

Investigação da dopagem de *clusters* de Pd via migração de átomos de B da estrutura de zeólitas MFI

Henrique R. da Silva¹, Kayky N. de Souza¹, Laura H. M. Avila¹, Diego Guedes-Sobrinho¹, Christian W. Lopes¹

¹Department of Chemistry, Federal University of Paraná (UFPR), Curitiba, Brazil

Resumo/Abstract

RESUMO – Este trabalho aborda a síntese de clusters de paládio (Pd) encapsulados em zeólita MFI, com ênfase na modulação estrutural e eletrônica desses clusters para aplicação em reações catalíticas de hidrogenação de alcinos. A estratégia sintética adotada foi do tipo one-pot, utilizando diferentes precursores de Pd e a incorporação de boro (B) à estrutura zeolítica como abordagem para induzir a migração de átomos de B durante a calcinação. Essa migração pode favorecer a formação de ligas intersticiais Pd–B. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), adsorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados preliminares indicam que a presença de B influencia nos parâmetros estruturais da zeólita MFI e o complexo Pd(en)₂Cl₂ encapsulado nos canais da zeólita transforma-se em espécies de PdO após a calcinação. Análises complementares estão em andamento para confirmar a migração do B da rede zeolítica e a interação entre as espécies de PdO e B geradas, que poderão ter impacto significativo na semi-hidrogenação de fenilacetileno.

Palavras-chave: zeólita, MFI, cluster, catálise.

ABSTRACT - This work addresses the synthesis of palladium (Pd) clusters encapsulated in MFI zeolite, with emphasis on the structural and electronic modulation of these clusters for application in catalytic hydrogenation of alkynes. A one-pot synthetic strategy was employed, using different Pd precursors and the incorporation of boron (B) into the zeolite framework as an approach to induce B atom migration during calcination. This migration may promote the formation of interstitial Pd–B alloys. The resulting materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption, and scanning electron microscopy (SEM). Preliminary results have indicated that the presence of B influences the structural parameters of the MFI zeolite, and that the Pd(en)₂Cl₂ complex encapsulated within the zeolite channels is transformed into PdO species upon calcination. Additional analyses are underway to confirm the migration of B from the zeolitic framework and the interaction between the resulting PdO and B species, which may have a significant impact on the semi-hydrogenation of phenylacetylene.

Keywords: zeolite, MFI, cluster, catalysis.

Introdução

Clusters metálicos vêm sendo estudados como potenciais catalisadores em diversos tipos de reações, como a hidrogenação catalítica de olefinas (1,2). Como proposta, a utilização de partículas subnanométricas de paládio (Pd) se mostra eficiente e promissora, apresentando bons resultados neste tipo de reação, porém, o controle da estabilidade em correlação com sua atividade catalítica, incluindo o impacto promovido por modificações estruturais e eletrônicas pelo ambiente químico, ainda permanece como um desafio a ser superado (3,4). Em resposta a isso, surge uma nova abordagem baseada na dopagem com átomos de boro (B), visando um maior controle estrutural e eletrônico do processo (5).

Nesse contexto, zeólitas são materiais promissores, sendo muito conhecidos por sua estrutura altamente ordenada e com alta estabilidade térmica (6,7), oferecendo ambientes favoráveis para a estabilização de *clusters* metálicos baseados em Pd, ao mesmo tempo que permite avançar na incorporação de heteroátomos na sua estrutura,

como o B. A estratégia de utilizar-se da migração dos sítios de B na cavidade zeolítica é inovadora e permite modular controladamente as propriedades eletrônicas e estruturais de *clusters* de Pd.

Na incorporação do B na estrutura da MFI, logo após a síntese, o B fica hidratado ou complexado na forma de borato, participando de interações com as moléculas de água e os agentes direcionadores de estrutura (SDAs). Desse modo, os átomos de B podem participar como substituintes parciais na rede cristalina ou como intersticiais, mas não de forma estável (8,9). Após a calcinação, com a remoção das moléculas orgânicas e da água, o B se incorpora na estrutura cristalina de maneira mais estável, pois consegue substituir isomorficamente o silício em sítios tetraédricos, conferindo uma acidez de Brønsted ou Lewis a depender da sua coordenação local, mas também podendo migrar para posições extra-rede.

Este trabalho investiga a estratégia de síntese de sistemas PdB@MFI, via migração de átomos de B de certas posições em rede para extra-rede após calcinação, tendo

como objetivo a formação de clusters baseados em átomos de B e Pb, formando sistemas bimetálicos Pd-B. Para tal, foram utilizadas técnicas experimentais bem estabelecidas, seguidas por análises dos efeitos estruturais e eletrônicos envolvidos.

Experimental

Sete amostras foram preparadas para estudar o efeito da presença do B isomórficamente substituído na zeólita MFI para estudar a influência da fonte de Pd (1-butil-3-metilimidazólio tetracloropalatado e complexo dicloro-bis(etilenodiamina) paládio(II)) nas espécies formadas. As amostras sintetizadas com o 1-butil-3-metilimidazólio tetracloropalatado foram abreviadas como Pd₁ e as sintetizadas com o complexo dicloro-bis(etilenodiamina)paládio(II) foram abreviadas como Pd₂. O restante da nomenclatura das amostras refere-se a presença ou não de B, bem como de algum aditivo na síntese como, por exemplo, potássio. As zeólitas MFI e B@MFI seguiram o mesmo procedimento de síntese, porém, sem a adição da fonte de Pd. A metodologia de síntese dos materiais encontra-se a seguir.

Procedimentos de síntese

Para a amostra Pd₁@MFI (rede puramente silícica) foi utilizado o método de síntese *one-pot* com as respectivas massas: 4,12 g de ortossilicato de tetraetila (TEOS) da Sigma-Aldrich ($\geq 99,9\%$), 4,06 g de hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) da Sigma-Aldrich (40%), 10,05 g de água destilada e 0,0581 g (0,110 mmol de Pd₁) do líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio tetracloropalatado (BIMPd). Para a amostra Pd₁-B@MFI, os mesmos reagentes acima foram utilizados, mas agora com a adição de 0,05 g de ácido bórico P.A da Neon (relação molar Si/B de 24,5). Para as amostras Pd₂@MFI e Pd₂-B@MF os mesmos passos anteriores foram realizados, mas trocando o líquido iônico por 0,650 mL de uma solução estoque do complexo [Pd(en)₂]Cl₂ a 0,177 mol.L⁻¹. Para a amostra K-Pd₂-B@MFI os passos acima foram feitos com a adição de 0,0589 g de KCl (10).

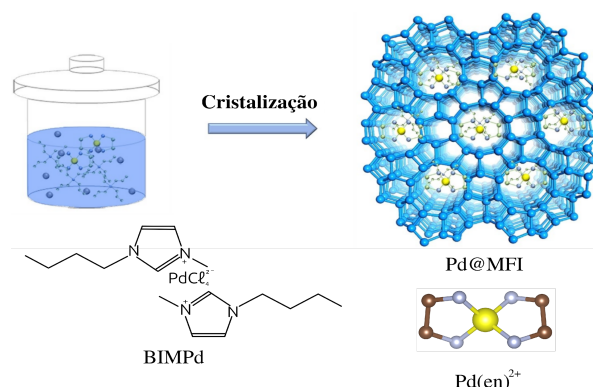


Figura 1. Processo de síntese *one-pot* dos materiais Pd@MFI proposto neste trabalho. Figura adaptada de Bai *et al.* (11).

Os reagentes foram submetidos a agitação magnética durante 6h para a hidrólise do TEOS e colocados sob aquecimento contínuo durante 4 d a 175 °C em autoclaves de aço inox, revestidas internamente com teflon. Após isso, a autoclave foi retirada da estufa, resfriada em água corrente e os sólidos foram isolados por centrifugação a 10000 rpm durante 5 min, lavando com água destilada qsp até neutralizar o pH. A secagem das amostras foi realizada primeiramente a 90 °C durante 24 h para remover a água residual superficial, e posteriormente, uma calcinação iniciada a 25 °C com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ até 600 °C, mantendo esta temperatura durante 6 h.

Métodos de Caracterização

As amostras secas foram caracterizadas pelos seguintes métodos: difração de raios X (DRX), fisissorção de N₂ (método BET, t-plot Harkins-Jura-de Boer e regra de Gurvich) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Análises de difração de raios X utilizando luz síncrotron, microscopia eletrônica de transmissão (MET-EDS) e de redução a temperatura programada (H₂-RTP) estão em andamento no momento da escrita deste trabalho. Análises de RMN de ¹¹B serão realizadas para estudar o ambiente local dos átomos de B.

Resultados e Discussão

Caracterização por DRX

Os dados de DRX para as amostras *as-made* de MFI sintetizadas com Pd e também com adições de potássio e B nas estruturas estão apresentados na **Figura 1**. É possível observar que todos os materiais sintetizados resultaram na fase zeolítica MFI, independente da composição química empregada no gel de síntese, porém com diferentes cristalinidades, em especial para a amostra Pd₁@MFI. Próximo ao ângulo de 33°, não é possível observar picos relacionados ao óxido de paládio (PdO) *bulk*, sendo que na maioria dos casos o pico é inexistente, o que pode indicar uma considerável dispersão na matriz da zeólita com

clusters ou até átomos isolados de Pd, ou também, porque a porcentagem de Pd na estrutura é bem pequena.

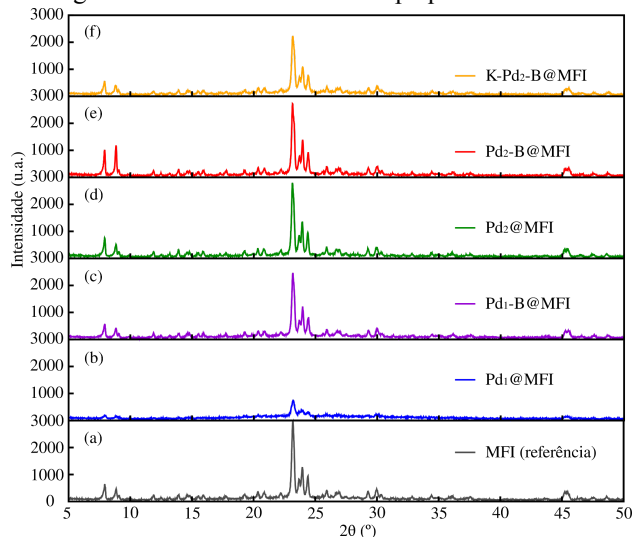


Figura 2. Difratogramas de raios X MFI (referência) e das amostras de Pd@MFI não calcinadas.

Não foi possível observar padrões de deslocamento dos picos da MFI relacionados à presença do B, o que pode estar relacionado a baixa resolução dos difratogramas coletados. Já para as amostras calcinadas (**Figura 3**), é possível verificar a modificação das intensidades dos picos em diversas regiões do difratograma devido à remoção do direcionador de estrutura e das moléculas de água do interior dos canais zeolíticos. Ainda, é possível observar o ligeiro desenvolvimento do pico de PdO em $\sim 33^\circ$.

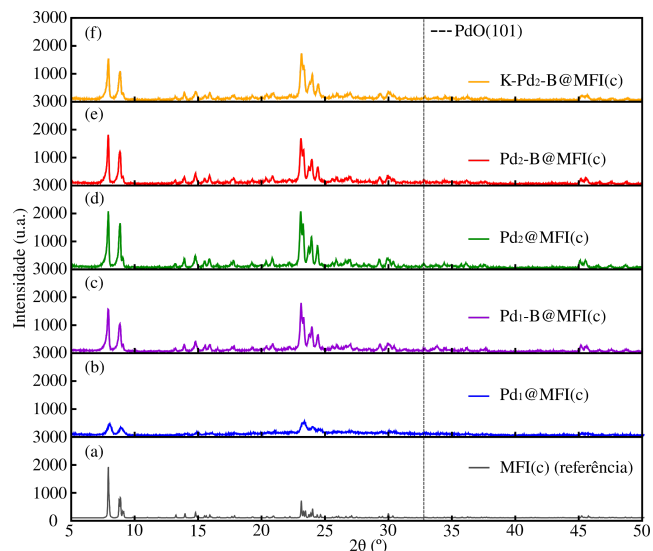


Figura 3. Difratogramas de raios X MFI (referência) e das amostras de Pd@MFI calcinadas.

As caracterizações por adsorção de N_2 foram feitas para as amostras de MFI, B@MFI e Pd₁-B@MFI como apresentado na **Figura 4**.

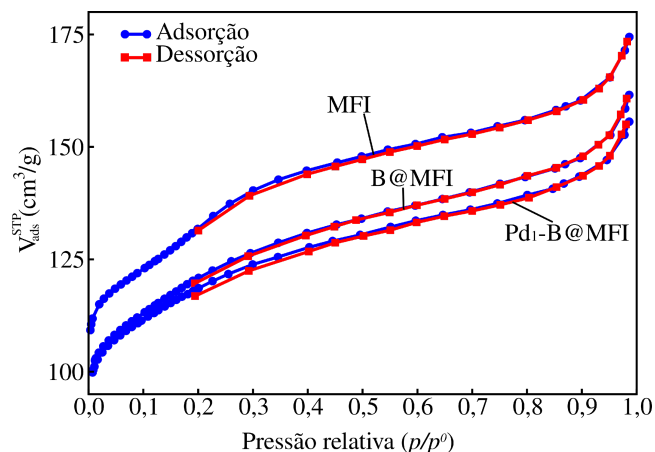


Figura 4. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para as amostras calcinadas: MFI, B@MFI e Pd₁-B@MFI.

É possível observar que as isotermas apresentam um volume adsorvido de N_2 elevado a baixas pressões, o que é característico de materiais zeolíticos. Entretanto, após a formação do ponto B em pressões menores a 0,1 de p/p^0 , ocorre uma inclinação do volume adsorvido até 0,3 de p/p^0 , sendo este comportamento mais pronunciado no material puramente silício (MFI). Esse “degrau” diminui com a adição do B aos materiais, o que é um indicativo de que a natureza química do adsorvente está influenciando o formato da isoterma. Como esperado, a MFI pura apresenta maior volume de N_2 em seus poros, revelando uma maior área específica em relação aos outros materiais (**Tabela 1**). Com a introdução de B na estrutura (B@MFI), há diminuição do volume adsorvido, possivelmente por um bloqueio parcial dos canais e intersecções pelas espécies de B extra-rede. A presença de Pd no material Pd₁-B@MFI não afetou significativamente as propriedades do material, que apresentou praticamente os mesmos valores da amostra B@MFI.

A **Tabela 1** resume os valores de propriedades texturais dos materiais sintetizados, i.e. área específica (S_{BET}), volume microporoso (V_μ) e o volume total de poros (VTP).

Tabela 1. Propriedades texturais de algumas amostras sintetizadas neste trabalho.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	V_μ (cm ³ /g)	VTP (cm ³ /g)
MFI	495	0,13	0,27
B@MFI	447	0,12	0,24

Caracterizações por fisissorção de N_2

Pd ₁ -B@MFI	452	0,11	0,25
------------------------	-----	------	------

Caracterizações por MEV

As caracterizações por MEV foram realizadas utilizando as amostras calcinadas MFI, B@MFI e Pd₁-B@MFI (**Figura 5**). Análises em modo de elétrons retroespalhados não mostraram a presença de partículas grandes de PdO, o que indica que os *clusters* estão majoritariamente dentro dos canais da zeólita MFI. As zeólitas sintetizadas apresentam a morfologia característica para a topologia MFI, e é possível observar que a adição de B ao gel de síntese tampouco alterou a morfologia do material.

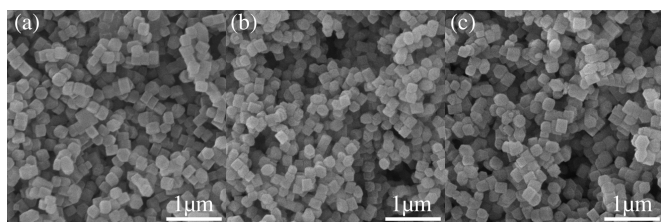


Figura 5. Caracterizações por MEV com magnificação de 70000x para as amostras: (a) MFI, (b) B@MFI, e (c) Pd₁-B@MFI.

Dessa forma, os resultados apresentados reforçam o potencial da abordagem *one-pot* na síntese de sistemas zeolíticos funcionalizados com Pd. Apesar das limitações analíticas enfrentadas na detecção direta do B (devido à limitação do MEV-EDS em detectar elementos de baixo número atômico, como o B), acredita-se que sua presença pode impactar positivamente na obtenção de espécies ativas na semi-hidrogenação de alcinos. Este estudo inicial estabelece uma base sólida para investigações mais aprofundadas, que permitirão compreender melhor os efeitos eletrônicos e estruturais induzidos pela presença de B e seu papel na performance catalítica dos materiais obtidos.

Conclusões

Este trabalho demonstrou o sucesso da síntese *one-pot* assistida por BIMPd e por [Pd(en)₂]Cl₂ para o controle estrutural e eletrônico de partículas de paládio encapsuladas em zeólitas B@MFI. A estratégia central envolveu a incorporação de B na estrutura da zeólita, seguida por sua possível migração após o tratamento térmico a 600 °C, com o objetivo de modular os sítios disponíveis e formar *clusters* altamente dispersos. Embora as diferenças nos difratogramas de raios X sugiram alterações estruturais compatíveis com a presença de B, não foi possível confirmar diretamente sua incorporação, principalmente devido à limitação do MEV-EDS em detectar elementos de baixo número atômico, como o B. Por se tratar de um estudo preliminar, caracterizações adicionais como XPS, RMN de estado sólido ou técnicas espectroscópicas e/ou de espalhamento com luz síncrotron estão em andamento para elucidar de forma mais completa a interação entre Pd e B nos sistemas sintetizados. Os resultados iniciais destacam o potencial dessa abordagem na obtenção de clusters de Pd com características promissoras para aplicações catalíticas em reações de semi-hidrogenação de alcinos, contribuindo para o avanço no desenvolvimento de zeólitas funcionalizadas com maior controle e eficiência.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal do Paraná (UFPR) e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) pelo suporte e acesso à infraestrutura laboratorial. Agradecemos também à CAPES pela bolsa que possibilitou a realização deste trabalho.

Referências

1. D. Astruc; F. Lu; J. R. Aranzaes. *Angewandte Chemie International Edition*. **2005**, 44, 7852-7872.
2. Z. Ou; Y. Li; W. Wu; Y. Bi; E. Xing; T. Yu; Q. Chen. *Chemical Engineering Journal*. **2022**, 430, 1385-8947.
3. W. Wang; X. Zhang; S. Weng; C. Peng. *ChemSusChem*. **2024**, 17, e202400104.
4. B. R. Cuenya. *Thin Solid Films*. 2010, 518, 3127-3150.
5. M. Wang; X. Qin; K. Jiang; Y. Dong; M. Shao; W. B. Cai. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2017**, 121, 3416-3423.
6. A. Corma. *Chemical reviews*. **1997**, 97, 2373-2419.
7. S. B. Kulkarni; V. P. Shiralkar; A. N. Kotasthanc; R. B. Borade; P. Ratnasamy. *Zeolites*. **1982**, 2, 313-318.

8. Y. Ma; L. Wang; L. Chen; M. Shen; X. Yang; T. Wang; F. Yuan; Y. Zhou; J. Wang; H. Zhu. *CrystEngComm*. **2022**, 24, 2118–2125.
9. R. de Ruiter; J. C. Jansen; H. van Bekkum. *Zeolites*. **1992**, 12, 56–62.
10. A. M. Gómez-Aldaraví; R. Millán; I. Millet; A. Alós; A. Vidal-Moya; R. J. Meyer; C. Martínez; A. Corma; M. Boronat; P. Serna; M. Moliner. *Journal of the American Chemical Society*. **2025**, 147, 12833.
11. R. Bai; G. He; L. Li; T. Zhang; J. Li; X. Wang; X. Wang; Y. Zou; D. Mei; A. Corma; J. Yu. *Angewandte Chemie*. **2023**, 135, e202313101.