

OBTENÇÃO DE UM CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO MESOCARPO DO *Cocos nucifera* PARA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

J. S. RODRIGUES¹, T. F. SILVA¹, P. K. L. S. VALENÇA¹, I. L. LUCENA¹ e Z. M. SANTOS¹

¹ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Engenharia e Tecnologia.
E-mail para contato: thamyres.freire@hotmail.com

RESUMO – Este trabalho apresenta o estudo da fibra de coco (*Cocos nucifera*) seco como matéria-prima para a obtenção de carvão ativado a ser utilizado como catalisador para produção de biodiesel. Foi estudada uma forma de utilizar a fibra do mesocarpo do coco seco impregnado com ácido sulfúrico e carbonizado produzindo catalisador para reação de esterificação. A vantagem de usar subprodutos agrícolas como matéria-prima para carvão ativado, carvão vegetal e combustível é que essas matérias-primas são renováveis e potencialmente menos caras de fabricar. A avaliação das variáveis da produção do catalisador foi feita pelo cálculo da conversão da reação de esterificação. A amostra com maior conversão foi a 2 com 69,21% utilizando concentração de ácido sulfúrico de 10%, temperatura de impregnação de 25 °C e temperatura de carbonização de 200°C. Foi feita uma análise estatística para estudar as interações entre as variáveis na conversão da reação sendo a interação entre a temperatura de impregnação e temperatura de carbonização mais significativa para um intervalo de confiança de 95%. Os carvões ativados a partir de biomassa considerada resíduo podem apresentar boas conversões na reação de esterificação e ser uma escolha viável economicamente.

1. INTRODUÇÃO

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Na reação de esterificação, o processo de obtenção acontece com a reação entre um ácido graxo com um mono álcool para formar ésteres. Segundo Oliveira *et al.* (2008) essa reação tem como catalisador um ácido. O uso de catalisadores heterogêneos é uma alternativa para produzir ésteres metílicos de ácidos graxos. Esse tipo de catálise apresenta certas vantagens em relação à homogênea, pois simplifica o processo de purificação do biodiesel com a redução de efluentes aquosos, possibilita o uso de alcoóis de elevado peso molecular e a reutilização dos catalisadores (SUPPES *et al.*, 2001). A utilização de resíduos agroindustriais é uma alternativa para desenvolver adsorventes de baixo custo, contribuindo para a redução dos custos na eliminação dos resíduos (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010). O coco, por exemplo, é um fruto que após o consumo do seu líquido é prontamente descartado. Para este trabalho, o material escolhido para sintetizar o carvão ativado foi obtido a partir das fibras obtidas do mesocarpo do coco seco. O ácido sulfúrico foi

escolhido por se tratar de um ácido bastante forte, ou seja, por suas propriedades ativantes e por se tratar de ácido barato. Usando as condições de reação de esterificação de 10 % de ácido sulfúrico, com temperatura de impregnação do ácido na fibra de 45 °C e uma carbonização de 200 °C, o estudo de Martins (2018) com carvão ativado a partir do coco apresentou uma amostra com conversão de 69,15%.

Para a síntese do carvão ativado envolve duas etapas, são elas: ativação do produto e a carbonização do material. A ativação tem como objetivo ampliar os diâmetros dos poros finos e criar novos poros. Já a carbonização consiste na decomposição térmica do material, em que poros muitos finos e fechados são criados nesta etapa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

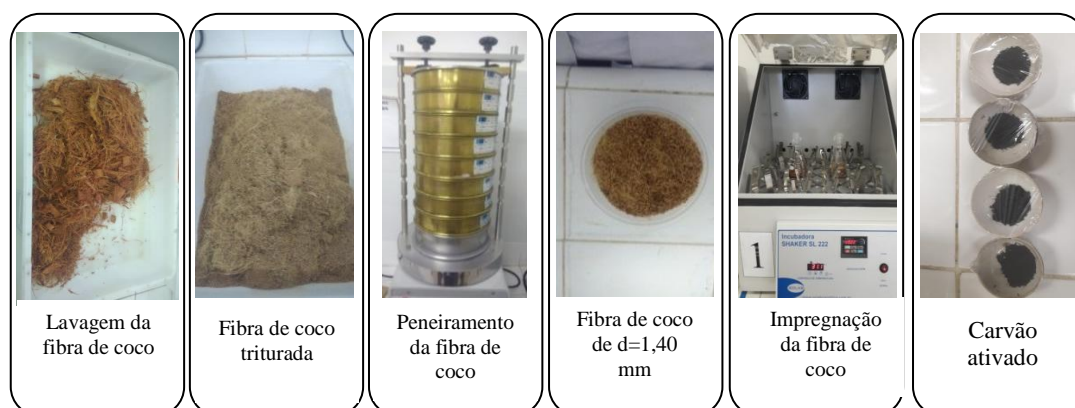
Os equipamentos utilizados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Equipamentos

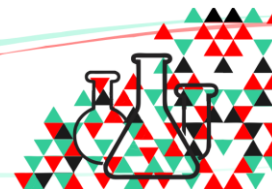
Equipamento	Modelo/ Marca
Shaker	SL-222 / (Solab)
Mufla	LM-SS 16L
Agitador de peneiras	Lucadema
Estufa	TE-394/2 / Tecnal
Balança Analítica	Marte AY220
Agitador de peneiras Mesh/Tyler	Lucadema
Liquidificador	Mondial

O experimento foi realizado em duas partes: preparação do catalisador e reação de esterificação, seguindo o método utilizado por Martins (2018), pois por testes preliminares mostraram que as faixas das variáveis escolhidas resultavam em conversões consideráveis. O esquema de preparação do catalisador é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Esquema de preparação do carvão ativado.



O coco seco utilizado foi de Tibau, RN. O mesocarpo do coco foi retirado manualmente, lavado, seco em estufa por 24h à 35°C para retirada de excesso de água, triturado em liquidificador, separado por peneiras com auxílio de agitador de peneira. Foi escolhido o diâmetro médio de 1,40 mm da fibra peneirada. Para a impregnação do carvão foi



usado ácido sulfúrico (Micro-química Ltda) com agitação de 150 rpm em um Shaker durante 3h nas concentrações e temperaturas apresentadas na Tabela 2. As amostras foram filtradas por filtração simples, colocadas em vidro de relógio e levadas para estufa e mantidas por 24h à 35°C. As amostras secas foram colocadas na mufla com rampa de aquecimento de 1 °C/min nas temperaturas presentes na Tabela 2 e mantidas por 2h em cada uma delas.

Tabela 2 – Variáveis estudadas do planejamento experimental,

	-1	0	+1
Concentração do ácido sulfúrico	5%	7,5%	10%
Temperatura de impregnação do ácido	25°C	35°C	45°C
Temperatura de carbonização da amostra	200°C	225°C	250°C

Na reação de esterificação os reagentes foram álcool metílico P.A-ACS (Dinâmica Ltda) e ácido oleico P.S (Dinâmica Ltda). A proporção adotada entre eles foi de 6:1 de álcool para o ácido. Foi acrescentado de 1% em massa de amostra de catalisador obtido a partir da fibra de coco em relação a massa do ácido oleico. A matriz experimental utilizada foi 2³ com triplicata no ponto central totalizando 11 amostras e o branco, que foram levados ao um shaker sob uma temperatura de reação de 35° C e uma agitação de 150 rpm, durante um período de 24 h para reação de esterificação.

Com o filtrado é possível calcular índice de acidez e a conversão da reação. Esse índice diz respeito a quantidade hidróxido de sódio P.A-ACS Micropérolas (Dinâmica LTDA) necessário para neutralizar os ácidos graxos existentes na amostra. O procedimento experimental adotado para determinação do índice foi o mesmo utilizado por Lucena (2008) e a conversão da reação foi calculada determinando o índice de acidez da amostra. Inicialmente para sua neutralização o álcool etílico comercial 92,8° INPM (Itajá) foi titulado com uma solução de NaOH 0,1 mol/L utilizando fenoftaleína como indicador ácido-base.

As Equações 1 e 2 foram usadas para determinar o índice de acidez e a conversão da reação a partir do volume de NaOH 0,25 mol/L que foi gasto na titulação.

$$IA = \frac{V \times F \times N \times 56,11}{M} \quad (1)$$

$$Conversão (\%) = \frac{IA_0 - IA}{IA_0} \times 100 \quad (2)$$

Os dados foram tratados estatisticamente para obtenção de um modelo matemático para representar o experimento nas condições estudadas e analisar a interação entre as variáveis através de gráficos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 3 apresenta a conversão obtida de cada amostra e as respectivas condições operacionais empregadas.

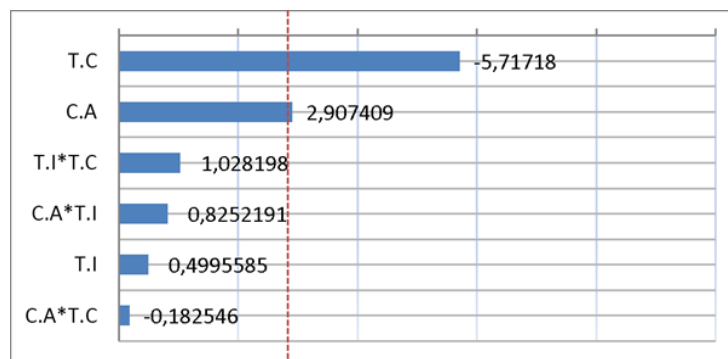
Tabela 3 – Resultado de conversão.

Amostra	Concentração de ácido (%)	Temperatura de impregnação (°C)	Temperatura de carbonização (°C)	Conversão (%)
1	5	25	200	44,17
2	10	25	200	69,21
3	5	45	200	47,50
4	10	45	200	59,55
5	5	25	250	16,23
6	10	25	250	16,19
7	5	45	250	9,00
8	10	45	250	41,76
9	7,5	35	225	39,00
10	7,5	35	225	36,72
11	7,5	35	225	32,85

A amostra 2 foi a que apresentou maior conversão com a máxima concentração de ácido sulfúrico, e mínima temperatura de impregnação e carbonização. Martins (2018) também estudou o desempenho de um catalisador obtido da fibra do coco seco, com o diâmetro da fibra de 0,75 mm, em uma reação de esterificação sendo sua metodologia a adotada neste trabalho. Para esse diâmetro a melhor conversão obtida foi na amostra 4. Assim podemos inferir que diferentes diâmetros da fibra durante a impregnação e carbonização levam a diferentes áreas superficiais, diferentes volumes de poros e consequente porosidade, por isso as conversões foram diferentes apesar das condições experimentais serem as mesmas.

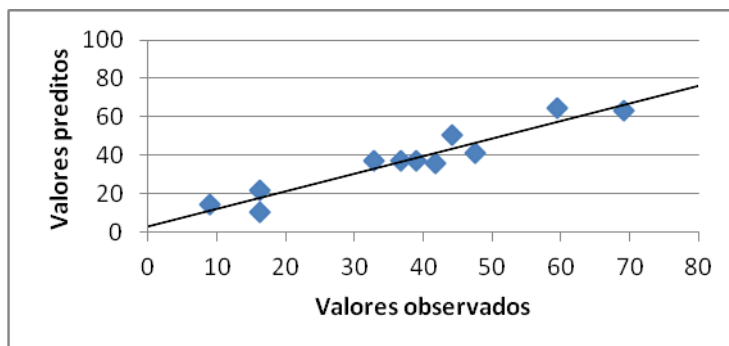
De acordo com a Figura 2, a temperatura de carbonização foi a variável que se mostrou mais significativa com um intervalo de 95% de confiança. Esta variável obteve uma resposta de efeito negativa, isso significa que quanto menor a temperatura de carbonização maior é a resposta da conversão. A carbonização em temperaturas maiores pode levar a perda de grupos funcionais, ou seja, grupos de caráter ácido. Para que o ácido oleico se transforme em éster é necessário que o íon H^+ promova a protonação desse ácido para a entrada do álcool na cadeia levando a formação do éster, se o íon for desativado a altas temperaturas a conversão diminui.

Figura 2 – Gráfico de Pareto.



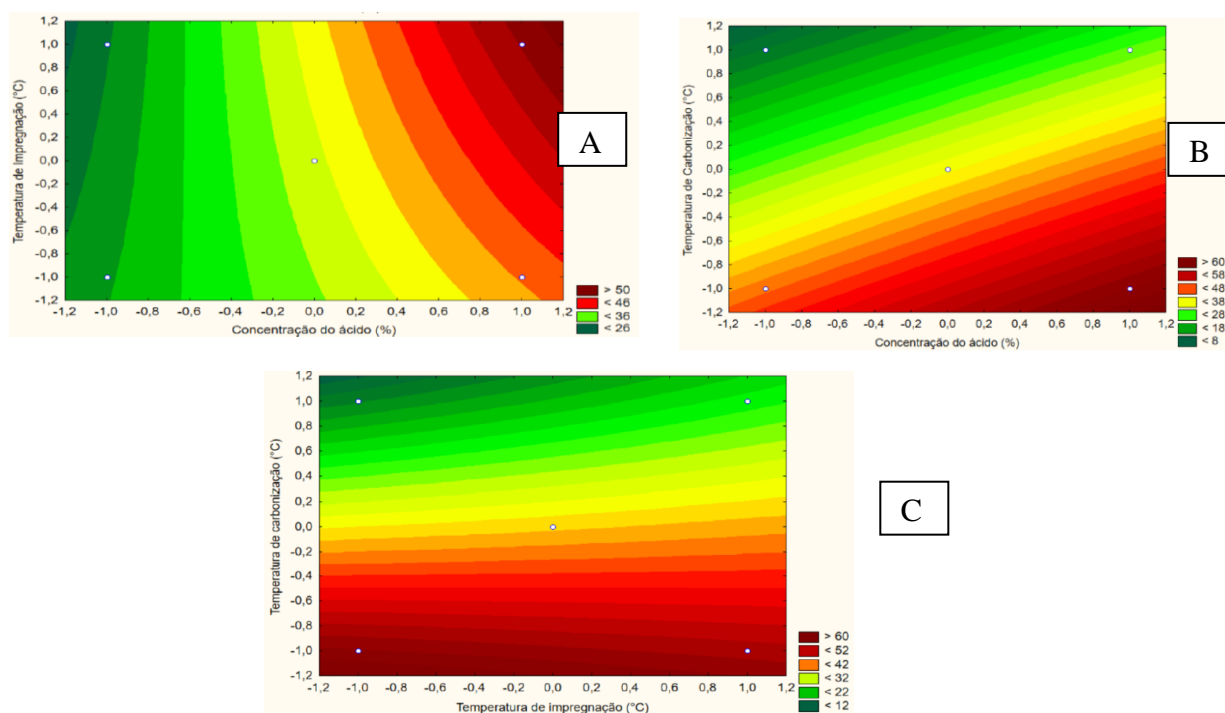
Os resultados obtidos correspondem a resposta de conversão da reação de esterificação, indicando um coeficiente de determinação (R^2) de 0,91518. O modelo obtido mostrou-se adequado, porém pouco significativo para este estudo, um modelo não linear possivelmente representaria melhor os resultados. O modelo pode ser visualizado no gráfico da Figura 3.

Figura 3 – Valores preditos x valores observados



Os gráficos apresentados a seguir relacionam as variáveis e suas influências na conversão da reação. Pela Figura 4 (A) pode-se observar que a maior conversão será quando a concentração do ácido for máxima, percebe-se que nessa condição, a influência da temperatura de impregnação é muito pequena. Na Figura 4 (B), quanto menor a temperatura de carbonização, maior será o valor da conversão e a máxima conversão é obtida quando a concentração do ácido é a maior. Já na Figura 4 (C), a conversão é favorecida quando a temperatura de carbonização é mínima e a concentração do ácido exerce pouca influência. Através das análises das curvas de níveis abaixo observa-se que as maiores conversões foram obtidas para a faixa de maior concentração de ácido sulfúrico e menor temperatura de calcinação do processo de obtenção do catalisador a partir da fibra de coco.

Figura 4 – Gráficos de interações de variáveis. A- Concentração do ácido x Temperatura de impregnação. B- Concentração do ácido x Temperatura de carbonização. C- Temperatura de impregnação x Temperatura de carbonização.



4. CONCLUSÃO

A temperatura de carbonização se mostrou a variável mais significativa na síntese do carvão ativado, sendo que quanto menor o valor, maior foi a conversão da reação de esterificação. Isso se deve muito provavelmente a manutenção dos sítios ativos, quando utilizado uma temperatura de carbonização menor. A maior conversão obtida foi de 69,21 % da amostra 2. Portanto, as condições que mais favoreceram a síntese do catalisador para a reação foram utilizando solução com concentração de 10% de ácido sulfúrico, uma temperatura de impregnação de 25 °C e uma temperatura de carbonização de 200 °C. O modelo matemático de primeira ordem com uma confiança de 95 % foi considerado adequado para descrever os dados experimentais.

5. NOMENCLATURA

Símbolo	Significado
F	Fator de correção da solução de NaOH
IA	Índice de acidez do experimento em questão
IAo	Índice de acidez do experimento em branco
M	Massa de amostra utilizada para análise
N	Normalidade da solução de NaOH
V	Volume de NaOH utilizado para atingir o ponto final da titulação da amostra

6. REFERÊNCIAS

- BHATNAGAR, A; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chem. Eng. Journal*, [s.l.], v. 157, n. 2-3, p.277-296, 2010.
- LUCENA, I. L. Otimização do processo de obtenção de biodiesel através da adsorção da água formada durante a reação de esterificação. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2008.
- MARTINS, B. F. Utilização da fibra de coco-da-baía como catalisador heterogêneo na reação de esterificação para produção de biodiesel. 2018. 10 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2018.
- NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.
- OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Dos. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. *Química Nova na Escola*, v. 30, n. 28, p. 2068 2071, maio 2008. Disponível em: <qnesc.sbq.org.br/online/qnesc28/02-QS-1707.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2019.
- SUPPES, G. J. et al. Calcium Carbonate Catalyzed Alcoholysis of Fats and Oils. *Journal of The American Oil Chemists' Society*, Cansas, v. 78, n. 2, p.139-146, 2001.