

Desenvolvimento de catalisadores Pt-WO₃ suportados em zeólitas Y e ZSM-5 para a conversão do glicerol a 1,3-propanodiol

Pedro A. Macêdo,^{1*} Maria L.A. da Silva,¹ Luiz A.M. Pontes,² Maria C.G. Correia,² Caio L.S. Silva.¹

¹Rua Barão de Jeremoabo, Ondina, Salvador, Bahia, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFBA; ²Rua Professor Aristides Novis, Federação, Salvador, Bahia, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, UFBA.

Resumo/Abstract

RESUMO - As temáticas vinculadas ao desenvolvimento sustentável atualmente são de grande interesse mundial, sendo uma delas relacionada a produção de biodiesel. O biodiesel é sintetizado a partir da transesterificação de triglicerídeos, tendo o glicerol também como produto, que é considerada uma molécula plataforma. A partir da sua hidrogenólise, podem-se obter dois produtos, o 1,3-propanodiol e o 1,2-propanodiol. Para aumentar a seletividade para 1,3-propanodiol deve-se utilizar catalisadores com sítios ácidos de Brønsted. O 1,3-PDO é cerca de 6x mais valorizado que o glicerol e pode ser produzido a partir de diversos métodos, mas todos apresentam baixa seletividade e alto custo operacional.

Assim, o propósito central deste trabalho é desenvolver e caracterizar catalisadores heterogêneos Pt-WO₃ suportados em zeólitas ZSM-5 e Y na transformação do glicerol em 1,3-propanodiol. As zeólitas foram impregnadas com 2% de platina e 10% de óxido de tungstênio.

Os materiais foram caracterizados por DRX, FTIR, MEV, adsorção de N₂ e FTIR de piridina. Os difratogramas de raios X evidenciaram que as diversas calcinações não alteraram a estrutura das zeólitas e que as impregnações foram bem-sucedidas. Os espectros de FTIR das amostras apresentaram bandas nas mesmas regiões, evidenciando que as estruturas dos suportes permaneceram inalteradas. As imagens de MEV estão de acordo com a literatura, mostrando as zeólitas com forma, tamanho e distribuição adequados. A partir do resultado da análise por adsorção e dessorção de N₂, foram calculadas áreas superficiais elevadas, na faixa de 450 m² g⁻¹ e 858 m² g⁻¹. A análise por FTIR de piridina evidenciou a presença de sítios ácidos de Brønsted, essenciais para aumentar a seletividade para o produto de interesse.

Assim, as diversas técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores comprovaram que as impregnações foram bem-sucedidas, preservando a estrutura das zeólitas, o que demonstra a eficácia das metodologias adotadas e o potencial dos materiais para a reação estudada.

Palavras-chave: 1,3-propanodiol, glicerol, hidrogenólise, zeólita Y, zeólita ZSM-5.

ABSTRACT - The topics related to sustainable development are currently of great global interest, one of which is biodiesel production. Biodiesel is synthesized through the transesterification of triglycerides, with glycerol also being produced, which is considered a platform molecule. Through its hydrogenolysis, two products can be obtained: 1,3-propanediol and 1,2-propanediol. To increase selectivity towards 1,3-propanediol, catalysts with Brønsted acid sites should be used. 1,3-PDO is about six times more valuable than glycerol and can be produced through various methods, although all present low selectivity and high operational costs.

Thus, the main purpose of this work is to develop, characterize, and evaluate the use of Pt-WO₃ heterogeneous catalysts supported on ZSM-5 and Y zeolites for the conversion of glycerol into 1,3-propanediol. The zeolites were impregnated with 2% platinum and 10% tungsten oxide.

The materials were characterized by XRD, FTIR, SEM, N₂ adsorption, and pyridine-FTIR. The X-ray diffractograms showed that the different calcination processes did not alter the zeolite structures and that the impregnations were successful. The FTIR spectra of the samples presented bands in the same regions, confirming that the structure of the supports remained unchanged. The SEM images were consistent with the literature, showing zeolites with appropriate shape, size, and distribution. From the N₂ adsorption-desorption analysis, high surface areas were calculated, ranging from 450 m²·g⁻¹ to 858 m²·g⁻¹. The FTIR analysis using pyridine evidenced the presence of Brønsted acid sites, which are essential for increasing selectivity toward the desired product.

Thus, the various techniques used for catalyst characterization confirmed that the impregnations were successful, preserving the zeolite structures, which demonstrates the effectiveness of the adopted methodologies and the potential of the materials for the studied reaction.

Keywords: 1,3-propanediol, glycerol, hydrogenolysis, Y zeolite, ZSM-5 zeolite

Introdução

Diante do crescente interesse pelas temáticas vinculadas ao desenvolvimento sustentável, com o objetivo de reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa, destaca-se particularmente o setor de produção de biocombustíveis, em especial o de biodiesel. O biodiesel é sintetizado a partir da transesterificação de triglicerídeos, tendo como produtos o biodiesel e o glicerol (1).

O glicerol é uma molécula plataforma e a partir da sua hidrogenólise, são formados dois produtos, o 1,3-propanodiol (1,3-PDO) e o 1,2-propanodiol. Para aumentar a seletividade para 1,3-propanodiol, deve-se utilizar catalisadores com sítios ácidos de Brønsted (1). Dentre eles, destaca-se os sólidos que contêm como fase ativa a platina juntamente com óxido de tungstênio (2).

Além da hidrogenação, o 1,3-PDO pode ser produzido também a partir da (i) hidratação da acroleína, seguida da hidrogenação do 3-HPA; (ii) hidroformilação do óxido de etileno e do gás de síntese e em seguida a redução do 3-HPA; (iii) fermentação da glicose do milho com a bactéria *E. coli*. Porém esses métodos apresentam baixa seletividade e alto custo operacional, o que justifica o interesse pela obtenção do 1,3-PDO a partir da hidrogenação do glicerol (3).

Na última década diversos projetos de biorrefinarias foram feitos, com a finalidade de converter o glicerol, cada vez mais desvalorizado por causa do contínuo aumento da produção do biodiesel, em 1,3-propanodiol. Esses trabalhos apresentam alta margem de lucro e retorno do investimento em um tempo considerado pequeno (4). O 1,3-PDO é utilizado para produção de PTT, PU, fabricação de resinas insaturadas de poliésteres, anticongelantes e detergentes e como matéria-prima na fabricação de adesivos, tintas e resinas e solvente nas indústrias de alimentos, cosméticos e farmacêutica, entre outras aplicações (1,3).

Nesse contexto, o objetivo do trabalho é sintetizar e caracterizar catalisadores heterogêneos Pt-WO₃ suportados nas zeólitas ZSM-5 e Y, destinados à produção do 1,3-propanodiol.

Experimental

Inicialmente foi realizado um pré-tratamento na zeólita ZSM-5, que é comercializada na sua forma amoniacal (NH₄-ZSM-5), transformando-a para a forma ácida (H-ZSM-5), através de uma calcinação a 500°C por 3h com taxa de aquecimento de 5°C/min.

O WO₃ foi obtido a partir da calcinação de 0,744557 g de AMT (metatungstato de amônio), a 600°C por 3h com taxa de aquecimento de 2°C/min. Já para a preparação da solução 0,1 g mL⁻¹ de ácido hexacloroplatínico foram utilizados 0,2736 g de H₂PtCl₆.6H₂O e 2,736 mL de água destilada.

Também foi realizado um teste para o volume de poros dos suportes (H-ZSM-5 e H-Y), gotejando água destilada e observando o aspecto do material, até que o mesmo ficasse saturado, sendo que o ponto de interesse foi o anterior ao da

saturação. A partir daí tomou-se a decisão de realizar a impregnação de platina (2% m/m) em duas etapas para H-ZSM-5 e em uma etapa para H-Y.

No primeiro caso (H-ZSM-5), após o volume de poros ter sido atingido, o material foi submetido à secagem em estufa a 100°C por 40 minutos e após esse período o restante da solução foi adicionado. A amostra então foi novamente colocada em estufa a 100°C, por 16h e em seguida calcinada em ar em um forno mufla a 500°C por 3h com taxa de aquecimento de 5°C/min. A amostra foi denominada Pt/H-ZSM-5. Já para o suporte H-Y, a impregnação foi realizada em uma etapa, com a amostra submetida à secagem em estufa a 100°C por 16h e calcinada em forno mufla a 500°C por 3h com mesma taxa de aquecimento da anterior, 5°C/min, originando a amostra Pt/H-Y.

Para impregnação dos suportes com os dois metais (platina e tungstênio) foi escolhido o método de impregnação seca, a partir de soluções precursoras de metatungstato de amônio e de ácido hexacloroplatínico, preparadas em laboratório. Os teores mássicos empregados na impregnação foram de 10% para o óxido de tungstênio e 2% para a platina. Assim, primeiramente a solução de metatungstato de amônio foi gotejada nos materiais, que foram então colocados em estufa a 100°C por 16h e calcinados em forno mufla a 600°C por 3h. As amostras foram denominadas WO₃/H-ZSM-5 e WO₃/H-Y. A segunda impregnação foi a partir do gotejamento da solução de ácido hexacloroplatínico, e posteriormente as amostras foram submetidas à secagem em estufa a 100°C por 16h e calcinadas em forno mufla a 500°C por 3h com taxa de aquecimento de 5°C/min. As amostras foram denominadas como Pt-WO₃/HZSM-5 e Pt-WO₃/H-Y.

As amostras sintetizadas estão descritas na Tabela 1:

Tabela 1 - Amostras sintetizadas a partir da impregnação nas zeólitas H-ZSM-5 e H-Y

Amostra	Descrição
Pt/H-ZSM-5	Zeólita H-ZSM-5 impregnada com platina
WO ₃ /H-ZSM-5	Zeólita H-ZSM-5 impregnada com óxido de tungstênio
Pt-WO ₃ /H-ZSM-5	Zeólita H-ZSM-5 impregnada com platina e óxido de tungstênio
Pt/H-Y	Zeólita H-Y impregnada com platina
WO ₃ /H-Y	Zeólita H-Y impregnada com óxido de tungstênio
Pt-WO ₃ /H-Y	Zeólita H-Y impregnada com platina e óxido de tungstênio

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios x (DRX), espectroscopia no infravermelho

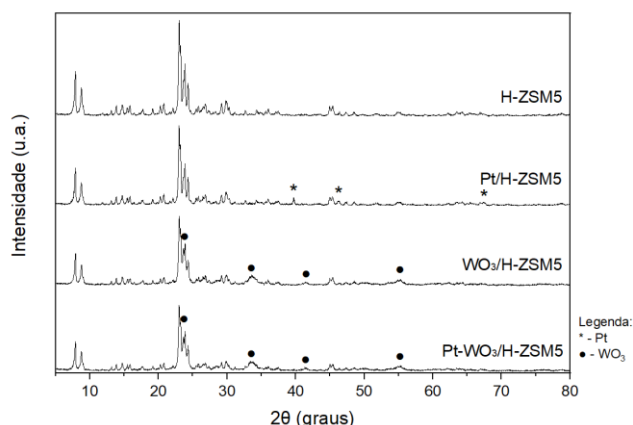
com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de N₂ e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de piridina (py-FTIR).

Resultados e Discussão

❖ Difração de raios X

A partir da análise dos difratogramas da Figura 1, para as amostras contendo H-ZSM-5, nota-se os picos associados a zeólita em $2\theta = 7.9^\circ, 8.8^\circ, 9.1^\circ, 13.9^\circ, 14.8^\circ, 15.5^\circ, 15.9^\circ, 23.1^\circ, 23.3^\circ$ e 23.8° , correspondendo respectivamente aos planos (011), (020), (-111), (012), (031), (-311), (022), (051), (-501) e (511), nos quatro materiais (5). Esse fato evidencia que a sua estrutura não foi modificada com os processos de pré-tratamento e posteriores impregnações. Após as impregnações, percebeu-se a presença dos seguintes picos, descritos na Tabela 2:

Figura 1 - Difratograma de raios x das amostras H-ZSM-5, Pt/H-ZSM-5, WO₃/H-ZSM-5 e Pt-WO₃/H-ZSM-5



Os picos associados ao óxido de tungstênio são relacionados a sua fase ortorrômbica em $2\theta = 23.6^\circ, 33.2^\circ, 33.4^\circ$ e 33.9° (JCPDS no. 04-015-0122) e a sua fase monoclinica em $2\theta = 41.5^\circ$ e 55.2° (JCPDS no. 43-1035) e estão presentes nas duas amostras impregnadas com metatungstato de amônio, evidenciando que não houve alteração aparente na sua estrutura mesmo com a adição da platina. Já os picos associados a platina metálica em fase cúbica de face centrada em $2\theta = 39.7^\circ, 46.3^\circ$ e 67.5° , que representando respectivamente os planos (111), (200) e (220) (JCPDS no. 03-065-2868). Esses picos estão presentes no difratograma da amostra Pt/H-ZSM-5, mas nenhum dos três são identificados no difratograma da amostra Pt-WO₃/H-ZSM-5, o que indica que houve alguma alteração na sua estrutura após a impregnação do metatungstato de amônio. Esse fato pode ser explicado pela ação do uso de um promotor no catalisador, uma vez que uma de suas principais consequências é o aumento da dispersão da fase

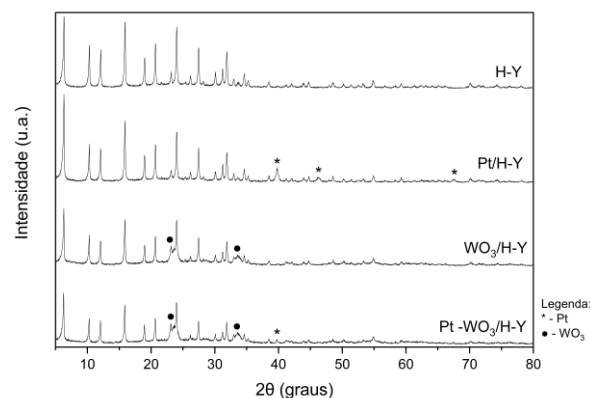
ativa. Com a platina mais dispersa, as partículas tornam-se menores e, por isso, podem não ser detectadas pela técnica utilizada, a qual é sensível apenas a partículas com tamanho superior a 2 nm (6,7).

Tabela 2 - Picos relacionados à platina metálica e ao óxido de tungstênio nos catalisadores contendo H-ZSM-5

Amostra	2θ (°)	Espécie
Pt/H-ZSM-5	39.7	Platina metálica
Pt/H-ZSM-5	46.3	Platina metálica
Pt/H-ZSM-5	67.5	Platina metálica
WO ₃ /H-ZSM-5 e Pt-WO ₃ /ZSM-5	23.6	Óxido de tungstênio
WO ₃ /H-ZSM-5 e Pt-WO ₃ /ZSM-5	33.2-33.9	Óxido de tungstênio
WO ₃ /H-ZSM-5 e Pt-WO ₃ /ZSM-5	41.5	Óxido de tungstênio
WO ₃ /H-ZSM-5 e Pt-WO ₃ /ZSM-5	55.2	Óxido de tungstênio

De forma semelhante, foi evidenciado picos associados a zeólita em $2\theta = 6.3^\circ, 10.3^\circ, 12.1^\circ, 15.9^\circ, 19.0^\circ, 20.7^\circ, 24.1^\circ, 27.5^\circ$ e 31.9° , que representam os planos (111), (220), (311), (331), (511), (440), (533), (642) e (555), respectivamente nos quatro materiais contendo H-Y, conforme mostra a Figura 2, evidenciando que a sua estrutura não foi modificada após todas as etapas realizadas (5). Após as impregnações, percebeu-se a presença dos picos descritos na Tabela 3.

Figura 2 - Difratograma de raios X das amostras H-Y, Pt/H-Y, WO₃/H-Y e Pt-WO₃/H-Y



Os picos associados ao óxido de tungstênio, em $2\theta = 23.1^\circ$, 23.7° , 24.2° e 34.1° , que representam respectivamente os planos (002), (020), (200) e (202) e são relacionados a sua fase monoclinica (JCPDS no. 43-1035) e estão presentes nas duas amostras impregnadas com metatungstato de amônio, evidenciando que não houve alteração aparente na sua estrutura mesmo com a adição da platina. Já os picos associados a platina metálica em fase cúbica de face centrada em $2\theta = 39.7^\circ$, 46.3° e 67.5° , representam os planos (111), (200) e (220), respectivamente (JCPDS no. 03-065-2868). Porém, dos três picos, somente um pico permanece na amostra impregnada com a platina e o promotor, ficando ainda, menos intenso (6,7).

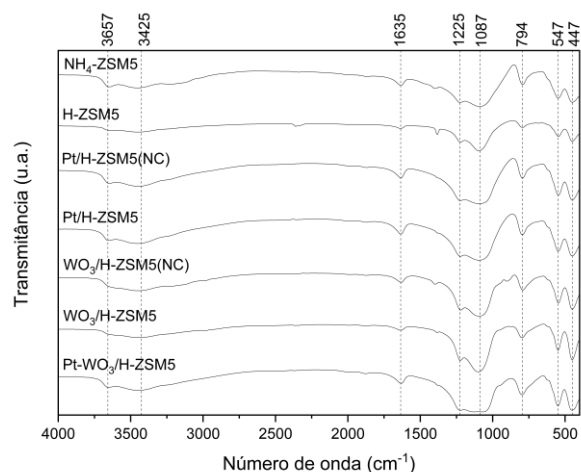
Tabela 3 - Picos relacionados à platina metálica e ao óxido de tungstênio nos catalisadores contendo H-Y

Amostra	2θ ($^\circ$)	Espécie
Pt/H-Y	39.7	Platina metálica
Pt/H-Y	46.3	Platina metálica
Pt/H-Y e Pt-WO ₃ /H-Y	67.5	Platina metálica
WO ₃ /H-Y e Pt-WO ₃ /H-Y	23.1-24.2	Óxido de tungstênio
WO ₃ /H-Y e Pt-WO ₃ /H-Y	34.1	Óxido de tungstênio

❖ Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR de todas as amostras contendo a zeólita H-ZSM-5 (Figura 3) apresentam bandas nas mesmas regiões e com perfis parecidos, e estão descritas na Tabela 4.

Figura 3 - Espectros de FTIR das amostras contendo a zeólita H-ZSM-5



Observação: (NC) - não calcinada

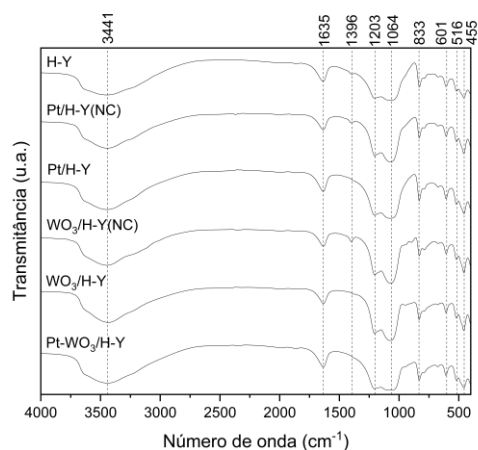
Tabela 4 - Bandas características dos catalisadores suportados em H-ZSM-5

Tipo de vibração	Tipo de ligação	Número de onda (cm ⁻¹)
ν	Si-(OH)-Al	3657
ν	-OH	3425
δ	-OH	1635
δ	(Si, Al)-O-(Si, Al) (externa)	1225
δ	(Si, Al)-O-(Si, Al) (interna)	1087
ν	O-W-O	950
δ	(Si, Al)-O-(Si, Al) (externa)	794
δ	(Si, Al)-O-(Si, Al) (MFI)	547
δ	O-(Si, Al)-O	447

As vibrações de estiramento e deformação angular da ligação -OH em 3425 cm^{-1} e 1635 cm^{-1} são devido a água fisisorvida na superfície dos catalisadores. A banda em 3657 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação -OH do grupo silanol e em 547 cm^{-1} é indicativo de presença de anéis de cinco membros ligados, como já era esperado devido a estrutura MFI da zeólita. As demais bandas são correspondentes às deformações angulares das ligações Si-O e Al-O, características da zeólita ZSM-5. Ainda, a banda de intensidade fraca a moderada, que aparece em 950 cm^{-1} é relacionada a vibração de estiramento da ligação W-O, evidenciando o sucesso na impregnação do promotor (8-10).

De forma similar, os espectros de FTIR de todas as amostras contendo a zeólita H-Y (Figura 4) apresentam bandas nas mesmas regiões e com perfis parecidos, e estão descritas na Tabela 5.

Figura 4 - Espectros de FTIR das amostras contendo a zeólita H-Y



Observação: (NC) - não calcinada

Tabela 5 - Bandas características dos catalisadores suportados em H-Y

Tipo de vibração	Tipo de ligação	Número de onda (cm ⁻¹)
ν	-OH	3441
δ	-OH	1635
δ	(Si, Al)-O-(Si, Al)	1203
δ	(Si, Al)-O-(Si, Al)	1064
ν	O-W-O	950
δ	(Si, Al)-O-(Si, Al)	833
δ	(Si, Al)-O-(Si, Al)	601
δ	(Si, Al)-O-(Si, Al)	516
δ	O-(Si, Al)-O	455

Como já discutido anteriormente, as bandas de maior número de onda são relativas ao estiramento e deformação angular da ligação -OH da água fisicamente adsorvida na superfície e abaixo de 1250 cm⁻¹ são associadas as ligações Si-O e Al-O, características da zeólita H-Y, com exceção da banda de estiramento da ligação W-O em aproximadamente 950 cm⁻¹ (9,11).

❖ Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de piridina (FTIR-py)

As Figuras 7 e 8 apresentam os espectros de FTIR de piridina, para as amostras contendo as zeólitas H-ZSM-5 e H-Y, respectivamente.

Figura 7 - Espectro de FTIR de piridina das amostras H-ZSM-5 e Pt/H-ZSM-5

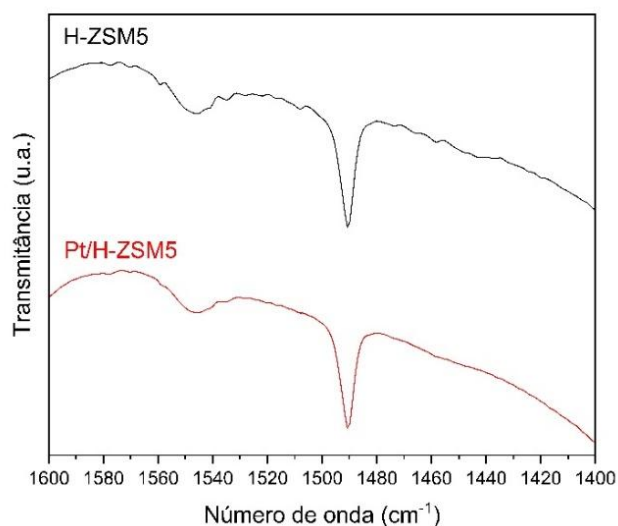
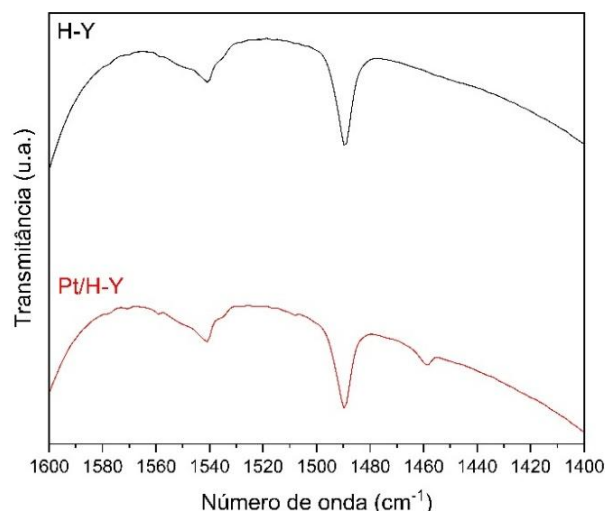


Figura 8 - Espectro de FTIR de piridina das amostras H-Y e Pt/H-Y



Ao analisar os espectros de FTIR de piridina das amostras contendo as zeólitas H-ZSM-5 e H-Y, foram observadas bandas características relacionadas à acidez de Brønsted. A banda em 1490 cm⁻¹, embora também possa associada a sítios ácidos de Lewis, indica a presença geral de sítios ácidos. Já a banda em 1550 cm⁻¹ é exclusiva de sítios ácidos de Brønsted, confirmando a presença desse tipo específico de acidez nas amostras, o que conforme já discutido anteriormente leva a um aumento significativo na seletividade da reação de hidrogenação para o 1,3-propanodiol (12).

❖ Medida de área superficial específica

A partir da análise por adsorção e dessorção de N₂ foi possível calcular os parâmetros texturais, cujos resultados estão expressos na Tabela 6:

Tabela 6 - Parâmetros texturais das zeólitas H-ZSM-5 e H-Y

Amostra	S _{BET} ^a (m ² g ⁻¹)	D _{poros} ^b (nm)	V _{total} ^b (ccg ⁻¹)
H-ZSM-5	450	3,019	0,074
H-Y	858	3,027	0,168

^acalculado pelo método B.E.T.; ^bcalculado pelo método B.J.H.

Como esperado as duas zeólitas apresentam área superficial superior a 300 m² g⁻¹ e diâmetros de poros próximos a 3 nm. O que destoia da literatura é a área superficial específica da zeólita H-ZSM-5, que no presente trabalho apresentou valores acima e também o seu volume de poros, que ficou abaixo dos valores encontrados na literatura (8). Por outro lado, a zeólita H-Y está de acordo

com os trabalhos estudados, com elevada área superficial específica e volume de poros entre $0,10 \text{ ccg}^{-1}$ e $0,33 \text{ ccg}^{-1}$ (10).

❖ Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias relacionadas as amostras contendo H-ZSM-5 (Figura 5) mostram um aglomerado de partículas e sem homogeneidade nos tamanhos e distribuição, que são características da zeólita com razão Si/Al baixa (13). Já as micrografias das amostras contendo H-Y (Figura 6) evidenciam também o que já era esperado a partir da literatura - aglomeração das espécies, mas com forma (cristais de morfologia octaédrica), tamanhos e distribuição uniformes (14).

Figura 5 - Micrografias dos catalisadores Pt/H-ZSM-5 e Pt-WO₃/ZSM-5

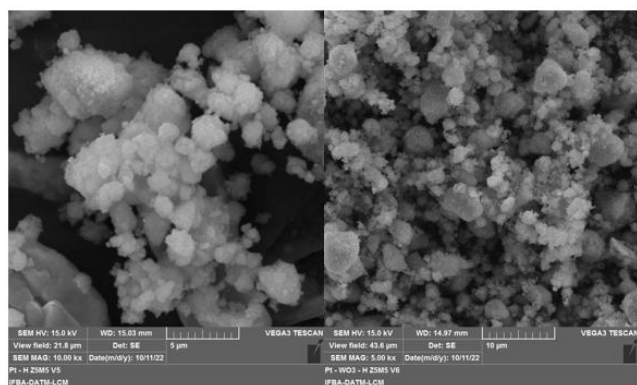
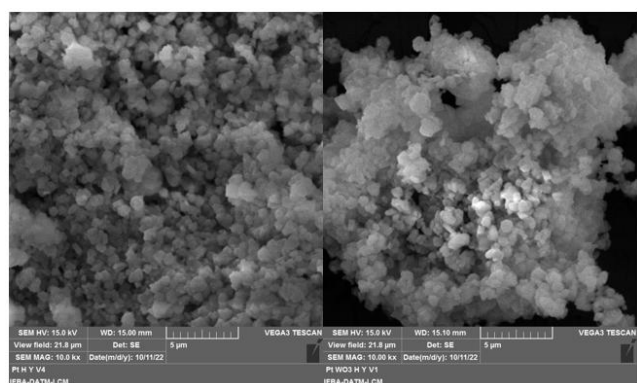


Figura 6 - Micrografias dos catalisadores Pt/H-Y e Pt-WO₃/Y



Conclusões

A caracterização dos catalisadores sintetizados demonstrou que as etapas de calcinação e impregnação foram bem-sucedidas, sem alterar a estrutura das zeólitas. Os difratogramas de raios X e os espectros de FTIR confirmaram a preservação estrutural dos suportes,

enquanto as imagens de MEV revelaram morfologias condizentes com a literatura. As análises de adsorção de nitrogênio indicaram elevadas áreas superficiais específicas e diâmetro de poros adequado, características desejáveis para a aplicação catalítica. Já o FTIR de piridina comprova a presença de sítios ácidos de Bronsted, essenciais para garantir a seletividade da reação para o produto de interesse. Assim, os resultados obtidos comprovam a eficácia das metodologias empregadas e indicam que os catalisadores desenvolvidos são promissores para a reação proposta.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PIBIC-UFBA, ao CNPq, à FAPESB e à CAPES pela concessão das bolsas e pelo apoio à pesquisa no Brasil. Agradecemos também aos grupos parceiros CATAM e GPCM pelas análises realizadas.

Referências

1. D. Sun et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2016**, 193, 75-92.
2. Y. Nakagawa; M. Tamura; K. Tomishige. *Journal of materials chemistry A*. **2014**, 2, 6688-6702.
3. A. da Silva et al. *Catalysis Today*. **2021**, 381, 243-253.
4. J.A. Posada; L.E. Rincón; C.A. Cardona. *Bioresource Technology*. **2012**, 111, 282-293.
5. M. Treacy; J.B. Higgins; R. Von Ballmoos. *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, Elsevier, New York, 1996.
6. L. Gong et al. *Applied Catalysis A: General*. **2010**, 390, 119-126.
7. W. Zhou et al. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2019**, 242, 410-421.
8. R. Balzer et al. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **2014**, 25, 2026-2031.
9. Q. Shu et al. *Process Safety and Environmental Protection*. **2022**, 167, 173-183.
10. F. Jökar; S.M. Alavi; M. Rezaei. *Fuel*. **2022**, 324, p. 124511.
11. L.F. Isernia. *Materials Research*. **2013**, 16, 792-802.
12. A. Mekki et al. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2020**, 30, 2323-2334.
13. L. Shirazi; E. Jamshidi; M.R. Ghasemi. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*. **2008**, 43, 1300-1306.
14. J.A. Oyebojani; P.O. Okekunle; O.S.I. Fayomi. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. **2020**, 2, 100063.

¹pedroalmeidamacedo2000@gmail.com