

PRODUÇÃO DE CARBONO ATIVADO A PARTIR DA FIBRA DE COCO (*cocos nucifera*) UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO PARA APLICAÇÃO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.

Beatriz Ferraz Martins¹, Paula Katherine Leonez da Silva Valença²

1- Autora; 2- Orientadora

Resumo: Neste trabalho foi avaliado a aplicação da fibra de coco seca obtida a partir do mesocarpo na forma de carbono ativado como catalisador heterogêneo na reação de esterificação. A fibra de coco foi submetida a vários processos: lavagem, preparação da amostra, acidificação com H_2SO_4 , por fim, carbonização em mufla para a obtenção do carbono ativado. Para avaliar o desempenho catalítico da fibra na reação de esterificação foi feito um planejamento fatorial do tipo 2^k , na qual as variáveis estudadas foram a concentração do ácido sulfúrico, temperatura de impregnação e temperatura de carbonização. A reação foi realizada em uma incubadora Shaker de SL222. As conversões de ácidos graxos livres em éster apresentaram valores entre 7% a 70%. A variável temperatura de carbonização apresentou-se mais significativa no processo, independentemente das outras variáveis estudadas neste processo.

Palavras chave: Coco; esterificação; heterogêneo, síntese.

1. INTRODUÇÃO

O coco (*cocos nucifera*) é um fruto seco que possui uma casca fibrosa com poros que são visíveis na superfície exterior deste [1]. É um fruto comum, bastante consumido em praias de todo o Brasil, usado como bebida refrescante, devido ao seu interior possuir uma cavidade cheia de "água de coco". Este, após acabado a bebida é em sua grande maioria descartado em lixões [2]. Segundo Ferreira *et al* (1998) [3], o fruto do coqueiro é uma drupa, formada por uma epiderme lisa ou epicarpo, que envolve o mesocarpo espesso e fibroso, ficando mais no interior uma camada muito dura (pétrea), o endossarão. O fruto está envolto em uma casca externa esverdeada que com o tempo, torna-se seca e castanha. Sob a casca, encontra-se uma camada de fibras. Santos (2002) [4] citou que as fibras do coco se caracterizam pela sua dureza e durabilidade, atribuídas ao alto teor de lignina, em comparação com outras fibras naturais. A fibra de coco, é obtida a partir do mesocarpo. Esse material possui qualidades como a sua superfície específica e porosidade, podendo ser aspecto um importante para implementação em diversos estudos [5]. A facilidade de produção, baixo custo e alta disponibilidade são outras vantagens adicionais apresentadas por este tipo de material [2].

A estrutura porosa do material é reforçada durante o processo de ativação. A ativação de carbono envolve essencialmente dois processos: Ativação térmica ou física e ativação química [6]. A ativação consiste em submeter o material a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. O processo de ativação será então responsável pelo aumento do diâmetro dos poros menores e desobstrução e criação de novos poros nos materiais [7]. A ativação química consiste na impregnação de agentes desidratantes tais como ácido fosfórico geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado e posterior a carbonização, o que expõe a estrutura porosa do carvão ativado [8]. A ativação física consiste na gaseificação do material previamente carbonizado pela oxidação com vapor d'água, ar ou qualquer mistura de gases com uma faixa de temperatura elevada. A estrutura resultante dos poros será decorrente da quantidade de vapor e da temperatura empregada [9].

Resultados significativos foram obtidos de vários pesquisadores que estudaram a obtenção do carvão ativado a partir de matéria orgânica. Brum *et al* (2008) [10] caracterizou o carvão obtido a partir dos resíduos de beneficiamento de café, Jaguaribe *et al* (2005) [11] utilizou o carvão ativado obtido a partir da cana de açúcar babaçu e coco na remoção de cloro residual, entre vários outros.

Existem vários métodos de caracterização de carvão ativado como microscopia eletrônica de varredura (MEV), índice de azul de metileno (IAM), número de iodo (NI), difratometria de raios x (DRX), método de área superficial de Branauer-Emmet-Teller (BET), entre outros [12]. Porém como a caracterização do material não foi possível de se realizar foi utilizada a reação de esterificação como mecanismo de avaliação da eficiência da síntese do carbono. A reação de esterificação é um processo importante nos diversos ramos, utilizado bastante na indústria de cosméticos em fragrâncias e essências além do seu uso na indústria farmacêutica. Ocorre de maneira a transformar um ácido graxo e/ou triglicerídeo na presença de álcool formando éster e água [13]. Porém a conversão dos reagentes ocorre em um processo muito lento, de modo que é necessário a utilização de um catalisador para acelerar a reação. O catalisador de um modo geral muda a velocidade da reação oferecendo um caminho molecular diferente para a mesma, a atuação destes depende da natureza dos sítios catalíticos de Lewis e Bronsted Lowry presente nos sólidos. Para que o catalisador desempenhe um bom papel na reação ele depende dos sítios ativos, da sua geometria, e de espaço vazio entre eles [14].

Neste trabalho, um carbono ativado é preparado a partir da carbonização da fibra de coco seca, obtida do mesocarpo do fruto, sob diferentes condições, entre elas estão: variação de concentração do catalisador ácido, temperatura de impregnação desta fibra com o ácido e temperatura de calcinação do mesmo. Desta forma, a eficiência do carbono ativado é investigada na reação de esterificação do ácido oleico com o metanol. Os aspectos como a razão molar de metanol e ácido oleico, temperatura e tempo de reação e secagem da fibra foram parâmetros fixos estabelecidos para esta pesquisa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados os reagentes presentes no laboratório de química orgânica na UFERSA, campus Mossoró. O coco utilizado nesse estudo foi coletado no município de Aracati, Ceará. Para a impregnação foi utilizado o Ácido sulfúrico P.A (Micro-química produtos para laboratório Ltda).

Para a reação de esterificação foram utilizados o Álcool metílico P.A-ACS (Dinâmica, química contemporânea Ltda) e o Ácido oleico P.S(Dinâmica, química contemporânea Ltda). Para a análise do éster obtido foi utilizado o Álcool etílico comercial 92,8° INPM(96°GL) (Itajá) como solvente para a titulação da amostra e o Hidróxido de sódio P.A-ACS Micropérolas (Dinâmica, química contemporânea Ltda) como titulante. Para a padronização do hidróxido foi usado o Biftalato de potássio P.A(Alphatec, química fina reagentes).

2.2. Métodos

A metodologia utilizada para este estudo foi resumida em um fluxograma indicado na Figura 1 que serão detalhados em nos tópicos seguintes.

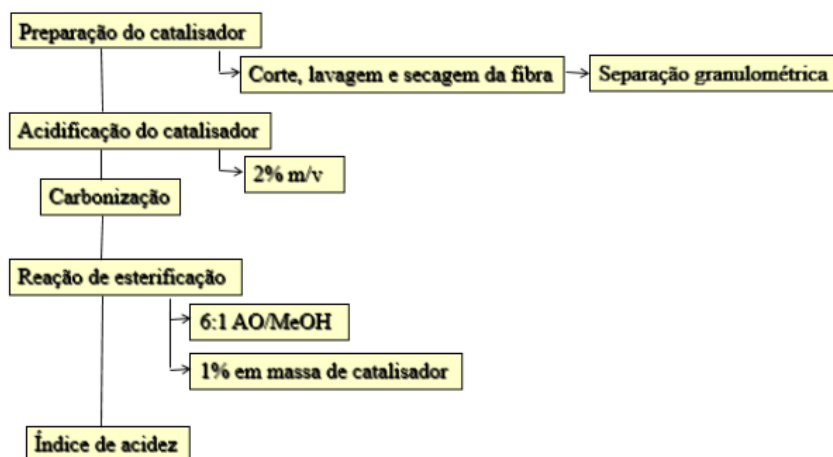


Figura 1: Fluxograma de metodologia adotada para a obtenção do carbono ativado para avaliação da síntese na reação de esterificação.

2.2.1 Preparação do carbono ativado utilizando a fibra do mesocarpo do coco

2.2.1.1 Preparação da fibra

O método de preparação da amostra foi feito segundo trabalhos anteriores [15]. Inicialmente, a fibra do mesocarpo do coco foi separada do fruto, cortada de maneira manual, lavada para a retirada de impurezas superficiais e posta para secar na estufa TE-394/1 com uma temperatura de 35°C por 24 horas, até que houvesse o mínimo de umidade possível nesta amostra. Logo após a fibra foi triturada com o auxílio de um moedor de grãos Hamilton Beach, modelo 80374, até a obtenção de um volume suficiente de amostra para a realização dos testes. Em seguida, foi separada com o auxílio de um agitador de peneiras granulométricas Lucadema, modelo Luca 04/01, por 15 minutos com agitação de 10rpm, onde foi escolhida a amostra com diâmetro 0.75mm.

2.2.2.2 Processo de ativação e carbonização da amostra

Após a escolha do diâmetro da fibra, a mesma foi acidificada com o ácido sulfúrico em diferentes concentrações conforme mostrados nas Tabelas 1 e 2. A proporção usada para esta etapa foi 2 % m/v de fibra de coco para ácido sulfúrico. A impregnação foi feita em uma Incubadora Shaker SL 222 por 3 horas, com temperatura das amostras conforme as Tabelas 1 e 2 apresentadas posteriormente. Após o término do tempo, elas foram filtradas com um filtro de papel para remover o filtrado e a amostra foi posta novamente na estufa em vidros de relógio, onde permaneceram por 24 horas em uma temperatura de 35 °C.

Logo após a amostra ser retirada da estufa, esta foi transferida para um cadinho de porcelana e posta em forno mufla LM-SS 16L com uma rampa de aquecimento de 1°C por minuto até atingir a temperatura desejada conforme as Tabelas 1 e 2. O tempo de carbonização para cada temperatura foi de 2 horas, como foi proposto na metodologia adotada em trabalhos anteriores [16].

2.2.2 Avaliação do carbono ativado na reação de esterificação

Após a carbonização foi realizada a reação de esterificação como mecanismo de avaliação da síntese do carvão a partir da fibra do mesocarpo do coco. O ácido utilizado para este estudo foi o ácido oleico e o álcool o metanol. Adotando-se uma razão de 6:1 em mol de metanol para o ácido oleico utilizado, pois com o metanol em excesso há um deslocamento no equilíbrio da reação. Deve-se também considerar que a amostra carbonizada foi colocada na reação com uma proporção de 1% em massa em relação a massa de ácido oleico adicionada. Na reação, as amostras foram tratadas sob as mesmas condições, com temperatura de 40°C reagindo por 24 horas com agitação de 150 rotações por minuto. Para este procedimento foi utilizada novamente a Incubadora Shaker SL 222, e uma amostra em branco foi adicionada nesse procedimento a fim de melhor análise dos catalisadores sobre a reação.

Após a reação no Shaker pelo tempo determinado, as amostras foram novamente filtradas para retirar da solução todo o catalisador. O filtrado obtido de cada solução foi homogeneizado e utilizado para determinar a conversão da reação através do cálculo do índice de acidez. O índice de acidez diz respeito à quantidade de hidróxido de sódio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em uma grama da amostra. A porcentagem de ácidos graxos livres é um método para determinação de ácidos graxos existentes em uma amostra. [16]. Para essa etapa, as foram utilizados procedimentos conformes trabalhos anteriores [17]. As fórmulas utilizadas para calcular o índice de acidez e a conversão da reação são as equações 1 e 2 respectivamente:

$$IA = \frac{V \times F \times N \times 56.11}{M} \quad (1)$$

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

V= volume de NaOH utilizado para atingir o ponto final da titulação da amostra.

F= fator de correção da solução de NaOH

M= massa de amostra utilizada para análise

2.2.6. Planejamento experimental

As variáveis estudadas como citado anteriormente foram: Concentração de ácido sulfúrico, temperatura de impregnação e temperatura de carbonização. Conforme apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Variáveis estudadas no processo de síntese de carbono ativado a partir da fibra de coco.

	-1	0	+1
Concentração do ácido	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

O planejamento experimental escolhido foi do tipo 2^k com triplicata no ponto central, dando um total de 11 experimentos, obtendo amostras de carbono em diferentes condições sendo as amostras diferenciadas por condições que são especificadas na Tabela 2.

Tabela 2- Matriz do planejamento experimental realizado no estudo da síntese do carbono ativado a partir da reação de esterificação.

Amostras	Concentração de ácido na amostra	Temperatura de impregnação	Temperatura de carbonização
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Adotando a metodologia descrita no item anterior, pôde-se avaliar a importância das variáveis estabelecidas conforme a Tabela 2, e sua influência perante o produto final. A eficiência da síntese do carbono a partir do mesocarpo do coco foi realizada pela determinação da conversão da reação de esterificação. Os valores obtidos foram registrados na Tabela 3.

Tabela 3- Resultados para conversão da reação de esterificação aplicando carbono ativado obtido a partir da fibra do mesocarpo do coco.

Amostra	Concentração de ácido (%)	Temperatura de impregnação (°C)	Temperatura de carbonização (°C)	Conversão (%)
1	-1	-1	-1	62,98
2	+1	-1	-1	62,52
3	-1	+1	-1	49,99
4	+1	+1	-1	69,15
5	-1	-1	+1	16,16
6	+1	-1	+1	7,96
7	-1	+1	+1	18,69
8	+1	+1	+1	25,78
9	0	0	0	35,46
10	0	0	0	31,36
11	0	0	0	42,61

Observando-se os valores obtidos na Tabela 3 podemos verificar que as amostras 1 e 2 quando comparadas, variando entre elas apenas a concentração do ácido, verifica-se que a diferença de valores obtidas na conversão não é muito significativa, visto que a diferença entre as conversões é menor que 1 %. Em um segundo caso, quando comparadas as amostras 1 e 3, variando entre elas apenas a temperatura de impregnação da fibra, é possível observar que houve uma maior significância de conversão entre elas quando comparado com as amostras 1 e 2, mas ainda assim, demonstrando uma significância razoável sendo esta maior que 10 %. Por fim, analisado as amostras 1 e 5 observa-se que a única variável alterada para esta comparação é a temperatura de carbonização, onde esta se mostrou uma variável bastante significativa para este estudo, observando entre as amostras uma diferença superior a 45 %. No entanto, verifica-se que a maior conversão foi obtida pelo experimento 4 onde há, maior concentração de ácido, maior temperatura de impregnação e menor temperatura de carbonização, revelando ainda que quando aliados os pontos de máximo de concentração e impregnação, estes apresentam uma resposta positiva perante o resultado final da amostra.

Mesmo não sendo possível a caracterização do carbono, pode-se inferir sobre a síntese a partir da conversão da reação de esterificação. Pode-se verificar que ao aplicar o ácido sulfúrico no processo obteve-se um material com características de um carbono ativado, como mostra a Figura 2 a seguir. Uma vez que o mesmo apresentou cor e aspecto de carbono, ao se aplicar na reação o mesmo apresentou-se também características de um catalisador heterogêneo ácido, já que houve conversão de ácido oleico a éster.



Figura 2: Carbono ativado obtido a partir de ativação química e física.

Avaliando-se estatisticamente os resultados, foram obtidos os efeitos estimados apresentados na Tabela 4, calculados considerando também 3 tipos de interações entre as variáveis estudadas.

Tabela 4- Estimativas dos efeitos e suas interações na conversão do ácido oleico a ésteres metílicos.

Parâmetros	Efeitos	Desvio Padrão	P
Média	38,0063	1,455340	0,000123
C. Ácido (%)	4,3979	3,254239	0,269428
T. Impregnação (°C)	3,4969	3,254239	0,361307
T. Carbonização (°C)	-44,0148	3,254239	0,000874
Ácido*Impregnação	8,7245	3,254239	0,074987
Ácido*Carbonização	-4,9544	3,254239	0,225268
Impregnação*Carbonização	6,6765	3,254239	0,132555

Analisando os efeitos obtidos da estatística, foi observado que a variável de temperatura de carbonização foi a que se apresentou mais significativa ($p < 0,05$) com um intervalo de 95 % de confiança. Esta variável teve uma resposta negativa, mostrando que, quanto menor a temperatura de carbonização, maior a resposta de conversão desta amostra, como mostrado na Figura 3. O fato da variável de carbonização ser mais significativa neste experimento se deve a que quando a temperatura é elevada o suficiente para permitir que o ácido sulfúrico penetre mais eficientemente na fibra de coco, este proporciona a quebra da celulose do material abrindo os poros e gerando sítios ativos. Esses sítios ativos foram provavelmente criados no processo pois obteve-se conversão significativa na reação.

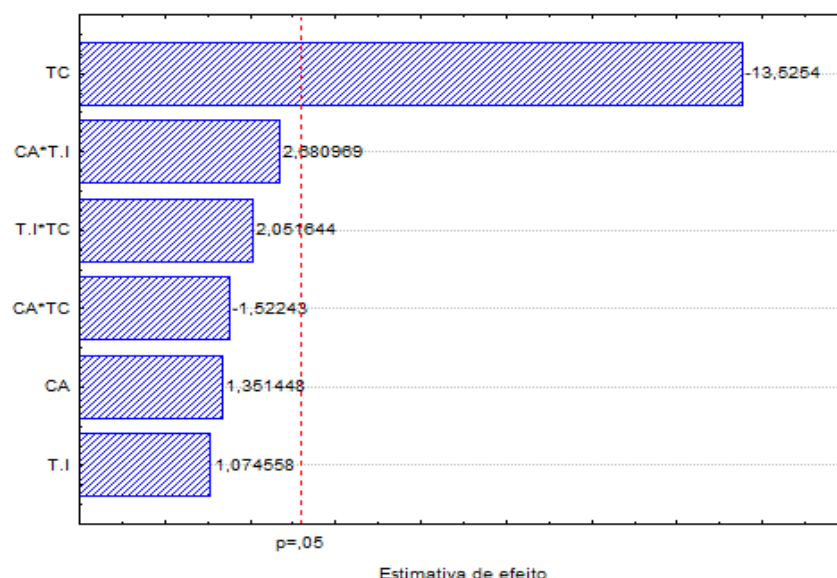


Figura 3- Pareto, influência das variáveis.

Considerando os coeficientes de regressão linear obtidos foi possível escrever o modelo matemático de primeira ordem para todas as variáveis a 95 % de confiança. Este modelo é mostrado na equação 3.

$$\begin{aligned}
 (\% \text{conversão}) = & 38,0063 + 2,1990 \cdot CA + 1,7484 \cdot TI - 22,0074 \cdot TC + 4,3623 \cdot CA \cdot TI \\
 & \pm 1,749164 \quad \pm 1,955625 \quad \pm 1,955625 \quad \pm 1,955625 \quad \pm 1,955625 \\
 & - 2,4772 \cdot CA \cdot TC + 3,3383 \cdot TI \cdot TC - 0,5419 \cdot CA \cdot TI \cdot TC \\
 & \pm 1,955625 \quad \pm 1,955625 \quad \pm 1,955625
 \end{aligned} \quad (3)$$

Onde: CA = Concentração do ácido

TI = Temperatura de impregnação

TC = Temperatura de carbonização

O teste ANOVA apresentado na Tabela 5, correspondente a resposta de conversão da reação de esterificação indica um coeficiente de determinação de 0,9857. Para confirmar a significância dos parâmetros do modelo foi realizado o teste F, para este ser estatisticamente significativo, o valor obtido de $F_{\text{CALCULADO}}$ deve ser maior que o valor de F_{TABELADO} [16]. Observa-se que o valor do $F_{\text{CALCULADO}}$ foi de 19,75 correspondente a regressão com 95% de confiança, já o F_{TABELADO} corresponde ao valor de 19,35. A adequação do modelo proposto pode ser visualizada na Figura 4 onde são apresentados valores preditos e observados para o modelo ajustado nesta regressão. O modelo de 1ª ordem apresentou-se adequado, porém apresentou-se pouco significativo para este estudo, provavelmente um modelo não linear represente melhor os resultados obtidos neste experimento, visto que poucas variáveis foram estudadas.

Tabela 5 - ANOVA. $F_{(TABELADO)} 7;2;0.05 = 19,35$

Fatores	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado
Regressão	4230,568	7	604,366	19,75
Erro	61,192	2	30,596	
Total SS	4291,760	9		

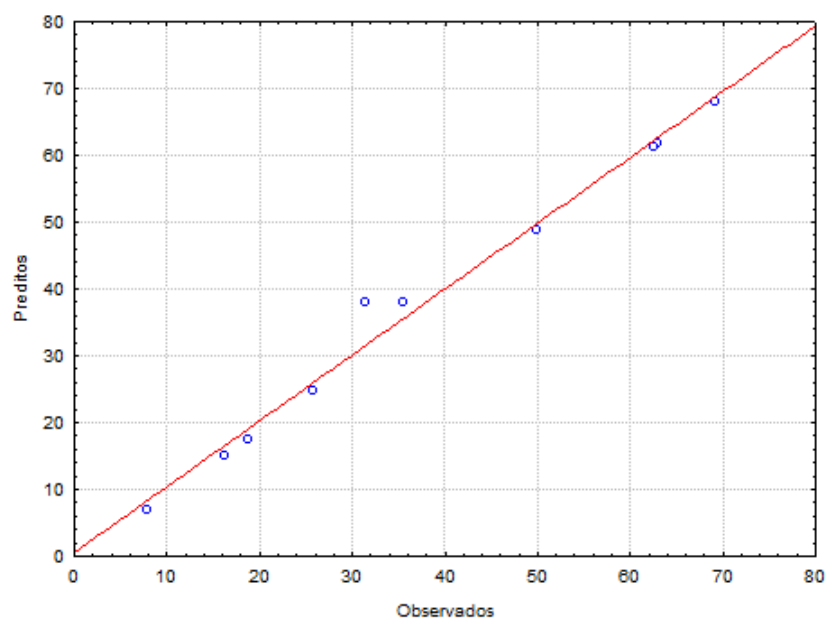


Figura 4- Valores preditos x observados

Analisando as Figuras 5 e 6 pode-se observar que a variável conversão sofre mais influência da temperatura de carbonização, pois as maiores conversões se dão devido ao uso de menores temperaturas de carbonização. Como observado na figura 5 pode-se afirmar que a maior resposta de conversão será em qualquer ponto de máximo ou mínimo de concentração do ácido contanto que a temperatura de carbonização seja mais próxima do seu ponto de mínimo. Observando a figura 6, pode-se fazer a mesma afirmação em relação a temperatura de impregnação, visto que ela pode ser usada em qualquer ponto, sendo ele máximo ou mínimo, contanto que ocorra sob condições em que haja a menor temperatura de carbonização.

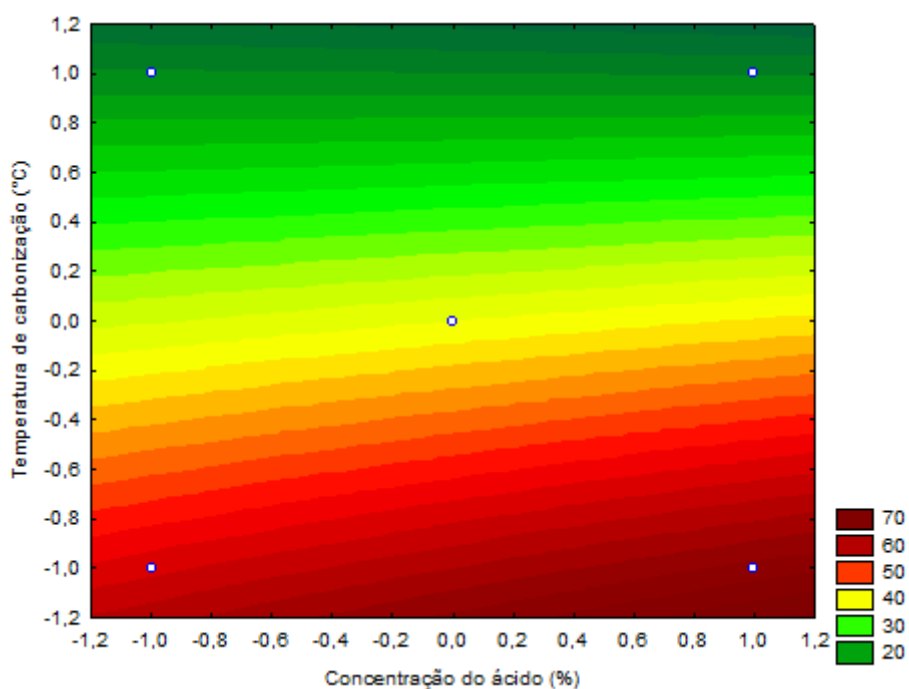


Figura 5 – Concentração do ácido x Temperatura de carbonização

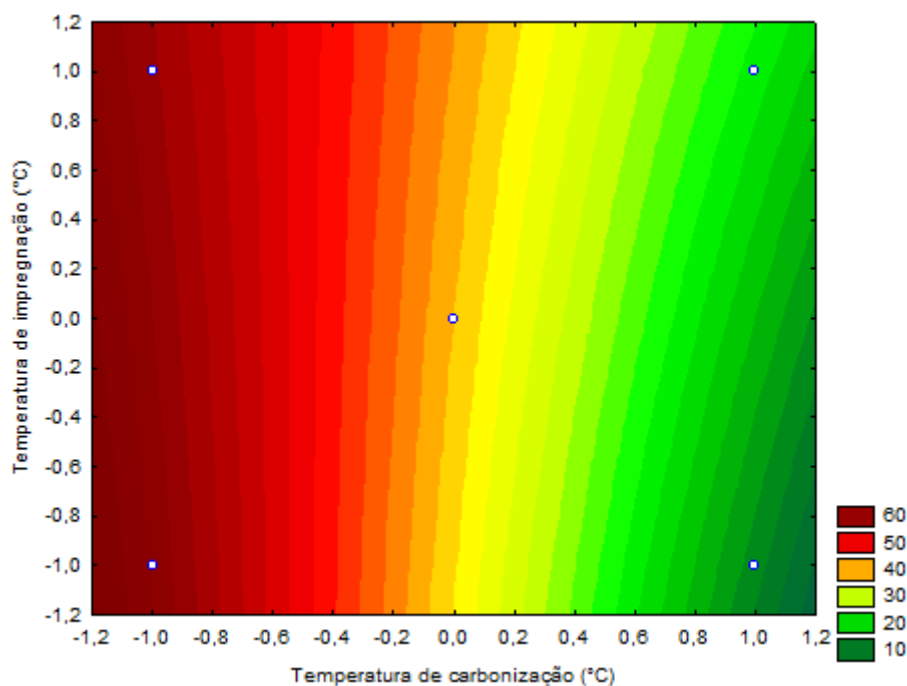


Figura 6 – Temperatura de carbonização x Temperatura de impregnação

4. CONCLUSÃO

A temperatura de carbonização se mostrou como uma variável de grande importância, pois foi observado que quanto menor a temperatura, melhor será a conversão da reação. A investigação do carbono ativado para a reação de esterificação foi de suma importância para este trabalho visto que a reação foi mecanismo para avaliação da síntese. A partir dos parâmetros variados a maior conversão obtida foi da amostra 4, no qual o catalisador foi preparado aplicando-se 10 % de ácido sulfúrico, com temperatura de impregnação do ácido na fibra de 45 °C e uma carbonização de 200 °C , otimizando a reação de esterificação. Ficou confirmado também que o modelo de primeira ordem com uma confiança de 95% se ajustou ao experimento e foi razoavelmente adequado para descrever a resposta da conversão.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CRAVO, Antonietta B. Frutas & ervas que curam. Hemus; ISBN 978-85-289-0489-5. p. 80.
- [2] Portal São Francisco. Coco. Disponível em <<https://www.portalsaofrancisco.com.br/alimentos/coco>>. Acesso em: 07/04/2018.
- [3] FERREIRA, J. M.S. *et al.* A cultura do coqueiro no Brasil. 2ed. EMBRAPA-SPI, p.292. Brasília,1998.
- [4] SANTOS, M.S. Propriedades térmicas e mecânicas de materiais reciclados e base de PET pós consumo e cargas de coco. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de polímeros). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

- [5] Wikipédia. Fibra de coco. Disponível em <https://pt.wikipedia.org/wiki/Fibra_de_coco>. Acesso em 22/04/2018.
- [6] ROSA, I.D.A. Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial no tratamento em ciclo completo com adsorção em carvão ativado granular. Dissertação (Mestrado), Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2008.
- [7] RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textual and chemical characterization of microporos carbons. *Advances in colloid and interface science*, v. 76-77, 1998.
- [8] KHALILI, R.N. *et al.* Production of microand mesopores activated carbon from paper mill sludge- I effect of zinc chloride activation. *Carbon*, Oxford, v.38, p.1905-1915, 2000.
- [9] SOARES, A.G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. Tese (Doutorado em Física), Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- [10] BRUM, S.S. *et al.* Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. *Química Nova*, São Paulo, v.31, p. 1048-1052. 2008.
- [11] JAGUARIBE, E.F. *et al.* The performace of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.22, São Paulo. 2005.
- [12] MORAIS, E.D. Produção de carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocos nuncifera) utilizando H₃PO₄, CH₃COONa e KOH como ativantes. Dissertação (Mestrado em engenharia química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2014.
- [13] SOLOMONS, G. T. W.; FRYHLE, C. B. Química orgânica. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Vol 2, p. 85 -100, 2002.
- [14] RINALDI, R. Factors responsible for the activity of alumina surfaces in the catalytic epoxidation of *cis*-cyclooctene with aqueous H₂O₂. *Journal of Catalysis*. Amsterdã, p 109-116, 1 Outubro. 2004.
- [15] SILVA, F.W.M. Síntese e caracterização de carbonos ativados para adsorção de gás natural. Programa Institucional de formação de recursos humanos em engenharia e ciências do petróleo e gás natural. Fortaleza, 2012.
- [16] COSTA, B.J.P *et al.* Avaliação do processo de calcinação na preparação de catalisadores ácidos heterogêneos para produção de biodiesel. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Ciência e Tecnologia) Universidade Federal Rural do Semi-árido, Mossoró. 2016.
- [17] 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.