

## Síntese *one-pot* de catalisadores metal@MFI assistida por líquidos iônicos contendo ânions metálicos

Kayky N. de Souza<sup>1</sup>, Laura H.M. Avila<sup>1</sup>, José S.C. Neto<sup>1</sup>, Grazielli da Rocha<sup>1</sup>, Christian W. Lopes<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Federal University of Paraná (UFPR), Curitiba, Brazil

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - Zeólitas do tipo MFI são amplamente utilizadas em catálise devido à sua alta estabilidade térmica, acidez ajustável e estrutura microporosa bem definida. A incorporação de nanopartículas metálicas nesses materiais melhora suas propriedades catalíticas, porém os métodos convencionais de síntese frequentemente requerem múltiplas etapas, resultando em má dispersão metálica e agregação das partículas. Neste estudo, apresentamos uma abordagem de síntese *one-pot* assistida por líquidos iônicos para a fabricação de catalisadores metal@MFI objetivando uma melhor dispersão metálica e morfologia controlada. Os líquidos iônicos atuam como agentes direcionadores de estrutura e estabilizadores das espécies metálicas, influenciando a formação da estrutura zeolítica enquanto promovem a incorporação uniforme das espécies metálicas. Os catalisadores resultantes foram caracterizados por DRX, UV-Vis, MEV-EDS e MET para avaliar suas propriedades estruturais e texturais.

**Palavras-chave:** zeólitas, líquidos iônicos, OSDAs, peneiras moleculares, catálise heterogênea.

**ABSTRACT** - MFI-type zeolites are widely used in catalysis due to their high thermal stability, tunable acidity, and well-defined microporous structures. Incorporating metal nanoparticles into these materials enhances their catalytic properties, but conventional synthesis methods often require multiple steps, leading to poor metal dispersion and particle aggregation. In this study, we present an ionic-liquid-assisted one-pot synthesis approach to fabricate metal@MFI catalysts to improve metal dispersion and control morphology. Ionic liquids serve as structure-directing agents and stabilizers for the metallic species, influencing the zeolite framework formation while simultaneously promoting the uniform incorporation of metal species. The resulting catalysts are characterized by XRD, UV-Vis, SEM-EDS and TEM to evaluate their structural and textural properties.

**Keywords:** zeolites, ionic liquids, OSDAs, molecular sieves, heterogeneous catalysis.

### Introdução

As zeólitas, especialmente aquelas com estrutura do tipo MFI (Mobil-5), têm sido amplamente empregadas em catálise devido às suas propriedades estruturais e físico-químicas únicas. Nos últimos anos, estudos sobre a estabilização de espécies metálicas em zeólitas cresceram consideravelmente, impulsionados pelas propriedades promissoras desses sistemas, como a alta atividade intrínseca dos centros metálicos, resultante de modificações eletrônicas associadas à redução no tamanho das partículas (1). As zeólitas oferecem um ambiente ideal para a obtenção controlada e uniforme de nanoespécies metálicas, já que seus espaços confinados evitam a aglomeração de átomos isolados ou pequenos clusters, fenômeno conhecido como estabilização por confinamento.

A incorporação de nanopartículas metálicas em estruturas zeolíticas aprimora significativamente o desempenho catalítico, mas métodos convencionais de síntese frequentemente requerem múltiplas etapas e resultam em dispersão metálica limitada. Neste contexto, diferentes topologias zeolíticas têm se mostrado capazes de direcionar a formação de espécies metálicas com propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas únicas. Este trabalho investigou a síntese de sistemas M@zeólita (M = Co, Fe e

Pd) e aplicação catalítica do sistema Pd@MFI para a reação de semi-hidrogenação de alcinos.

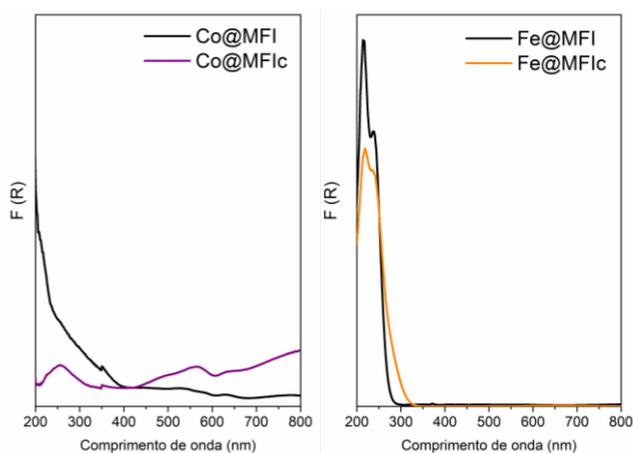
Uma abordagem inovadora baseada na síntese *one-pot* assistida por líquidos iônicos foi adotada, utilizando líquidos iônicos à base de imidazólio contendo ânions metálicos como co-agentes direcionadores de estrutura (2). Esses líquidos iônicos desempenham papéis cruciais resultando em uma rota mais eficiente, sustentável e com melhor distribuição metálica. Essa estratégia oferece um caminho promissor para o desenvolvimento de materiais catalíticos avançados com ampla aplicabilidade em transformações químicas diversas.

### Experimental

Para a síntese do gel homogêneo da zeólita MFI foram utilizados o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) como agente direcionador de estrutura e o tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de silício. Esses reagentes foram misturados com água destilada e agitados com um agitador magnético por 6 horas dentro de um béquer de plástico para hidrólise do TEOS e, após esse tempo, um líquido iônico contendo o metal (**Esquema 1**) foi adicionado para incorporação metálica (com quantidade calculada para atingir 1% de metal em relação à massa de SiO<sub>2</sub>). O gel foi agitado por mais 15 minutos e foi posteriormente despejado

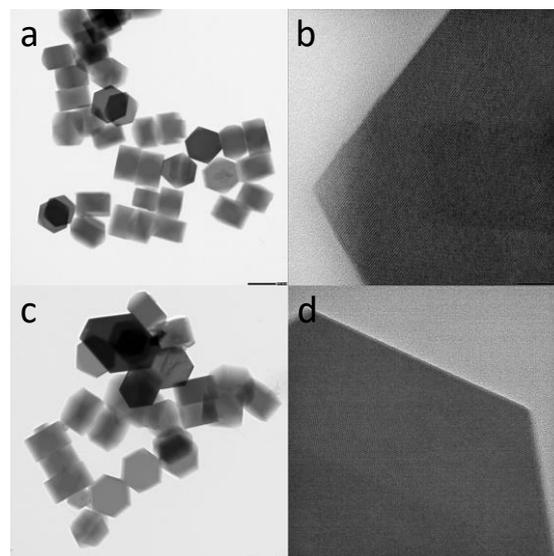


material, a presença de Co na rede zeolítica não é comum (7-8). Os espectros da amostra Co@MFI antes e após calcinação aparentam ter uma evolução entre os dois estados e apresentam diversas bandas que podem ser atribuídas tanto a  $\text{Co}^{2+}$  em rede como também poderiam estar relacionadas a espécies oxídicas de cobalto. Outras técnicas de caracterização são necessárias para uma melhor atribuição do entorno local e estados de oxidação dos átomos de Co nessa amostra.



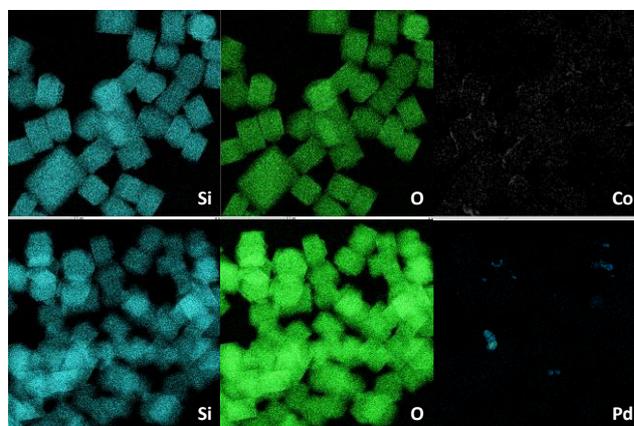
**Figura 3.** Espectros de UV-vis em modo refletância difusa dos sólidos obtidos antes e após calcinação: Co (esquerda) e Fe (direita).

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (**Figura 4**) confirmaram a elevada homogeneidade de tamanhos de partícula dos materiais metal@MFI. À primeira vista, não foi possível identificar as espécies metálicas/oxídicas no caso da Co@MFI devido a dispersão das espécies e, conseqüentemente, pouca diferença de contraste. No caso da Pd@MFI, os mapeamentos a seguir auxiliaram nessa identificação uma vez que tampouco foi possível observar partículas de Pd em modo transmissão e em campo claro. Até o momento não foi possível a realização do MET da amostra Fe@MFI.



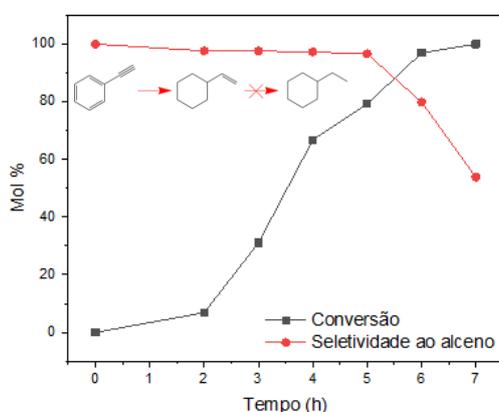
**Figura 4.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das zeólitas Co@MFI (a-b) e Pd@MFI (c-d), ambas calcinadas.

Através do mapeamento químico obtido utilizando a espectroscopia de energia dispersiva acoplada ao microscópio eletrônico de transmissão em modo varredura (**Figura 5**) foi possível verificar a distribuição espacial das espécies de Co e Pd nas amostras Co@MFI e Pd@MFI calcinadas, respectivamente. No mapeamento de Co da amostra Co@MFI (**Figura 5a-b**), é possível verificar que o cobalto está distribuído ao longo das partículas de MFI, entretanto, ao observar as bordas dos cristais hexagonais verifica-se certa aglomeração, o que poderia estar relacionado ao resultado de UV-Vis quanto a presença de fases oxídicas de cobalto. Já no caso da amostra Pd@MFI, observa-se também a presença de Pd ao longo dos cristais de MFI, porém com grandes aglomerados de Pd, o que no caso desta amostra, vai na direção oposta do objetivo deste estudo.



**Figura 5.** Imagens de mapeamento químico obtidas através da microscopia eletrônica de transmissão em modo varredura (STEM-EDS) das zeólitas Co@MFI (acima) e Pd@MFI (abaixo), ambas calcinadas.

A reação de semi-hidrogenação de fenilacetileno foi realizada para estudar a reatividade do sistema Pd@MFI (**Figura 6**). É possível observar que a conversão do fenilacetileno a estireno aumenta com o passar das horas de reação, provavelmente pela redução *in situ* de PdO a Pd<sup>0</sup>, alcançando ~100% de conversão em 6 horas. A seletividade se mantém alta até a quinta hora de reação e então começa a decair indicando a sobrehidrogenação do fenilacetileno ao etilbenzeno. Com uma baixa concentração de fenilacetileno no meio reacional e um catalisador rico em hidretos de paládio ( $\beta$ -PdH - que é conhecido por reduzir a seletividade via sobrehidrogenação), a seletividade atinge valores abaixo de 60% no final da reação.



**Figura 6.** Resultado catalítico na reação de semihidrogenação de fenilacetileno da amostra de zeólita Pd@MFI reduzida *in situ*.

## Conclusões

Este trabalho demonstrou com sucesso a aplicação de uma estratégia de síntese *one-pot* assistida por líquidos iônicos (LIs) contendo ânions metálicos para a preparação de catalisadores do tipo metal@MFI (M = Co, Fe, Pd). A metodologia proposta permitiu a cristalização da estrutura zeolítica MFI na presença das espécies metálicas, como confirmado por difração de raios X, que indicou a formação da fase MFI para todas as amostras, embora com um leve grau de amorfização observada para o material contendo paládio (Pd@MFI). A análise por microscopia eletrônica de varredura corroborou a obtenção da morfologia hexagonal característica da MFI, com tamanhos de partícula na faixa de 200-500 nm, sem evidências de partículas metálicas segregadas em escala micrométrica. A incorporação dos metais foi investigada por diferentes técnicas. A espectroscopia de UV-Vis sugeriu a possível inserção de íons Fe<sup>3+</sup> e Co<sup>2+</sup> na rede da zeólita, particularmente no caso do ferro, além da formação de espécies extra-rede (oligômeros de óxido de ferro e espécies oxídicas de cobalto) após a calcinação, indicando a complexidade do estado final do metal, especialmente para o cobalto, que necessita de investigações adicionais para elucidação completa. A análise por microscopia eletrônica de transmissão e mapeamento químico por STEM-EDS

revelou que, embora o cobalto e o paládio estivessem distribuídos ao longo dos cristais de MFI, ocorreram fenômenos de aglomeração. No caso do Co@MFI, notou-se uma concentração maior nas bordas dos cristais, enquanto para o Pd@MFI, observaram-se grandes aglomerados de paládio, um resultado que se opõe ao objetivo de obter alta dispersão metálica através desta metodologia. O desempenho catalítico do material Pd@MFI foi avaliado na reação de semi-hidrogenação do fenilacetileno. O catalisador mostrou-se ativo, alcançando conversão próxima de 100% em 6 horas, o que foi atribuído à redução *in situ* de espécies de óxido de paládio a paládio metálico. Contudo, a seletividade para o estireno, produto desejado, diminuiu consideravelmente após 5 horas de reação, indicando a ocorrência de sobre-hidrogenação para etilbenzeno. Este comportamento foi associado à formação de hidretos de paládio ( $\beta$ -PdH), conhecidos por favorecerem a hidrogenação completa. Em suma, a síntese *one-pot* assistida por LIs mostrou-se uma rota viável para a preparação de materiais metal@MFI, mas desafios persistem no controle fino da dispersão metálica, como evidenciado pela aglomeração do paládio, e na caracterização detalhada do estado das espécies metálicas incorporadas, como no caso do cobalto. A atividade catalítica foi demonstrada, mas a otimização da seletividade é necessária para aplicações práticas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal do Paraná (UFPR) e ao Instituto de Tecnología Química (ITQ-UPV-CSIC, Valencia/Espanha) pelo suporte e acesso à infraestrutura laboratorial. Agradecemos também ao CNPq pela bolsa que possibilitou a realização desse trabalho.

## Referências

1. L. Liu; A. Corma; Chem. Rev. **2018**, 118, 10, 4981.
2. J. Estager; J.D. Holbrey; M. Swadzba-Kwasny; Chem. Soc. Rev. **2014**, 43, 847.
3. N. Martín *et al.* Chem. Eur. J. **2017**, 23, 13404.
4. G.I. Panov *et al.* Appl. Catal., A **1992**, 82, 31.
5. S. Bordiga *et al.* Chem. Rev. **2013**, 113, 1736.
6. J. Pérez-Ramírez *et al.* J. Catal. **2005**, 232, 318.
7. B. Wan *et al.* J. Catal. **1991**, 128, 458.
8. W. Li *et al.* Adv. Funct. Mater. **2025**, 35, 2414231.