XXV Congresso de Iniciação Científica da Unicamp

18 a 20 Outubro Campinas | Brasil

Estudo do efeito das características morfológicas e estruturais de materiais de níquel suportado em titânia na reação de hidrogenação de ácido levulínico para γ -valerolactona

Mayra M. Costa*, Reginaldo Guirardello, Cristiane B. Rodella, Carlos A. S. Lanziano.

Resumo

A reação de hidrogenação do ácido levulínico a γ -valerolactona necessita de um catalisador que combine acidez e sítios metálicos, e o catalisador de níquel suportado em titânia atende a tais requisitos. A estrutura do catalisador foi analisada por meio da difração por raios X. A partir do difratograma obtido, foi calculado o tamanho dos cristalitos de níquel. Foram efetuados testes catalíticos. As condições reacionais foram: reação em fase líquida, temperatura de 200°C, pressão de 800 psi e concentração inicial de ácido levulínico de 35 g/L. A massa de catalisador utilizada foi de 400 mg. Foi utilizada cromatografia gasosa para quantificar os analitos.

Palavras-chave:

Catálise, titânia, γ -valerolactona.

Introdução

Dados os prejuízos ambientais causados pelo petróleo, atualmente buscam-se fontes alternativas para a produção de combustíveis, como a biomassa. Dentre os derivados da biomassa em potencial, encontra-se a γ -valerolactona, que pode ser utilizada como solvente ou como matéria prima para combustíveis e outros produtos de interesse econômico^[1].

A respeito das rotas utilizadas na produção de γ -valerolactona, destaca-se a catálise ácida em meio aquoso de ácido levulínico^[2]. A etapa de hidrogenação é favorecida por sítios metálicos e a etapa de esterificação é favorecida por altas temperaturas e acidez do meio. Sendo assim, a titânia apresenta-se como suporte ideal, sendo um óxido metálico de características ácidas.

Desta forma, o presente estudo busca analisar catalisadores de níquel suportado em titânia na reação de ácido levulínico a γ -valerolactona.

Resultados e Discussão

A titânia foi preparada pelo método Sol-gel (área superficial BET de 100 m²/g). A preparação do níquel suportado em titânia foi realizada pelo método de deposição-precipitação por evaporação de amônia, tendo como precursor carbonato básico de níquel hidratado. O material preparado foi reduzido através da passagem de hidrogênio em reator tubular, para obtenção de níquel na forma metálica. Os resultados apresentados são referentes ao catalisador de 25% de níquel em massa (25% Ni/TiO₂).

A Tabela 1 traz os resultados dos testes catalíticos após 3 e 4 horas de reação, em termos de rendimento de γ -valerolactona. Em 4 horas de reação, obtém-se uma produtividade de 0,046 mol_{GVL}/g_{metal}.h, valor este na mesma ordem de grandeza com relação a outros catalisadores para esta reação^[1]. A difração por raios X, presente na Figura 1, foi efetuada para o catalisador antes e depois da reação. As curvas possuem formato similar, mostrando que a estrutura cristalina do catalisador é mantida nas condições reacionais. Aplicando a Equação de Scherrer, calculou-se o tamanho médio dos cristalitos de níquel. Os resultados encontram-se na Tabela 2. Houve aumento significativo do tamanho do cristalito após a reação, o que pode indicar uma redução da área metálica do catalisador, comprometendo a atividade catalítica.

Tabela 1. Rendimento de γ -valerolactona.

Tempo de reação (h)	Rendimento (%)
3	47,0
4	61,6

Figura 1. Difração por raios X para o catalisador

Tabela 2. Tamanho do cristalito de níquel.

Catalisador	Recém preparado (nm)	Após reação (nm)
25% Ni/TiO ₂	12,6	52,0

Conclusões

O catalisador de Ni/TiO₂ apresentou-se viável para a reação de hidrogenação de ácido levulínico a γ -valerolactona, porém são necessários estudos adicionais para avaliar a sua estabilidade nas condições reacionais.

Agradecimentos

Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC/UNICAMP) e Serviço de Apoio ao Estudante (SAE/UNICAMP).

¹ Wright, W. R. H.; Palkovits, R., Development of Heterogeneous Catalysts for the Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. *ChemSusChem* **2012**, 5, 9, 1657–1667.

² Rackemann, D. W.; Doherty, W. O., The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2011**, 5, 2, 198–214.