



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANDRE LUIS LIMA DE OLIVEIRA

**KIT-6 COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE POLIÓIS: UM ESTUDO
UTILIZANDO A METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA**

FORTALEZA

2025

ANDRE LUIS LIMA DE OLIVEIRA

KIT-6 COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE POLIÓIS: UM ESTUDO
UTILIZANDO A METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Tese apresentada à Coordenação de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de doutor – Área de concentração: Química

Orientadora: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.

Coorientadora: Profa. Dra. Antonia Flávia Justino Uchoa.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O45k Oliveira, André Luis Lima de.

KIT-6 como catalisador na síntese de polióis: um estudo utilizando a metodologia de superfície de resposta / André Luis Lima de Oliveira. – 2025.
90 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2025.

Orientação: Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo.

Coorientação: Profa. Dra. Antonia Flávia Justino Uchoa.

1. Biolubrificantes. 2. KIT-6. 3. Esterificação. 4. Otimização. 5. Metodologia de superfície de resposta. I. Título.

CDD 540

ANDRE LUIS LIMA DE OLIVEIRA

KIT-6 COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE POLIÓIS: UM ESTUDO
UTILIZANDO A METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Tese apresentada à Coordenação de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de doutor – Área de concentração: Química

Aprovada em: 30/01/2025

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Nilce Viana Gramosa Pompeu de Sousa Brasil
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pela força e perseverança durante esta jornada. A Ele, toda honra e glória.

Aos meus amados pais, José Alberto e Erandy, por todo amor, apoio incondicional e por acreditarem em mim, mesmo quando eu duvidava. Vocês são meu alicerce e inspiração.

À minha companheira de vida, Irlanda Brandão, meu porto seguro, meu amor. Obrigado pela paciência, compreensão e por estar ao meu lado em cada passo, me incentivando e me fortalecendo nos momentos difíceis.

À minha orientadora, Profa. Nágila, por sua dedicação, orientação precisa e por compartilhar seu conhecimento e experiência. Sua mentoria foi fundamental para a realização deste trabalho.

À minha coorientadora, Profa. Flávia, pelas valiosas contribuições, pela disponibilidade e pelo olhar crítico e atencioso que enriqueceram esta pesquisa, e que sem sua participação, este trabalho não teria chegado a esse momento.

Ao Prof. Dias, por sua colaboração, ensinamentos, dedicação e incentivo durante todo o processo.

Aos alunos de Iniciação Científica, Ariovaldo e Gabriel, pela ajuda, e pela vontade de aprender durante esse percurso.

À equipe do LabPim, em especial ao Elano Nery e Alessandro, pelo espírito de corpo e por todos os momentos de aprendizado compartilhados.

À equipe do Laboratório de Ligantes, em especial à Profa. Sandra e Wesley, pela colaboração, apoio técnico e pela acolhida.

Aos amigos que a pós-graduação me proporcionou conhecer, por todos os momentos de aprendizado, troca de experiências e alegrias compartilhadas. Vocês tornaram essa jornada mais leve e memorável.

A todos que contribuíram com boas energias, orações e pensamentos positivos, meu sincero agradecimento. Cada um de vocês teve um papel importante na concretização deste sonho. Muito obrigado!

“A persistência é o caminho do êxito.”
(Charles Chaplin)

RESUMO

A crescente demanda por alternativas sustentáveis tem impulsionado o uso de materiais renováveis em diversos setores industriais. Nesse contexto, este trabalho sugeriu uma rota inovadora para a síntese de biolubrificantes a partir do ácido oleico e do trimetilolpropano (TMP), utilizando a sílica mesoporosa KIT-6 como catalisador heterogêneo. O KIT-6 foi funcionalizado com zircônio e grupos sulfatos para melhorar sua atividade catalítica. Inicialmente, O KIT-6 foi sintetizado com diferentes proporções molares de silício e zircônio ($\text{Si/Zr} = 10, 15 \text{ e } 20$). Análises de FT-IR, SAXS e DRX confirmaram a incorporação do zircônio e dos grupos sulfatos à estrutura do KIT-6, mantendo sua estrutura mesoporosa cúbica. As análises de BET, MEV e EDS evidenciaram a influência da proporção Si/Zr nas propriedades texturais do material, como área superficial, diâmetro de poros e composição elementar. Na otimização da reação de esterificação, foi utilizada a metodologia da superfície de resposta, considerando quatro fatores centrais, com a conversão, calculada pelo índice de acidez, sendo o fator de resposta. O estudo revelou que os fatores mais significativos para a melhoria da reação foram a proporção ácido oleico/ TMP, o tipo de catalisador utilizado e a quantidade de catalisador presente no meio reacional. A etapa final do trabalho envolveu a cinética da reação, monitorando o índice de acidez, espectros de FTIR e RMN ^1H das alíquotas coletadas em tempos predeterminados. Os resultados indicaram que a reação alcançou uma conversão máxima de aproximadamente 87%, estabilizando-se após quatro horas. A estabilidade do catalisador foi avaliada em reações subsequentes, demonstrando desempenho consistente em até três ciclos, sem perda significativa de atividade catalítica. A caracterização do biolubrificante produzido indicou propriedades físico-químicas adequadas, como alta viscosidade cinemática, estabilidade térmica e resistência à oxidação, além de bom desempenho tribológico comparado a lubrificantes comerciais. Os dados obtidos demonstram que o KIT-6 modificado com silício e zircônio possui grande potencial como catalisador em reações de esterificação para a síntese de biolubrificantes, reforçando a relevância de estudos adicionais para explorar e aprimorar suas aplicações.

Palavras- chaves: biolubrificantes; KIT-6, esterificação; otimização; metodologia da superfície de resposta.

ABSTRACT

Growing demand for sustainable alternatives has driven the use of renewable materials in various industrial sectors. In this context, this study proposes an innovative route for the synthesis of biolubricants using oleic acid and trimethylolpropane (TMP) as raw materials and employing mesoporous silica KIT-6 as a heterogeneous catalyst. KIT-6 was functionalized with Zr and sulfate groups to enhance its catalytic activity. Initially, KIT-6 was synthesized using different molar ratios of Si and Zr ($\text{Si/Zr} = 10, 15, \text{ and } 20$). FT-IR, SAXS, and XRD analyses confirmed the incorporation of zirconium and sulfate groups into the KIT-6 structure, which maintained its cubic mesoporous configuration. BET, SEM, and EDS analyses revealed the influence of Si/Zr ratio on the textural properties of the material, such as surface area, pore diameter, and elemental composition. To optimize the esterification reaction, the response surface methodology (RSM) was used, considering four key factors, with conversion, calculated through the acid value, as the response variable. The study showed that the most significant factors for improving the reaction were the oleic acid/TMP ratio, type of catalyst used, and amount of catalyst in the reaction medium. The final stage of the study involved reaction kinetics, monitoring of the acid value, FT-IR spectra, and ^1H NMR of aliquots collected at predetermined times. The results indicated that the reaction achieved a maximum conversion of approximately 87%, stabilizing after four hours. The catalyst stability was assessed in subsequent reactions, showing consistent performance over three cycles without significant loss of catalytic activity. Characterization of the produced biolubricant indicated suitable physicochemical properties, such as high kinematic viscosity, thermal stability, and resistance to oxidation, as well as good tribological performance compared to commercial lubricants. The data obtained demonstrated that KIT-6 modified with silicon and zirconium has great potential as a catalyst for esterification reactions in the synthesis of biolubricants, underscoring the importance of further studies to explore and enhance its applications.

Keywords: biolubricants; KIT-6, esterification; optimization; response surface methodology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura do tetraetilortossilicato	17
Figura 2 -	Representação das células unitárias das sílicas mesoporosas a) SBA-15: hexagonal; b) FDU-12: hexagonal; c) SBA-16: CCD	19
Figura 3 -	Estrutura do KIT-6	19
Figura 4 -	Esquema reacional das reações de hidrólise e esterificação para formação de biolubrificantes	24
Figura 5 -	Gráfico de energia de uma reação genérica não catalisada e catalisada	24
Figura 6 -	Modelo do sistema reacional utilizado nas reações	35
Figura 7 -	FTIR das amostras de KIT-6 puro e com as diferentes razões molares (10, 15 e 20)	39
Figura 8 -	Espectro de FT-IR do KIT-6(10) pós-síntese.	41
Figura 9 -	Análise SAXS do KIT-6	42
Figura 10 -	Difratograma amostras KIT-6 modificadas	43
Figura 11 -	Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ do KIT-6 antes da modificação	44
Figura 12 -	Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ do KIT-6(10)	46
Figura 13 -	Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ do KIT-6(15)	47
Figura 14 -	Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ do KIT-6(20)	47
Figura 15 -	Imagens de MEV (A-C) e EDS (D) do KIT-6(20)	49
Figura 16 -	Imagens de MEV (A-C) e EDS (D) do KIT-6(10)	50
Figura 17 -	Imagens de MEV (A-C) e EDS (D) do KIT-6-SO ₄ -Zr (10) pós-síntese	51
Figura 18 -	Gráfico de Pareto	56
Figura 19 -	Gráfico de efeitos principais	57
Figura 20 -	Gráfico de superfície em função da temperatura e da proporção ácido oleico/TMP,	59
Figura 21 -	Amostras de biolubrificantes sintetizados utilizando-se KIT-6(10), à esquerda, e KIT-6(20), à direita.	60

Figura 22 -	Gráfico de superfície da relação entre a proporção ácido oleico/TMP com a quantidade de catalisador na síntese de biolubrificantes	61
Figura 23 -	Gráfico de superfície em relação a quantidade e o tipo de catalisador	64
Figura 24 -	Atividade catalítica do KIT-6(10).	66
Figura 25 -	Gráfico do decaimento da acidez da mistura reacional em função do tempo utilizando-se o KIT-6(10), KIT-6(15) e KIT-6(20) e sem catalisador	67
Figura 26 -	Mecanismo da reação de esterificação catalisado por zircônio	68
Figura 27 -	Mecanismo da reação de esterificação catalisada por grupos sulfatos no KIT-6	69
Figura 28 -	Análises de FTIR das alíquotas ao longo do decurso reacional	70
Figura 29 -	Acompanhamento reacional por RMN de prótons	71
Figura 30 -	Evolução da concentração de monoésteres, diésteres e triésteres durante a reação de esterificação catalisada por KIT-6(10), monitorada por RMN de ¹ H.	73
Figura 31 -	RMN de ¹ H do produto após 6 horas de reação	74
Figura 32 -	Cinética de desenvolvimento reacional comparando-se as conversões entre acidez e por ressonância magnética nuclear	76
Figura 33 -	Coeficiente de atrito em função do tempo para o ácido oleico, biolubrificante e lubrificante comercial (NH10).	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Variáveis de estudo da otimização	36
Tabela 2 -	Resultado da Superfície de Resposta da reação de esterificação do ácido oleico com TMP via KIT-6-SO ₄ -Zr	54
Tabela 3 -	Análise estatística descritiva das reações	55
Tabela 4 -	Análise ANOVA das reações de esterificação	56
Tabela 5 -	Tabela ANOVA para análise da temperatura	60
Tabela 6 -	Comparação das conversões da reação de esterificação por acidez e RMN de prótons	75
Tabela 7 -	Propriedades físico-químicas do biolubrificante produzido	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCD	Cubo de Corpo Centrado
CFM	Cubo de Face Centrada
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
RMN ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de Prótons
TEOS	Tetraetilortossilicato
TMP	Trimetilolpropano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO	17
2.1	Materiais mesoporosos	17
2.1.1	<i>KIT-6</i>	19
2.2	Biolubrificantes	22
2.3.1	<i>Catalisadores empregados na síntese de biolubrificantes</i>	24
2.4	Metodologia da superfície de Resposta (RSM)	27
3	OBJETIVOS	30
3.1	Objetivo Geral	30
3.2	Objetivos Específicos	30
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.1	Reagentes e solventes utilizados	31
4.2	Síntese do KIT-6	31
4.3	Caracterização do KIT-6	32
4.3.1	<i>Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS)</i>	32
4.3.2	<i>Difratometria de Raios X</i>	32
4.3.3	<i>Medidas de área superficial específica (SBET) e distribuição de poros</i>	32
4.3.5	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)</i>	33
4.3.6	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	33
4.4	Otimização da reação de esterificação do ácido oleico com TMP via catálise heterogênea.	33
4.5	Reuso do catalisador	36
4.6	Cinética da reação de esterificação do ácido oleico com TMP	35
4.7	Análise de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN-¹H)	36
4.8	Determinação da conversão da reação de esterificação Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN-¹H)	37
4.9	Caracterização do biolubrificante	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38

5.1	Caracterização do catalisador	38
5.1.1	<i>Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)</i>	38
5.1.3	<i>Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS)</i>	41
5.1.4	<i>Difratometria de Raio-X</i>	42
5.1.5	<i>Medidas de área superficial específica (SBET) e distribuição de poros</i>	43
5.1.6	<i>MEV e Análise Elementar</i>	48
5.2	Otimização da reação de esterificação	51
5.3	Reuso do catalisador	62
5.4	Cinética da reação de esterificação do ácido oleico com TMP	64
5.5	Análise de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Protón (RMN- ¹ H)	68
5.6	Determinação da conversão da reação de esterificação Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN- ¹ H)	73
5.7	Caracterização do biolubrificante	75
6	CONCLUSÃO	80
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um crescimento considerável da população mundial. Essa eclosão demandou um maior gasto energético, em que a principal fonte de recursos continua sendo os combustíveis fósseis. Estudos indicam que até 2050 essa fonte de energia ainda poderá compreender cerca de 65% do fornecimento total de energia (Pydimalla et al., 2023).

O lucro obtido com a extração de recursos como carvão, petróleo e gás natural é um fator importante nos impactos ambientais (Van Asselt et al., 2024). Essas fontes são responsáveis por intensificar o efeito estufa, devido a emissão de gases ocasionadores desse fenômeno no ambiente. Uma das consequências principais é o aquecimento da superfície terrestre, que acarreta sérios problemas, como o derretimento do gelo polar, o aumento do nível do mar, a diminuição do oxigênio dissolvido dentre outros impactos ambientais (Masera e Hossain, 2023).

Dessa forma, no plano econômico, uma possibilidade seria direcionar investimentos públicos e privados para projetos energéticos ecologicamente viáveis, uma vez que pode reduzir-se a dependência dos combustíveis fósseis, pois as fontes verdes de energia seriam rentáveis (Zhang e Xi, 2024). Dentre essas possibilidades encontra-se, por exemplo, o biodiesel. O biodiesel é um derivado da biomassa composto por ésteres monoalquílicos oriundos de ácidos graxos de cadeia longa. Essa característica permite que esse produto possa ser usado em motores a combustão sem a necessidade de modificações estruturais (Nguyen et al., 2023). Outra opção ao uso dos combustíveis fósseis utilizando-se a biomassa oriunda de fontes vegetais, animais e microbiológicas são os biolubrificantes. Essa alternativa torna-se favorável, visto que os lubrificantes a base de fontes fósseis ocasionam sérios danos ao meio ambiente (Nugroho et al., 2024b)

Estima-se que o consumo de lubrificantes no mundo cresça a uma taxa anual de 3,8% entre 2023 e 2030, além disso, dados apontaram que aproximadamente metade da produção de lubrificantes produzido são despejados no meio ambiente (Nurulita et al., 2024), no qual estudos revelam que aproximadamente um litro de lubrificante comercial pode contaminar um milhão de litros de água, causando danos a plantas, animais, seres humanos quem vivem nessas regiões, além da poluição atmosférica (Kurre e Yadav, 2023; Mao et al., 2024)

Os biolubrificantes apresentam características que os tornam substitutos potenciais dos lubrificantes fósseis, incluindo alto índice de viscosidade, elevada capacidade de carga, baixa toxicidade, propriedades lubrificantes favoráveis e alta temperatura de ignição dentre outras (Kurre e Yadav, 2023; Oliveira et al., 2024a). Estas substâncias podem ser sintetizadas através de reações de esterificação e transesterificação. Ao contrário da síntese de biodiesel, que geralmente utiliza álcoois monohidroxilados como o metanol ou etanol, a síntese dos biolubrificantes emprega álcoois polihidroxilados, como etilenoglicol e trimetilolpropano, que conferem maior funcionalidade e permitem a obtenção de produtos com propriedades específicas, como maior viscosidade e estabilidade térmica. As reações podem ser catalisadas utilizando-se bases, ácidos e ou enzimas (Shrivastava et al., 2023).

Na produção de biodiesel e biolubrificantes, a catálise mais utilizada é a básica. Quando se utilizam hidróxidos, como os de sódio ou potássio, a reação ocorre cerca de 4000 vezes mais rapidamente do que com catálise ácida. Apesar da grande versatilidade da catálise básica, problemas como corrosão e formação de sabão, especialmente em óleos com elevada acidez, são desvantagens significativas. Por outro lado, a catálise ácida é preferida nesses casos devido à sua maior eficiência no processamento de óleos com altos índices de acidez, embora demande maior quantidade de álcool, aumentando os custos de produção (Baskar e Aiswarya, 2016; Sreeprasanth et al., 2006).

Para superar essas limitações e aumentar a eficiência das reações catalíticas, materiais mesoporosos têm sido amplamente investigados. Esses materiais caracterizados por possuírem elevadas áreas superficiais (800 a 1400 m² g⁻¹), alta quantidade de poros com dimensões entre 2 e 50 nm, (Liang et al., 2017) oferecem propriedades que os tornam atrativos para aplicações catalíticas. Devido a sua versatilidade, estão sendo utilizados em processos de adsorção, separação, catálise, biomedicina dentre outras diversas áreas de interesse (Li et al., 2024). Nesse contexto, as sílicas mesoporosas de estruturas cúbicas do tipo Ia3d vêm se destacando frente a outros mesoporosos conhecidos, como o SBA-15 e MCM-41, uma vez que sua estrutura em termos de porosidade pode suportar melhor os sítios ácidos (Gopinath et al., 2017).

Entre as sílicas mesoporosas cúbicas, o material KIT-6 tem se destacado devido à sua estrutura inerte e à capacidade de atuar como um ácido fraco. Essa

característica torna-o particularmente interessante para modificações com metais, como o zircônio, que podem aprimorar suas propriedades catalíticas. A incorporação de metais não apenas aumenta a acidez do material, mas também contribui para melhorar sua atividade catalítica e estabilidade térmica, tornando o KIT-6 uma opção promissora para diversas aplicações catalíticas (Gopinath et al., 2017b; Liao et al., 2023)

Além da modificação com metais como o zircônio, a sílica do tipo KIT-6 pode ser modificada acrescentando-se grupos sulfatos (SO_4^{2-}), que quando ligados a superfície da sílica mesoporosa, atuam como sítios ácidos de Bronsted. Pesquisas mostraram que esse incremento no material pode potencializar a atividade catalítica, permitindo que o KIT-6 possa ser utilizado em reações de esterificação (Subramaniyan e Arumugam, 2016).

Para a corroborar a relevância desses estudos, levantamentos realizados em indexadores de periódicos, como *Mendeley* e CAFE (CAPES), identificaram, no período de 2020 a 2024, 210 artigos publicados com o tema KIT-6 e aproximadamente 150 artigos relacionados a biolubrificantes. No entanto, não foram encontrados artigos que utilizassem os termos “KIT-6”, “*mesoporous sílica*” e “*biolubricants*” em conjunto, o que, aliado a outros fatores, reforça o caráter inovador desta pesquisa.

Portanto, considerando a necessidade de fontes de energia que reduzam os impactos ambientais e apresentem propriedades físico-químicas comparáveis às de fontes fósseis, este trabalho tem como objetivo a síntese de biomateriais, com destaque para biolubrificantes, por meio da rota de esterificação, utilizando como catalisador a sílica mesoporosa do tipo KIT-6, modificada com zircônio e grupos sulfato.

2 LEVANTAMENTO BIBLIOGRÁFICO

2.1 Materiais mesoporosos

Nas últimas décadas, os materiais mesoporosos têm se destacado como novos materiais funcionais. Em comparação com os materiais microporosos, seu elevado tamanho de poros facilita o transporte de moléculas maiores, como enzimas e DNA, além de permitir aplicações em armazenamento de energia e remediação de poluentes (Feng, Li e Wei, 2022a; Kausar et al., 2024)

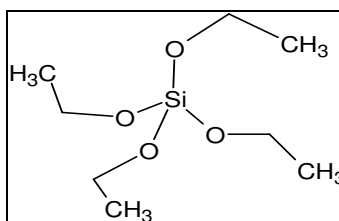
De acordo com Ismaili et al., 2024, os materiais porosos são classificados em três categorias com base no diâmetro de poros:

- > 50 nm, macroporosos;
- 2 a 50 nm, mesoporosos;
- < 2 nm, microporosos.

Em relação a síntese desses materiais, diversas fontes já foram relatadas, incluindo sílica, carbono, óxidos metálicos, metais nobres entre outros (Feng, Li e Wei, 2022). As nanopartículas de sílica, compostas por óxido de silício (SiO_2), apresentam vantagens como estrutura robusta, maleabilidade superficial e biocompatibilidade (Chen et al., 2024). Além disso, as sílicas mesoporosas apresentam vantagens adicionais como, elevada porosidade, área superficial, facilidade na funcionalização, e boa estabilidade termoquímica (Wang, Xie e Guo, 2022).

Na síntese de materiais mesoporosos, fontes de sílica, como o tetraetilortossilicato (TEOS) (Figura 1), e surfactantes desempenham papéis fundamentais. A escolha dos compostos permite a obtenção de materiais mesoporosos com diferentes formas e propriedades específicas (Oliveira et al., 2023).

Figura 1- Estrutura do tetraetilortossilicato



Fonte: Autor (2023)

Os surfactantes são compostos por moléculas de caráter anfifílico, ou seja, possuem em sua estrutura molecular grupamentos hidrofílicos e hidrofóbicos (Li et al., 2021; Liang et al., 2019). Quanto à classificação, os surfactantes podem ser categorizados em catiônicos, aniônicos e não-iônicos. Entre os surfactantes não-iônicos destaca-se o P123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_2$) (Xie, Yamaguchi e Oh, 2020), um copolímero tribloco cuja nomenclatura oficial é poli (óxido de etileno) -poli (óxido de propileno) -poli (óxido de etileno), e massa molecular de 5800 g.mol^{-1} . Uma das vantagens dos surfactantes não-iônicos é sua biodegradabilidade, além de serem de baixo custo (Yokoi, Kubota e Tatsumi, 2012). Além disso, esses surfactantes são amplamente utilizados na síntese de materiais mesoporosos com diâmetro de poros superior a 5 nm.

Na síntese das sílicas mesoporosas, os surfactantes atuam como agentes direcionados de estrutura, com a finalidade de controlar o tamanho e a configuração dos poros. De forma geral, essas sílicas são produzidas em meio hidrotérmico, utilizando o processo sol-gel. A etapa inicial envolve a produção de uma solução uniforme, obtida pela dissolução do surfactante em um líquido, geralmente água (Wan e Zhao, 2007)

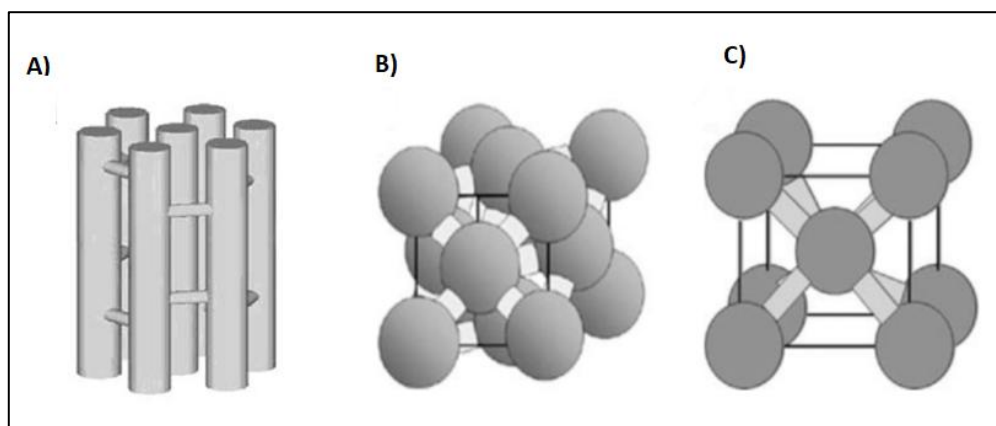
Durante a síntese, ocorre a formação de estruturas micelares, nas quais a sílica se condensa sobre o arranjo micelar. Durante o processo de condensação, ocorre uma estrutura micelar inversa, em que a fase orgânica da micela é gradualmente substituída pela fase inorgânica da sílica. Esse mecanismo permite o controle do tamanho e da estrutura dos mesoporos (Kresge et al., 1992).

A fonte de sílica, o surfactante, temperatura, pH dentre outros fatores podem influenciar na estrutura do material. A síntese das sílicas mesoporosas é acelerada em baixos valores de pH, uma vez que o meio ácido proporciona maior velocidade de precipitação, mas por outro lado, concentrações baixas de H^+ têm efeito contrário na precipitação. Quando deseja-se produzir estruturas cúbicas, uma possibilidade é a utilização de n-butanol e ácido clorídrico com concentração de aproximadamente $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ (Wan e Zhao, 2007).

Um dos primeiros materiais mesoporosos foi o MCM-41, que possui organização hexagonal e poros de formato cilíndrico. Posteriormente, surgiu o SBA-15 (Figura 2a), também com estrutura hexagonal, mas com a vantagem de possuir pequenos canais que interligam os poros. Esses microcanais conferem ao SBA-15 uma estrutura tridimensional (Yue; Zhou, 2008)

Outros exemplos de materiais mesoporosos incluem o FDU-12 (Figura 2b) e o SBA-16 (Figura 2c). Diferentemente dos anteriores, ambos possuem estrutura cúbica interligada por microcanais. O SBA-16 apresenta um sistema cúbico de corpo centrado (CCD) ($Im3m$) (Stevens et al., 2006), enquanto o FDU-12 é caracterizado por uma estrutura cúbica de face centrada (CFM) ($Fm3m$) (Huang; Yan; Kruk, 2010).

Figura 2 – Representação das células unitárias das sílicas mesoporosas a) SBA-15: hexagonal; b) FDU-12: hexagonal; c) SBA-16: CCD

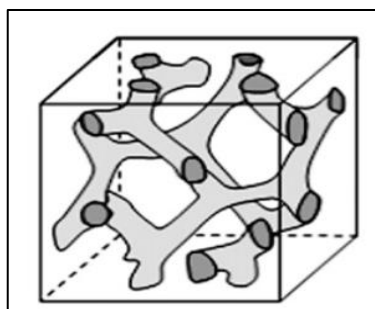


Adaptado de (Yue; Zhou, 2008)

2.1.1 KIT-6

A sílica mesoporosas do tipo KIT-6 (Figura 3) é amplamente estudada devido à sua versatilidade, que permite aplicações em diversas áreas, como catálise e adsorção. Este material foi sintetizado pela primeira vez em 2002 por pesquisadores da Universidade de Hokkaido, no Japão. Uma vantagem do KIT-6 é a facilidade de se produzi-lo com diferentes tamanhos de poros, variando-se somente a temperatura.

Figura 3 – Representação da célula unitária do KIT-6



Adaptado de (CHEW; AHMAD; BHATIA, 2009)

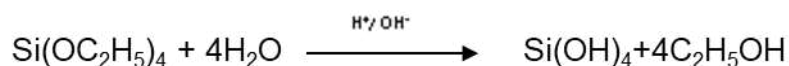
O KIT-6 é uma sílica mesoporosa altamente versátil que tem atraído atenção significativa devido às suas propriedades estruturais únicas e ampla gama de aplicações em áreas como catálise, adsorção e separação. Essa versatilidade deriva de sua capacidade de apresentar parâmetros estruturais ajustáveis, incluindo o tamanho dos poros, a área superficial específica e o volume dos poros, que podem ser controlados durante o processo de síntese. Dados da literatura indicam que o KIT-6 possui poros com diâmetro entre 4 e 6 nm (Chen et al., 2021), o que o torna ideal para o encapsulamento de moléculas maiores, como catalisadores heterogêneos e compostos bioativos. Além disso, a sua estrutura tridimensional cúbica, do tipo *la3d*, oferece canais interconectados que aumentam a acessibilidade aos sítios ativos, melhorando o desempenho em processos catalíticos e de adsorção (Chen et al., 2021; Gao et al., 2023).

A síntese da sílica mesoporosa KIT-6 baseia-se em um processo de automontagem, no qual o surfactante, geralmente um copolímero tribloco como o Pluronic P123, organiza-se em uma estrutura micelar tridimensional cúbica. Essa estrutura micelar atua como molde para a formação da rede de sílica, definindo a arquitetura e as características estruturais do material final.

O precursor de sílica, tetraetilortosilicato (TEOS), é hidrolisado em meio ácido, formando ácido ortosilícico, que tem ligações silanóis ($\text{Si}(\text{OH})_4$). Essas espécies reativas sofrem reações subsequentes de condensação para formar ligações siloxano (Si-O-Si), resultando na formação de uma rede tridimensional de sílica que encapsula a estrutura micelar. Durante a síntese, parâmetros como pH, temperatura, e a concentração do surfactante desempenham um papel fundamental na definição do tamanho dos poros e na organização final do material. Após a síntese, o surfactante é removido por calcinação em temperaturas controladas, resultando na formação da estrutura mesoporosa do KIT-6. Essa etapa é essencial para liberar os poros interconectados, que conferem ao material uma alta área superficial específica e porosidade bem definida. As reações químicas envolvidas na formação do KIT-6 podem ser resumidas da seguinte forma:

a) Hidrólise do TEOS

Nessa etapa, os agrupamentos etóxi do TEOS reagem com moléculas de água, catalisados em meio ácido ou básico, formando os silanóis ($\text{Si}(\text{OH})_4$), conforme reação abaixo:



b) Condensação das espécies silanólicas

Em seguida, as moléculas de silanol interagem entre si por meio de reações de condensação, formando ligações siloxano (Si-O-Si) e liberando água como subproduto. Essa etapa é decisiva para a formação da rede de sílica e a formação da estrutura mesoporosa. A condensação das espécies silanólicas ocorre de forma gradual, permitindo que a sílica se organize ao redor das micelas e gere a estrutura tridimensional característica do KIT-6.

Uma forma de potencializar as propriedades do KIT-6 é por meio de sua modificação com metais. Entre os metais estudados, o zircônio tem recebido destaque devido à sua aplicação em diversas reações catalíticas, como desidratação, hidrogenação e hidroxilação (Tanabea e Yamaguchib, 1994). No entanto, materiais à base de zircônio puro apresentam limitações, como baixa área superficial e suscetibilidade à desativação, restringindo sua eficiência e durabilidade em processos catalíticos. Para superar essas limitações, o zircônio, na forma de íons metálicos, foi incorporado a materiais mesoporosos, como o KIT-6. Essa abordagem combina a alta área superficial e a estrutura porosa do KIT-6 com a atividade catalítica do zircônio, resultando em materiais mais eficientes e estáveis. A primeira menção à incorporação de zircônio ao KIT-6 por meio de síntese hidrotérmica foi relatada por Ramanathan et al. (2012), estabelecendo uma nova rota para a funcionalização desses materiais mesoporosos.

Quanto as aplicações, é relatado na literatura que o KIT-6 apresenta uma gama de aplicações (Méndez et al., 2022b). De acordo com Méndez et al., 2022, a estrutura do KIT-6 com tubos micro conectados, facilita a difusão do substrato no suporte. Outra aplicação relatada para o KIT-6 foi sua dopagem com óxido de estanho, SnO₂, visando a dessulfurização oxidativa. Os pesquisadores relataram que nas condições ótimas, o rendimento da reação foi acima de 99% (Zhu et al., 2022)

Um levantamento bibliográfico revelou um total de 848 publicações envolvendo o KIT-6 nos últimos 3 anos, considerando somente uma plataforma de pesquisa, *Science Direct*. Esse dado evidencia que, mesmo tendo sido desenvolvido

a quase uma década, o material continua sendo de grande interesse para a comunidade científica.

O que torna o KIT-6 uma interessante fonte de pesquisas é sua capacidade de sofrer modificações visando a melhoria de propriedades ou para reações específicas sem perder sua estrutura. Em Manal e Srivastava (2023), o KIT-6 foi modificado com Zr na proporção Si/Zr (20) e utilizado na síntese de N-aril-pirrol como compostos bioativos. Em Zhang et al. (2023), encapsulou-se CsPbBr₃ em KIT-6 para aplicação em LEDs.

Méndez et al. (2022) imobilizaram a enzima *Candida rugosa* em KIT-6 modificado com íons cálcio para a produção de biodiesel a partir do óleo de coco. Os pesquisadores relataram que nas condições de 40 °C, pH 7,5, 200 rpm, e relação óleo/metanol 1:3 a conversão à biodiesel foi de 98%. No mesmo sentido, Liu et al. (2021) incorporaram óxido de cálcio em KIT-6 para a síntese de biodiesel. Os pesquisadores relataram que após 2 horas de reação, com uma condição metanol óleo 12:1, 65 °C, 8% de catalisador, e uma proporção Ca/Si de 0,4, obteve-se uma conversão de 98%. Portanto, conforme os estudos citados, pode-se concluir que o KIT-6 é um material versátil que pode ser aplicado em diversas áreas do conhecimento.

2.2 Biolubrificantes

Estima-se que a produção mundial de lubrificantes alcance aproximadamente trinta e cinco milhões de metros cúbicos, um volume significativo que gera preocupações ambientais em médio e longo prazos. Esse cenário tem impulsionado a busca por fontes renováveis para a produção de lubrificantes (Gao et al., 2025). A justificativa para essa transição está no impacto ambiental negativo associado aos combustíveis fósseis, abrangendo os processos de extração, síntese, uso e descarte. Além disso, os lubrificantes derivados do petróleo frequentemente contêm substâncias tóxicas em sua composição, que podem contaminar o solo, a água e afetar a saúde humana e dos ecossistemas (Nugroho et al., 2024a).

Os lubrificantes são agentes cuja função é reduzir o atrito ocasionado pela fricção entre duas peças metálicas. Ao formar essa película protetora, minimiza-se o contato direto metal-metal, facilitando uma operação mais suave e aumentando a vida útil do sistema (Nguyen et al., 2024). Essas substâncias podem ser

encontradas no estado sólido, líquido e gasoso, que desempenham papel fundamental em diversos setores, pois elas podem reduzir o calor gerado pelo atrito, atuar como isolante em transformadores, além de poderem ser utilizados como antioxidantes, aumentando assim, a vida útil dos equipamentos (Pradhan et al., 2023).

Quanto a concentração, cerca de 90% são de óleo base e 10% são aditivos. No que tange a composição química, a base dos lubrificantes é de hidrocarbonetos oriundos do petróleo, podendo ter também a presença de ésteres, poliolefinas, silicones e fluorocarbonetos (Sarma e Vinu, 2022). Os óleos base para lubrificantes podem, em geral, ser divididos em óleo mineral, refinado e sintético (Roy et al., 2023).

Nos últimos anos, observou-se uma elevação no preço dos derivados de petróleo. Um dos fatores que pode ter ocasionado a escalada no preço dos lubrificantes foi a rápida industrialização dos países do BRICS, do qual o Brasil faz parte (Durango-Giraldo et al., 2021). Outro fator que merece atenção como causa para esse aumento é o seu caráter não-renovável. Além do mais, essas substâncias são tóxicas, poluem o meio-ambiente e são potencializadores do efeito estufa (Shrivastava et al., 2023). Além disso, a combustão de lubrificantes libera detritos metálicos tais como partículas de ferro, zinco e magnésio (Karavalakis et al., 2013).

Uma alternativa para essa problemática dos combustíveis fósseis é a utilização de fontes renováveis. Assim, o uso dos biolubrificantes vêm ganhando destaque por serem fortes candidatos para substituir os lubrificantes a base de petróleo. Esses bioprodutos apresentam grandes vantagens tais como menor volatilidade, ampla faixa de viscosidade, termo resistência, maior ponto de fulgor, além de menores impactos ambientais (Zhang et al., 2020).

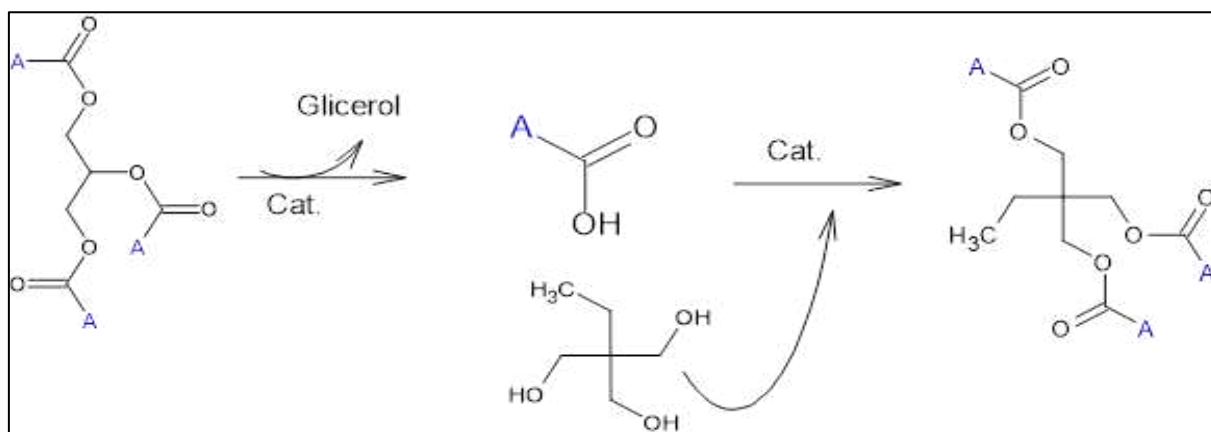
Dentre as desvantagens apresentadas por esse tipo de substância podem se citar a menor estabilidade térmica e a maior propensão a oxidação. Em Owuna et al. (2020) relatou-se que esse inconveniente é devido a presença de insaturações presentes nas moléculas de ácidos graxos das matérias-primas utilizadas. Além disso, apresentam propriedades inferiores em baixas temperaturas devido a formação de macrocristais decorrentes do acoplamento das moléculas de triglicerídeos, ocasionando assim uma diminuição do seu ponto de fluidez (Li; Wang, 2015).

As matérias-primas utilizadas na produção dos biolubrificantes são consideradas de segunda geração, pois são oriundos de fontes vegetais, animais e de rejeitos. Sendo assim, o Brasil desponta como grande produtor de biolubrificantes. Usualmente as matérias-primas utilizadas na síntese dos bioprodutos são os óleos de soja, algodão, girassol dentre outros vegetais, além de gorduras extraídas de vísceras animais (De Sousa et al., 2023; Owuna et al., 2020).

Em termos moleculares, as moléculas-base dos óleos são os triglicerídeos, que são formados pela ligação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos. Geralmente esses ácidos possuem cadeias contendo de 12 a 24 carbonos, os quais podem ainda conter insaturações. Desse modo, os biolubrificantes possuirão suas características de acordo com o número da cadeia e a presença ou não de insaturações dos ácidos graxos (Mcnutt; He, 2016). Em princípio, cadeias maiores e ausência de insaturações promovem maiores ponto de fusão e viscosidade, ao contrário de biolubrificantes formados majoritariamente por ácidos graxos insaturados os quais apresentarão menores valores de ponto de fusão e viscosidade, além de possuírem menor estabilidade oxidativa.

Uma das rotas utilizadas para a síntese de biolubrificantes é a esterificação do ácido graxo com um álcool (Mcnutt e He, 2016), geralmente o trimetilolpropano (TMP) (Figura 4).

Figura 4- Esquema reacional das reações de hidrólise e esterificação para formação de biolubrificantes



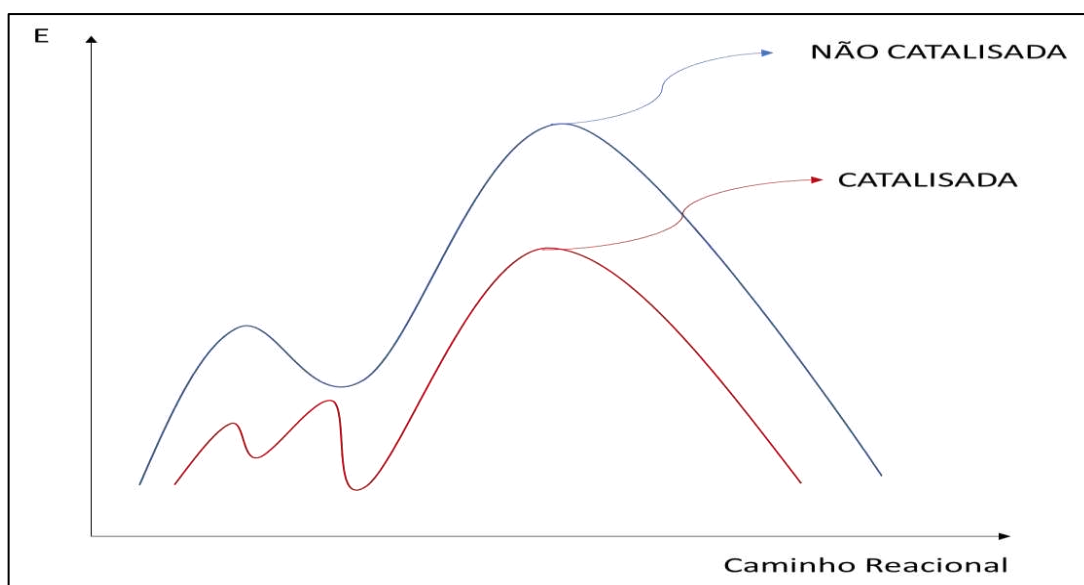
Fonte: Autor (2023)

2.2.1 Catalisadores empregados na síntese de biolubrificantes

Na síntese de biolubrificantes, para que sejam utilizadas as reações de esterificação, transesterificação, epoxidação dentre outras rotas de forma mais efetiva, são utilizados diferentes tipos de catalisadores químicos e/ou enzimáticos.

De acordo com Atkins, Jones e Laverman (2018), os catalisadores diminuem a energia de ativação da reação, pois oferecem um mecanismo reacional alternativo para a sua ocorrência. Desse modo, a Figura 5 apresenta um gráfico que mostra a diferença energética entre uma reação catalisada e outra não catalisada. Os autores ainda classificam os catalisadores em homogêneos ou heterogêneos. Homogêneos são quando os catalisadores estão no mesmo estado físico dos reagentes, e heterogêneo quando está em estado físico diverso Atkins, Jones e Laverman (2018).

Figura 5 - Gráfico de energia de uma reação genérica não catalisada e catalisada



Fonte - Autor (2023)

Os catalisadores homogêneos são mais efetivos na esterificação pois esses possuem maior disponibilidade eletrônica para as reações, além disso não há dificuldade no acesso aos sítios catalíticos (Bekhradinassab, Haghighi e Shabani, 2025). Os catalisadores homogêneos podem ser classificados em ácidos ou básicos, dependendo das características da matéria-prima utilizada. No entanto, a catálise homogênea apresenta desvantagens, como a geração de resíduos químicos,

difficuldade na separação das fases ao final da reação, e a complexidade na purificação dos produtos (Bolina; Gomes; Mendes, 2021).

Na síntese de biocompostos utilizando a rota da esterificação, os catalisadores ácidos frequentemente empregados incluem H_2SO_4 , HCl e HF , entre outros. Esses catalisadores são classificados como ácidos de Brønsted, uma vez que atuam como doadores de prótons no meio reacional. No entanto, quando presentes no mesmo estado físico que os reagentes, podem gerar os efeitos negativos mencionados anteriormente, como dificuldades na separação e geração de resíduos. Por outro lado, os catalisadores básicos mais utilizados em transesterificação e esterificação são os hidróxidos de sódio e potássio, além do metóxido de sódio. Eles são preferidos devido ao seu baixo custo e à alta eficiência na conversão dos reagentes (Bekhradinassab; Haghighi; Shabani, 2025).

Por sua vez, na catálise heterogênea, os fatores que afetam a eficiência da conversão reacional e a seletividade dos reagentes são afetados pela área superficial, diâmetro do poro e a natureza hidrofóbica do catalisador. Para moléculas maiores, como ácidos graxos, maiores diâmetros do poro e área superficial acarretam maiores conversões (Kamyab et al., 2024). Dentre os catalisadores heterogêneos, algumas alternativas estão sendo empregadas, como os materiais carbonáceos, zeólitas, óxidos metálicos, além de ácidos suportados em diversos materiais (Ferreira et al., 2020; Shestakova et al., 2021).

Nos últimos anos, os materiais nanoestruturados, como as sílicas mesoporosas, têm recebido crescente atenção como suportes em catálise heterogênea. Esse interesse está associado à capacidade dessas sílicas de aumentar a eficiência dos catalisadores, devido à sua elevada área superficial e porosidade bem definida. Essas propriedades permitem uma maior dispersão dos sítios ativos na superfície, aumentando a quantidade de sítios cataliticamente ativos disponíveis e, conseqüentemente, aprimorando a atividade catalítica.

Apesar de, em sua forma pura, as sílicas mesoporosas serem classificadas como ácidos fracos, o que inicialmente limita sua aplicação direta como catalisadores, sua modificação superficial tem se mostrado promissora para diversas aplicações industriais. Funcionalizações com grupos ácidos fortes, como sulfatos, ou a incorporação de metais, como zircônio e alumínio, podem conferir propriedades catalíticas superiores, aumentando sua acidez, estabilidade térmica e resistência à desativação (Alfawaz et al., 2022).

Para reforçar o potencial do KIT-6 como catalisador em reações de esterificação destinadas à produção de biolubrificantes, estudos recentes têm explorado sua funcionalização para aplicações semelhantes. Kaur e Alir (2024) demonstraram que a incorporação de grupos sulfato ao KIT-6, resulta em uma estrutura enriquecida com ácidos de Brønsted, ampliando sua acidez e, consequentemente, sua eficiência catalítica. Os pesquisadores utilizaram esse material em reações de esterificação de ácidos graxos livres com metanol ou etanol, em que obtiveram resultados de conversão acima de 98% (Kaur e Ali, 2015).

Gunasekaran e colaboradores sintetizaram KIT-6 com óxido de molibidênio e aplicaram na síntese de biodiesel. Os pesquisadores obtiveram conversões próxima a 100% com esse catalisador (Gunasekaran et al., 2024).

2.3 Metodologia da superfície de Resposta (RSM)

A metodologia da Superfície de Resposta (RSM, em inglês) é uma técnica estatística utilizada para a otimização de processos. Essa metodologia utiliza a relação entre variáveis independentes e uma resposta, que pode ser um resultado desejado. A resposta pode ser uma variável contínua ou discreta, como o rendimento de uma reação química. Assim, a metodologia da superfície de resposta consiste em um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas que são baseadas no ajuste de modelos empíricos aos dados experimentais obtidos em relação ao planejamento experimental (Bezerra et al., 2008). Uma vantagem do uso dessa técnica é que ela pode fornecer uma análise mais abrangente, uma vez que pode mostrar as relações entre os parâmetros (Chen et al., 2022)

Em termos matemáticos, essa metodologia utiliza a relação entre variáveis independentes e o fator, em que o resultado líquido é a obtenção de uma equação polinomial de segundo grau, quando se deseja determinar pontos críticos (EQUAÇÃO 2) (Bezerra et al., 2008).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_i X_i + \beta_{ii} X_{ii} + \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

Em que Y é a resposta (variável dependente); $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$ são os coeficientes de regressão, $X_1, X_2, \dots$ são os fatores (variáveis independentes); X_{ii} são

os termos quadráticos dos fatores; X_iX_j são os termos de interação entre os fatores, ε é o erro aleatório.

A partir da equação apresentada, é possível obter dados importantes no estudo do comportamento reacional dos fatores de maior interesse na síntese de estudo. Os termos $Y = \beta_0 + \beta_1X_1 + \beta_2X_2 + \dots$ são os termos lineares dos fatores. Cada termo $\beta_0, \beta_1 \dots$ representa os efeitos lineares, e são esses valores que são determinados experimentalmente.

Em alguns casos, a superfície de resposta é aplicada após um estudo fatorial de 2 níveis, e os pesquisadores percebem que os valores obtidos tendem para uma curvatura, ou seja, uma equação quadrática. Assim os termos $\beta_iX_i + \beta_{ii}X_{ii}$ descrevem a influência das relações quadráticas dos fatores na resposta. Os termos $\beta_{ij}X_iX_j$ mostram como os fatores interagem em conjunto, se de forma harmônica ou não. E o último termo, ε , representa o erro aleatório, que é a diferença dos valores obtidos experimentalmente e frente aos previstos pelo modelo de regressão matemática.

Um dos tipos de superfície de resposta é a Resposta Composto Central. Essa metodologia é muito utilizada pois torna-se possível a exploração da região de trabalho através de pontos centrais, fatoriais e axiais. A partir dos pontos centrais é possível estimar o valor da resposta no ponto médio do espaço de trabalho, ou seja, é plausível mensurar uma resposta média além de ajudarem a detectar possíveis erros experimentais (Veza et al., 2023).

Os pontos fatoriais são utilizados para se estimar os efeitos principais e de interação das variáveis independentes. Já os pontos axiais têm a função de considerar os efeitos de curvatura e a linearidade do modelo. Como a metodologia do composto central utiliza uma matriz balanceada, os pontos são selecionados de forma simétrica em relação ao ponto central.

A metodologia da superfície de resposta tem sido amplamente aplicada em estudos voltados para a síntese de biolubrificantes, devido à sua eficácia na otimização de condições reacionais. Um exemplo dessa aplicação é o estudo publicado por Pradhan et al. (2023), em que os pesquisadores utilizaram essa metodologia para otimizar a reação de síntese de biolubrificantes a partir do óleo de mamona. Os resultados mostraram que uma proporção álcool/óleo 275:1; 1,5 % de catalisador; temperatura de 90 °C; 450 rpm resultaram em um rendimento de aproximadamente 80% em 3 horas de reação. Sulihatimarsyila et al. (2022) também

empregaram a metodologia de superfície de resposta para otimizar as condições reacionais da síntese de biolubrificantes utilizando óleo de palma e catálise enzimática. Nesse estudo, os pesquisadores determinaram que utilização de 3% de catalisador permitiu alcançar um rendimento de 82% após 48 horas de reação.

Portanto, com base na fundamentação apresentada, a escolha da metodologia da superfície de resposta utilizando o modelo do composto central, mostra-se adequada para o estudo da catálise heterogênea empregando KIT-6 modificado com Zr na reação de esterificação do ácido oleico com TMP, visando à síntese de polióis para aplicação como biolubrificantes.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Otimizar a reação de esterificação do ácido oleico com trimetilolpropano (TMP) via catálise heterogênea, utilizando-se KIT-6 modificado com zircônio e grupos sulfatos, para obtenção de polióis com propriedades adequadas para aplicação como biolubrificantes.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e funcionalizar o KIT-6;
- Caracterizar os materiais obtidos;
- Otimizar a reação de esterificação por meio da metodologia da Superfície de Resposta;
- Realizar um estudo cinético da reação;
- Determinar a composição dos produtos da reação (monoéster, diéster e triéster) por Ressonância Magnética nuclear de Prótons (^1H RMN);
- Quantificar a conversão da reação por ^1H RMN;
- Caracterizar o produto obtido sob as melhores condições reacionais.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e solventes utilizados

O Pluronic P123, copolímero tribloco de poli (óxido de etileno) -poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) e massa molecular de 5800 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$), e o n-butanol, ambos adquiridos da *Aldrich Company Ltda.*, foram utilizados como agente direcionador de estrutura e co-surfactante, respectivamente. Tetraetilortosilicato (TEOS), adquirido da Merck, foi empregado como a fonte de sílica, enquanto o diclorozirconoceno ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Zr}$) com massa molar de 292,31 g/mol (Merck), foi utilizado como precursor de zircônio na síntese dos materiais. O Ácido sulfúrico (P.A) foi utilizado como fonte de grupos sulfato, e o ácido clorídrico (P. A., 35%), obtido da Aldrich Company Ltda., foi utilizado como co-solvente na síntese dos mesoporosos. Todos os reagentes foram utilizados sem necessidade de purificação prévia. O ácido oleico utilizado nas reações foi adquirido da Merck.

4.2 Síntese do KIT-6

A síntese do KIT-6 foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Pirez et al. (2012), com modificações. Assim, 6,33 g de P123 foram adicionados em 200 mL de ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹ em temperatura de 35 °C, sob agitação magnética constante de 1200 rpm, até a solubilização do surfactante, onde utilizou-se um frasco de polipropileno.

Após a solubilização, adicionaram-se 6,4 g de n-butanol, e a mistura foi agitada utilizando-se agitador magnético por 1 hora. Em seguida, as quantidades necessárias da fonte de zircônio foram adicionadas à mistura em um saco de luvas sob atmosfera inerte, conforme as proporções molares desejadas:

- 1,9 g de diclorozirconoceno para a proporção Si/Zr (10)
- 1,5 g de diclorozirconoceno para a proporção Si/Zr (15)
- 1,0 g de diclorozirconoceno para a proporção Si/Zr (20)

A mistura reacional ficou sob agitação a 35 °C por mais 3 horas. Após essa etapa adicionaram-se 13,81 g de TEOS, e a mistura foi mantida sob agitação magnética a 35 °C por 20h. Posteriormente, transferiu-se a mistura para um reator

autoclave e esse sistema foi mantido a temperatura constante de 130 °C por 24 horas.

A mistura foi então centrifugada, e o precipitado foi lavado várias vezes com água destilada. Após a lavagem, o sólido foi colocado na estufa e seco a 120 °C por uma noite. Finalmente o material sólido foi calcinado a 550 °C por 6 horas, sendo denominado KIT-6-Si/Zr(X), em que o X corresponde às proporções 10, 15 ou 20.

A segunda parte da síntese consistiu na modificação do KIT-6-Si/Zr(X) com grupos sulfatos, seguindo a metodologia proposta por Gopinath et al. (2017). Para isso, aproximadamente 3,0 g do sólido foram misturados a 60 mL de ácido sulfúrico (1 mol L⁻¹) e submetidos à agitação magnética em temperatura ambiente por 3 horas. Após esse tempo, a mistura foi sonicada em um banho ultrassônico (100 W) por 30 minutos. A mistura foi então centrifugada e o sólido foi coletado, lavado várias vezes com água destilada e seco a 120 °C por uma noite. Em seguida, o sólido foi calcinado a 300 °C por 3 horas. Finalizada etapa, o material foi rotulado como KIT-6-(X), em que o X representa a relação molar Si/Zr de 10, 15 ou 20.

4.3 Caracterização do KIT-6

4.3.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Para obtenção dos espectros de infravermelho (FTIR), as amostras foram maceradas em almofariz de ágata e prensadas em pastilhas com brometo de potássio, KBr, em uma proporção 1:10 entre amostra:KBr. Após o processo de prensagem foram registrados os espectros no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹, em um aparelho Shimadzu FTIR 8300.

4.3.2 Difração de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS)

Os experimentos de espalhamento de raios X em baixo ângulo foram obtidos em um instrumento HECUS System 3 Micro a 40 kV e 30 mA utilizando uma radiação monocromática Cu K α (λ = 1,5418 nm). As distâncias interplanares foram calculadas a partir da posição de máximo dos picos de difração. Os dados foram coletados a partir de 0 a 6 (2 θ).

4.3.3 Difractometria de Raios X

A presença dos domínios cristalinos das espécies de Zr foi determinada pela análise de raios X em alto ângulo, através do instrumento Philips X'Pert, usando radiação Cu K α , na faixa 2 θ entre 4 e 70 °. A velocidade de varredura foi de ~ 0,04° min⁻¹.

4.3.4 Medidas de área superficial específica (SBET) e distribuição de poros

Para a amostra de KIT-6, as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram medidas usando um Micromeritics Tristar 2010 a 77 K. Antes das medidas as amostras foram submetidas a degaseificação à 200 °C por uma noite. A área superficial específica foi medida usando o método Brunauer- Emmett-Teller (BET). A curva de distribuição de tamanhos de poros foi calculada usando o ramo da adsorção das isotermas e o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), e os tamanhos de poros (Dp) foram obtidos pelas posições dos picos das curvas de distribuição. O Volume de poros foi tomado a partir do ponto em $p/p_0 = 0,98$.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das amostras de KIT-6(X) foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um microscópio QUANTA FEG-FEI 450 (Oregon, EUA). As amostras secas foram revestidas por uma camada de prata usando um metalizador Quorum QT150ES e examinadas usando uma tensão de aceleração de 10 kV e uma ampliação de n° de vezes.

4.4 Otimização da reação de esterificação do ácido oleico com TMP via catálise heterogênea.

Nesse estudo utilizou-se o KIT-6(X) como catalisador heterogêneo na síntese de polióis com potencial uso como biolubrificantes a partir da reação de esterificação do ácido oleico com TMP. Assim, o processo de otimização dos parâmetros reacionais é de grande importância para a redução dos gastos operacionais.

A escolha do planejamento do composto central foi adequada uma vez que traz benefícios como a avaliação dos modelos quadráticos, o desenvolvimento de modelos sequenciais e ajustes ao modelo.

Para o desenvolvimento da otimização, foram escolhidos quatro fatores principais:

- Temperatura de reação (A)
- Proporção ácido oleico/TMP (B)
- Quantidade de catalisador (C)
- Tipo de catalisador (D)

O número total de experimentos foi calculado pela Equação:

$$2^n + 2n + 7 \quad (1)$$

Onde:

- $2^n = 16$ experimentos para pontos fatoriais
- $2n = 8$ experimentos para pontos axiais
- 7 experimentos em pontos centrais

Assim, o total de experimentos realizados foi 31. O modelo experimental está apresentado na Tabela 1. A elaboração e análise do modelo foram realizadas utilizando o software Minitab 19.

Tabela 1- Variáveis de estudo da otimização

Variável	Nome	Unidade	Nível				
			-2	-1	0	1	2
A	Temperatura	°C	130	140	150	160	170
B	Oleico/TMP	m/m	2,5	3	3,5	4	4,5
C	% catalisador	g	0,5	1	1,5	2	2,5
D	Tipo de catalisador	Alfabético	0	1	2	3	4

O fator resposta dos experimentos foi a conversão a ésteres após 4 horas de reação. Para o cálculo foi utilizado a seguinte Equação:

$$\text{Conversão} = \frac{100 * (A_0 - A_f)}{A_0} \quad (2)$$

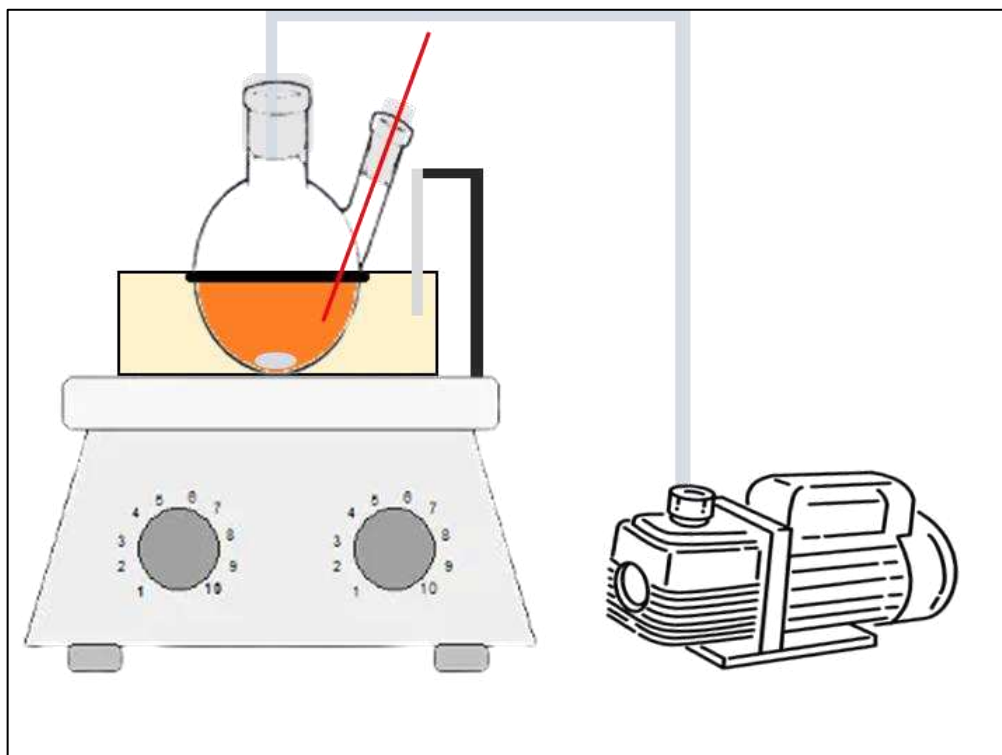
Em que A_0 é a acidez inicial, A_f é a acidez final.

Antes da adição do catalisador, três alíquotas de 50 µL foram retiradas de cada amostra. Em seguida, a acidez inicial foi determinada por titulação de neutralização, utilizando uma microbureta de Bang. Após um tempo fixo de reação,

as amostras foram decantadas, e três novas alíquotas foram coletadas para a determinar a acidez pós-reação.

O esquema do sistema reacional utilizado é apresentado na Figura 6.

Figura 6- Modelo do sistema reacional utilizado nas reações



Fonte: Autor (2023)

4.5 Cinética da reação de esterificação do ácido oleico com TMP

Com base nos estudos de otimização realizados por meio da metodologia de superfície de resposta (RSM), foi conduzida uma cinética reacional para determinar o tempo ótimo de reação. Os parâmetros mais significativos obtidos na otimização foram utilizados, a saber:

- Temperatura: 160 °C
- Proporção ácido oleico/TMP: 3/1
- Quantidade de catalisador: 2 %
- Tipo de catalisador: KIT-6(10)

Após tempos determinados, foram coletadas alíquotas de 50 µL durante as primeiras duas horas de reação. Posteriormente, alíquotas de 100 µL foram retiradas nos intervalos definidos. O monitoramento da reação foi realizado através

da determinação do índice de acidez, acompanhando o processo até que não fossem observadas variações na acidez entre as alíquotas analisadas. Todas as análises de acidez foram realizadas em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

4.6 Reuso do catalisador

Para o estudo do reuso do KIT-6(10), foram utilizadas as condições experimentais ótimas obtidas na etapa de otimização. O primeiro passo consistiu na retirada de alíquotas para o cálculo da acidez inicial. Após quatro horas de reação, alíquotas adicionais foram coletadas para determinar a acidez final e calcular a conversão. Para a recuperação do sólido, a mistura reacional foi solubilizada em um solvente apropriado e centrifugada. Após a separação, o KIT-6(10) foi lavado com o mesmo solvente, seco em estufa por 12 horas e calcinado a 350 °C por 3 horas. Esse processo foi repetido por mais três ciclos, sendo interrompido quando a quantidade de material recuperado se tornou insuficiente para aplicação em uma nova síntese.

4.7 Análise de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (¹H RMN)

Os experimentos de RMN foram realizados em espectrômetro Bruker Avance DRX 500 equipado com uma sonda de detecção de 5 mm usando acetona ((CD₃)₂CO) como solvente. Os espectros foram obtidos a uma temperatura de 24 °C com um pulso de 90 graus, tempo entre os pulsos 15 s e 32 scans gerando um tempo de aquisição de 5,0 s. Os espectros foram processados usando o software ACDLabs 12.0. O cálculo da distribuição dos produtos foi feito a partir da determinação das áreas dos picos por deconvolução e considerando a Equação 3:

$$\% \chi_E = \left(\frac{A_{xn}/n}{A_{x1} + A_{x2}/2 + A_{x3}/3} \right) \times 100 \quad (3)$$

Em que χ_E representa a fração molar dos ésteres, e A é a área do pico obtida por deconvolução e X1, X2 e X3 são os monoésteres, diésteres e triésteres, respectivamente. A distribuição de produtos foi determinada considerando região de deslocamentos químicos de 4,04 a 3,99 ppm. Nessa região são observados os picos referentes aos monoésteres, diésteres e triésteres que são formados na reação.

4.8 Determinação da conversão da reação de esterificação Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN-¹H)

Para a determinação da conversão da reação de esterificação do ácido oleico com TMP catalisado pelo KIT-6, retirou-se alíquotas em tempos pré-determinados a qual foi posteriormente analisado em um espectrômetro Bruker Avance DRX 500 equipado com uma sonda de detecção de 5 mm usando acetona ((CD₃)₂CO) como solvente. Os espectros foram obtidos a uma temperatura de 24 °C com um pulso de 90 graus, tempo entre os pulsos 15 s, *recycle delay* de 10 s e 32 scans gerando um tempo de aquisição de 5,0 s. Os espectros foram processados usando o software ACDLabs 12.0.

Os sinais na região de 2,34 a 2,24 ppm foram usados como referência para estimar a porcentagem de conversão dos produtos, utilizando-se a Equação 4:

$$\%Ester = \left(\frac{B}{A_{\alpha-CH_2(AO)}/2 + B} \right) \quad (4)$$

$$B = X_{ME} \cdot A_{\alpha-CH_2}/2 + X_{DE} \cdot A_{\alpha-CH_2}/4 + X_{TE} \cdot A_{\alpha-CH_2}/6$$

Em que X representa a fração molar percentual do monoéster (ME), diéster (DE) e triéster (TE), respectivamente; $A_{\alpha-CH_2}$ representa a área integrada do pico referente ao sinal do carbono α presente na cadeia do TMP e que está na região de 2,3 a 2,2 do espectro. $A_{\alpha-CH_2(AO)}$ representa o carbono α presente na cadeia do ácido oleico, o qual está ligado ao carbono da carbonila do éster formado, cujo sinal está na região de 2,28 a 2,24 ppm.

4.9 Caracterização do biolubrificante

As propriedades físico-químicas do produto obtido foram avaliadas para determinar seu potencial como lubrificante. A viscosidade cinemática foi medida a 40 °C e 100 °C, utilizando um viscosímetro SVM 3000 Stabinger (Anton Paar, Áustria), conforme os métodos padrão ASTM D7042 e ASTM D445. Com base nessas medições, o Índice de Viscosidade (VI) foi calculado de acordo com a norma ASTM D2270.

A estabilidade oxidativa do éster produzido foi analisada pelo método Rancimat, utilizando um dispositivo Professional Biodiesel Rancimat (Methohm, 893, Herizau, Suíça), seguindo a norma EN14112. As medições foram realizadas em

triplicata, e os resultados da estabilidade oxidativa foram expressos como tempo de indução (em horas).

Adicionalmente, o produto da reação foi caracterizado quanto às propriedades tribológicas por meio de um teste de quatro esferas, realizado em um reômetro modelo DHR-3 (TA Instruments). Antes dos testes, as esferas foram cuidadosamente limpas com acetona e secas à temperatura ambiente. Durante o experimento, uma esfera foi submetida a uma velocidade de deslizamento constante (0,46 m/s), temperatura de 75 °C e força de carga de 55 N, girando contra três esferas fixas submersas na amostra avaliada (ácido oleico, produto da reação e um lubrificante comercial). O teste teve duração de 1 hora. Por fim, a morfologia da superfície desgastada e o diâmetro da cicatriz de desgaste foram analisados utilizando um microscópio óptico (Zeiss, Oberkochen, Alemanha).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do catalisador

5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

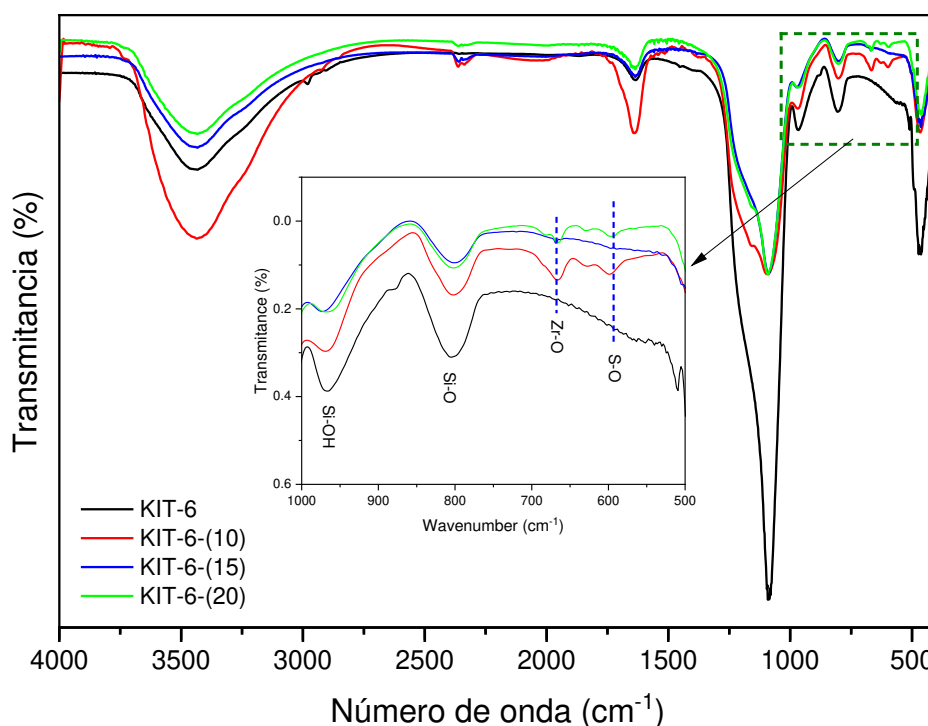
Os grupos funcionais dos catalisadores sintetizados, KIT-6, foram investigados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Através dessa técnica, é possível identificar e caracterizar grupos funcionais presentes na superfície das sílicas, o que é fundamental para entender suas propriedades catalíticas, de adsorção e de interação com outras substâncias. Além disso, a FTIR permite monitorar mudanças estruturais durante processos de modificação química ou térmica, fornecendo dados valiosos sobre a estabilidade desses materiais frente a diversas condições experimentais. Assim, ao analisar-se a Figura 7, as bandas fortes e largas em torno de 3500 e 1650 cm^{-1} foram atribuídas à vibração de estiramento e de deformação do grupo OH de moléculas de H_2O adsorvidas (Jiang et al., 2018). A banda em torno de 960 cm^{-1} corresponde à frequência de estiramento de grupos silanóis (Si-OH), e as bandas em 820 e 1050 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de Si-O-Si (Latifi e Sohrabnezhad, 2018; Fernandes et al., 2018). As bandas em 950 cm^{-1} e 455 cm^{-1} referem-se, nessa ordem, as vibrações simétricas e assimétricas Si-O nos

silanóis. Este resultado provou ainda que a incorporação de zircônio não alterou a estrutura do KIT-6, pois as principais bandas que representam a estrutura da sílica mesoporosa mantiveram-se após a modificação.

Observou-se também a presença de uma banda mais intensa em aproximadamente 960 cm^{-1} nas amostras modificadas. De acordo com Maheswari et al., 2015, tal banda é característica do alongamento assimétrico da geometria tetraédrica do SiO_4 em heteroligações Zr-O-Si.

Comparando os espectros das amostras modificadas com o da sílica sem modificação inferiu-se que com o aumento da relação Si/Zr a intensidade da banda entre $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ decresce e ocorre um alargamento dessa, sugerindo assim a incorporação do Zr na estrutura do material. Esse alargamento de banda infere que houve uma sobreposição de bandas com o SO_4^{2-} , uma vez que é uma região característica desses grupos, os quais geralmente aparecem em 1237 , 1088 e 971 cm^{-1} . (Manal e Srivastava, 2023; Zhang et al., 2023; Zhang et al., 2023b).

Figura 7- FTIR das amostras de KIT-6 puro e com as diferentes razões molares (10, 15 e 20).



Fonte: Autor (2023)

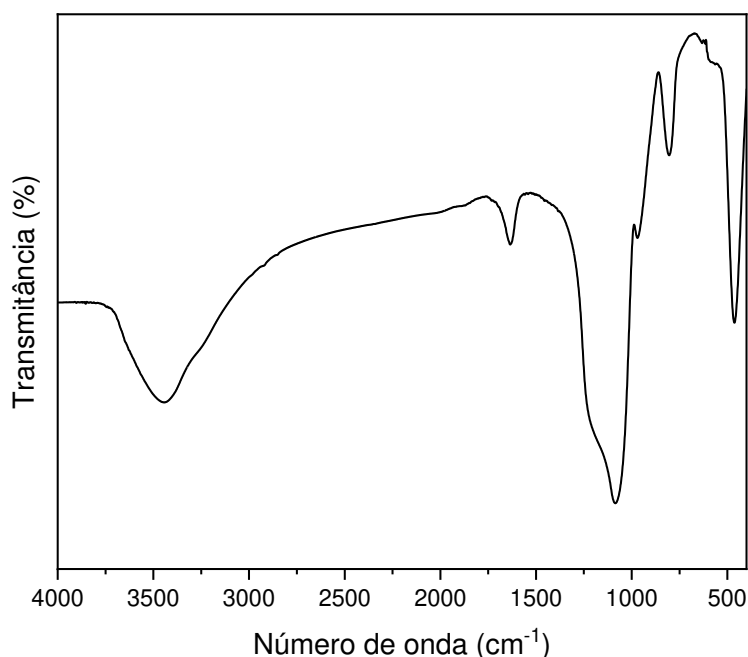
A Figura 8 apresenta o espectro de FTIR do KIT-6 pós-reação de esterificação. A análise do espectro mostra que o material não sofreu alterações

significativas em sua superfície ou estrutura, evidenciando sua estabilidade durante o processo catalítico. As bandas características observadas no material antes da reação permanecem no novo espectro, como a banda em 795 cm^{-1} , atribuída às interações Si–O–Si, e a banda em 450 cm^{-1} , relacionada à ligação Zr–O. Este último indica que o zircônio não foi lixiviado durante a reação, confirmando a robustez do material funcionalizado.

Adicionalmente, os sinais sobrepostos em 1237 , 1088 e 971 cm^{-1} , característicos da presença de grupos sulfato (SO_4^{2-}), também foram mantidos, sugerindo que não houve perda significativa desses grupos durante a reação ou a etapa de recuperação do catalisador (Zhang et al., 2023b). Esses resultados corroboram a eficiência do KIT-6 como suporte estável para reações de esterificação, reforçando sua viabilidade em aplicações repetitivas.

Estudos como o trabalho de Gopinath et al. (2017), também relataram a estabilidade estrutural de sílicas mesoporosas funcionalizadas com zircônio e sulfatos em condições reacionais similares. Esses autores observaram que os grupos sulfatos permaneciam incorporados na superfície do material mesmo após os ciclos reacionais, demonstrando uma correlação direta entre a estabilidade química e a eficiência catalítica em aplicações heterogêneas. Os resultados apresentados para o KIT-6 estão alinhados com essas observações, destacando seu potencial para uso em processos catalíticos industriais de longa duração.

Figura 8- Espectro de FT-IR do KIT-6(10) pós-síntese de esterificação.



Fonte: Autor (2024).

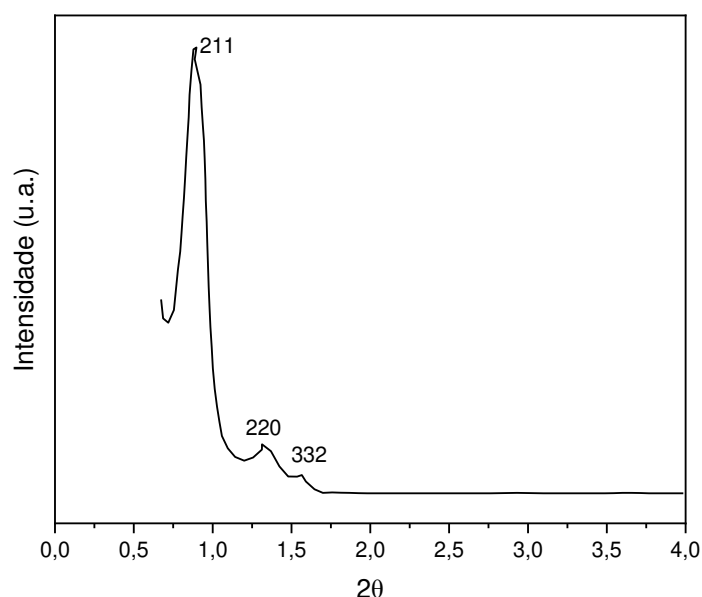
5.1.2 Espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS)

A técnica espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS) é uma ferramenta importante para a análise de materiais mesoporosos, permitindo a investigação de mudanças estruturais em resposta a diferentes condições de síntese ou tratamentos. Essa técnica possibilita uma compreensão detalhada da estabilidade estrutural e do ordenamento mesoporoso, aspectos fundamentais para aplicações tecnológicas e industriais. O padrão de SAXS da amostra KIT-6 sem modificação é apresentado na Figura 9. Esse padrão exibe um pico de difração intenso e bem resolvido em $2\theta = 0,98^\circ$, associado à reflexão (211), que é um característico da formação de uma mesofase altamente ordenada. Além disso, reflexões adicionais de menor intensidade, observadas em torno de $2\theta = 1,3^\circ$ e $2\theta = 1,5^\circ$, correspondem às reflexões (211) e (332), respectivamente. Esses picos são indicativos de um material mesoporoso com uma estrutura tridimensional cúbica, conforme descrito na literatura (Ramanathan et al., 2012; Xu, Wang, Guan, 2014; Aslam et al., 2015).

A ausência de picos em ângulos maiores é atribuída à amorficidade das paredes de sílica, o que é típico de materiais mesoporosos sintetizados por rotas

sol-gel em condições controladas. Essa amorficidade não compromete o ordenamento mesoporoso, mas, pelo contrário, ressalta a estabilidade estrutural da rede cúbica tridimensional, que é uma característica chave para aplicações em catálise, adsorção e transporte de moléculas.

Figura 9- Picos de difração por SAXS do KIT-6



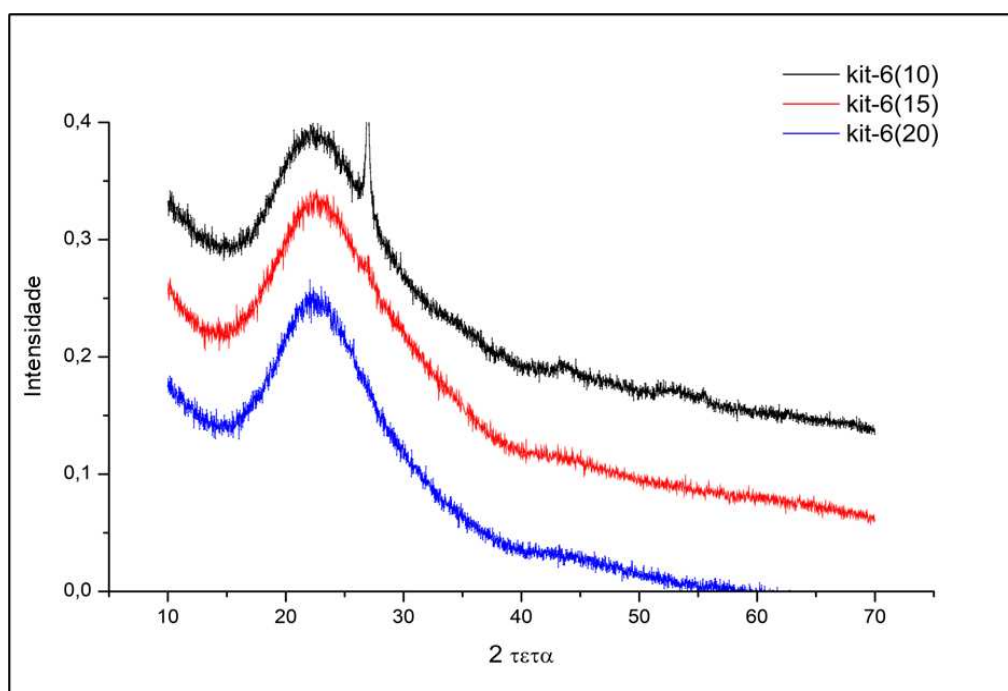
Fonte: Autor (2023)

A presença de reflexões distintas no padrão SAXS do KIT-6 confirma a eficiência do método de síntese na obtenção de um material mesoporoso bem ordenado, capaz de suportar modificações posteriores, como a funcionalização com zircônio e grupos sulfatos, sem perda significativa de sua estrutura. No estudo de (Uchoa et al., 2022), a funcionalização da sílica KIT-6 com grupos sulfônicos foi confirmada por meio de técnicas de caracterização, incluindo SAXS, que evidenciaram a manutenção da estrutura cúbica ordenada do material após a modificação. Além disso, pesquisas sobre materiais mesoporosos, como o SBA-15, demonstraram que a presença de partículas amorfas de sílica não afeta significativamente a estrutura porosa ordenada, conforme observado por (Larichev, 2021).

5.1.3 Difractometria de Raio-X

A Figura 10 apresenta os padrões de difração de raios X em alto ângulo das amostras de KIT-6 modificadas com zircônio. Observa-se que ambas as amostras apresentam um halo em $2\theta = 22^\circ$. De acordo com dados da literatura, ângulos 2θ na faixa de $20 - 30^\circ$ são características de sílica amorfa (Hafizi et al., 2020). Nas amostras de KIT-6 (15) e (20) não são visíveis reflexões características de ZrO_2 , o que se sugere que o zircônio pode estar disperso de forma uniforme ao longo da estrutura (Meng et al., 2020). Na amostra KIT-6 (10), devido à maior concentração de zircônio, é possível observar a presença do pico correspondente ao ZrO_2 , porém não é possível afirmar a qual fase cristalina ele pertence.

Figura 10- Difractograma amostras KIT-6 modificadas



Fonte: Autor (2023)

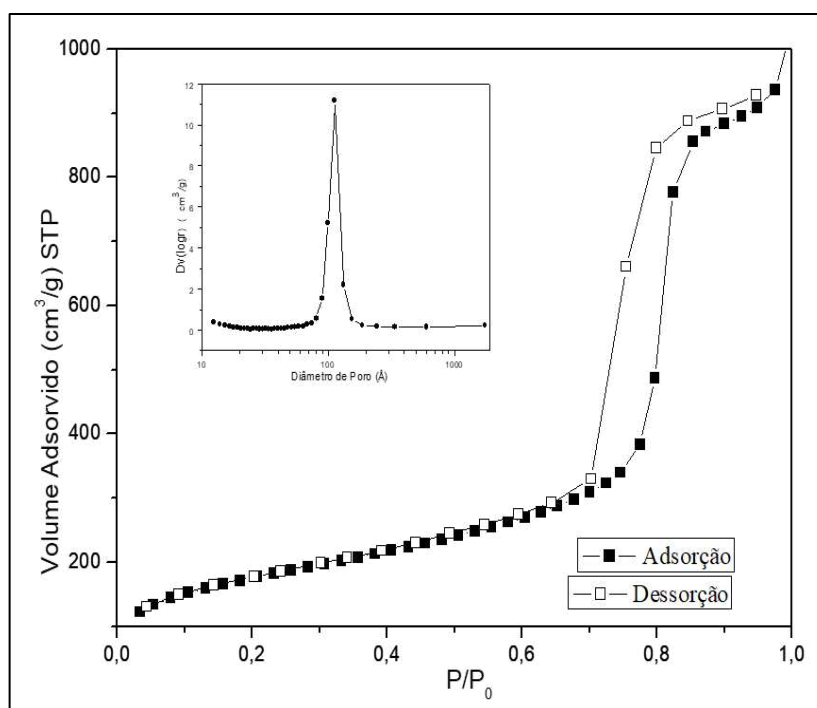
5.1.4 Medidas de área superficial específica (SBET) e distribuição de poros

A análise de adsorção-dessorção de nitrogênio é uma técnica importante para determinar a área superficial específica, além de fornecer informações detalhadas sobre a distribuição de tamanhos de poros, características essenciais para otimizar o desempenho de materiais mesoporosos em aplicações como catálise

heterogênea na produção de biolubrificantes. A Figura 11 apresenta a isoterma de adsorção-dessorção de N_2 para o KIT-6 puro.

De acordo com a classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a isoterma observada é do tipo IV, característica típica de materiais mesoporosos. O ciclo de histerese do tipo H1, presente em uma faixa de pressão relativa (P/P_0) entre 0,7 e 0,85, indica uma condensação capilar acentuada no interior dos mesoporos. Essa característica sugere uma boa ordenação estrutural do KIT-6, corroborando sua estrutura tridimensional bem definida. Resultados similares foram relatados por (Karthikeyan; Pandurangan, 2012; Subramaniyan; Arumugam, 2016) onde isotermas do tipo IV e histereses H1 são indicativas de poros uniformes e interconectados, adequados para aplicações catalíticas.

Figura 11- Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 do KIT-6 antes da modificação



Fonte: Autor

A distribuição do tamanho dos poros foi analisada a partir do ramo de dessorção da isoterma utilizando o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Os resultados indicaram uma uniformidade no diâmetro de poros (Figura 11-inserido), com um diâmetro médio de 10 nm. Além disso, o KIT-6 puro apresentou uma elevada área superficial específica de $1167 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e um volume de poro de $834,75 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Esses parâmetros são favoráveis para aplicações que requerem alta acessibilidade e difusão de reagentes no interior da matriz mesoporosa, como em reações de esterificação para a produção de biolubrificantes. A elevada área

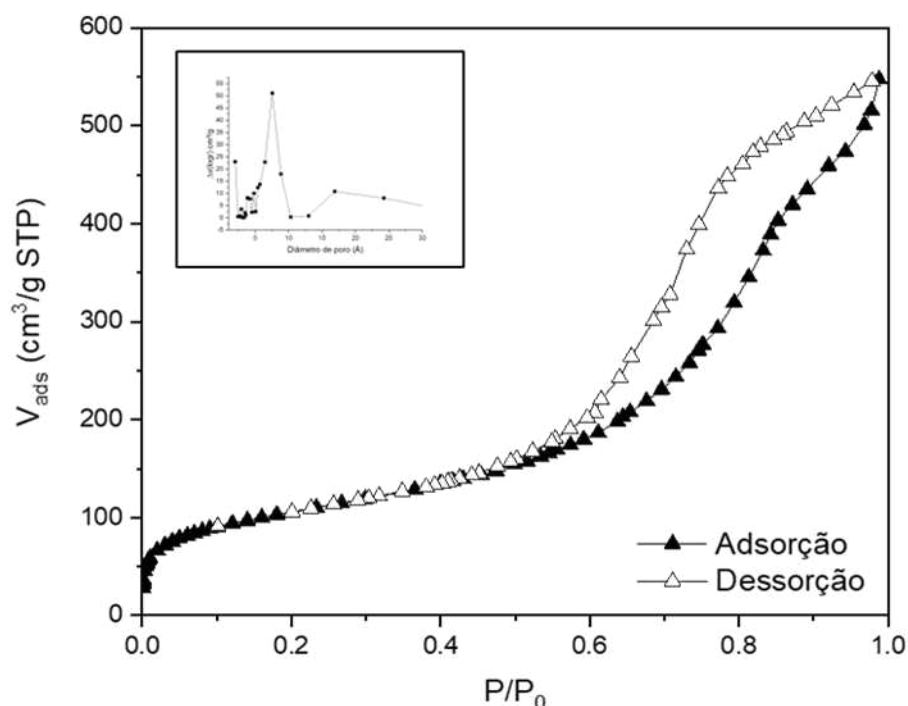
superficial, combinada com o grande volume de poro e a uniformidade da distribuição de tamanhos, destaca o KIT-6 como um suporte eficiente em catálise heterogênea.

A análise de adsorção-dessorção de N_2 permite avaliar as propriedades texturais das amostras de KIT-6 modificadas com zircônio em diferentes razões molares Si/Zr. As Figuras 12, 13 e 14 apresentam as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para as amostras KIT-6(10), KIT-6(15) e KIT-6(20), respectivamente.

Assim como o KIT-6 puro, as amostras modificadas com zircônio apresentaram isotermas do tipo IV, acompanhadas de ciclos de histerese H1, típicos de materiais mesoporosos bem ordenados. A presença da histerese reflete a ocorrência de condensação capilar dentro dos poros, confirmando a manutenção da estrutura tridimensional mesmo após a funcionalização com zircônio. Essa estabilidade é fundamental para aplicações catalíticas, onde a acessibilidade aos sítios ativos é essencial.

Os parâmetros texturais das amostras, obtidos pelo método BET e BJH, indicam reduções significativas na área superficial e no volume de poros após a incorporação de zircônio, sugerindo um bloqueio parcial dos poros pelo metal. A Figura 12 apresenta a isoterma de adsorção-dessorção de N_2 da amostra de KIT-6 (10). Os resultados mostram que o KIT-6(10) apresenta área superficial de $594,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diâmetro médio de poros de $7,5 \text{ nm}$ e volume de poros de $547,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Figura 12- Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ do KIT-6(10)

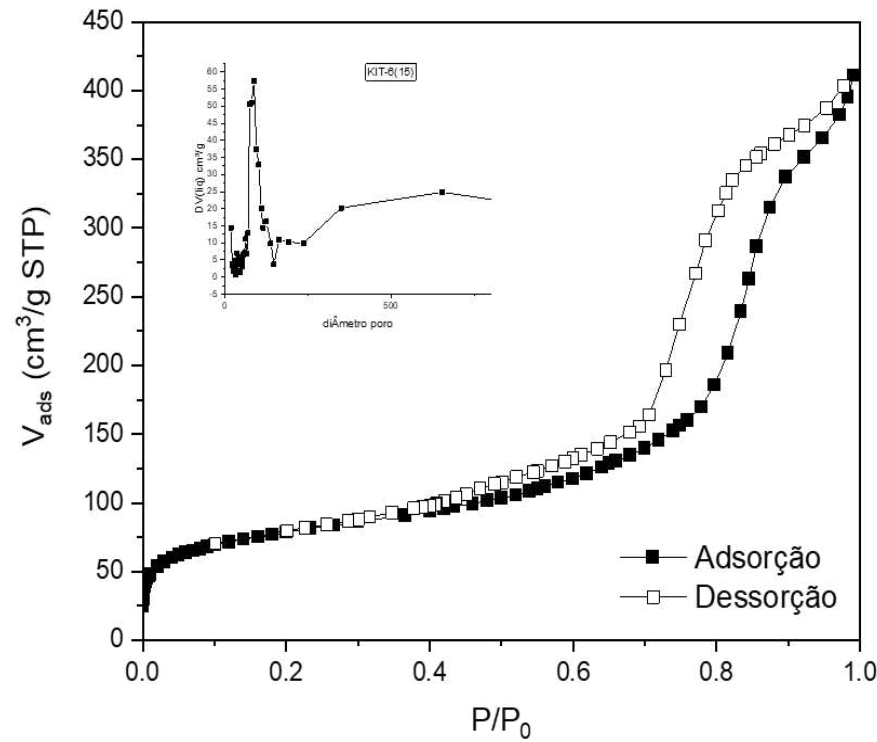


Fonte: Autor

Para o KIT-6(15) (Figura 13), esses valores foram reduzidos para uma área superficial de 341,05 m²·g⁻¹, diâmetro médio de poros de 8,83 nm e volume de poros de 410,96 cm³·g⁻¹. Já o KIT-6(20) (Figura 14) apresentou uma área superficial de 340,00 m²·g⁻¹, diâmetro médio de poros de 8,85 nm e volume de poros de 484,00 cm³·g⁻¹. Esses resultados indicam que a modificação com zircônio afeta diretamente as propriedades texturais do material, com maior impacto observado em amostras com maior proporção de zircônio (Si/Zr = 15 e 20). No entanto, a manutenção das isotermas do tipo IV e dos ciclos de histerese H1 evidencia que a estrutura mesoporosa do KIT-6 permanece estável, mesmo após o processo de funcionalização.

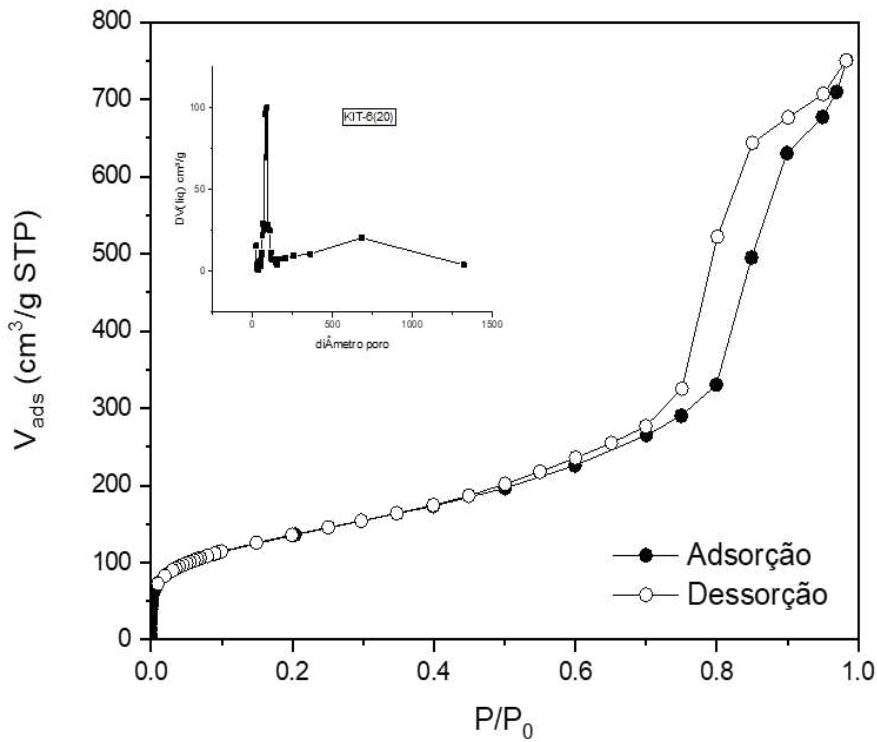
Esse comportamento está de acordo com estudos da literatura (RAJESH et al., 2024) que relatam que a incorporação de metais em suportes mesoporosos frequentemente resulta em diminuições na área superficial e no volume de poros, mas sem comprometer o ordenamento estrutural do material.

Figura 13- Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ do KIT-6(15)



Fonte: Autor (2024)

Figura 14- Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ do KIT-6(20)



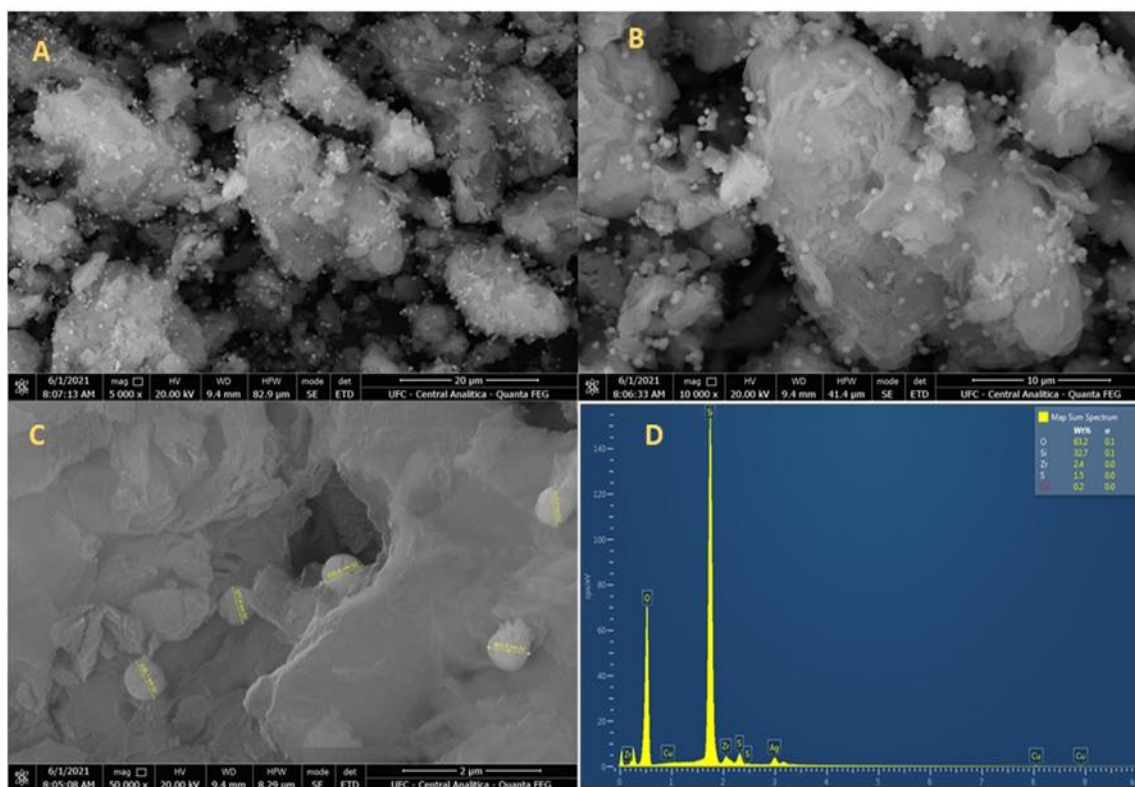
Fonte: Autor (2024)

Portanto, a funcionalização do KIT-6 com zircônio preserva as características mesoporosas essenciais, tornando-o adequado para aplicações que exigem alta estabilidade estrutural e acessibilidade aos poros, como reações de esterificação para a síntese de biolubrificantes.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Elementar

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica importante na análise de superfície de materiais. A partir dela é possível estudar a morfologia de superfície tais como a textura, forma e tamanho. As Figuras 15 e 16 mostram as imagens de MEV para as amostras KIT-6-(20) e KIT-6-(10). De acordo com os dados obtidos, é possível observar que os materiais apresentam grãos agregados, os quais são típicos do KIT-6 (Behbahani et al., 2018). Na análise para o KIT-6 (20) (Figura 15), é possível observar esferas na superfície da estrutura, que possuem diâmetro médio de 500 nm, as quais estão dispersas por toda a estrutura do KIT-6 (Wang, Xie e Guo, 2022b). Essas esferas na superfície do mesoporoso foram atribuídas ao elemento zircônio. Além disso, a análise de EDS foi realizada para determinar a composição química do catalisador (Figura 15D). A análise quantitativa mostra que na estrutura do KIT-6 continha 2,4% de zircônio e 1,5% em massa de enxofre. Tais análises mostram que o zircônio e o sulfato foram adicionados com êxito na estrutura do KIT-6.

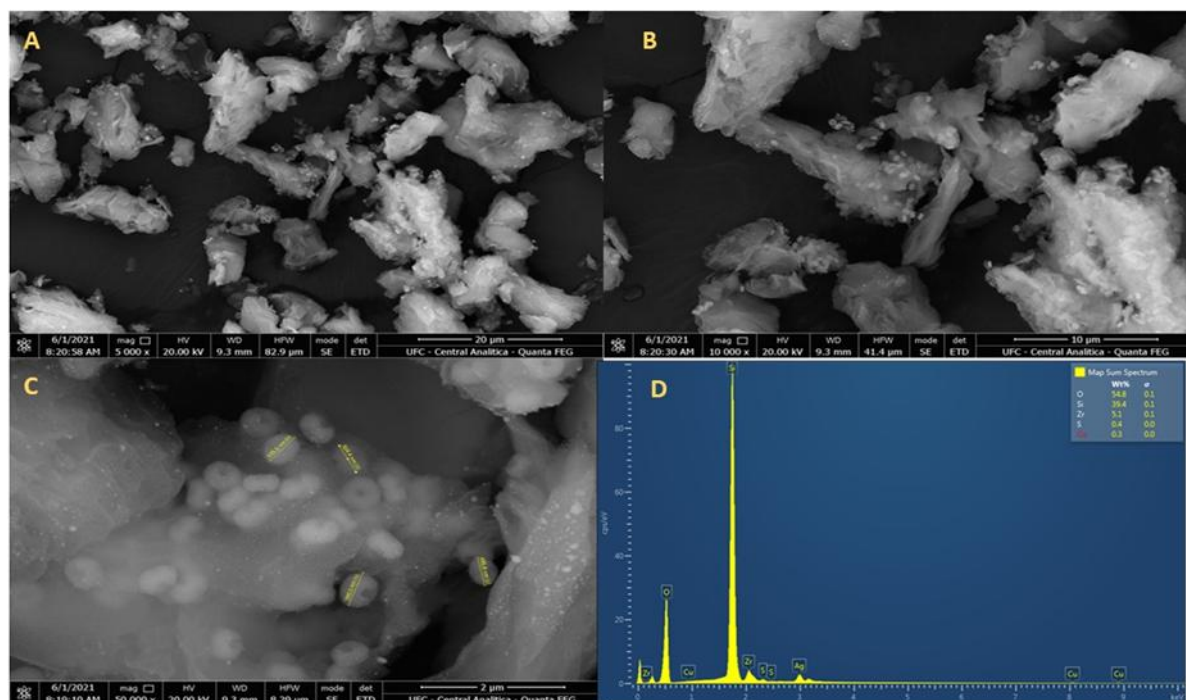
Figura 15- Imagens de MEV (A-C) e EDS (D) do KIT-6-(20)



Fonte: Autor (2023)

Para o KIT-6(10) (Figura 16), mesmo aumentando-se a concentração de zircônio, observou-se uma morfologia semelhante ao KIT-6(20). A análise de EDS (Figura 16D) mostrou que a quantidade de zircônio foi praticamente o dobro da concentração anterior, o que possivelmente aumentou a quantidade de sítios ácidos de Lewis disponíveis para as reações de esterificação, mas a quantidade de grupos sulfatos caiu pela metade, diminuindo-se a disponibilidade de sítios ácidos de Bronsted.

Figura 16- Imagens de MEV (A-C) e EDS (D) do KIT-6(10)

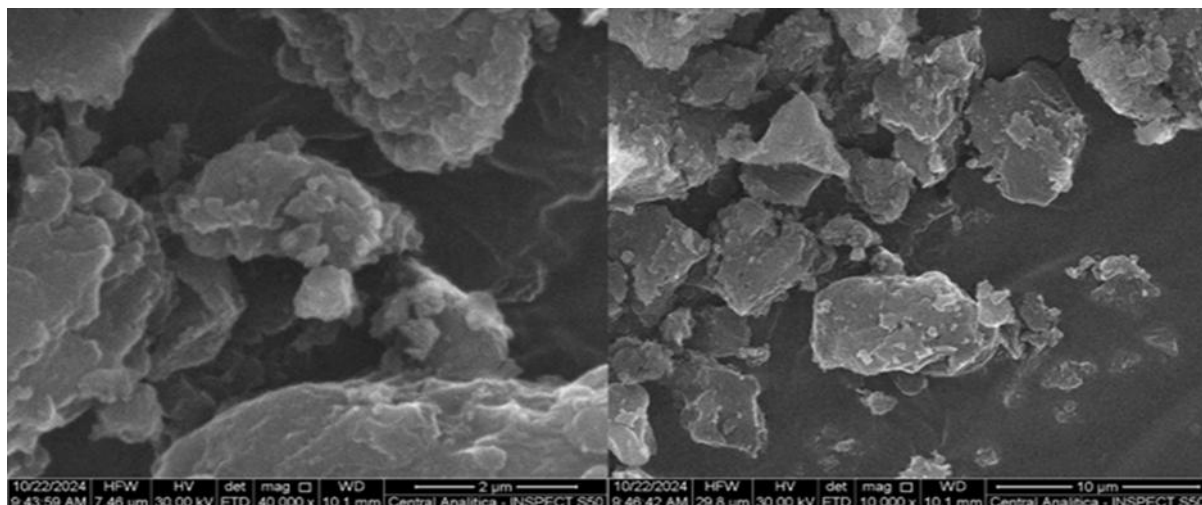


Fonte: Autor (2023)

Esses resultados estão de acordo com os dados de análise elementar, em que a amostra com relação molar Si/Zr=10 apresentou uma porcentagem de 2,7% e 5,0% para S e Zr, respectivamente. Enquanto a amostra com Si/Zr=20 apresentou 2,5% de S e 3,0% de zircônio.

Para avaliar a estabilidade dos catalisadores sob as condições reacionais do estudo, imagens MEV pós-reação de KIT-6(10) foram obtidas. A Figura 17 mostra que não houve mudanças morfológicas significativas na estrutura, com o tamanho de partícula, a uniformidade da superfície e a distribuição permanecendo consistentes com o estado antes da reação. Isso demonstra a alta estabilidade dos catalisadores KIT-6 modificados com zircônio e sulfato durante reações de esterificação para produção de biolubrificantes, sugerindo sua adequação para uso repetido sem degradação morfológica.

Figura 17- Imagens de MEV (A-C) e EDS (D) do KIT-6-SO₄-Zr (10) pós-síntese



Fonte: Autor (2024)

5.2. Otimização da reação de esterificação

A análise multivariada, dentre as quais destaca-se a metodologia de superfície de resposta (RSM), é amplamente utilizada na otimização de processos químicos. Essa abordagem estatística permite avaliar simultaneamente o efeito de múltiplos fatores experimentais e suas interações sobre as respostas desejadas, como rendimento, viscosidade e estabilidade do biolubrificante dentre outras propriedades. Através dessa metodologia, é possível construir modelos matemáticos que descrevem o comportamento do sistema e identificar as condições ótimas de operação, maximizando a eficiência e a qualidade do produto.

Portanto, neste trabalho foi utilizado o método do composto central para se estudar os efeitos das variáveis na reação de esterificação do ácido oleico com (TMP) catalisado pelo KIT-6 modificado com zircônio e grupos sulfatos. Esse método é adequado pois consegue-se ajustar a uma superfície quadrática, além de ajudar a otimizar os parâmetros efetivos com um número mínimo de experimentos, mas que são suficientes para se estimar a presença ou não de interações entre os fatores. Desse modo, o modelo desenhado para o estudo compreendeu um total de 31 experimentos, os quais estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2- Resultado da Superfície de Resposta da reação de esterificação do ácido oleico com TMP via KIT-6-SO₄-Zr

EXP	Temperatura (°C)	Ácido Oleico/TMP (m/m)	%Catalisador (m)	Tipo*	Conversão (%)
1	140	3	1	3	62,28 ± 1,95
2	140	3	2	1	71,64 ± 2,03
3	160	4	1	1	63,36 ± 1,87
4	160	3	2	3	68,15 ± 0,98
5	150	3,5	2,5	2	63,50 ± 1,52
6	150	3,5	0,5	2	41,35 ± 2,04
7	160	3	2	1	81,37 ± 1,88
8	150	3,5	1,5	2	52,81 ± 3,22
9	130	3,5	1,5	2	50,90 ± 1,02
10	150	3,5	1,5	0	74,46 ± 0,43
11	140	4	1	3	39,27 ± 0,22
12	160	4	2	3	48,53 ± 0,67
13	160	3	1	3	65,79 ± 1,22
14	150	3,5	1,5	2	50,90 ± 0,88
15	150	3,5	1,5	2	51,85 ± 2,01
16	150	3,5	1,5	2	52,48 ± 1,23
17	150	3,5	1,5	2	52,01 ± 0,56
18	140	4	2	3	55,24 ± 0, 60
19	140	3	2	3	68,12 ± 0,89
20	150	3,5	1,5	2	53,76 ± 1,12
21	140	3	1	1	63,65 ± 1,32
22	150	4,5	1,5	2	42,81 ± 1,45
23	170	3,5	1,5	2	55,43 ± 0,22
24	150	2,5	1,5	2	68,75 ± 1,73
25	150	3,5	1,5	4	49,18 ± 1,48
26	150	3,5	1,5	2	53,65 ± 1,35
27	140	4	2	1	56,51 ± 1,67
28	160	4	2	1	50,20 ± 0,65
29	160	4	1	3	39,15 ± 0,70
30	140	4	1	1	56,54 ± 0, 29
31	160	3	1	1	78,57 ± 0,98

*1= KIT-6(10); 2 = KIT-6(15); 3 = KIT-6(20)

Nesse modelo utilizou-se quatro fatores: temperatura; proporção entre ácido oleico e TMP; quantidade de catalisador; tipo de catalisador. O fator resposta (variável dependente) foi a conversão a ésteres após quatro horas de reação. De

acordo com Tabela 2, a melhor conversão obtida foi de 81,37% nas condições proporção ácido oleico/ TMP 3:1, 2% de catalisador, Temperatura de 160 °C e o catalisador, KIT-6-(10).

A Tabela 3 apresenta a estatística descritiva para o planejamento. A partir de sua análise foi possível observar que a média de conversão em quatro horas de reação foi aproximadamente de 58%, com um mínimo de 39,15% e um máximo próximo de 81%. Ao analisar-se os quartis, infere-se que no primeiro quartil, correspondente a 25% das análises, os valores foram abaixo de 51%. A análise do terceiro quartil mostrou que 75% das análises tiveram uma taxa de conversão abaixo de 65,79 %, e a moda do fator resposta foi próximo a 51 %. Quanto ao desvio-padrão e à variância, observou-se que as conversões variaram de forma significativa em torno da média, indicando que as condições estabelecidas para a otimização permitiram avaliar como o comportamento de cada fator, isoladamente ou em interação, influenciou o processo reacional.

Tabela 3- Análise estatística descritiva das reações

Variável	Média	DesvPad	Variância	Mínimo	Q1	Q3	Máximo	Moda
Temperatura	150	8,94	80	130	140	160	170	150
Oleico/TMP	3,5	0,4472	0,2	2,5	3	4	4,5	3,5
%Cata	1,5	0,4472	0,2	0,5	1	2	2,5	1,5
Tipo	2	0,894	0,8	0	1	3	4	2
%Conversão	57,62	11,25	126,47	39,15	50,9	65,79	81,37	50,9045

A Tabela 4 apresenta a análise da ANOVA para os experimentos. Os resultados indicaram que as variáveis lineares, proporção oleico/TMP, % catalisador e tipo de catalisador foram significativos ao nível de confiança de 95%, com valores de F e P que suportam a rejeição da hipótese nula. Entre elas, a proporção ácido oleico/TMP e o tipo de catalisador destacaram-se como os fatores mais influentes, com valores de F de 71,3 e 31,22, respectivamente. Em contrapartida, a temperatura apresentou menor influência, com um valor de F de apenas 1,66.

Tabela 4- Análise ANOVA das reações de esterificação

Fonte	GL	SQ (Aj,)	QM (Aj,)	Valor F	Valor-P
Modelo	14	3410,23	243,59	10,15	0
Linear	4	2737,04	684,26	28,52	0
Temperatura	1	39,83	39,83	1,66	0,216
Oleico/TMP	1	1710,87	1710,87	71,3	0
%Cata	1	237,26	237,26	9,89	0,006
Tipo	1	749,08	749,08	31,22	0
Quadrado	4	402,59	100,65	4,19	0,016
Temperatura*Temperatura	1	21,65	21,65	0,9	0,356
Oleico/TMP*Oleico/TMP	1	66,38	66,38	2,77	0,116
%Cata*%Cata	1	13,42	13,42	0,56	0,465
Tipo*Tipo	1	359,51	359,51	14,98	0,001
Interação com 2 Fatores	6	270,6	45,1	1,88	0,147
Temperatura*Oleico/TMP	1	74,39	74,39	3,1	0,097
Temperatura*%Cata	1	50,42	50,42	2,1	0,166
Temperatura*Tipo	1	50,67	50,67	2,11	0,166
Oleico/TMP*%Cata	1	2,89	2,89	0,12	0,733
Fonte	GL	SQ (Aj,)	QM (Aj,)	Valor F	Valor-P
Oleico/TMP*Tipo	1	11,45	11,45	0,48	0,5
%Cata*Tipo	1	80,78	80,78	3,37	0,085
Erro	16	383,91	23,99		
Falta de ajuste	10	377,7	37,77	36,48	0
Erro puro	6	6,21	1,04	*	*
Total	30	3794,15			

A análise da tabela revelou que o termo quadrático relacionado ao tipo de catalisador foi significativo para as melhores conversões reacionais, com um valor de P igual a 0,0001 e um valor de F de 14,98. Devido a esse resultado, sugere-se estatisticamente que a quantidade de zircônio na estrutura da sílica mesoporosa não segue uma linearidade na eficiência da reação. Além disso, os termos quadráticos temperatura, proporção ácido oleico/TMP e quantidade de catalisador, com valor-P de 0,356, 0,116 e 0,465, respectivamente, não foram significativos ao processo reacional.

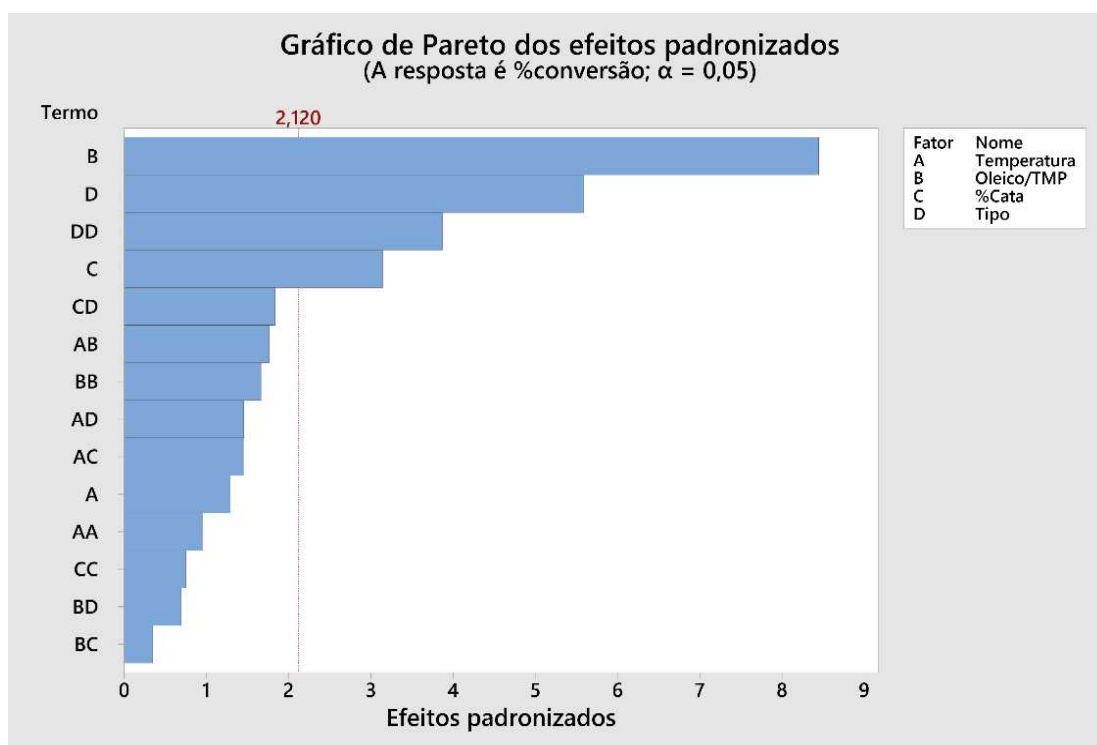
No que diz respeito às interações entre dois fatores, a análise estatística revelou que essas interações não foram significativas ao nível de confiança de 95%, já que todos os valores de P foram superiores a 0,05.

O modelo adotado para o estudo apresentou um valor de F igual a 10,15, indicando sua significância estatística. O grau de precisão do modelo ainda foi determinado pelo coeficiente de regressão (R^2) e o coeficiente de regressão ajustado R^2_{adj} , sendo o valor de R^2 de 0,8988 e o $R^2_{aj.}$ de 0,8103, evidenciando uma boa correlação entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo. Por fim, observou-se que a falta de ajuste ao modelo é significativa, uma vez que apresenta valor-F de 36,48 e valor-P $<0,05$, sendo assim significativo em relação ao erro puro, o que pressupõe que a quantificação por acidez pode acarretar desvios consideráveis.

Para corroborar as informações da tabela anterior, a Figura 18 apresenta o gráfico de Pareto do modelo experimental aplicado nesse estudo. O gráfico de Pareto é uma ferramenta estatística amplamente utilizada em análise de dados para identificar e visualizar os principais fatores que contribuem para um problema ou fenômeno específico.

De acordo com o gráfico, apenas as variáveis que apresentaram valores acima limite crítico de 2,12 foram consideradas significativas. Dessa forma, o gráfico revelou que os fatores proporção ácido oleico/TMP, tipo de catalisador (tanto em termos lineares quanto quadráticos) e quantidade de catalisador foram significativos para o processo.

Figura 18- Gráfico de Pareto

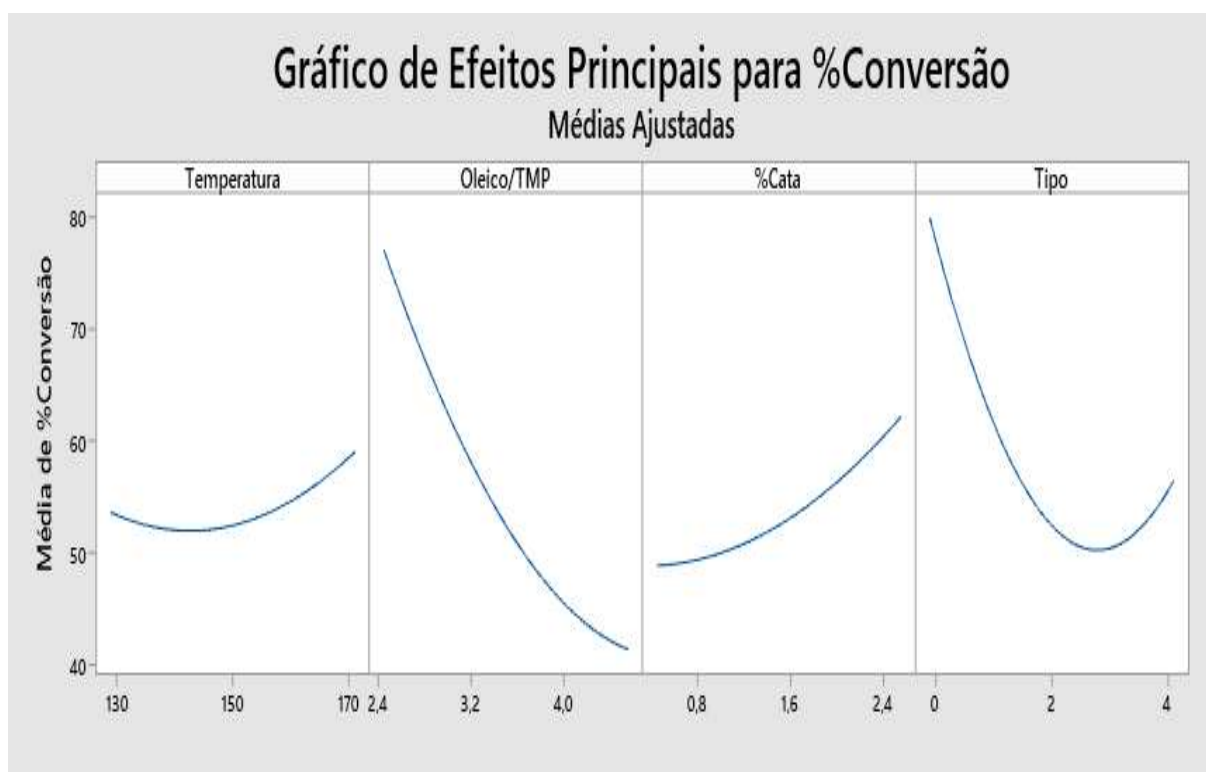


Fonte: Autor (2023)

A Figura 19 apresenta o gráfico de efeitos principais. Diferente do gráfico de Pareto, que apenas avalia se o fator ou as interações entre eles são significativas ou não, o gráfico de efeitos principais permite avaliar se tais fatores categóricos influenciam de forma positiva ou negativa o processo. Desse modo, pela análise do gráfico abaixo, infere-se que a temperatura não teve efeito relevante na conversão, o que se pode avaliar em estudos futuros o uso de temperaturas de síntese mais brandas. A proporção de ácido oleico/ TMP apresenta uma queda no rendimento com o aumento da quantidade de TMP no meio reacional, o que é um indicativo de que a quantidade de ácido oleico no meio reacional pode prejudicar a catálise heterogênea.

A quantidade de catalisador mostrou-se um parâmetro que melhora o rendimento da reação com o seu incremento, sugerindo que na catálise heterogênea, maior quantidade de material no meio reacional maior a disponibilidade de sítios ativos para a reação, e o tipo de catalisador mostrou-se mais favorável a formação de produtos quando o KIT-6 foi sintetizado com maiores proporções de zircônio, propondo que esse metal seja mais efetivo na catálise do que os grupos sulfatos presentes na sílica mesoporosa.

Figura 19- Gráfico de efeitos principais



Fonte: Autor (2023)

Para modelar com precisão a influência dos diversos fatores experimentais na porcentagem de conversão, obteve-se a equação polinomial quadrática representada na Equação 3. Esta equação permite prever o comportamento da conversão em função das variáveis envolvidas, oferecendo uma ferramenta valiosa para otimização do processo,

$$\text{Conversão (\%)} = 18 - 0,08A + 11,1B + 6,1D + 0,00870A^2 + 6,09B^2 + 2,74C^2 + 3,546D^2 - 0,431AB - 0,355AC - 0,178AD - 1,70BC - 1,69BD + 4,49CD$$

(4)

Em oposição aos dados obtidos pela ANOVA e o gráfico dos efeitos principais, na equação polinomial, o termo B, que representa a proporção ácido oleico/TMP apareceu de forma positiva, levando a induzir em um primeiro momento que ao aumentar-se a quantidade de ácido oleico, haveria maiores conversões. Essa discrepância pode ser explicada por dois fatores.

O primeiro erro pode ser na modelagem ou ajuste do modelo, com a inclusão de dados coletados de forma errônea, o que justifica o uso de técnicas instrumentais para a avaliação da conversão a ésteres. A interação entre os fatores

pode ocasionar em processos mais complexos do que o modelo polinomial sugere. Interações não lineares ou a presença de termos de interação significativos que não foram adequadamente considerados no modelo podem influenciar os coeficientes. Isso significa que o fator ácido oleico/TMP poderia estar interagindo com outros fatores de maneira que seu impacto aparente se torne positivo em vez de negativo.

Para comprovar o efeito negativo desse fator na resposta, o parâmetro foi isolado e analisado por regressão linear. A equação de regressão obtida é representada por:

$$\text{CONVERSÃO (\%)} = 116,3 - 16,89B \quad (5)$$

Com um coeficiente de regressão R^2 de 52,17% e um R^2 ajustado R^2_{adj} de 50,4%. A Tabela 5 apresenta a análise de variância (ANOVA) para essa regressão linear, mostrando que o fator proporção ácido oleico/ TMP é significativo. Esse resultado é evidenciado pelo valor de P menor que 0,05 e valor-F de 29,46, indicando significância estatística ao nível de confiança de 95%. O coeficiente angular da equação, -16,89B, comprova que realmente o termo proporção ácido oleico/TMP é negativo, ou seja, que quanto maior a proporção de ácido oleico no meio reacional, maior a tendência a baixas conversões.

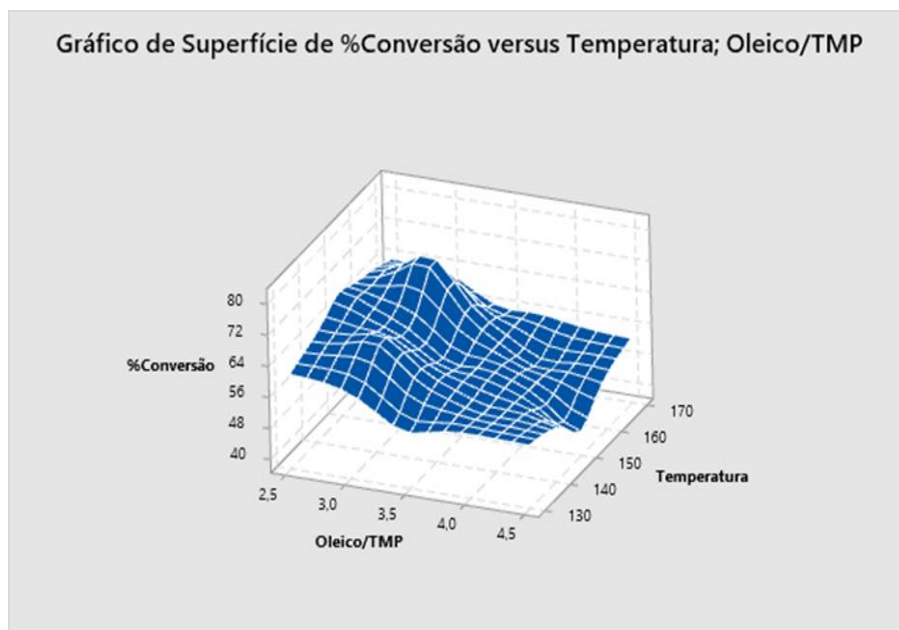
Tabela 5- Tabela ANOVA para análise da temperatura

Análise de Variância					
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Regressão	1	1710,9	1710,87	29,46	0
Ácido oleico/TMP	1	1710,9	1710,87	29,46	0
Erro	27	1568,3	58,08		
Falta de ajuste	3	459	153	3,31	0,037
Erro puro	24	1109,2	46,22	*	*
Total	28	3279,1			

A Figura 20 representa o gráfico de superfície tridimensional em função da temperatura e da proporção ácido oleico/TMP, em que o eixo z representa a conversão em termos de acidez, o eixo x representa a proporção ácido oleico/TMP e o eixo y representa a temperatura. De acordo com o gráfico, os melhores valores para a conversão ocorrem quando se mantêm o sistema reacional a uma

temperatura na faixa de 156 °C a 165 °C e a proporção de ácido oleico/TMP a faixa de 2,8 a 3,2, que são as áreas onde há maior elevação do eixo da conversão.

Figura 20- Gráfico de superfície em função da temperatura e da proporção ácido oleico/TMP,



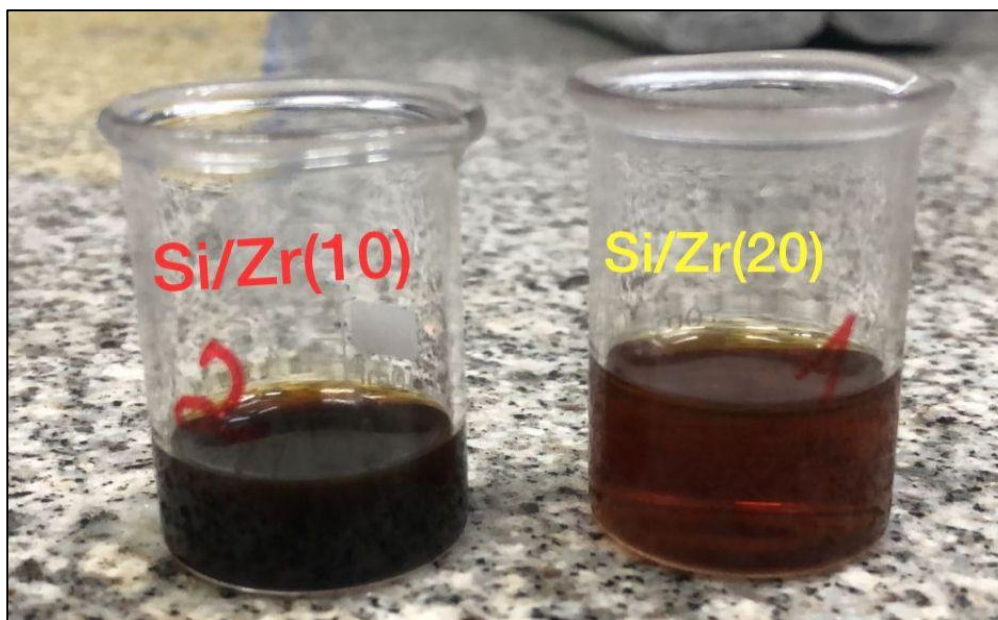
Fonte: Autor (2023)

Hussein et al., 2021 produziram biolubrificantes a partir da reação de esterificação de ésteres metílicos de óleos residuais com etilenoglicol, onde utilizou-se como catalisador óxido de cálcio. Os pesquisadores descobriram que a reação possui conversões semelhantes nas temperaturas de 130 a 140 °C. García-Sancho et al., (2017) utilizando SBA-15 modificado com nióbio também obtiveram resultados semelhantes de conversão quando se variou a temperatura de 120 para 140 °C.

O efeito da temperatura na reação, basicamente, seria de que o seu aumento tornaria a reação mais efetiva. No caso da esterificação com catálise heterogênea desenvolvida neste trabalho, os dados mostraram que não houve uma diferença significativa nas temperaturas do estudo. Tal fato pode ser justificado pelo fato de que temperaturas mais elevadas provavelmente acarretam a evaporação do ácido graxo livre e do TMP, além de aumentar a possibilidade de reações paralelas, o que pode justificar as mudanças nas colorações observadas pelos produtos A e B na Figura 21 (Shrivastava et al., 2023). A cor observada ao longo dos experimentos deve-se a presença de derivados diméricos e triméricos condensados do ácido oleico, quando esse reage catalisado por grupos derivados do ácido sulfúrico

(ÅKERMAN et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2024b). Portanto, com base nos resultados apresentados, a temperatura de 160 °C foi escolhida como a melhor para a reação.

Figura 21- Amostras de biolubrificantes sintetizados utilizando-se KIT-6-(10), à esquerda, e KIT-6(20), à direita.



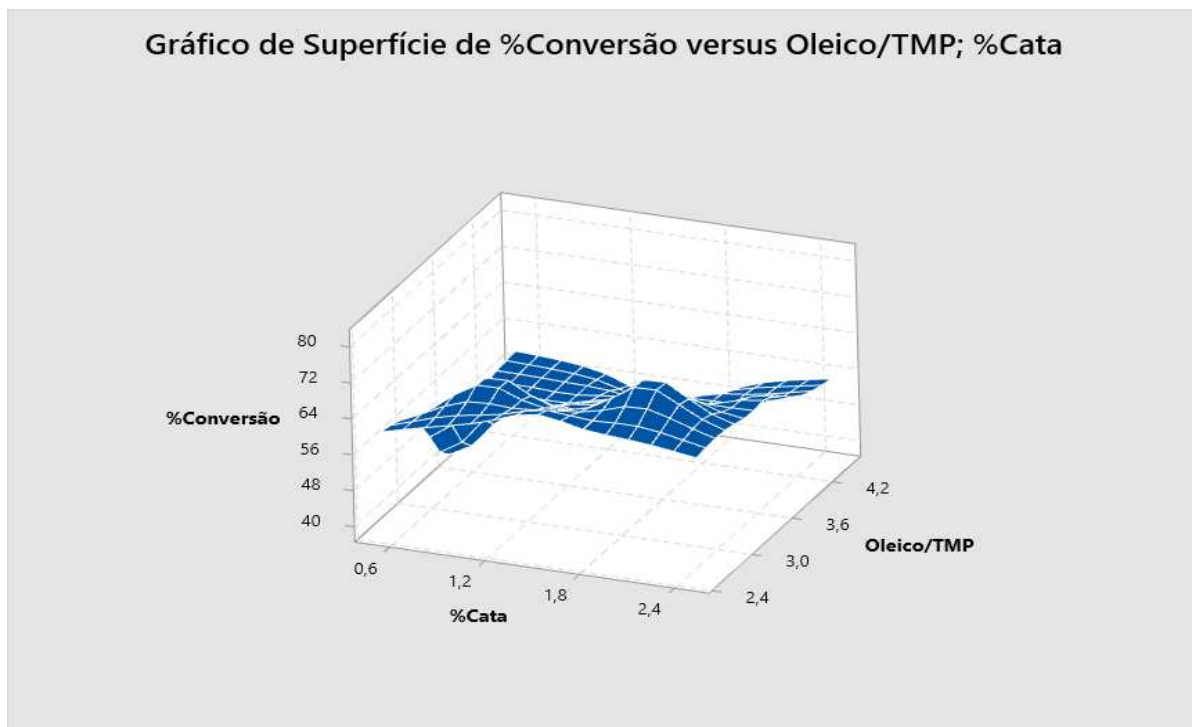
Fonte: Autor (2023)

A Figura 22 apresenta o gráfico de superfície da relação entre a proporção ácido oleico/TMP com a quantidade de catalisador na síntese de ésteres. De acordo com o gráfico, mantendo-se a temperatura na faixa de 160 °C, os melhores rendimentos são obtidos quando a proporção de ácido oleico e TMP se aproximam da proporção estequiométrica. Ao analisar o eixo da quantidade de catalisador, infere-se que mantendo constante a proporção entre os reagentes, o rendimento da reação cresce com o incremento de catalisador. Esses resultados mais eficientes são em decorrência da maior disponibilidade de sítios catalíticos presentes no KIT-6 modificado. Em vista disso, 2% de catalisador é o melhor parâmetro para se obter os melhores rendimentos.

Quando a quantidade de catalisador é mantida constante e a proporção entre os reagentes aumenta, ocorre um efeito negativo no rendimento da reação. Esse decaimento pode ser atribuído à saturação dos sítios catalíticos devido à maior quantidade de reagentes disponíveis, além da diluição dos reagentes no sistema reacional, que reduz a eficiência do contato entre o catalisador e os substratos.

Outro efeito adverso do excesso de ácido oleico é a formação de produtos intermediários, como monoésteres e diésteres (Ramos et al., 2022).

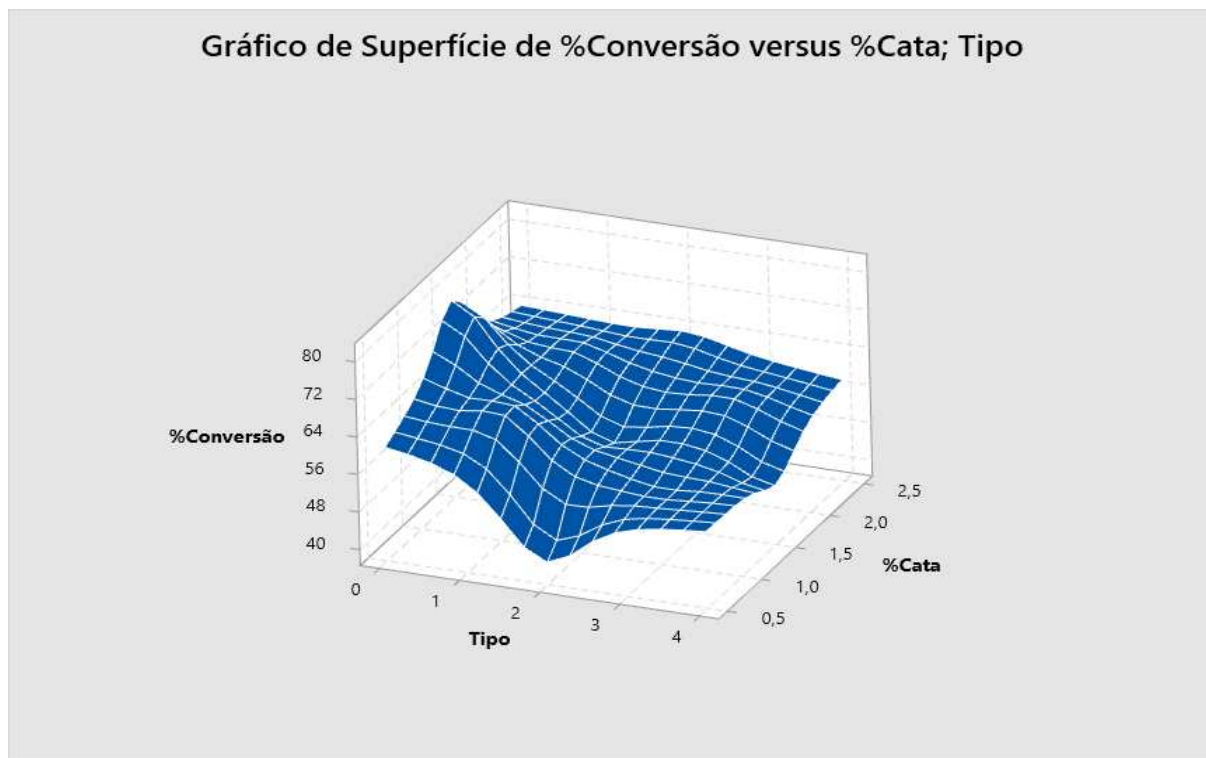
Figura 22- Gráfico de superfície da relação entre a proporção ácido oleico/TMP com a quantidade de catalisador na síntese de biolubrificantes



Fonte: Autor (2023)

A Figura 23 apresenta o gráfico de superfície que relaciona a quantidade de catalisador e o tipo de catalisador utilizado (%Cata e Tipo, respectivamente) com a conversão percentual (%Conversão). A análise do gráfico revela que o KIT-6 com maior quantidade de zircônio apresentou os melhores rendimentos reacionais, especialmente quando são empregadas menores quantidades de catalisador no sistema. Esses resultados reforçam a eficácia dos íons Zr^{4+} como sítios catalíticos ativos. O alto desempenho catalítico deve-se provavelmente ao alto caráter ácido do Zr^{4+} , que, quando ligado ao oxigênio na estrutura Si–O–Zr, forma uma ligação altamente polarizada. Essa polarização aumenta a capacidade do Zr^{4+} de atuar como aceitador de pares de elétrons de nucleófilos, favorecendo as etapas-chave do processo reacional (Gopinath et al., 2017).

Figura 23- Gráfico de superfície em relação a quantidade e o tipo de catalisador



Fonte: Autor (2023)

Além disso, a presença de íons zircônio nos mesocanais do KIT-6 amplia a acessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos. Estudos anteriores, como o de Ramanathan et al., 2012), indicam que a introdução de zircônio em suportes mesoporosos aumenta a densidade de sítios ativos e a eficiência catalítica, devido à sua capacidade de se dispersar de maneira uniforme nos mesocanais. Esse comportamento é claramente evidenciado na Figura, onde a maior quantidade de zircônio (Tipo) está associada a uma maior conversão, mesmo com menor quantidade de catalisador.

5.3 Atividade catalítica do KIT-6 na produção de biolubrificante

O reuso de catalisadores heterogêneos na síntese de biolubrificantes desempenha um papel crucial na promoção da sustentabilidade e da eficiência econômica dos processos industriais. Esses catalisadores, que operam em uma fase distinta da dos reagentes, oferecem vantagens significativas, como facilidade de separação, recuperação e reuso, reduzindo o custo operacional e o impacto ambiental associado ao descarte de resíduos químicos. Na produção de

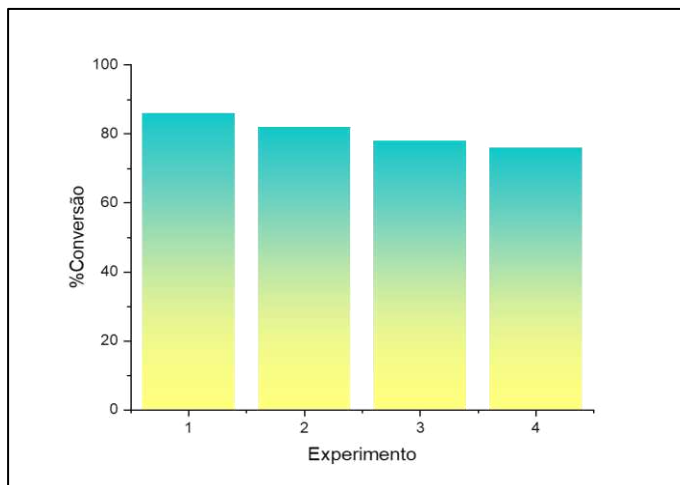
biolubrificantes, que são uma alternativa renovável e ecologicamente correta aos lubrificantes derivados de petróleo, o uso eficiente de catalisadores heterogêneos contribui para aumentar a viabilidade técnica e comercial do processo, além de impulsionar a transição para uma economia mais sustentável e alinhada aos princípios da química verde (Barbosa et al., 2021).

A Figura 24 apresenta a atividade catalítica do KIT-6 em quatro ciclos consecutivos de reação para a produção de biolubrificantes. Observa-se que a conversão inicial no primeiro experimento foi de aproximadamente 90%, indicando uma elevada eficiência catalítica do material recém-preparado. No entanto, nos ciclos subsequentes, há uma leve queda na conversão, em que se estabilizou em torno de 75% no quarto ciclo.

Essa redução gradual na conversão pode ser atribuída a dois fatores principais: a possível saturação dos sítios ativos e a lixiviação parcial dos grupos ativos, como o zircônio e os sulfatos, durante os ciclos reacionais. A literatura também aponta que a diminuição na conversão em sistemas heterogêneos pode ser causada por uma desativação física ou química do catalisador, como o acúmulo de produtos ou intermediários sobre a superfície ativa (Ramanathan et al., 2012).

A eficiência inicial do KIT-6 está alinhada com estudos prévios que destacam o alto desempenho de catalisadores mesoporosos funcionalizados. Por exemplo, Gopinath et al. (2017) demonstraram que a funcionalização de sílicas mesoporosas com metais de transição, como o zircônio, aumenta significativamente a densidade de sítios ácidos, melhorando a atividade catalítica. Além disso, a alta acessibilidade aos mesoporos do KIT-6 favorece a interação eficiente entre os reagentes e os sítios ativos, resultando em conversões elevadas.

Figura 24- Atividade catalítica do KIT-6(10).



Fonte: Autor (2024)

Por outro lado, a estabilidade catalítica ao longo de vários ciclos é uma característica crítica para aplicações industriais. Embora o KIT-6 apresente uma leve queda na atividade, sua conversão ainda é considerada significativa, mantendo mais de 75% de eficiência no quarto ciclo. Isso destaca a robustez estrutural e funcional do material, corroborando com estudos de Subramaniyan e Arumugam (2016), que enfatizam a estabilidade de catalisadores mesoporosos funcionalizados em reações repetitivas. Portanto, os resultados indicam que o KIT-6 funcionalizado com zircônio é um catalisador promissor para a produção de biolubrificantes, com alta eficiência inicial e estabilidade razoável ao longo de múltiplos ciclos reacionais. Contudo, estratégias adicionais, como a regeneração do catalisador ou a melhoria da ancoragem dos sítios ativos, poderiam ser investigadas para minimizar a perda de atividade nos ciclos subsequentes.

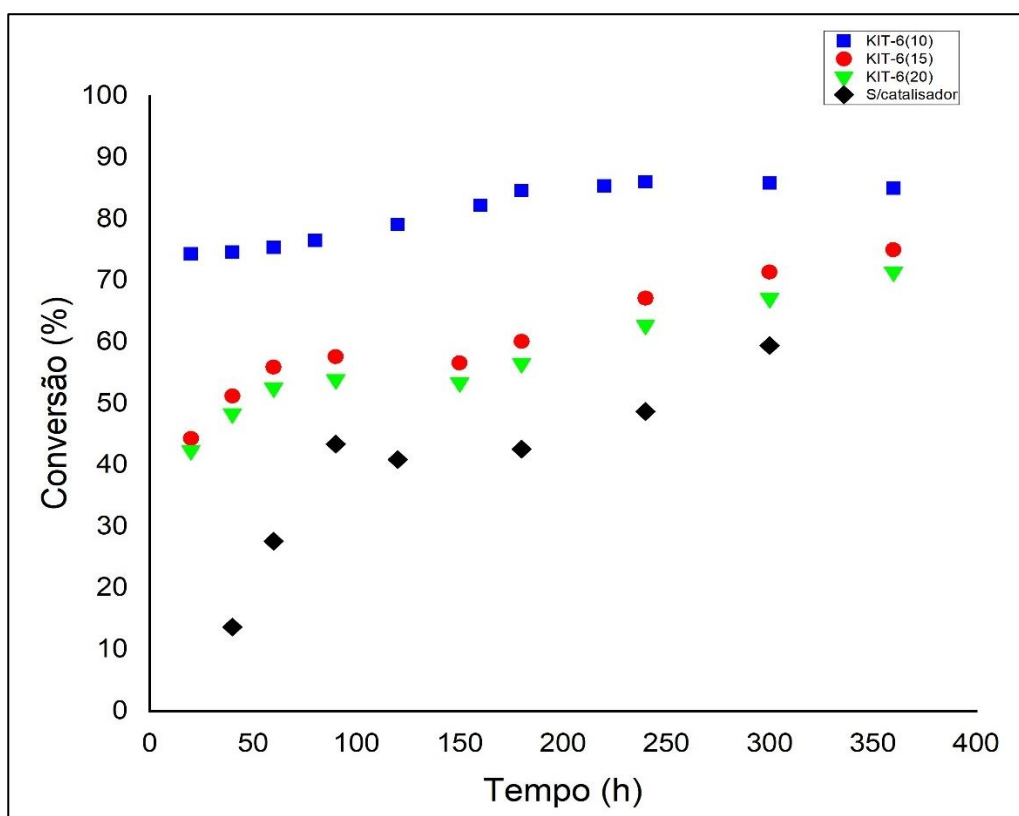
5.4 Cinética da reação de esterificação do ácido oleico com TMP

A Figura 25 apresenta os gráficos do decaimento da acidez da mistura reacional ao longo do tempo. Da sua análise, infere-se que, para a reação catalisada pelo KIT-6(10), na primeira hora de reação, não houve uma evolução acentuada na conversão. Aumentos significativos na produção dos ésteres começaram a ser observados após 100 min, atingindo o máximo de aproximadamente 87% em 4 horas de reação. Após esse tempo, outras medidas revelaram que não houve mudanças nos rendimentos, o que mostra que a reação, nas condições dos

experimentos, estabiliza-se em torno das quatro horas, e que nessas condições operacionais, maiores tempos de reação geram mais custos operacionais.

Resultados semelhantes foram obtidos por Oh et al., 2013, ao utilizarem materiais modificados com zircônio e grupos sulfatos utilizando-se como matéria-prima ácidos graxos livres e diferentes álcoois, dentre os quais o TMP.

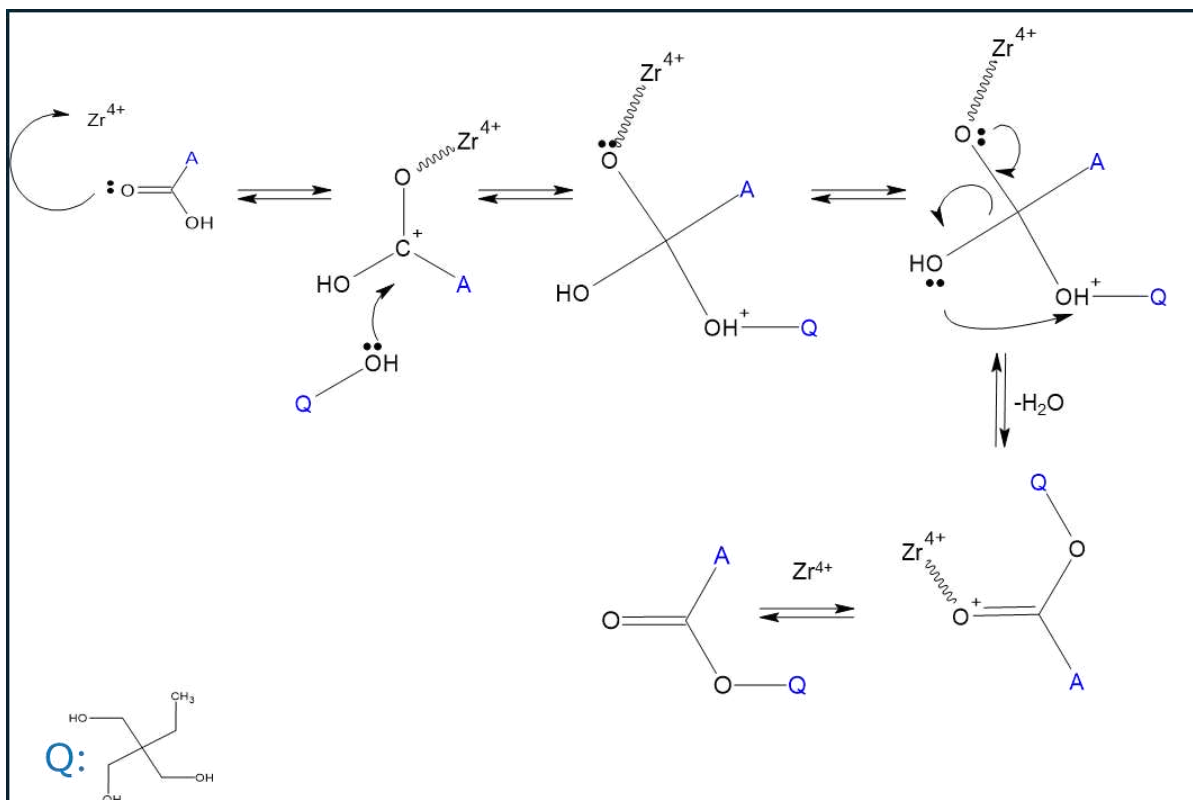
Figura 25- Gráfico do decaimento da acidez da mistura reacional em função do tempo utilizando-se o KIT-6(10), KIT-6(15) e KIT-6(20) e sem catalisador



Fonte: Autor (2024)

Para a reação catalisada pelo KIT-6(20) e KIT-6(15) observou-se comportamento semelhante ao KIT-6(10), com estabilidade nas primeiras horas de reação, seguindo de forma ascendente ao longo do tempo, mas com valores de conversão calculados por acidez menores do que pelo KIT-6(10). Tal fato, como já mencionado, justifica-se pelo maior efeito catalítico que os íons Zr^{4+} oferecem a reação, o qual pode ser explicado mecanismo reacional proposto na Figura 26.

Figura 26- Mecanismo da reação de esterificação catalisado por zircônio

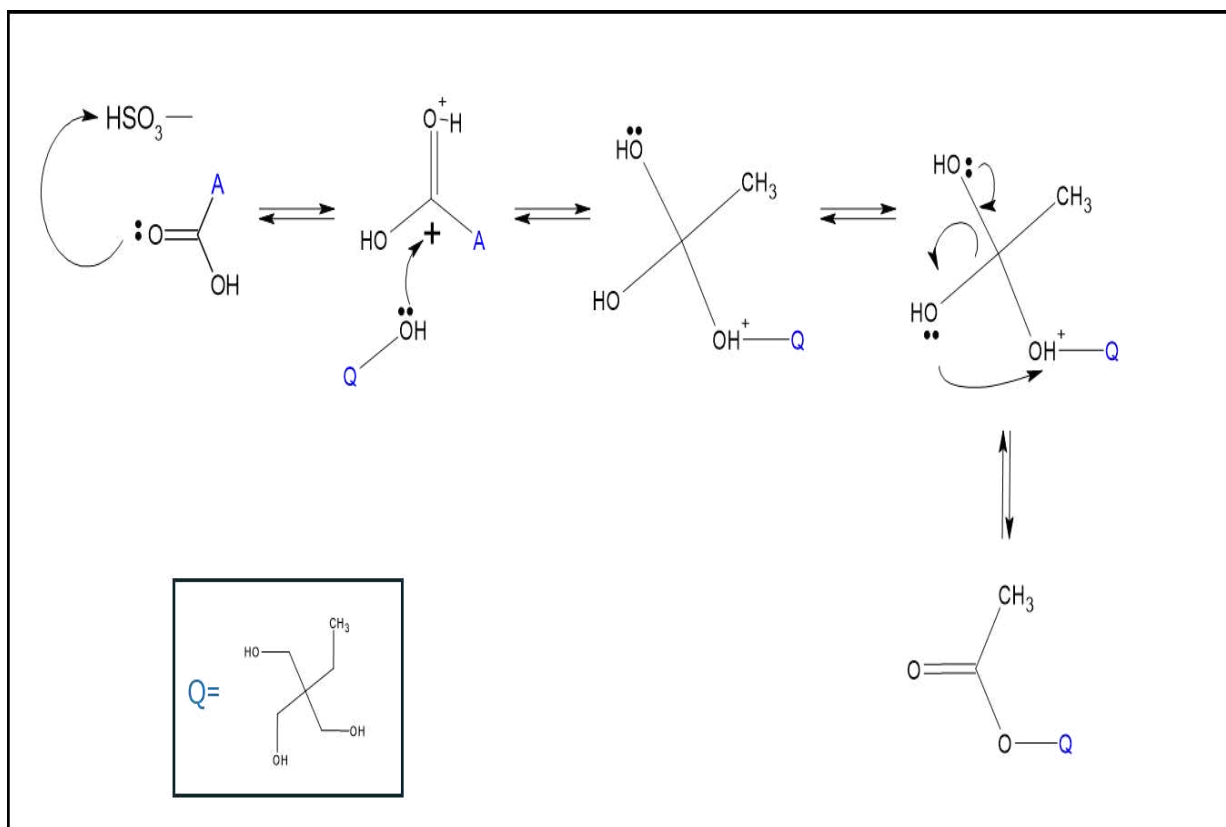


Fonte: Adaptado de Gopinath 2017

Nesse mecanismo reacional, o ácido oleico e o trimetilolpropano estão adsorvidos na superfície do KIT-6, onde irão interagir com os átomos de zircônio presentes na estrutura. O zircônio, atuando como ácido de Lewis, irá interagir com o grupo carbonila do ácido oleico, ocasionando assim o aumento do seu caráter eletrofílico, e gerando um intermediário, no qual o carbono sp^3 torna-se altamente eletrofílico. O TMP possui três grupos hidroxilas que atuam como nucleófilos. O ataque nucleofílico ao carbono eletrofílico do ácido oleico gera um intermediário tetraédrico, em que ocorre a eliminação de água. A etapa final é a restauração da carbonila através do final da interação com o sítio ácido (Gopinath et al., 2017b)

A Figura 27 representa o mecanismo de reação de esterificação que ocorre na superfície do KIT-6 com grupos sulfatos ligados na superfície do material mesoporoso.

Figura 27- Mecanismo da reação de esterificação catalisada por grupos sulfatos no KIT-6



Fonte: Autor (2024)

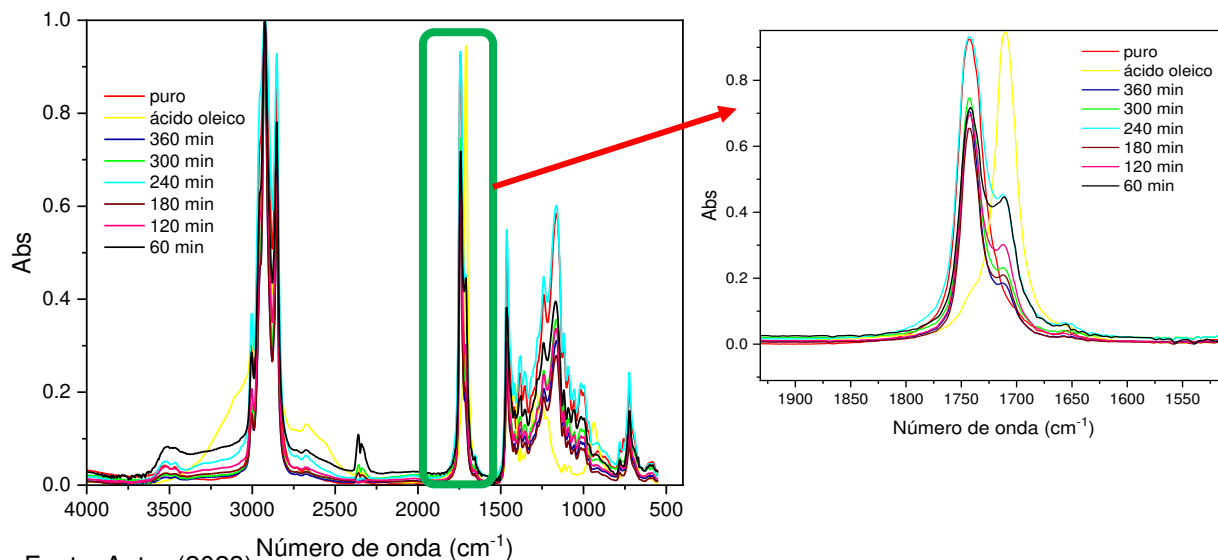
A Figura 28 apresenta o espectro de FTIR obtido ao longo da cinética reacional da esterificação do ácido oleico com trimetilolpropano (TMP). No espectro, destaca-se o comportamento da banda localizada na região de 1700 cm^{-1} , atribuída à vibração do grupo carbonila (C=O) do ácido graxo. À medida que a reação avança, observa-se uma redução progressiva na intensidade dessa banda, indicando a conversão do ácido oleico em ésteres pela reação com o TMP.

Concomitantemente, surge uma nova banda de absorção em torno de 1745 cm^{-1} , característica do grupo carbonila presente nos ésteres, confirmando a formação dos produtos reacionais. A redução da banda em 1700 cm^{-1} e o surgimento da banda em 1745 cm^{-1} são indicadores claros do consumo do reagente e da formação do produto desejado. Essa evolução espectral reforça o mecanismo de esterificação e valida a eficiência do catalisador e das condições reacionais empregadas.

A análise do espectro de FTIR demonstra ser uma técnica direta e não invasiva para monitorar a transformação química do ácido oleico em ésteres durante a reação com TMP. Esses resultados corroboram estudos anteriores, como os de

(Ghafar et al., 2019), que também destacaram a viabilidade do FTIR para acompanhar reações de esterificação. Assim, o comportamento das bandas na região de $1700\text{-}1745\text{ cm}^{-1}$ constitui uma ferramenta poderosa para o monitoramento cinético e o entendimento do progresso reacional.

Figura 28- Análises de FTIR das alíquotas ao longo do decurso reacional



Fonte: Autor (2023)

5.5. Análise de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN ^1H)

A análise do espectro de RMN de hidrogênio permite monitorar de forma precisa a evolução da reação de esterificação entre o ácido oleico e o trimetilolpropano (TMP). Esse monitoramento é realizado através das alterações nos sinais característicos das diferentes espécies químicas presentes no sistema reacional, proporcionando uma visão clara do progresso da reação e da formação dos produtos.

A Figura 31 apresenta o espectro de RMN ^1H após 6 horas de reação. A partir da sua análise, observou-se a presença dos sinais característicos do ácido oleico, a saber: δ_{H} em 5,29-5,31 ppm, característico dos hidrogênios olefínicos; δ_{H} em 2,24-2,31 ppm, tripleto característico aos hidrogênios do grupamento $\text{R}'\text{-CH}_2\text{-COOH}$; δ_{H} em 1,97- 2,02 ppm, multipletto característico dos hidrogênios adjacentes aos carbonos insaturados ($\text{H}_2\text{CCH=CHCH}_2$) (Elmelawy et al., 2023; Salih; Salimon; Jantan, 2013), além de sinais característicos dos ésteres formados.

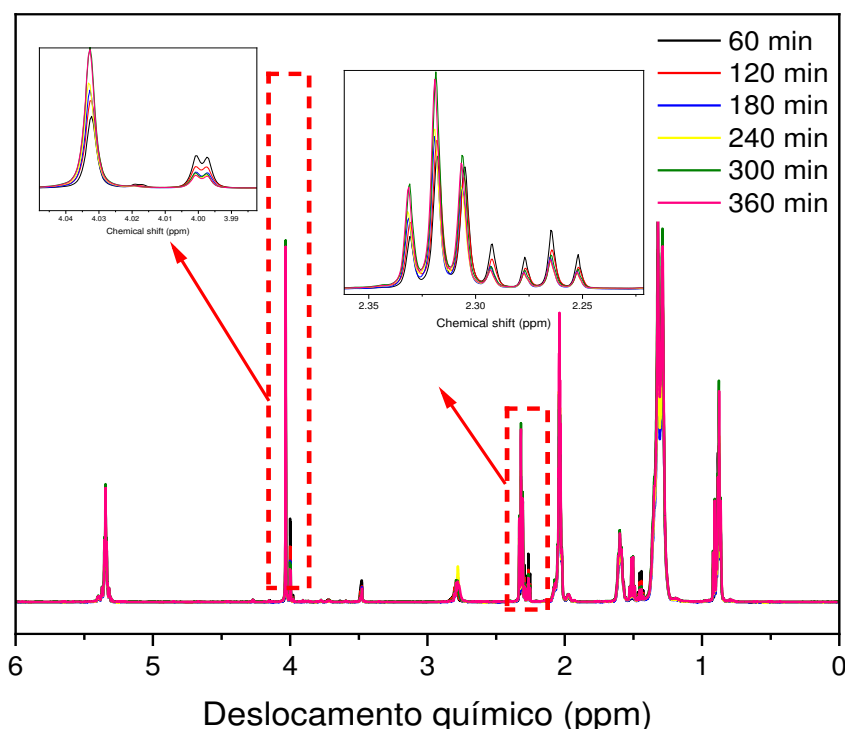
O quarteto em δ_{H} entre 1,49 e 1,53 é atribuído aos hidrogênios metilênicos da molécula do TMP, indicando que essa substância estava presente na mistura

reacional. Já o singlete em 4,03 ppm é atribuído aos hidrogênios do grupamento $\text{H}_2\text{CCOOCR}'$, cuja área relativa (6H) é indicativa da formação do triéster. Esse sinal foi o utilizado como base para monitorar o acompanhamento da reação.

De acordo com a Figura 29, observa-se inicialmente uma redução progressiva no sinal em torno de 2,2 ppm, característico dos hidrogênios metilênicos ($-\text{CH}_2-$) adjacentes ao grupo carboxílico do ácido oleico. Esse comportamento evidencia o consumo gradual do ácido oleico durante a reação, à medida que este é convertido em ésteres. Concomitantemente, surgem novos sinais entre 3,9 e 4,0 ppm, que aumentam de intensidade ao longo do tempo. Esses sinais são atribuídos à formação de monoésteres, diésteres e triésteres de TMP, representando a evolução dos produtos da reação. Mais especificamente, o sinal em $\sim 3,99$ ppm está associado aos monoésteres, enquanto os sinais em $\sim 4,01$ ppm e $\sim 4,03$ ppm correspondem aos diésteres e triésteres, respectivamente. Segundo Cavalcante et al. (2014), a ausência de sinais em torno de 3,5 ppm é pressuposto da ausência de TMP no final da reação.

Os tripletos entre 2,24 e 2,31 são atribuídos aos $3\times$ ($-\text{H}_2\text{CCO}_2-$), a qual foram definidos como o padrão de referência para a etapa de quantificação da conversão da reação (HAPPE et al., 2012).

Figura 29- Acompanhamento reacional por RMN de prótons



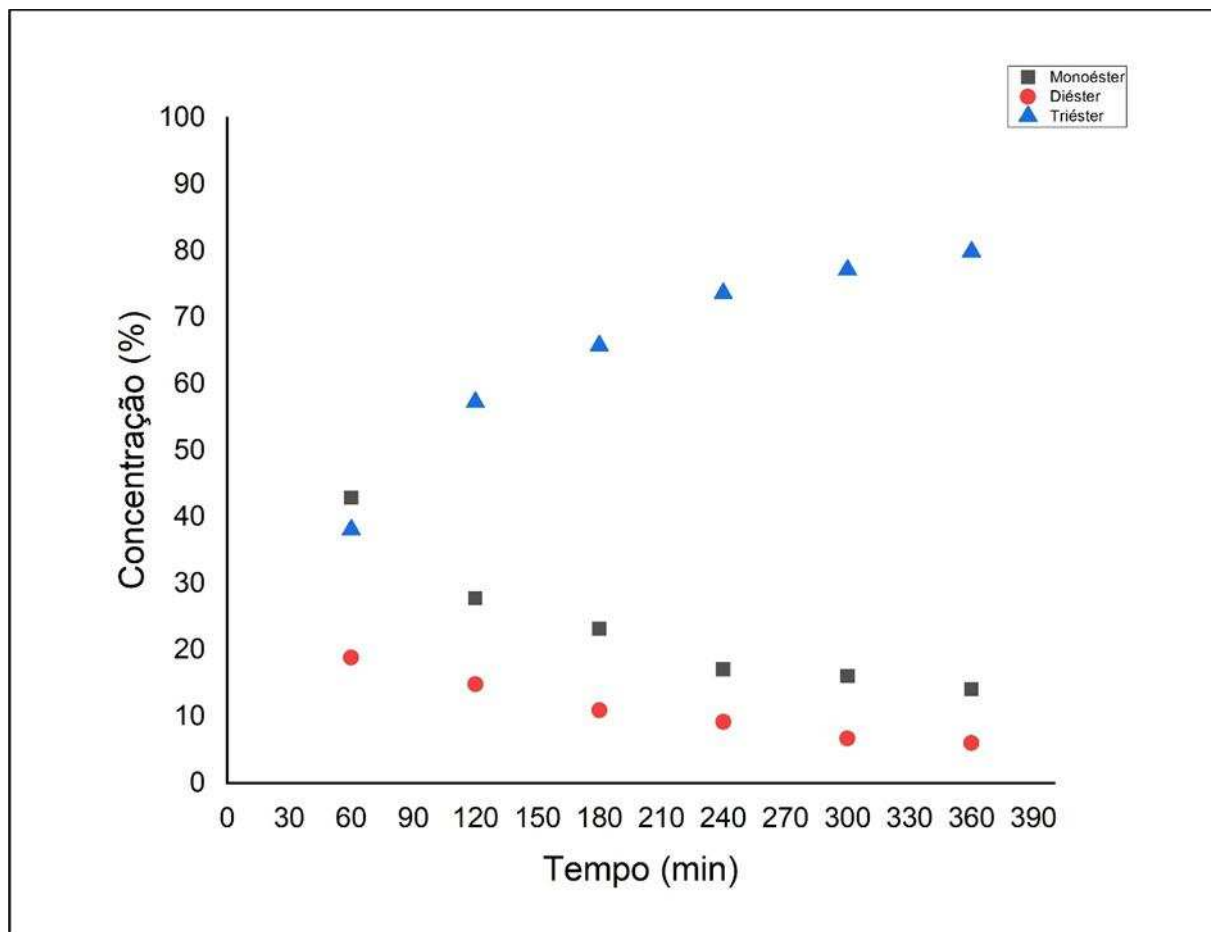
Fonte: Autor (2023)

A análise quantitativa das integrais dessas regiões espectrais revela o grau de conversão do ácido oleico e a proporção dos produtos formados. Nesse contexto, a deconvolução de espectros de RMN de hidrogênio surge como uma técnica útil para analisar essas misturas complexas, especialmente quando se busca distinguir sinais de compostos com estruturas semelhantes, como mono, di e triésteres produzidos em reações de esterificação. A sobreposição de sinais nesses espectros pode dificultar a análise e a quantificação precisa de cada componente.

No caso da produção de biolubrificantes, o monitoramento da formação de triésteres é extremamente importante, visto que o aumento da massa molecular está diretamente relacionado a propriedades físico-químicas, como a viscosidade. Neste estudo, a deconvolução dos espectros de RMN de ^1H foi realizada utilizando o programa OriginLab. A Figura 30 ilustra a evolução da reação de esterificação do ácido oleico, evidenciando a formação dos diferentes ésteres ao longo do tempo e utilizando o KIT-6(10) como catalisador.

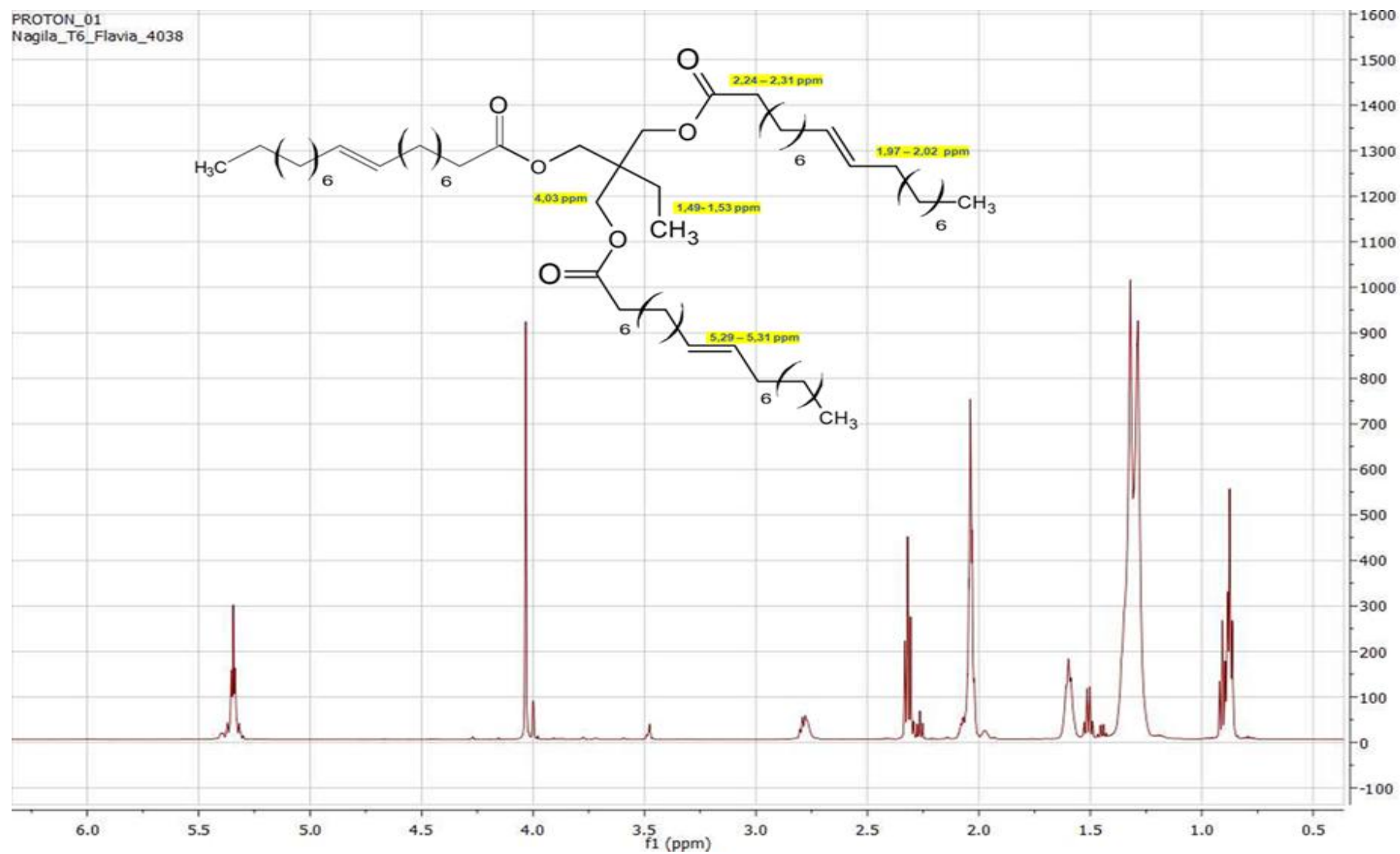
Infere-se que a concentração de monoésteres prevalece no início da reação, atingindo um máximo em torno de 60 minutos. Após esse ponto, a concentração diminui gradualmente, indicando que os monoésteres estão sendo consumidos para formar diésteres e triésteres. A concentração de triésteres aumenta continuamente ao longo do tempo, atingindo um platô próximo de 70% ao final de 360 minutos, indicando que a formação do triéster é favorecida em relação aos outros ésteres. Esse resultado é desejável na produção de biolubrificantes (Kuzminska, Backov e Gaigneaux, 2015), pois o triéster possui maior massa molecular e, conseqüentemente, melhores propriedades físico-químicas como viscosidade, estabilidade térmica e oxidativa. Esses resultados reforçam a aplicabilidade do RMN ^1H como uma técnica robusta e não destrutiva para o monitoramento da reação e a otimização das condições de produção de biolubrificantes.

Figura 30- Evolução da concentração de monoésteres, diésteres e triésteres durante a reação de esterificação catalisada por KIT-6(10), monitorada por RMN de ^1H .



Fonte: Autor (2024)

A Figura 31 apresenta o espectro de RMN ^1H para o produto, após purificação, correspondente ao lubrificante obtido na reação de esterificação entre ácido oleico e trimetilolpropano (TMP). O espectro confirma a estrutura do triéster formado, evidenciando sinais característicos atribuídos às diferentes regiões da molécula. A presença dos sinais atribuídos aos grupos funcionais do triéster e a ausência de sinais de TMP residual ou ácido oleico não reagido indicam que o produto foi purificado com sucesso. Além disso, a manutenção das insaturações da cadeia do ácido oleico sugere que o produto mantém as propriedades físico-químicas desejáveis, importantes para sua aplicação como biolubrificantes.

Figura 31 - RMN de ^1H do produto após 6 horas de reação

Fonte: (autor (2023))

5.6 Determinação da conversão da reação de esterificação Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN-¹H)

A quantificação e o cálculo de rendimento do biolubrificante produzido foram realizados utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (¹H NMR), que permitiu monitorar com precisão a evolução da reação de esterificação entre o ácido oleico e o trimetilolpropano (TMP). Essa abordagem possibilitou identificar os sinais característicos dos diferentes componentes da mistura reacional, fornecendo informações detalhadas sobre a conversão e a composição final dos produtos. Para isso, foram coletadas alíquotas em intervalos específicos e utilizada a Equação 4 para o cálculo dos valores de rendimento, os quais estão apresentados na Tabela 6. A Tabela apresentada mostra a conversão da reação de esterificação entre ácido oleico e trimetilolpropano (TMP) monitorada por dois métodos distintos: análise da acidez residual e Ressonância Magnética Nuclear de Prótons. Ambos os métodos apresentam resultados semelhantes ao longo do tempo, indicando boa concordância na determinação da conversão reacional.

Tabela 6- Comparação das conversões da reação de esterificação por acidez e RMN de prótons

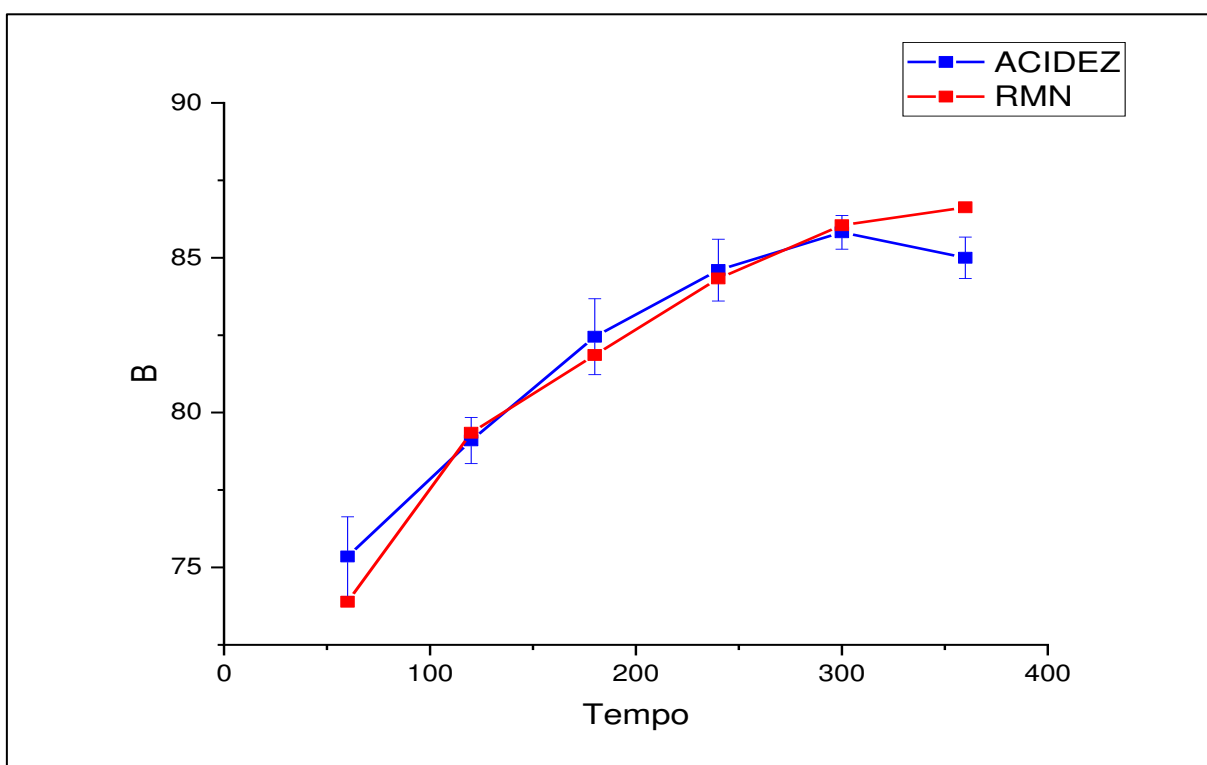
Tempo (min)	Conversão Acidez (%)	Conversão RMN (%)
60	75,35	73,89
120	79,1	79,35
180	82,45	81,86
240	84,6	84,33
300	85,82	86,05
360	85	86,63

A conversão aumenta progressivamente nos primeiros 300 minutos, estabilizando-se em valores superiores a 85%. Em tempos iniciais, como 60 minutos, pequenas discrepâncias podem ser observadas, com a conversão por RMN ligeiramente menor que a obtida pelo método de acidez. Isso pode ser atribuído à maior sensibilidade do RMN na identificação de resíduos de reagentes e produtos intermediários. Nos tempos finais, como 300 e 360 minutos, os dois métodos convergem, com o RMN registrando valores de conversão de 86,05% e 86,63%, respectivamente, e o método de acidez apresentando valores próximos, mas ligeiramente menores.

É possível observar ainda que, na primeira hora de reação a diferença de valores entre a acidez e a RMN foi de 1,93%. Após quatro horas de reação, essa diferença manteve-se abaixo de 1%, e ao final da reação a diferença foi menor que 2%. Dessa forma, sendo o método volumétrico consagrado pela literatura (Kotwal, Kumar e Darbha, 2013; Oliveira et al, 2024a), a fórmula desenvolvida nesta pesquisa é eficiente para os cálculos de conversão, além de que o uso da instrumentação analítica tem mais características favoráveis, como a economia de reagentes na análise atrelado a menores impactos ambientais

A Figura 32 apresenta a cinética de desenvolvimento reacional comparando-se as conversões entre acidez e ressonância magnética nuclear.

Figura 32- cinética de desenvolvimento reacional comparando-se as conversões entre acidez e por ressonância magnética nuclear



Fonte: Autor (2024)

Embora os resultados sejam similares, o uso da RMN oferece vantagens significativas em relação ao método de acidez. A titulação de acidez depende exclusivamente da quantidade de ácido oleico residual no sistema, enquanto a RMN permite uma análise mais ampla e detalhada do progresso reacional. Com a RMN, é possível identificar os produtos intermediários e finais da reação, como

monoésteres, diésteres e triésteres, por meio de deslocamentos químicos específicos. Por exemplo, os sinais em ~3,99 ppm, ~4,01 ppm e ~4,03 ppm são atribuídos ao monoéster, diéster e triéster, respectivamente, enquanto o sinal em 2,24–2,31 ppm representa o ácido oleico não convertido. Essa capacidade de distinguir entre os diferentes componentes é fundamental para a compreensão completa da cinética reacional e da seletividade do processo.

Além disso, o RMN é uma técnica não invasiva e não destrutiva, permitindo que a mesma amostra seja reutilizada em análises subsequentes. Isso contrasta com o método de acidez, que exige a titulação direta da amostra e pode ser influenciado por erros experimentais ou interferências causadas por reações secundárias. Outro benefício importante do RMN é sua aplicabilidade ampliada, já que ele fornece informações adicionais sobre a pureza do produto, a estrutura molecular dos compostos e até mesmo interações intermoleculares no sistema.

Com base nos dados, o tempo ótimo de reação é em torno de 300 minutos, onde a conversão atinge seu platô. A estabilização dos valores de conversão após esse período indica que o sistema atingiu o equilíbrio reacional. A predominância do triéster no produto, com proporção superior a 70%, confirma a alta eficiência do processo, reforçando sua adequação para a produção de biolubrificantes. O triéster, por sua vez, apresenta propriedades físico-químicas superiores, como maior viscosidade e estabilidade térmica, características essenciais para aplicações industriais.

Em síntese, embora o método de acidez seja uma técnica mais simples e amplamente utilizada, a RMN oferece maior precisão e uma riqueza de informações indispensáveis para processos mais complexos, como o estudo de reações de esterificação. Sua capacidade de monitorar diretamente o progresso da reação, identificar produtos intermediários e garantir a seletividade do processo o torna uma ferramenta essencial para a análise e otimização de reações químicas em escala laboratorial e industrial.

5.7 Caracterização do biolubrificante

O biolubrificante produzido a partir da reação entre ácido oleico e trimetilolpropano (TMP) apresentou propriedades físico-químicas que indicam seu

alto desempenho como lubrificante sustentável. Os resultados obtidos na caracterização estão sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7- Propriedades físico-químicas do biolubrificante produzido

PROPRIEDADE	UNIDADE	MÉTODO	
Estabilidade Oxidativa	h	EN 14112	7,60
Viscosidade cinemática 40 °C	mm ² . s ⁻¹	ASTM D445	40,37± 0,032
Viscosidade cinemática 100 °C	mm ² . s ⁻¹	ASTM D446	8,45± 0,016
Índice de viscosidade		ASTM D2270	192,06
Viscosidade dinâmica	mPa.s	ASTM D445	87,80± 0,047
Massa específica	g.cm ³	ASTM D1298	0,93

As propriedades reológicas do biolubrificante produzido são bastante interessantes. A viscosidade cinemática a 40 °C foi de 40,37 mm²/s, com uma variação mínima ($\pm 0,032$), indicando uma boa fluidez em temperaturas moderadas. Já a viscosidade cinemática a 100 °C foi de 8,45 mm²/s ($\pm 0,016$), demonstrando que o biolubrificante mantém uma viscosidade estável mesmo em altas temperaturas, o que é essencial para a formação de um filme lubrificante eficaz sob condições extremas. O índice de viscosidade de 192,06 é bastante elevado, evidenciando uma excelente resistência à variação de viscosidade com mudanças de temperatura, característica fundamental para aplicações que exigem desempenho confiável em ambientes com ampla faixa térmica (Cavalcante et al., 2014a; He et al. 2022; Mao et al., 2024). Além disso, a viscosidade dinâmica, avaliada em 87,80 mPa.s ($\pm 0,047$), reforça a capacidade do biolubrificante de formar um filme protetor robusto em situações de carga mecânica elevada.

Dessa forma, o valor de viscosidade encontrados neste trabalho enquadra-se no grau de viscosidade ISO VG 46, devido a viscosidade cinemática a 40 °C estar entre 41,40 - 50,60 mm². s⁻¹, conforme a norma ISO 3348. O produto também pode ser classificado de acordo com a Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE), uma vez que os valores obtidos para a viscosidade cinemática a 100 °C classifica-o em SAE 20 para lubrificantes para motor e SAE 80 para óleo de transmissão (Moreira et al., 2025).

A estabilidade oxidativa, avaliada pelo método EN 14112, foi de 7,6 horas, um valor significativamente elevado para biolubrificantes sem adição de

antioxidantes. Esse resultado demonstra que o processo de modificação química foi eficaz em reduzir a susceptibilidade à oxidação. Comparado ao ácido oleico puro, que apresentou tempos de indução de 4 horas, o biolubrificante mostrou uma estabilidade oxidativa extremamente superior, evidenciando a eficácia do processo de síntese em aumentar a durabilidade do produto. Valores de estabilidade superiores a 6 horas são geralmente considerados excelentes, posicionando este biolubrificante como um produto altamente competitivo.

Além disso, esse valor supera os tempos de 3,46 horas e 2,08 horas reportados em trabalhos anteriores, bem como o tempo de 6,3 horas descrito por Khan et al., 2022, comprovando que o biolubrificante produzido a partir da sílica mesoporosa KIT-6 apresenta uma boa resistência à oxidação e inspira a utilização de outras matérias-primas em estudos futuros.

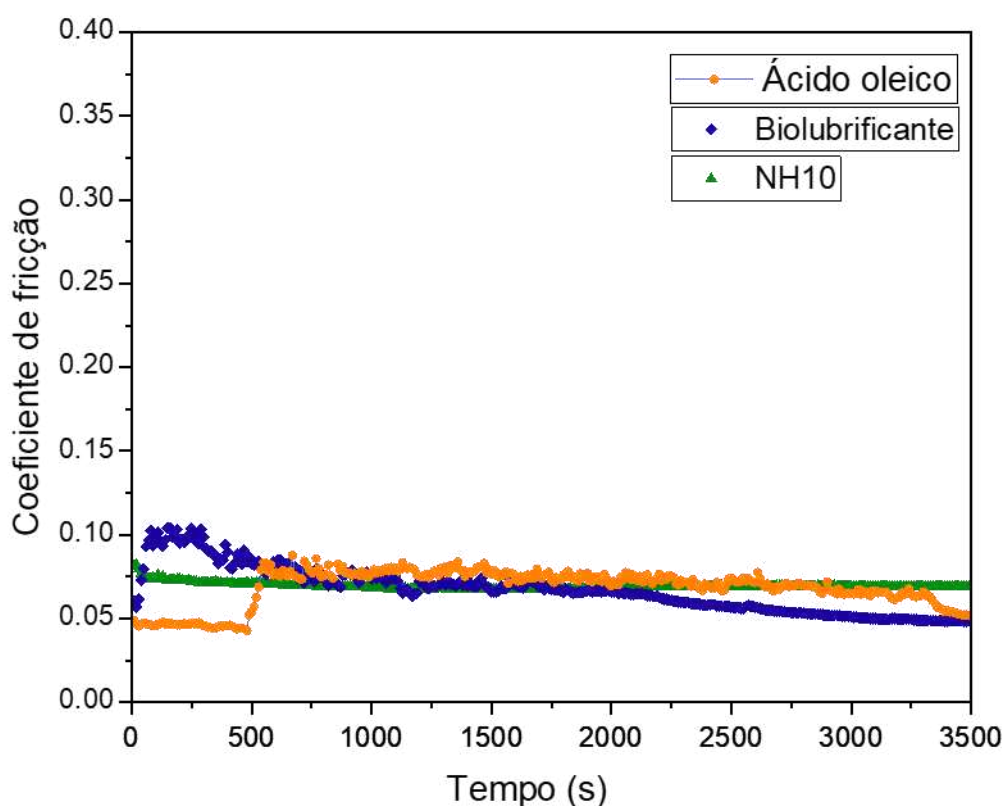
A massa específica, medida em $0,93 \text{ g/cm}^3$, está dentro dos intervalos típicos para biolubrificantes e contribui para a eficiência operacional em sistemas de lubrificação. Esse valor, aliado às demais propriedades físico-químicas, sugere que o biolubrificante é adequado para aplicações industriais, automotivas e ambientais, onde alta estabilidade, eficiência e sustentabilidade são requisitos fundamentais.

Em síntese, os resultados obtidos confirmam que o biolubrificante produzido possui propriedades compatíveis com lubrificantes de alto desempenho, destacando-se pela elevada estabilidade oxidativa e pela resistência à variação de viscosidade com a temperatura. Esses atributos tornam o produto uma alternativa promissora aos lubrificantes convencionais derivados de fontes fósseis, contribuindo para a sustentabilidade e o avanço de tecnologias baseadas em fontes renováveis.

Portanto, ao comparar-se os valores obtidos neste trabalho com dados obtidos na literatura, observou-se que os biolubrificantes produzidos pela catálise heterogênea apresentaram padrão semelhante aos da literatura, como Moreira e colaboradores (2025), que utilizara ácido toluenosulfônico, Sripada, Sharma e Dalai (2013) que utilizaram metóxido de sódio para reagir ácido oleico com TMP, ambos catálise homogênea.

O desempenho tribológico das amostras avaliadas – ácido oleico, biolubrificante e lubrificante comercial (NH10) – foi analisado com base no coeficiente de atrito ao longo do tempo. Como mostrado na Figura 33 o biolubrificante apresentou o menor coeficiente de atrito inicial, indicando uma alta eficiência na redução do atrito logo no início do ensaio.

Figura 33- Coeficiente de atrito em função do tempo para o ácido oleico, biolubrificante e lubrificante comercial (NH10).



Fonte: Autor (2024)

No entanto, foi observado um leve aumento no coeficiente de atrito nos primeiros segundos, superando temporariamente o NH10. Esse comportamento pode ser atribuído a um período de adaptação, em que o filme lubrificante formado pelo biolubrificante ainda não estava completamente estabilizado. Com o passar do tempo, o coeficiente de atrito do biolubrificante diminuiu gradativamente, estabilizando-se em níveis inferiores ao NH10, indicando a formação de um filme lubrificante mais eficiente e estável.

O NH10, por sua vez, apresentou um comportamento consistente ao longo de todo o ensaio, mantendo um coeficiente de atrito estável, embora ligeiramente superior ao do biolubrificante. Essa estabilidade pode ser atribuída à formulação madura e bem estabelecida do lubrificante comercial, que inclui aditivos para garantir desempenho uniforme. Já o ácido oleico iniciou o ensaio com um coeficiente de atrito relativamente baixo, mas demonstrou oscilações significativas ao longo do tempo, refletindo uma instabilidade típica de óleos não modificados quimicamente, que formam filmes lubrificantes inconsistentes.

Os resultados encontrados para o biolubrificante estão alinhados com os relatados na literatura. Por exemplo, Oliveira et al., 2024 descreveram uma redução significativa no coeficiente de atrito para um biolubrificante sintetizado por esterificação enzimática, atingindo valores de 0,0518 em comparação aos 0,0592 de um lubrificante comercial. Da mesma forma, Nugroho et al., 2024a destacaram que a incorporação de nanopartículas em biolubrificantes pode reduzir o coeficiente de atrito em até 34%, reforçando a importância da formulação para a formação de um filme lubrificante eficaz. Embora o presente trabalho não utilize aditivos, o biolubrificante demonstrou excelente desempenho tribológico intrínseco, superando o lubrificante comercial ao final do ensaio.

O comportamento inicial do biolubrificante, com o leve aumento no coeficiente de atrito, sugere que melhorias na formulação poderiam otimizar sua performance. Ajustes no processo de síntese ou a adição de aditivos específicos poderiam minimizar esse período de adaptação e garantir desempenho superior desde o início do ensaio. Ainda assim, o resultado, com coeficiente de atrito inferior ao NH10, reforça o potencial do biolubrificante como alternativa sustentável e eficiente.

Por fim, a substituição de lubrificantes comerciais por biolubrificantes derivados de fontes renováveis, como o avaliado neste estudo, contribui significativamente para a redução do impacto ambiental. Estudos como o de Anand et al., 2021, enfatizam que biolubrificantes possuem alta biodegradabilidade e baixo impacto tóxico, características fundamentais para aplicações industriais e automotivas em busca de maior sustentabilidade. Este trabalho demonstra que o biolubrificante produzido apresenta não apenas propriedades tribológicas competitivas, mas também um desempenho alinhado com as necessidades de redução de atrito e desgaste em aplicações práticas.

6 CONCLUSÃO

Esta pesquisa representou um passo significativo no estudo da otimização da reação de esterificação para a produção de biolubrificantes empregando a sílica mesoporosa KIT-6 como catalisador. As análises de FT-IR, SAXS, DRX e BET confirmaram a incorporação de zircônio e grupos sulfatos na estrutura mesoporosa do KIT-6, mantendo sua configuração cúbica ($Ia3d$) e apresentando propriedades ajustáveis, como alta área superficial e porosidade controlada. Esses resultados destacaram a robustez estrutural e química do material.

A aplicação da metodologia de Superfície de Resposta, foco principal deste estudo, demonstrou-se eficaz na otimização do processo, permitindo a identificação dos fatores que exerceram maior influência na reação de esterificação. A reação atingiu uma conversão máxima de 87% após 4 horas, utilizando o KIT-6 modificado (proporção Si/Zr de 10) como catalisador, nas condições otimizadas de 160 °C, proporção ácido oleico/TMP de 3/1 e 2% de catalisador. Além disso, constatou-se, por meio dessa análise estatística, por exemplo, que as temperaturas de síntese investigadas, dentro da faixa estudada, não apresentaram impacto significativo nos resultados, o que se sugere como etapas futuras o uso de temperaturas mais brandas, uma vantagem aos custos operacionais.

Os estudos cinéticos da reação revelaram dados promissores que corroboram a eficácia do KIT-6 como catalisador. As conversões obtidas e os tempos reacionais mostraram-se comparáveis aos reportados na literatura, evidenciando o potencial do material para aplicação na produção de biolubrificantes. Tais resultados foram confirmados por análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN), que forneceram informações complementares sobre a estrutura e composição dos produtos. Ademais, O catalisador KIT-6 (Si/Zr 10) demonstrou estabilidade química e funcional em reações subsequentes, com desempenho consistente em até três ciclos, reforçando sua viabilidade como catalisador heterogêneo.

O biolubrificante obtido apresentou propriedades físico-químicas alinhadas aos requisitos técnicos para aplicações industriais, como alta viscosidade cinemática, elevada estabilidade térmica e resistência à oxidação. Adicionalmente,

os testes tribológicos mostraram que o produto possui bom desempenho em comparação aos lubrificantes comerciais, destacando seu potencial de aplicação.

Este trabalho demonstrou além do mais que a sílica mesoporosa KIT-6, funcionalizada com zircônio e grupos sulfatos, é um catalisador eficiente para a síntese de biolubrificantes. Os resultados alcançados reforçam a viabilidade do uso de materiais mesoporosos modificados em processos industriais, oferecendo uma alternativa sustentável e de alto desempenho para a substituição de lubrificantes fósseis.

As contribuições desta pesquisa, com a síntese e caracterização de catalisadores eficientes, a otimização das condições reacionais e a investigação cinética do processo, fornecem um alicerce sólido para o desenvolvimento de futuras pesquisas. Novas etapas poderão contemplar a utilização de matérias-primas alternativas, como o óleo de fritura, visando a produção de biolubrificantes a partir de fontes renováveis e contribuindo para a sustentabilidade do processo. Adicionalmente, estudos cinéticos mais aprofundados poderão ser conduzidos para elucidar os mecanismos reacionais e aperfeiçoar ainda mais a eficiência do processo,

Portanto, este trabalho representa uma contribuição relevante para o avanço do conhecimento na área de biolubrificantes, demonstrando o potencial da sílica mesoporosa KIT-6 como catalisador e abrindo caminho para o desenvolvimento de tecnologias mais limpas e sustentáveis.

REFERÊNCIAS

- ÅKERMAN, C. O. et al. Biolubricant synthesis using immobilised lipase: Process optimisation of trimethylolpropane oleate production. **Process Biochemistry**, v. 46, n. 12, p. 2225–2231, dez. 2011.
- ALFAWAZ, A. et al. Surface functionalization of mesoporous silica nanoparticles with brønsted acids as a catalyst for esterification reaction. **Journal of King Saud University - Science**, v. 34, n. 5, p. 102106, 1 jul. 2022.
- ANAND, G.; YICK, J.; KABIR, S. N. Rheological and tribological properties of *Jatropha curcas* biolubricants at various blend concentrations. **Biofuels**, v. 13, n. 5, p. 623–630, 28 maio 2022.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7. ed. [S.l.]: Bookman Companhia, 2018.
- BARBOSA, M. S. et al. Biolubricant production under zero-waste Moringa oleifera Lam biorefinery approach for boosting circular economy. **Industrial Crops and Products**, v. 167, p. 113542, 1 set. 2021.
- BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 496–504, 2016.
- BEHBAHANI, M. et al. An amino-functionalized mesoporous silica (KIT-6) as a sorbent for dispersive and ultrasonication-assisted micro solid phase extraction of hippuric acid and methylhippuric acid, two biomarkers for toluene and xylene exposure. **Microchimica Acta**, v. 185, n. 11, p. 1–8, 1 nov. 2018.
- BEKHRADINASSAB, E.; HAGHIGHI, M.; SHABANI, M. A review on acidic metal oxide-based materials towards heterogeneous catalytic biodiesel production via esterification process. **Fuel**, v. 379, p. 132986, 1 jan. 2025.
- BEZERRA, M. A. et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 15 set. 2008.
- BOLINA, I. C. A.; GOMES, R. A. B.; MENDES, A. A. Biolubricant Production from Several Oleaginous Feedstocks Using Lipases as Catalysts: Current Scenario and Future Perspectives. **BioEnergy Research**, v. 14, n. 4, p. 1039–1057, 5 dez. 2021.
- C. T. KRESGE et al. Kresge, A. CT, et al. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710–712, 1992.

CHEN, J. et al. Mesoporous silica nanoparticles: A Synthesis Guide and Research Progress in the Biomedical Field. **Materials Today Chemistry**, v. 42, p. 102426, 1 dez. 2024.

CHEN, W. H. et al. A comprehensive review of thermoelectric generation optimization by statistical approach: Taguchi method, analysis of variance (ANOVA), and response surface methodology (RSM). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 169, p. 112917, 1 nov. 2022.

CHEW, T.-L.; AHMAD, A. L.; BHATIA, S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂). **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 153, p. 43-57, jan. 2009.

CHINH NGUYEN, H. et al. Biodiesel production through electrolysis in the presence of choline chloride-based deep eutectic solvent: Optimization by response surface methodology. **Journal of Molecular Liquids**, v. 379 p. 121633, jun. 2023.

DE SOUSA, I. G. et al. Renewable processes of synthesis of biolubricants catalyzed by lipases. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 1, 1 fev. 2023.

DURANGO-GIRALDO, G. et al. Palm oil as a biolubricant: Literature review of processing parameters and tribological performance. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 107, p. 31-44, mar. 2021.

ELMELAWY, M. S. et al. Synthesis and kinetics study of trimethylolpropane fatty acid triester from oleic acid methyl ester as potential biolubricant. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 3, p. 1645–1657, fev. 2023.

FENG, Y.; LI, P.; WEI, J. Engineering functional mesoporous materials from plant polyphenol based coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 468, mai. 2022.

FERREIRA, A. R. O. et al. Sulfonated activated carbons as potential catalysts for biolubricant synthesis. **Molecular Catalysis**, v. 488, p. 110888, jun. 2020.

GAO, X. et al. Transesterification of methyl oleate for biolubricant production over K₂CO₃/activated carbon catalyst under conventional and microwave heating. **Catalysis Today**, v. 447, p. 115157, mar. 2025.

GARCÍA-SANCHO, C. et al. Influence of pore size and loading for Nb₂O₅/SBA-15 catalysts on synthetic ester production from free fatty acids of castor oil. **Molecular Catalysis**, v. 436, p. 267–275, jul. 2017.

GHAFAR, F. et al. Study on The Potential of Waste Cockle Shell Derived Calcium Oxide for Biolubricant Production. **Materials Today: Proceedings**, v. 19, p. 1346–1353, jan. 2019.

GOPINATH, S. et al. Efficient mesoporous SO₄²⁻/Zr-KIT-6 solid acid catalyst for green diesel production from esterification of oleic acid. **Fuel**, v. 203, p. 488–500, set. 2017.

GUNASEKARAN, V. et al. Sustainable synthesis of bio-diesel and jet-fuel range hydrocarbons from poisonous *Abrus Precatorius* seed oil over MoO₃-HPW/Ga-KIT-6. **Renewable Energy**, v. 224, p. 120130, abr. 2024.

HAFIZI, H. et al. Catalytic etherification of 5-hydroxymethylfurfural into 5-ethoxymethyl-furfural over sulfated bimetallic SO₄²⁻/Al-Zr/KIT-6, a Lewis/Brønsted acid hybrid catalyst. **Molecular Catalysis**, vol. 496, p. 111176, nov. 2020.

HAPPE, M. et al. Microwave barrel reactor use in trimethylolpropane oleate synthesis by *Candida antarctica* lipase in a biphasic non-solvent process. **Green Chemistry**, v. 14, n. 8, p. 2337, mai. 2012.

HUANG, L.; YAN, X.; KRUK, M. Synthesis of ultralarge-pore FDU-12 silica with face-centered cubic structure. **Langmuir**, v. 26, n. 18, p. 14871–14878, set. 2010.

HUSSEIN, R. Z. K. et al. Experimental investigation and process simulation of biolubricant production from waste cooking oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 144, p. 105850, jan. 2021.

ISMAILI, A. et al. Recent developments in functionalized mesoporous materials for CO₂ conversion. **Materials Today Catalysis**, v. 7, p. 100077, dez. 2024.

JIANG, C. et al. One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from glucose over zirconium doped mesoporous KIT-6. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, vol. 26, p. 1270–1277, jun. 2018.

KAMYAB, B. et al. Sustainable production of high-performance bio-based hydraulic fluids from vegetable oils: Recent advances, current challenges, and future perspectives. **Biomass and Bioenergy**, v. 183, p. 107160, abr. 2024.

KARAVALAKIS, G. et al. The effect of natural gas composition on the regulated emissions, gaseous toxic pollutants, and ultrafine particle number emissions from a refuse hauler vehicle. **Energy**, v. 50, n. 1, p. 280–291, fev. 2013.

KARTHIKEYAN, G.; PANDURANGAN, A. Post synthesis alumination of KIT-6 materials with Ia_{3d} symmetry and their catalytic efficiency towards multicomponent synthesis of 1H-pyrazolo[1,2-]phthalazine-5,10-dione carbonitriles and carboxylates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.361 p. 1–116, set. 2012.

KAUR, N.; ALI, A. Preparation and application of Ce/ZrO₂-TiO₂/SO₄²⁻ as solid catalyst for the esterification of fatty acids. **Renewable Energy**, v. 81, p. 421–431, set. 2015.

KAUSAR, S. et al. Mesoporous Materials: Synthesis and electrochemical applications. **Electrochemistry Communications**, v. 169, p. 107836, dez. 2024.

KHAN, S. et al. A comparative physicochemical property assessment and techno-economic analysis of biolubricants produced using chemical modification and additive-based routes. **Science of The Total Environment**, v. 847, p. 157648, nov. 2022.

KOTWAL, M.; KUMAR, A.; DARBHA, S. Three-dimensional, mesoporous titanasilicates as catalysts for producing biodiesel and biolubricants. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 377, p. 65–73, out. 2013.

KURRE, S. K.; YADAV, J. A review on bio-based feedstock, synthesis, and chemical modification to enhance tribological properties of biolubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 193, p. 116-122, mai. 2023.

KUZMINSKA, M.; BACKOV, R.; GAIGNEAUX, E. M. Complementarity of heterogeneous and homogeneous catalysis for oleic acid esterification with trimethylolpropane over ion-exchange resins. **Catalysis Communications**, v. 59, p. 222–225, jan. 2015.

LARICHEV, YU. V. Small-angle scattering study of the porous structure ordering in the mesoporous sba-15 material. **Journal of Structural Chemistry**, v. 62, n. 1, p. 147–152, jan. 2021.

LATIFI, L.; SOHRABNEZHAD, S. Influence of pore size and surface area of mesoporous silica materials (MCM-41 and KIT-6) on the drug loading and release. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 87, n. 3, p. 626–638, set. 2018.

LI, C. et al. Multifunctional surfactants for synthesizing high-performance energy storage materials. **Energy Storage Materials**, v. 43, p. 1–19, dez. 2021.

LI, S. et al. Interfacial templating strategy for asymmetric mesoporous materials: Synthesis and typical applications. **Next Materials**, v. 2, p. 100144, jan. 2024.

LI, W.; WANG, X. Bio-lubricants Derived from Waste Cooking Oil with Improved Oxidation Stability and Low-temperature Properties. **J. Oleo Sci**, v. 64, n. 4, p. 367–374, mar. 2015.

LIANG, J. et al. Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks. **Advanced Materials**, v. 29, n. 30, p. 1–21, jun. 2017.

LIANG, Q. et al. Surfactant-assisted synthesis of photocatalysts: Mechanism, synthesis, recent advances and environmental application. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 429–451, set. 2019.

LIAO, M. et al. Carbon Dioxide Adsorption Performance and the Kinetic Properties of the Zirconium and Poly(ethyleneimine) Bifunctionalized Molecular Sieve of KIT-6. **Energy & Fuels**, v. 37, n. 20, p. 15867–15878, out. 2023.

LIU, T. et al. Preparation of CaO/KIT-6 solid base catalyst and its catalytic performance in transesterification. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 49, n. 3, p. 322–329, mar. 2021.

MAHESWARI, R. et al. Preparation and characterization of mesostructured Zr-SBA-16: efficient Lewis acidic catalyst for Hantzsch reaction. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 3, p. 705–711, jun. 2015.

MANAL, A. K.; SRIVASTAVA, R. Zr-KIT-6 catalyzed renewable synthesis of N-aryl pyrroles for producing bioactive synthetic compounds. **Applied Catalysis A: General**, v. 650, jan. 2023.

MAO, Q. et al. Enzymatic synthesis of TMP esters based on pelargonic acid from the cleavage of oleic acid: Evaluation of synthetic process, physicochemical properties and lubrication performance. **Biochemical Engineering Journal**, v. 204, p. 109238, abr. 2024.

MASERA, K.; HOSSAIN, A. K. Advancement of biodiesel fuel quality and NO_x emission control techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 178, p. 113235, mai. 2023.

MCNUTT, J.; HE, Q. S. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 1–12, abr. 2016.

MÉNDEZ, J. C. et al. Immobilization of Candida Rugosa lipase on Ca/Kit-6 used as bifunctional biocatalysts for the transesterification of coconut oil to biodiesel. **Molecular Catalysis**, v. 533, p. 112793, dez. 2022.

MENG, Q. et al. Trimetallic Catalyst Supported Zirconium-Modified Three-Dimensional Mesoporous Silica Material and Its Hydrodesulfurization Performance of Dibenzothiophene and 4,6-Dimethyldibenzothiophene. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 2, p. 654–667, jan. 2020.

NARAYANA SARMA, R.; VINU, R. Current Status and Future Prospects of Biolubricants: Properties and Applications. 2022.

NGUYEN, D. T. et al. Microalgae-derived biolubricants: **Challenges and opportunities**. **Science of The Total Environment**, v. 954, p. 176759, dez. 2024.

NUGROHO, A. et al. Enhancing tribological performance of electric vehicle lubricants: Nanoparticle-enriched palm oil biolubricants for wear resistance. **Heliyon**, v. 10, n. 22, p. e39742, 30 nov. 2024a.

NUGROHO, A. et al. Recent advances in harnessing biolubricants to enhance tribological performance and environmental responsibility – Bibliometric review (2015–2024). **Cleaner Engineering and Technology**, v. 23, p. 100821, dez. 2024b.

NURULITA, B. et al. Novel biolubricant synthesis: Enhancing the composition of used cooking oil and Callophyllum inophyllum oil by utilizing infrared heating method. **Results in Engineering**, v. 24, p. 103343, dez. 2024.

OH, J. et al. Synthesis of biolubricants using sulfated zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 455, p. 164–171, mar. 2013.

OLIVEIRA, A. A. et al. Design of a biolubricant by the enzymatic esterification of the free fatty acids from castor oil with neopentylglycol. **Process Biochemistry**, v. 147, p. 318–331, dez. 2024a.

OLIVEIRA, A. L. L. et al. Optimization of Biolubricant Synthesis Using Heterogeneous Catalysis: A Response Surface Methodology Approach. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, dez. 2024b.

OLIVEIRA, A. DE N. DE et al. Valorization of silica-based residues for the synthesis of ordered mesoporous silicas and their applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 354, p. 112520, abr. 2023.

OWUNA, F. J. et al. Chemical modification of vegetable oils for the production of biolubricants using trimethylolpropane: A review. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 29, n. 1, p. 75–82, mar. 2020.

PEI CHEN et al. Study on the selective oxidation of methane over highly dispersed molybdenum-incorporated KIT-6 catalysts. **Catalysis Science & Technology**, vol. 11, p. 4083-4097, abr. 2021.

PIREZ, C. et al. Tunable KIT-6 mesoporous sulfonic acid catalysts for fatty acid esterification. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 8, p. 1607–1614, ago. 2012.

PRADHAN, S. et al. Synthesis of environmental benign biolubricant from wild castor seed by reactive extraction and optimization. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, p. 100898, fev. 2023.

PYDIMALLA, M. et al. Sustainable biodiesel: A comprehensive review on feedstock, production methods, applications, challenges and opportunities. **Materials Today: Proceedings**, vol. 92, p. 458-464, abr. 2023.

RAJESH, M. et al. Zirconium supported on mesoporous KIT-6 by the catalytic activity of ethanol to 1,3- butadiene. **Advanced Powder Technology**, v. 35, n. 6, p. 104495, jun. 2024.

RAMANATHAN, A. et al. Synthesis and characterization of Zirconium incorporated ultra large pore mesoporous silicate, Zr-KIT-6. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 207-212, fev. 2012.

RAMOS, F. J. et al. An environmentally friendly production of ester-biolubricant from oleic acid. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 16, n. 6, p. 1655–1666, nov. 2022.

RAMOS MOREIRA, D. et al. Development of polyols analogous to neopentyl glycol and trimethylolpropane for the production of oleic acid-based biolubricants. **Fuel**, v. 381, p. 133156, fev. 2025.

ROY, P. et al. Hydrocarbon biolubricants from hydrotreated renewable and waste derived liquid intermediates. **Journal of Cleaner Production**, v. 409, p.137120, jul. 2023.

SALIH, N.; SALIMON, J.; JANTAN, F. N. Synthesis and characterization of palm kernel oil based trimethylolpropane ester. **Asian Journal of Chemistry**, v. 25, p. 9751–9754, nov. 2013.

SHESTAKOVA, P. et al. Hybrid catalyst with combined Lewis and Brønsted acidity based on ZrIV substituted polyoxometalate grafted on mesoporous MCM-41 silica for esterification of renewable levulinic acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 323, p. 111203, ago. 2021.

SHRIVASTAVA, S. et al. Chemical transesterification of soybean oil as a feedstock for stable biodiesel and biolubricant production by using Zn Al hydrotalcites as a catalyst and perform tribological assessment. **Industrial Crops and Products**, v. 192, p. 116002, fev. 2023.

SREEPRASANTH, P. S. et al. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. **Applied Catalysis A: General**, v. 314, n. 2, p. 148–159, nov. 2006.

SRIPADA, P. K.; SHARMA, R. V; DALAI, A. K. Comparative study of tribological properties of trimethylolpropane-based biolubricants derived from methyl oleate and canola biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 95–103, out. 2013.

STEVENS, W. J. J. et al. Investigation of the morphology of the mesoporous SBA-16 and SBA-15 materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 18, p. 9183–9187, 11 mai. 2006.

SUBRAMANIYAN, K.; ARUMUGAM, P. Sulfated niobia supported on KIT-6 as a catalyst for transesterification of groundnut oil. **Journal of Porous Materials**, v. 23, n. 3, p. 639–646, jun. 2016.

SULIHATIMARSYILA, N. et al. Enzymatic synthesis of palm oil-based trimethylolpropane ester as biolubricant base stock catalyzed by Lipozyme 435. **Energy**, v. 260, p. 125061, dez. 2022.

TANABEA, K.; YAMAGUCHI, T. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO₂ and its mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 20, p. 185–198, jun. 1994.

UCHOA, A. F. J. et al. Synthesis of a KIT-6 mesoporous sulfonic acid catalyst to produce biodiesel from cashew nut oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 4, p. 1001–1011, dez. 2022.

VAN ASSELT, H. et al. The environmental and economic effects of international cooperation on restricting fossil fuel supply. **International Environmental Agreements: Politics, Law and Economics**, v. 24, n. 1, p. 141–166, mar. 2024.

VEZA, I. et al. Response surface methodology (RSM) for optimizing engine performance and emissions fueled with biofuel: Review of RSM for sustainability energy transition. **Results in Engineering**, v. 18, p. 101213, jun. 2023.

WAN, Y.; ZHAO, D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. **Chemical reviews**, v. 107, n. 7, p. 2821–2860, jul. 2007.

WANG, Q.; XIE, W.; GUO, L. Molybdenum and zirconium oxides supported on KIT-6 silica: A recyclable composite catalyst for one-pot biodiesel production from simulated low-quality oils. **Renewable Energy**, vol. 187, p. 907–922, mar. 2022.

XIE, J.; YAMAGUCHI, T.; OH, J.-M. Synthesis of a mesoporous Mg-Al-mixed metal oxide with P123 template for effective removal of Congo red via aggregation-driven adsorption. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 293, p. 121758, jan. 2020.

YOKOI, T.; KUBOTA, Y.; TATSUMI, T. Amino-functionalized mesoporous silica as base catalyst and adsorbent. **Applied Catalysis A: General**, vol. 421, p. 14–37, abr. 2012.

YUE, W.; ZHOU, W. Crystalline mesoporous metal oxide. **Progress in Natural Science**, v. 18, p. 1329–1338, nov. 2008.

ZHANG, J. et al. Ultra-stable CsPbBr₃ nanocrystals encapsulated in mesoporous silica KIT-6 for LED applications. **Journal of Luminescence**, v. 260, p. 119856, ago. 2023a.

ZHANG, Q. et al. Bimetallic Zr_x-Al_y-KIT-6 modified with sulfate as acidic catalyst for biodiesel production from low-grade acidic oils. **Renewable Energy**, v. 217, p. 119144, mai. 2023b.

ZHANG, W. et al. Green preparation of branched biolubricant by chemically modifying waste cooking oil with lipase and ionic liquid. **Journal of Cleaner Production**, v. 274, p. 122918, nov. 2020.

ZHANG, X.; XI, Y. Green finance, private investments and fossil fuels rents. **Resources Policy**, v. 99, p. 105415, dez. 2024.

ZHU, M. et al. Three-dimensional ordered mesoporous Sn-KIT-6 catalyst for oxidative desulfurization. **Catalysis Communications**, v. 170, p. 106487, out. 2022.