

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Pt-WO<sub>3</sub> SUPORTADOS EM ZEÓLITA ZSM5 PARA A CONVERSÃO DO GLICEROL A 1,3-PROPANODIOL

Pedro A. Macêdo<sup>1</sup>; Maria L.A. da Silva<sup>1</sup>; Luiz A.M. Pontes<sup>2</sup>; Maria C.G. Correia<sup>2</sup>; Caio L.S. Silva<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Jeremoabo, 147, 40170-115, Salvador, BA, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Rua Prof. Aristides Novis, nº 2, 2nd Floor, Federação, 40210-630.

**Palavras-Chave:** Catálise heterogênea, 1,3-PDO, hidrogenólise

### 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 produto o biodiesel e o glicerol [1,2].

O glicerol é uma molécula plataforma, podendo ser transformada em diversos produtos a partir da sua hidrogenólise (1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, etilenoglicol), desidratação (acroleína e acetol), esterificação (monoglicerídeos), reforma (gás de síntese), oxidação (gliceraldeído, di-hidroxiacetona, ácido glicérico), carboxilação (carbonato de glicerol), eterificação (mono, di e tri éteres), polimerização (poliglicerol) [2].

Como já mostrado, a partir da sua hidrogenólise pode-se obter o produto 1,3-propanodiol (1,3-PDO), que é utilizado para produção de politereftalato de trimetileno (PTT), poliuretano (PU), na fabricação de resinas insaturadas de poliésteres, anticongelantes, detergentes e como matéria-prima na fabricação de adesivos, tintas e resinas e solvente nas indústrias de alimentos, cosméticos e farmacêutica, entre outras aplicações [1,2].

O 1,3-PDO é atualmente produzido a partir da hidratação da acroleína, seguida da hidrogenação do 3-HPA, da hidroformilação do óxido de etileno e do gás de síntese e em seguida a redução do 3-HPA. Pode ser obtido também a partir da fermentação da glicose do milho com a bactéria *E. coli*. Porém, esses processos apresentam alto custo operacional e diversos outros produtos são gerados [2].

A reação de hidrogenólise é baseada em etapas de desidratação, hidrogenação e desidrogenação. A depender das condições de reação e dos catalisadores utilizados na reação, pode ocorrer a mudança do mecanismo de reação e conseqüentemente a diferentes clivagens, C-C ou C-O, resultando em produtos diferentes. Na clivagem da ligação C-C os produtos gerados são de cadeia carbônica menor e na clivagem C-O é retirada uma hidroxila, podendo levar aos produtos 1,2-PDO e 1,3-PDO [4]. Para aumentar a seletividade para 1,3-propanodiol, deve-se utilizar catalisadores com sítios ácidos de Brønsted. Dentre eles, destaca-se como fase ativa a platina juntamente com óxido de tungstênio [3,4].

Diante do exposto, esse trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar promissores catalisadores heterogêneos baseados em Pt-WO<sub>3</sub> suportados em zeólita ZSM5 destinados à transformação do glicerol em 1,3-propanodiol.

## Material e Métodos

### Síntese dos catalisadores:

Para as sínteses dos catalisadores foram utilizados como agentes precursores o metatungstato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), ácido cloroplátinico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e zeólita comercial  $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ .

Inicialmente foi realizado um pré-tratamento para a zeólita ZSM5, que é comercializada na sua forma amoniaca ( $\text{NH}_4\text{-ZSM5}$ ), para a forma ácida. A zeólita foi calcinada em ar em um forno mufla a 500 °C por 3 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min, obtendo-se a zeólita ZSM5 na forma protônica ( $\text{H-ZSM5}$ ). Em seguida, foi impregnada com o teor mássico de 2% de platina através do método de impregnação seca. A solução de ácido hexacloroplátinico (0,1 g/mL) foi adicionada até que o volume de poros do suporte fosse atingido. Após o volume de poros ser atingido, a amostra passou por secagem em estufa a 100 °C por 40 minutos, e em seguida, o restante da solução foi adicionado ao suporte para que o teor estipulado fosse atingido. O material foi seco em estufa a 100 °C por 16 h e calcinado em ar em um forno mufla a 500 °C por 3 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min, originando a amostra Pt/H-ZSM5.

O suporte H-ZSM5 também foi impregnado com 10 % de óxido de tungstênio e 2% de platina, por impregnação seca. Primeiramente foi preparada uma solução de metatungstato de amônio e água destilada. Em seguida, a solução foi adicionada gota a gota ao suporte H-ZSM5. O material foi seco em estufa a 100 °C por 16 h e calcinado em ar em um forno mufla a 600 °C por 3 h com taxa de aquecimento de 2 °C/min, originando a amostra  $\text{WO}_3\text{/H-ZSM5}$ . Depois, a amostra  $\text{WO}_3\text{/H-ZSM5}$  foi impregnada com a solução de ácido hexacloroplátinico (0,1 g mL<sup>-1</sup>) e seca em estufa 100 °C por 16 h. Por fim, foi calcinada em ar em um forno mufla a 500 °C por 3 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min e denominada como Pt- $\text{WO}_3\text{/H-ZSM5}$ .

### Caracterização dos catalisadores:

As análises de Difração de Raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro de raios X Shimadzu, modelo XRD-6100, disponível no Laboratório de Catálise e Meio Ambiente (CATAM), com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{Å}$ ) de 40 kV e 30 mA e no intervalo de 5 a 80° e velocidade de 2 °.min<sup>-1</sup>.

Para as análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), utilizou-se o equipamento Shimadzu, modelo IRPrestige-21 com varredura na faixa de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada em um equipamento da Tescan, modelo VEGA 3 LMU, disponível no Grupo de Pesquisa de Processamento e Caracterização de Materiais (GPCM) do Instituto Federal da Bahia (IFBA). As micrografias foram obtidas a 20 kV, com magnificação de 1.000, 3.000 e 10.000 X.

Já a adsorção e dessorção de nitrogênio foi feita no equipamento Nova Quantachrome 2200 e disponível no Laboratório de Catálise e Meio Ambiente (CATAM). Um pré-tratamento foi realizado a fim de retirar a umidade e voláteis aderidos à superfície do catalisador.

## Resultados e Discussão

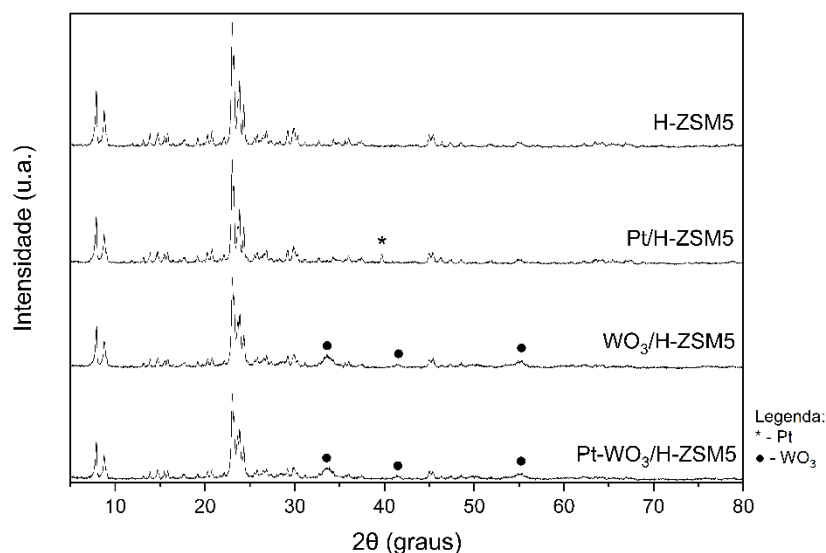
As amostras sintetizadas estão descritas na Tabela 1:

**Tabela 1** - Amostras sintetizadas a partir da impregnação na zeólita H-ZSM5.

Amostra	Descrição
Pt/H-ZSM5	Zeólita H-ZSM5 impregnada com 2% de platina
$\text{WO}_3\text{/H-ZSM5}$	Zeólita H-ZSM5 impregnada com 10% de óxido de tungstênio
Pt- $\text{WO}_3\text{/H-ZSM5}$	Zeólita H-ZSM5 impregnada com 2% de platina e 10% de óxido de tungstênio

A partir da análise dos difratogramas de raios X da Figura 1, notam-se os picos associados a zeólita ( $2\theta = 7.9, 8.8, 23.0, 23.9, 24.3, 29.8$ ) (ICSD: 201183) nos quatro materiais, sugerindo que a sua estrutura não foi modificada com os processos de pré-tratamento e posteriores impregnações.

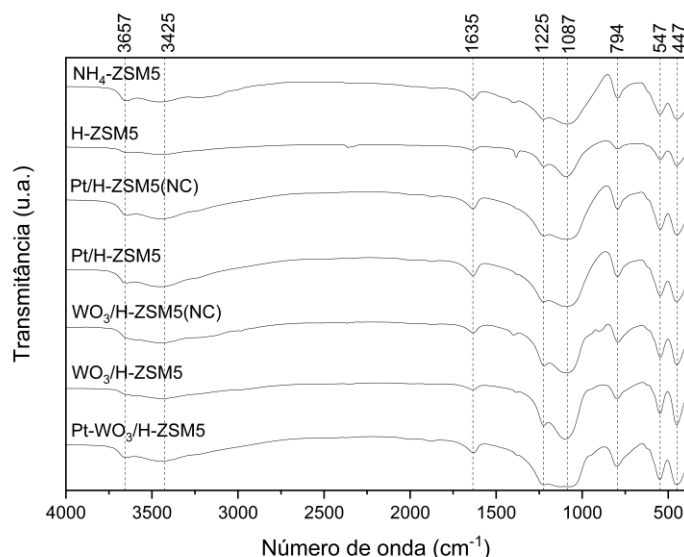
**Figura 1** – Difratograma de raios X das amostras H-ZSM5, Pt/H-ZSM5, WO<sub>3</sub>/H-ZSM5 e Pt-WO<sub>3</sub>/H-ZSM5.



Os picos associados ao óxido de tungstênio ( $2\theta = 33.5, 41.5, 55.2$ ) são relacionados a sua fase ortorrômbica (ICSD: 000836) 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 o pico associado a platina metálica ( $2\theta = 39.7$ ) não aparece na amostra Pt-WO<sub>3</sub>/H-ZSM5. Esse fato pode ser explicado pela maior dispersão da platina no suporte, pois sua impregnação equivale a 2%, já a do WO<sub>3</sub> equivale a 10%. Outro fator que pode ser relevante é seu menor tamanho de partícula, comparado ao óxido.

Nos espectros de FTIR das amostras contendo a zeólita ZSM5 (Figura 2) percebe-se a presença de bandas nas mesmas regiões e com comportamentos parecidos, descritas na Tabela 2:

**Figura 2** - Espectro de FTIR das amostras NH<sub>4</sub>-ZSM5, H-ZSM5, Pt/H-ZSM5(NC), Pt/H-ZSM5, WO<sub>3</sub>/H-ZSM5(NC), WO<sub>3</sub>/H-ZSM5 e Pt-WO<sub>3</sub>/H-ZSM5.



**Tabela 2 - Bandas características dos catalisadores suportados em H-ZSM5**

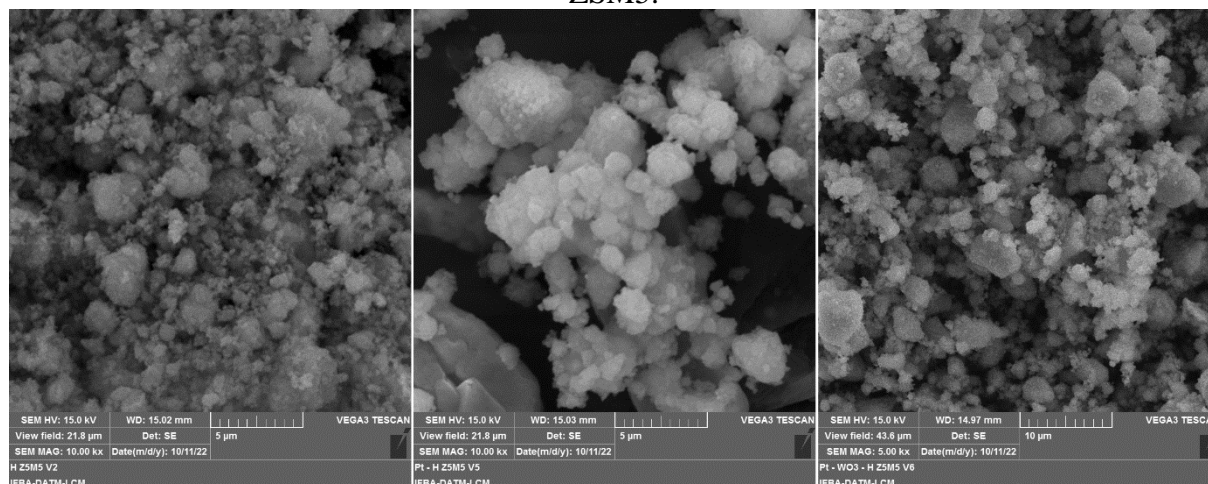
Tipo de vibração	Tipo de ligação	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$	Si-(OH)-Al	3657
$\nu$	-OH	3425
$\delta$	-OH	1635
$\delta$ - alongamento assimétrico	(Si, Al)-O-(Si, Al) (externa)	1225
$\delta$ - alongamento assimétrico	(Si, Al)-O-(Si, Al) (interna)	1087
$\delta$ - alongamento simétrico	(Si, Al)-O-(Si, Al) (externa)	794
$\delta$	(Si, Al)-O-(Si, Al) (MFI)	547
$\delta$	O-(Si, Al)-O	447

Comparativamente, nos espectros de FTIR da zeólita na sua forma comercial e na sua forma ácida percebe-se uma diminuição da banda entre 3100 cm<sup>-1</sup> e 3350 cm<sup>-1</sup> característica do grupo amônio, além das bandas relativas à água adsorvida na superfície. Ainda, comparando as amostras não calcinadas (NC) e as amostras após a calcinação não se percebe modificações significativas, o que sugere que as calcinações não alteraram os grupos funcionais presentes.

As vibrações de estiramento e deformação angular da ligação -OH em 3425 cm<sup>-1</sup> e 1635 cm<sup>-1</sup> são devido a água fissisorvida na superfície dos catalisadores. A banda em 3657 cm<sup>-1</sup> é relacionada ao estiramento do grupo -OH localizado na estrutura cristalina, entre o átomo de Si e Al e por esse motivo essa banda é importante para determinar o número de sítios ativos de Brønsted. Como está bem evidenciado na literatura, para a conversão do glicerol a 1,3-PDO é necessária a presença moderada de sítios ativos na forma de ácidos de Brønsted. Segundo a literatura as bandas características de alto teor de Al (baixa relação Si/Al) são encontradas em aproximadamente 3610 cm<sup>-1</sup>, 3660 cm<sup>-1</sup> (Al-OH) e 3608 cm<sup>-1</sup> (Si-[OH]-Al) e que a desaluminação resulta no desaparecimento completo das três. Portanto, a banda em 3657 cm<sup>-1</sup> indica que a razão Si/Al é intermediária, assim como a literatura recomenda para a conversão desejada. Já a banda em 547 cm<sup>-1</sup> é indicativa de presença de anéis de cinco membros ligados, como já era esperado devido a estrutura da zeólita. Já as demais são características da zeólita ZSM5, das deformações angulares das ligações Si-O e Al-O.

As micrografias relacionadas as amostras contendo H-ZSM5 (Figura 3) mostram um aglomerado de partículas e sem homogeneidade nos tamanhos e distribuição, que são características da zeólita.

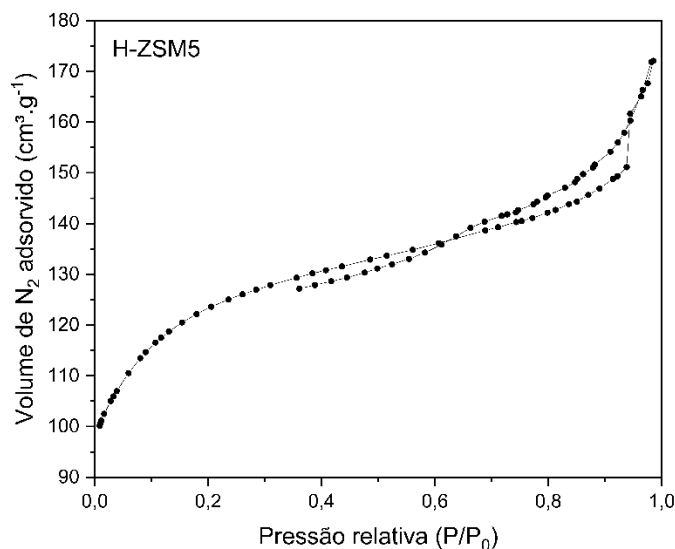
**Figura 3 – Micrografias da zeólita H-ZSM5 e dos catalisadores Pt/H-ZSM5 e Pt-WO<sub>3</sub>/H-ZSM5.**



A partir da análise da isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> (Figura 4) pode-se afirmar que é caracterizada como do tipo IV (de acordo com a IUPAC), com histerese do tipo H4, entre

0,4 e 1,0  $P/P_0$ , característicos de materiais mesoporosos e indicativo do fenômeno de condensação capilar.

**Figura 4** – Isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  do suporte H-ZSM5.



Ainda é possível calcular os parâmetros texturais, pelo método B.E.T.. A área superficial encontrada foi de  $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e pelo método B.J.H. o diâmetro de poros calculado foi igual a  $3,019 \text{ nm}$  e o volume de poros  $0,074 \text{ ccg}^{-1}$ .

Como esperado a zeólita apresenta área superficial superior a  $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro de poros próximos a  $3 \text{ nm}$ . O que destoia é o volume de poros, que no presente trabalho apresentou um valor abaixo dos encontrados na literatura.

### Conclusões

A partir das técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores, procurou-se estudar alguns parâmetros como a eficiência das impregnações e se elas interferiram na estrutura da zeólita. Ao analisar os difratogramas de raios X observou-se picos característicos da zeólita em todas as amostras, legitimando que sua estrutura permaneceu inalterada e os picos característicos da platina e óxido de tungstênio também foram observados, comprovando que as impregnações foram bem-sucedidas. O espectro de FTIR corrobora para essa afirmação, bandas características de deformações angulares das ligações presentes na estrutura da zeólita foram observadas. As micrografias mostram visualmente o que se esperava pela literatura, da mesma forma que a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio.

Portanto, pode-se afirmar que as impregnações foram realizadas com sucesso e que a estrutura da zeólita não foi modificada após todo o processo de impregnação e calcinação.

O próximo passo da pesquisa é avaliar o uso dos promissores catalisadores, através de testes catalíticos na hidrogenólise do glicerol.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da UFBA (PIBIC-UFBA), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e aos grupos CATAM e GPCM pelas análises.

## Referências

- [1] DA SILVA RUY, Alisson Dias et al. Catalysts for glycerol hydrogenolysis to 1, 3-propanediol: A review of chemical routes and market. **Catalysis Today**, v. 381, p. 243-253, 2021.
- [2] ABEYTA, Kimberly Paim et al. Desenvolvimento de catalisadores WO<sub>3</sub>/MMT para a hidrogenólise do glicerol a propanodiol. 2024.
- [3] ZHOU, Wei et al. WO<sub>x</sub> domain size, acid properties and mechanistic aspects of glycerol hydrogenolysis over Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, p. 410-421, 2019.
- [4] SUN, Daolai et al. Glycerol hydrogenolysis into useful C<sub>3</sub> chemicals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 193, p. 75-92, 2016.
- [5] LIU, Lujie et al. Highly active iridium–rhenium catalyst condensed on silica support for hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 256, p. 117775, 2019.
- [6] NAKAGAWA, Yoshinao; TAMURA, Masazumi; TOMISHIGE, Keiichi. Catalytic materials for the hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol. **Journal of materials chemistry A**, v. 2, n. 19, p. 6688-6702, 2014.
- [7] GONG, Leifeng et al. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol over a Pt/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst in aqueous media. **Applied Catalysis A: General**, v. 390, n. 1-2, p. 119-126, 2010.
- [8] WAN, Xiaoyue et al. Interface synergy between IrO<sub>x</sub> and H-ZSM-5 in selective C–O hydrogenolysis of glycerol toward 1, 3-propanediol. **Journal of catalysis**, v. 375, p. 339-350, 2019.
- [9] LONGJIE, L. I. U. et al. Mesoporous WO<sub>3</sub> supported Pt catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1, 3-propanediol. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 7-8, p. 1257-1261, 2012.
- [10] KUROSAKA, Tadahiro et al. Production of 1, 3-propanediol by hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Pt/WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 6, p. 1360-1363, 2008.
- [11] COPELAND, John R. et al. In situ ATR-IR study on aqueous phase reforming reactions of glycerol over a Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Catalysis today**, v. 205, p. 49-59, 2013.
- [12] FOO, Guo Shiou et al. Role of Lewis and Brønsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia. **Acs Catalysis**, v. 4, n. 9, p. 3180-3192, 2014.
- [13] OLSON, D. H. et al. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 15, p. 2238-2243, 1981.
- [14] HOU, Liang-Yuan; SAND, Leonard B.; THOMPSON, Robert W. Nucleation and growth of NH<sub>4</sub>-ZSM-5 zeolites. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, 1986. p. 239-246.
- [15] SADRARA, Mina et al. Rapid determination and classification of zeolites based on Si/Al ratio using FTIR spectroscopy and chemometrics. **Infrared Physics & Technology**, v. 116, p. 103797, 2021.
- [16] KESSOURI, Adel et al. Synthesis of iron-MFI zeolite and its photocatalytic application for hydroxylation of phenol. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, n. 4, p. 2475-2487, 2018.