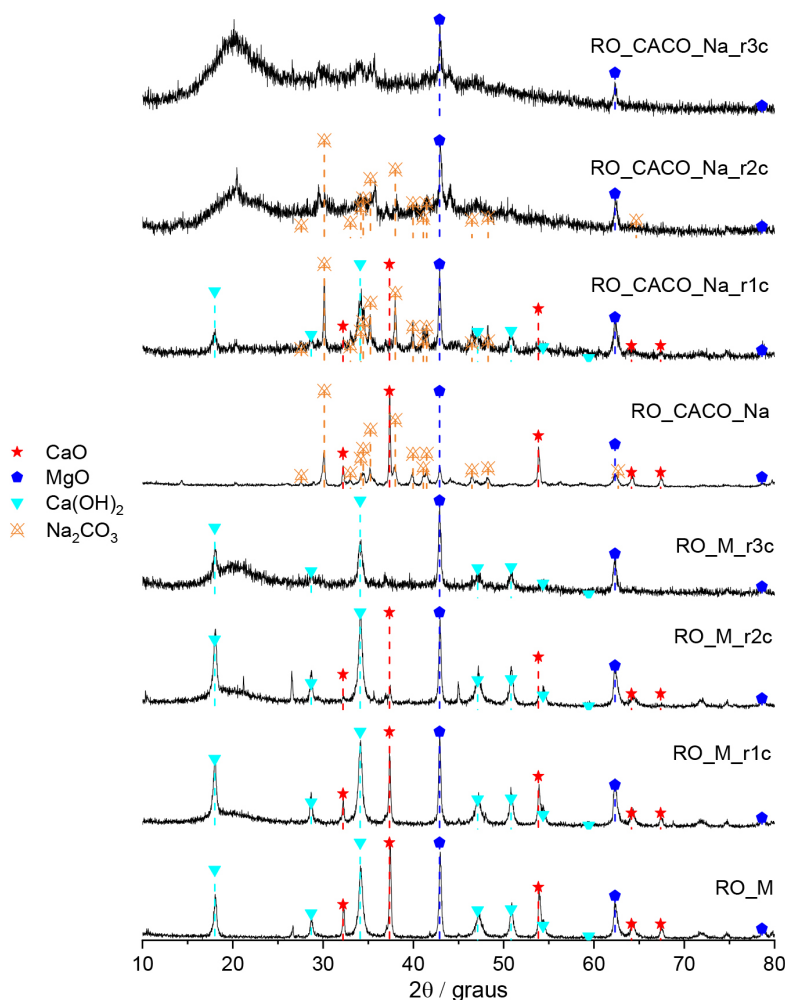


Figura 8. Padrões de DRX obtidos para os catalisadores RO_CACO_Na e RO_M antes e após os ensaios catalíticos de reúso

Tabela 3. Teores de metais nas amostras de biodiesel após cada ciclo de reúso.

Amostras	Ca/(mg kg ⁻¹)	Mg/(mg kg ⁻¹)	Na/(mg kg ⁻¹)
B_RO_CACO_Na_r1c	<LQ _{Ca} ¹	<LQ _{Mg} ²	9,6 (0,6) ⁴
B_RO_CACO_Na_r2c	29,8 (2,5) ⁴	1,2 (0,0) ⁴	22,4 (1,3) ⁴
B_RO_CACO_Na_r3c	208,4 (0,2) ⁴	19,6 (0,3) ⁴	11,9 (1,6) ⁴
B_RO_M_r1c	374,5 (44,4) ⁴	12,6 (0,3) ⁴	<LQ _{Na} ³
B_RO_M_r2c	111,7 (35,9) ⁴	43,8 (7,7) ⁴	<LQ _{Na} ³
B_RO_M_r3c	210,3 (1,2) ⁴	16,1 (1,5) ⁴	<LQ _{Na} ³

¹Limite de quantificação (LQ) para Ca (LQ_{Ca}) = 0,76 mg kg⁻¹; ²Limite de quantificação para Mg (LQ_{Mg}) = 0,15 mg kg⁻¹; ³Limite de quantificação para Na (LQ_{Na}) = 5,0 mg kg⁻¹; ⁴Os números entre parênteses indicam os desvios padrões das medidas.

Ao dopar dolomita com nitrato de sódio Murguía-Ortiz *et al.*¹⁶ conseguiram obter um catalisador que apresentou excelente conversão (95,4%) de óleo de canola em biodiesel. Os autores usaram massa de catalisador de 5% (em relação à massa de óleo de canola). Em trabalho recente, Faria *et al.*¹⁹ usaram materiais comerciais para preparar um catalisador à base de CaO e Na₂CO₃. Os autores usaram massa inicial de catalisador de 7,5% em relação à massa de óleo de soja; foi possível realizar três ciclos de reúso, com conversão de

91% para o primeiro ciclo. Isso mostra que os resultados obtidos para o catalisador RO_CACO_Na neste trabalho são promissores, tendo em vista que o catalisador foi obtido a partir de materiais residuais (RO e casca de coco) e a dosagem de catalisador foi de 3% de massa em relação à massa de óleo de soja, sendo obtido o valor de 80% para C_{RMN} e sendo observados baixos teores de metais lixiviados para o biodiesel no primeiro ciclo de utilização do catalisador suportado.

4. Conclusões

A importância da utilização do resíduo de casca de coco reside no fato de este material não possuir valor agregado de destaque. A utilização desse precursor para preparação de carvão ativado a ser empregado como suporte de fases ativas de catalisadores heterogêneos sem dúvidas agrega valor ao resíduo da casa de coco, direcionando-o a uma via importante de aplicação - neste caso, como precursor de catalisadores heterogêneos suportados.

Este trabalho demonstrou, em uma pesquisa de caráter exploratório, que o material RO pode ser utilizado para produção de catalisadores heterogêneos, suportados ou não em carvão ativado. As fases majoritárias presentes no RO são CaCO_3 e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, ou seja, o resíduo é constituído principalmente por uma mistura desses dois carbonatos. Os teores de Ca e Mg no RO ficaram em torno de 22% (Ca) e 9% (Mg), sendo seus óxidos, CaO e MgO, uma matéria-prima promissora a ser empregada como catalisadores para indústria de biodiesel. As metodologias utilizadas para preparar os catalisadores foram eficientes, pois os tratamentos térmicos a 800 °C por 3 h resultaram na formação de partículas inorgânicas de CaO, MgO, Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 , a depender da rota de síntese. As áreas superficiais específicas apresentadas pelos catalisadores suportados em carvão ativado foram relativamente altas, mas bem inferiores à área superficial específica da amostra CACO.

Todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica para obtenção de biodiesel. Entre os catalisadores suportados, a amostra RO_CACO_Na apresentou a melhor performance em termos de conversão por RMN de ^1H em solução (80%). A fase Na_2CO_3 foi identificada no catalisador RO_CACO_Na por difração de raios X e por espectroscopia de RMN de ^{23}Na no estado sólido. O uso do carvão ativado (obtido a partir da casca de coco) como suporte nos catalisadores teve como principal objetivo permitir a dispersão das partículas contendo as fases ativas. Além disso, o uso do suporte reduziu significativamente a lixiviação de Ca e Mg para o biodiesel produzido. Os testes de reuso indicaram que, para o primeiro ciclo de utilização do catalisador RO_CACO_Na, o biodiesel produzido apresentou quantidades de Ca e Mg abaixo dos limites de quantificação e também inferiores aos limites estabelecidos pela norma EN 14214 (o que não ocorreu para o catalisador RO_M).

Por fim, é importante salientar que a rota de síntese envolvendo mistura úmida é promissora economicamente (por envolver o uso de matérias-primas residuais) e ecologicamente (por não gerar resíduos a serem descartados).

Informações Suplementares

Informações Suplementares: massas dos reagentes

utilizados na obtenção das amostras de biodiesel; massas dos reagentes utilizados nos testes de reuso; resultados da análise textural dos catalisadores; esquema da reação de transesterificação; espectro de RMN de ^1H típico de um produto da reação de transesterificação, com indicação dos sinais utilizados para quantificar a conversão em biodiesel; espectro de RMN de ^{23}Na confirmando a identificação do composto Na_2CO_3 ; espectros de RMN de ^1H dos produtos das reações de transesterificação conduzidas sem catalisador, apenas com CACO e apenas com MgO. Todas essas informações estão disponíveis gratuitamente em <https://rvq.sbq.org.br/>.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio das agências brasileiras FAPES (bolsa de fomento e apoio financeiro concedidos por meio dos termos de outorga 495/2021 e 892/2023), CAPES (Código de Financiamento 001) e CNPq (processo 310528/2022-4). Agradecemos também ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos (LabPetro) e ao Laboratório de Química 06: Química Analítica 02, ambos da UFES, ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e ao laboratório de RMN da UENF.

Contribuições dos Autores

Fábio C. Aleixo – Conceituação, investigação, visualização, escrita - rascunho e edição. Diêgo N. Faria – Conceituação, metodologia. Joycel V. Fernández – Conceituação, metodologia. Mariana C. Santoro – Investigação. Daniel F. Cipriano – Conceituação, Investigação. Miguel A. Schettino Jr. – Investigação. Leonardo L. L. Silveira – Recursos. Jair C. C. Freitas – Conceituação, aquisição de financiamento, supervisão, escrita - análise e edição.

Referências Bibliográficas

- Pandit, C.; Banerjee, S.; Pandit, S.; Lahiri, D.; Kumar, V.; Chaubey, K. K.; Al-Balushi, R.; Al-Bahry, S.; Joshi, S. J.; Recent advances and challenges in the utilization of nanomaterials in transesterification for biodiesel production. *Heliyon* **2023**, *9*, e15475. [Crossref]
- Munir, M.; Saeed, M.; Ahmad, M.; Waseem, A.; Alsaady, M.; Asif, S.; Ahmed, A.; Khan, M. S.; Bokhari, A.; Mubashir, M.; Chuah, L. F.; Show, P. L.; Cleaner production of biodiesel from novel non-edible seed oil (*Carthamus lanatus L.*) via highly reactive and recyclable green nano CoWO_3/rGO composite in context of green energy adaptation. *Fuel* **2023**, *332*, 126265. [Crossref]

3. Zul, N. A.; Ganesan, S.; Hamidon, T. S.; Oh, W.; Hussin, M. H.; A review on the utilization of calcium oxide as a base catalyst in biodiesel production *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9*, 105741. [Crossref]
4. Faruque, M. O.; Razzak, S. A.; Hossain, M. M.; Application of heterogeneous catalysts for biodiesel production from microalgal oil—a review. *Catalysts* **2020**, *10*, 1025. [Crossref]
5. Sindirochas; Relatório de exportações de rochas - Sindirochas Espírito Santo. Acesso em: 10 março 2024. [Link]
6. Espírito Santo. Instrução Normativa Iema N° 012-N. de 22 de agosto de 2023. Dispõe sobre critérios e procedimentos técnicos para o licenciamento ambiental de empreendimentos que exercem as atividades de Beneficiamento de Rochas Ornamentais. 2023, 39. [Link]
7. Ramos, J. C. R.; Passalini, P. G. S.; Holanda, J. N. F.; Utilization of marble waste as a sustainable replacement for calcareous in the manufacture of red-firing wall tiles. *Construction and Building Materials* **2023**, *377*, 131115 [Crossref]
8. Luz, A. B.; Lins, F. A. F.; *Rochas & Minerais Industriais Usos e Especificações* 2008. Acesso em: 3 outubro 2023. [Link]
9. Niu, S.; Zhang, X.; Ning, Y.; Zhang, Y.; Qu, T.; Hu, X.; Gong, Z.; Lu, C.; Dolomite incorporated with cerium to enhance the stability in catalyzing transesterification for biodiesel production. *Renewable Energy* **2020**, *154*, 107. [Crossref]
10. Jindapon, W.; Ngamcharussrivichai, C.; Heterogeneously catalyzed transesterification of palm oil with methanol to produce biodiesel over calcined dolomite: The role of magnesium oxide. *Energy Conversion and Management* **2018**, *171*, 1311. [Crossref]
11. Iwanow, M.; Gärtner, T.; Sieber, V.; König, B.; Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2020**, *16*, 1188. [Crossref]
12. Naji, S. Z.; Tye, C. T.; A review of the synthesis of activated carbon for biodiesel production: Precursor, preparation, and modification. *Energy Conversion and Management: X* **2022**, *13*, 100152. [Crossref]
13. Fernández, J. V.; Faria, D. N.; Santoro, M. C.; Mantovaneli, R.; Cipriano, D. F.; Brito, G. M.; Carneiro, M. T. W. D.; Schettino, M. A.; Gonzalez, J. L.; Freitas, J. C. C.; Use of unmodified coffee husk biochar and ashes as heterogeneous catalysts in biodiesel synthesis. *BioEnergy Research* **2022**, *16*, 1746. [Crossref]
14. Correia, L. M.; Campelo, N. S.; Novaes, D. S.; Cavalcante, C. L.; Cecilia, J. A.; Rodríguez-Castellón, E.; Vieira, R. S.; Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *269*, 35. [Crossref]
15. Ajala, E. O.; Ajala, M. A.; Odetoeye, T. E.; Okunlola, A. T.; Synthesis of solid catalyst from dolomite for biodiesel production using palm kernel oil in an optimization process by definitive screening design. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2019**, *36*, 979. [Crossref]
16. Murguía-Ortiz, D.; Cordova, I.; Manriquez, M. E.; Ortiz-Islas, E.; Cabrera-Sierra, R.; Contreras, J. L.; Alcántar-Vázquez, B.; Trejo-Rubio, M.; Vázquez-Rodríguez, J. T.; Castro, L. V.; Na-CaO/MgO dolomites used as heterogeneous catalysts in canola oil transesterification for biodiesel production. *Materials Letters* **2021**, *291*, 129587. [Crossref]
17. Rodrigues, S.; Pinto, G. A. S.; Ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder. *Journal of Food Engineering* **2007**, *80*, 869. [Crossref]
18. Brito, G. M.; Cipriano, D. F.; Schettino, M. A.; Cunha, A. G.; Coelho, E. R. C.; Freitas, J. C. C.; One-step methodology for preparing physically activated biocarbons from agricultural biomass waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7*, 103113. [Crossref]
19. Faria, D. N.; Cipriano, D. F.; Schettino, M. A.; Neto, Á. C.; Cunha, A. G.; Freitas, J. C. C.; Na,Ca-based catalysts supported on activated carbon for synthesis of biodiesel from soybean oil. *Materials Chemistry and Physics* **2020**, *249*, 123173 [Crossref]
20. Rincón-Joya, M.; Raba, Á.; Barba-Ortega, J. J.; Synthesis of calcium oxide by means of two different chemical processes. *Universidad, Ciencia y Tecnología* **2016**, *20*, 188. [Link]
21. Baccan, N.; Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.; Química Analítica Quantitativa Elementar. 1a. ed., Edgard Blücher: Campinas, 1979.
22. Matthies, S.; Lutterotti, L.; Wenk, H. R.; Advances in texture analysis from diffraction spectra. *Journal of Applied Crystallography* **1997**, *30*, 31. [Crossref]
23. Hassanzadeh-Tabrizi, S. A.; Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. *Journal of Alloys and Compounds* **2023**, *968*, 171914. [Crossref]
24. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309. [Crossref]
25. Neimark, A. V.; Lin, Y.; Ravikovitch, P. I.; Thommes, M.; Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon* **2009**, *47*, 1617. [Crossref]
26. Mackenzie, K. J. D.; Smith, M. E.; Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials, v. 6, Pergamon materials series, 2002.
27. Faria, D. N.; Cipriano, D. F.; Schettino, M. A.; Neto, Á. C.; Cunha, A. G.; Lopes, T. R.; Freitas, J. C. C.; Study of thermal transformations in Na,Ca-based catalysts supported on activated carbon and their application in the synthesis of biodiesel from soybean oil. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 104208. [Crossref]
28. Gelbard, G.; Brès, O.; Vargas, R. M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U. F.; ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1995**, *72*, 1239. [Crossref]
29. Borah, M. J.; Devi, A.; Borah, R.; Deka, D.; Synthesis and application of Co doped ZnO as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production from non-edible oil. *Renewable Energy* **2019**, *133*, 512. [Crossref]
30. Tariq, M.; Ali, S.; Ahmad, F.; Ahmad, M.; Zafar, M.; Khalid, N.; Khan, M. A.; Identification, FT-IR, NMR (¹H and ¹³C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil. *Fuel Processing Technology* **2011**, *92*, 336. [Crossref]
31. Singh, K.; Kumar, S. P.; Blümich, B.; Monitoring the mechanism and kinetics of a transesterification reaction for the biodiesel production with low field ¹H NMR spectroscopy. *Fuel* **2019**, *243*, 192. [Crossref]

32. Lyra, F. H.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; Pessoa, H. M.; de Castro, E. V.; Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using microemulsion as sample preparation. *Microchemical Journal* **2010**, *96*, 180. [\[Crossref\]](#)
33. ICDD, PDF-4/Minerals 2020, in: S.N. Kabekkodu (Ed.), International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, 2020.
34. Zu, Y.; Liu, G.; Wang, Z.; Shi, J.; Zhang, M.; Zhang, W.; Jia, M.; CaO supported on porous carbon as highly efficient heterogeneous catalysts for transesterification of triacetin with methanol. *Energy and Fuels* **2010**, *24*, 3810. [\[Crossref\]](#)
35. Widayat, W.; Darmawan, T.; Hadiyanto, H.; Rosyid, R. A.; Preparation of heterogeneous CaO Catalysts for biodiesel production. *Journal of Physics: Conference Series* **2017**, *877*, 012018. [\[Crossref\]](#)
36. Hu, S.; Wang, Y.; Han, H.; Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy* **2011**, *35*, 3627. [\[Crossref\]](#)
37. Santos, R. C. R.; Vieira, R. B.; Valentini, A.; Optimization study in biodiesel production via response surface methodology using dolomite as a heterogeneous catalyst. *Journal of Catalyst* **2014**, *2014*, 1. [\[Crossref\]](#)
38. Rijo, B.; Fernando, E.; Ramos, M.; Dias, A. P. S.; Biodiesel production over sodium carbonate and bicarbonate catalysts. *Fuel* **2022**, *323*, 124383. [\[Crossref\]](#)
39. Di Serio, M.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E.; Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 207. [\[Crossref\]](#)
40. Freitas, J. C. C.; Schettino, M. A.; Cunha, A. G.; Emmerich, F. G.; Bloise, A. C.; Azevedo, E. R.; Bonagamba, T. J.; NMR investigation on the occurrence of Na species in porous carbons prepared by NaOH activation. *Carbon* **2007**, *45*, 1097. [\[Crossref\]](#)
41. Zhao, M.; Xia, Y.; Crystal-phase and surface-structure engineering of ruthenium nanocrystals. *Nature Reviews Materials* **2020**, *5*, 440. [\[Crossref\]](#)
42. Resio, L. C.; Dolomite thermal behaviour: A proposal to establish a definitive decomposition mechanism in a convective air atmosphere. *Open Ceramics* **2023**, *15*, 100405. [\[Crossref\]](#)
43. Olszak-Humienik, M.; Jablonski, M.; Thermal behavior of natural dolomite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2015**, *119*, 2239. [\[Crossref\]](#)
44. Cai, W. K.; Liu, J. H.; Zhou, C. H.; Keeling, J.; Glasmacher, U. A.; Structure, genesis and resources efficiency of dolomite: New insights and remaining enigmas. *Chemical Geology* **2021**, *573*, 120191. [\[Crossref\]](#)
45. Pereira, M. R. N.; Salviano, A. B.; Medeiros, T. P. V.; Santos, M. R. D.; Cibaka, T. E.; Andrade, M. H. C.; Porto, A. O.; Lago, R. M.; Ca(OH)₂ nanoplates supported on activated carbon for the neutralization/removal of free fatty acids during biodiesel production. *Fuel* **2018**, *221*, 469. [\[Crossref\]](#)
46. Zheng, H.; He, Y.; Zhu, Y.; Liu, L.; Cui, X.; Novel procedure of CO₂ capture of the CaO sorbent activator on the reaction of one-part alkali-activated slag. *RSC Advances* **2021**, *11*, 12476. [\[Crossref\]](#)
47. Kim, J. W.; Lee, H. G.; Thermal and carbothermic decomposition of Na₂CO₃ and Li₂CO₃. *Metallurgical and Materials Transactions B* **2001**, *32*, 17. [\[Crossref\]](#)
48. Rahman, M. M.; Muttakin, M.; Pal, A.; Shafiullah, A. Z.; Saha, B. B.; A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms. *Energies* **2019**, *12*, 23, 4565. [\[Crossref\]](#)
49. Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommers, M.; Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Netherlands: Springer Science & Business Media, 350 p. 2004.
50. Yoosuk, B.; Udomsap, P.; Puttasawat, B.; Hydration-dehydration technique for property and activity improvement of calcined natural dolomite in heterogeneous biodiesel production: Structural transformation aspect. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *395*, 87. [\[Crossref\]](#)
51. Wang, Y. T.; Gao, D.; Zeng, Y. N.; Li, J. G.; Ji, A. M.; Liu, T. J.; Cai, S.; Cong, W. J.; Wang, F. P.; Yu, Q.; Wang, X. M.; Fang, Z.; Efficient production of biodiesel with electric furnace dust impregnated in Na₂CO₃ solution. *Journal of Cleaner Production* **2022**, *330*, 129772. [\[Crossref\]](#)
52. Ataei, N.; Karbasi, A.; Baghdadi, M.; Tailoring the transesterification activity of MgO/oxidized g-C₃N₄ nanocatalyst for conversion of waste cooking oil into biodiesel. *Fuel* **2023**, *347*, 128434. [\[Crossref\]](#)
53. Du, L.; Li, Z.; Ding, S.; Chen, C.; Qu, S.; Yi, W.; Lu, J.; Ding, J.; Synthesis and characterization of carbon-based MgO catalysts for biodiesel production from castor oil. *Fuel* **2019**, *258*, 116122. [\[Crossref\]](#)
54. European Committee for Standardization (CEN). EN 14214. Automotive Fuels—fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines – Requirements and Test Methods, CEN, Brussels, Belgium, 2012. [\[Crossref\]](#)