

Nanofibras de Al_2O_3 de gran superficie y acidez sintetizadas por electrospinning y recubiertas con mordenita

Rodriguez-Olguin, Miguel A.¹; Cruz-Herbert, Rosa Neri²; Hanan. Atia³; Bosco, Marta⁴; Santos-Lopez, Ivan²; Susarrey-Arce, Arturo¹, A. De Haro Del Río, David²; Aguirre, Alejo^{4*}; Gardeniers, Han¹

¹Mesoscale Chemical Systems, MESA+ Institute, University of Twente, PO. Box 217, 7500AE, Enschede, The Netherlands

²Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Pedro de Alba S/N., San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 6645, México

³Leibniz Institute for Catalysis, Albert-Einstein-Straße 29a, D-18059, Rostock, Germany

⁴Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Universidad Nacional del Litoral, CONICET, Güemes 3450, S3000GLN, Santa Fe, Argentina. *aaguirre@santafe-conicet.gov.ar

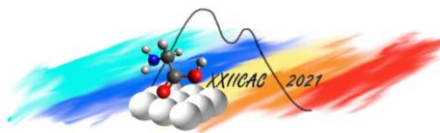
Palabras Claves: alumina, nanofibras híbridas, zeolitas, acidez, electrospinning

Resumen

La alúmina (Al_2O_3) es uno de los materiales más utilizados en catálisis. Además de las propiedades texturales deseables, se ha prestado especial atención a las propiedades ácidas de la misma, ya que es allí donde ocurren las transformaciones químicas. En este trabajo, presentamos un nuevo enfoque de preparación de nanofibras (NF) de Al_2O_3 para aumentar la acidez utilizando semillas de zeolita de mordenita (MOR). Los materiales electrohilados formaron una red mesoporosa (6,6-8,2 nm). Previamente, determinamos que la síntesis de NF a partir de quelato de éster acetoacético de di(sec-butoxido) de aluminio (ASB) producían fibras con propiedades óptimas. Esta vez, utilizamos la forma sódica (NaMOR) y ácida (HMOR) de semillas de MOR para aumentar la acidez total de ASB (de 0,70 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ a 1,7 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$). La naturaleza de los sitios ácidos en las fibras híbridas se estudia en detalle por espectroscopia FTIR. Se utiliza piridina como molécula sonda para la identificación de los tipos de sitios ácidos en las NF híbridas. Los resultados mostraron la presencia de sitios ácidos de Lewis en el ASB-NF y la incorporación de sitios ácidos de Brønsted con la adición de mordenita. Creemos que estas estructuras encontrarán aplicación como catalizadores interesantes para la deshidrogenación de alcoholes.

Abstract

Alumina (Al_2O_3) is one of the most used materials in the catalysis industry. Besides desirable textural properties of alumina, attention has been focused to the acidic properties of it, since it is in there where the chemical transformation of adsorbed molecules happen. We present a new preparation approach to increase the acidity of Al_2O_3 nanofibers using zeolite seeds of mordenite (MOR). The annealed electrospun materials formed a non-woven mesoporous (6,6-8,2 nm) network. We previously determined that alumina nanofibers prepared from aluminum di(sec-butoxide)acetoacetic ester chelate (ASB) produced fibers with optimum properties. This time, the sodic (NaMOR) and acidic (HMOR) form of MOR seeds were used to increase the total acidity of the previous studied ASB (from 0.70 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ to 1.7 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$). The nature of the acid site in hybrid fibers is studied in detail with FTIR spectroscopy. Pyridine is used as a molecular probe for the identification of acid sites types in hybrid fibers. Pyridine showed the presence of Lewis acid sites in the ASB NF and the incorporation of Brønsted acid sites with the addition of mordenite. We predict that these non-woven structures will find application as an interesting catalyst for alcohol dehydrogenation.



Introducción

La alúmina (Al_2O_3) es un material ampliamente utilizado en diversos campos de catálisis, como el tratamiento de aguas residuales [1], procesamiento de petróleo y gas [2], como material de soporte [3] y en reacciones de deshidratación de alcoholes debido a sus propiedades ácidas [4]. En los últimos años, los materiales en forma de fibras y nanofibras (NF) han atraído gran atención, ya que pueden proporcionar una alta resistencia, baja densidad, alta área específica y una porosidad jerárquica que ayuda a superar las restricciones de difusión dentro de los poros [5–7].

Se han reportado previamente diversos métodos para preparar NF de alúmina que incluyen sol-gel [8], hilado centrífugo [9] y rutas hidrotermales [10]. Una alternativa atractiva es el electrohilado (*electrospinning*), ya que pueden producir NF de forma continua sin necesidad de requisitos extremos. La formación de las fibras se basa en la extracción de fibras provenientes de gotitas de una solución precursora expuesta a un campo eléctrico intenso [11–13]. Esta técnica ofrece la flexibilidad de utilizar diferentes materiales precursores orgánicos e inorgánicos así como partículas y la posibilidad de operarla en diferentes modos.

En combinación con las propiedades texturales, una característica clave de las alúminas es la cantidad y fuerza de los sitios ácidos. El tipo de sitios ácidos presentes en la alúmina pueden ser sitios ácidos de Brønsted (BAS) y/o Lewis (LAS). Se ha reportado que la modificación de la alúmina con otros óxidos metálicos o metales genera la presencia de un tipo de ácido o la combinación correcta de ambos sitios ácidos. Entre los ejemplos de rendimiento catalítico mejorado se incluyen la eliminación de VOC [14], la metátesis de olefinas [15] y la deshidratación de alcoholes [4]. Basado en esto, resulta claro que aumentar la cantidad de sitios ácidos y generar una proporción óptima de BAS y LAS es indispensable para mejorar su rendimiento catalítico.

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos que se forman por la unión de tetraedros con un átomo central ($T = \text{Si}$ o Al) mediante átomos de oxígeno. Las propiedades únicas de las zeolitas, como la alta superficie, la porosidad uniforme y la alta acidez, las han convertido en uno de los materiales tecnológicamente más importantes. Su amplia aplicación como catalizador o soporte se basa en sus sitios ácidos [16]. La mordenita (MOR) es una de las zeolitas más aplicadas industrialmente con poros bien definidos. Además, exhibe una alta estabilidad térmica ya que puede mantener su estructura hasta 1173 K. La acidez intrínseca de la MOR puede mejorarse mediante el intercambio iónico para proporcionar sitios H^+ en la superficie. Sin embargo, las características microporosas de las zeolitas (diámetro de poro < 2 nm) hacen que tengan restricciones de difusión.

En este trabajo se propone la producción de NF híbridas de alúmina/mordenita como un material con alto potencial para ser utilizado como catalizador en reacciones de deshidratación de alcoholes. Esta estrategia permite, por un lado aumentar la cantidad de sitios ácidos de las NF de alúmina por la adición de mordenita, y por otro, las NF proporcionan una porosidad extra que contribuye a reducir las restricciones de difusión y, finalmente, a mejorar el rendimiento catalítico.

Experimental

Síntesis de zeolita mordenita

La síntesis de la forma sódica de las semillas de zeolita mordenita (NaMOR) se llevó a cabo mediante síntesis hidrotermal asistida por microondas. Se utilizaron como precursores sílice coloidal (Ludox HS-40), $\text{Al}(\text{OH})_3$ y NaOH para obtener un gel inicial con la relación $6 \text{ NaOH}:\text{Al}_2\text{O}_3:30 \text{ SiO}_2: 780 \text{ H}_2\text{O}$. Se disolvieron 1,6 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en 2,2 g de NaOH y 61 g de agua desionizada. A continuación, se añadieron 11,4 g de sílice coloidal hasta su completa disolución y se añadió una cantidad variable de semillas comerciales de mordenita (1-5 g) como precursor. La suspensión resultante se agitó durante 1 h a 450 rpm. Posteriormente, el gel obtenido se colocó en un autoclave de teflón en un microondas (Milestone Flexiwave). La cristalización siguió una rampa de 20 K/min hasta alcanzar los 453 K, utilizando 600 W como potencia máxima durante el tiempo de síntesis (1-6 h). Finalmente, el material se recuperó por filtración y se lavó hasta pH menor a 9 y se secó a 343 K durante 24 h en aire.

Para generar las propiedades ácidas de las semillas de NaMOR, se realizó un postratamiento con una solución de NH_4NO_3 1 M (Sigma Aldrich) en agua desionizada. Se dispersaron semillas de zeolita NaMOR en la solución de NH_4NO_3 , (1 g/10 ml) y se agitaron a 353 K durante 2 h. Luego, se lavó y filtró el material y el producto obtenido se secó en horno durante 12 h. El proceso se repitió 3 veces. Al final de los intercambios iónicos, las muestras se calcinaron a 773 K durante 3 h en aire.

Síntesis de nanofibras híbridas de alúmina/zeolita

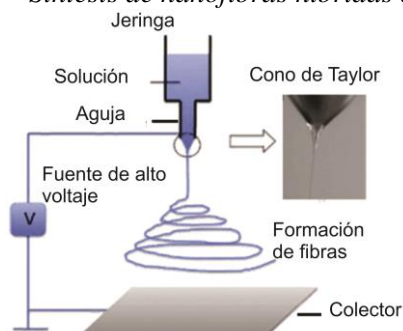


Figura 1. Esquema del proceso de electrohilado.

Las fibras híbridas de alúmina/zeolita se prepararon mediante electrohilado utilizando un sistema comercial de IME Technologies (Países Bajos), que se hizo funcionar utilizando una aguja de acero inoxidable de 0,4 mm de diámetro interior a una distancia de separación de 12 cm de la placa colectora de aluminio (Figura 1). Una solución precursora de aluminio de 4% p/v de $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{AlO}_5$ (ASB), un 6% p/v de polivinilpirrolidona (PVP, MW~1.300.000) y un 0,26% p/v de t-octilfenoxipolietoxietanol (Triton x100) disuelto en etanol se utilizó para generar NF de Al_2O_3 (ASBT). Para generar las fibras híbridas (ASBT-NaMOR y ASBT-HMOR), las semillas de zeolita NaMOR o HMOR producidas se incorporaron a la solución de ASBT (0,33% p/v). Las soluciones preparadas se electrohilaron a temperatura y humedad ambiente utilizando un potencial de 18 kV y una velocidad de infusión de 8 ml/h. Luego, las NF se secaron en un horno a 353 K durante 12 h para eliminar el exceso de solvente. Posteriormente, se calcinaron en aire a 623 K durante 3 h (0,5 K/min), y luego a 1 K/min hasta alcanzar 773 K durante 4 h. Como referencia, se prepararon muestras de ASBT y ASBT-HMOR *drop-casting* (DC) vertiendo directamente la solución madre de electrohilado de ASB en crisoles de porcelana y calcinadas en las mismas condiciones que las NF. Las muestras se etiquetaron como ASBT-DC y ASBT-HMOR-DC.

Caracterización

Los materiales se caracterizaron exhaustivamente en cuanto a: (i) morfología por medio de STEM (Zeiss MERLIN SEM), (ii) estructura cristalina por XRD (Siemens, D5000, serie E04-0012), (iii) análisis químico superficial por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) (Quantera SXM de Physical Electronics), (iv) caracterización textural S_{BET} , volumen y diámetro de poros (Micromeritics ASAP 2010).

La caracterización de los sitios ácidos se llevó a cabo por medio de la adsorción de piridina (Py) sobre los materiales a 303 K y la subsiguiente desorción a temperatura programada (TPD) de 303 a 723 K (10 K/min). Las muestras se analizaron con espectroscopia FTIR in situ (espectrómetro Nicolet Magna 550 FTIR con detector MCT criogénico) en modo transmisión. Previo a los experimentos, las muestras se pretrataron a 723K (10 K/min) durante 30 min bajo flujo de He y luego se enfriaron a 303K.

Por otro lado, la acidez total de las muestras se estudió por medio de NH_3 -TPD utilizando un equipo Micromeritics Autochem II 2910. Se cargaron 150 mg de la muestra en un reactor de cuarzo y se realizó el mismo pretratamiento que para la adsorción de Py. La muestra se saturó con NH_3 al 1% en He durante 120 min a 373 K, seguido de desorción con He durante 60 min a 373 K para eliminar el NH_3 fisisorbido. Luego, la muestra se calentó a 1073 K (10 K/min) en flujo de He. El análisis de los gases se realizó con un espectrómetro de masas cuadrupolo (Balzers Omnistar).

Resultados y discusión

Al_2O_3 Electrohilada

Para optimizar la cantidad de sitios ácidos, las fibras de alúmina obtenidas con ASB como precursor se modificaron con zeolita. Las semillas de mordenita son un material ideal debido a su baja superficie y alta acidez, lo que permite comprender su impacto cuando se agrega a las fibras de alúmina.

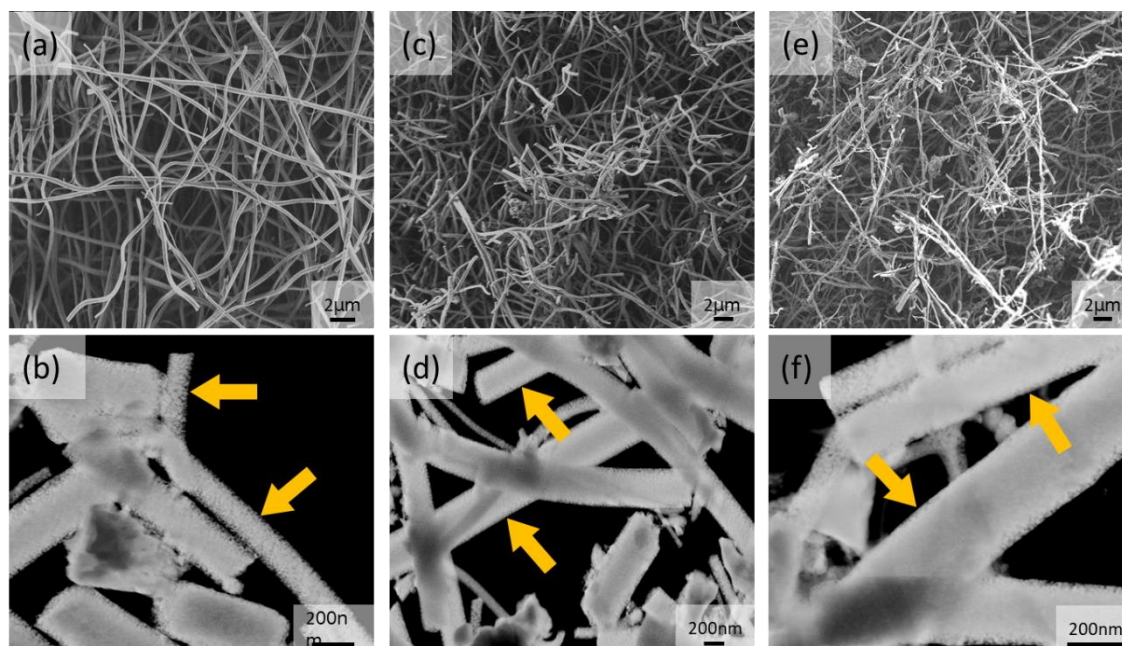


Figura 2. Imágenes SEM y STEM de campo oscuro de (a, b) ASBT, (c, d) ASBT-NaMOR y (e, f) ASBT-HMOR.

En la Figura 2, se presentan imágenes SEM y STEM de campo oscuro de ASBT, ASBT-NaMOR y ASBT-HMOR. Todas las muestras muestran una morfología fibrosa lisa no tejida y homogénea. Las muestras ASBT-NaMOR y ASBT-HMOR muestran algunos racimos de semillas de mordenita. En la Tabla 1 se presentan los tamaños de las NF. El análisis STEM de ASBT revela que la superficie de las fibras consta de cristales de alúmina poco aglomerados (flechas amarillas). Las imágenes STEM de ASBT-NaMOR y ASBT-HMOR muestran que los cristales que conforman las fibras son más compactados en comparación con el ASBT puro, (flechas amarillas). Esto último implica que la presencia de semillas de zeolitas modifica la porosidad de las fibras, como se explicará más adelante.

El análisis estructural de los materiales preparados se realizó mediante XRD. Los patrones de difracción XRD de NaMOR y HMOR mostraron picos que coinciden con la mordenita reportada en la literatura (difractogramas no mostrados). Así, confirmamos que la fase cristalográfica de las semillas de MOR no se altera por la transformación de la forma sódica a la ácida. El análisis XRD de ASBT muestra que las NF están compuestas por alúmina amorfa. Por otro lado, las NF de ASBT-NaMOR y ASBT-HMOR presentan picos de difracción que corresponden a mordenita y no cambian de posición debido a la presencia de la alúmina amorfa.

La pureza de las fibras híbridas se determinó analizando la composición química de la superficie de las muestras mediante XPS (resultados no mostrados). El análisis revela que las fibras híbridas contienen aluminio, silicio y oxígeno (para ASBT-HMOR) y sodio (para ASBT-NaMOR). Los resultados para ASBT revelan solo la presencia de aluminio y oxígeno. A partir de estos resultados, nos aseguramos de que las propiedades ácidas de la alúmina generada por ASBT, y posteriormente las fibras híbridas, no se vean influenciadas por especies remanentes de carbono o nitrógeno.

A continuación, analizamos las propiedades texturales de los materiales por análisis BET. En la Tabla 1 se muestra el área superficial (S_{BET}) de las muestras, siendo la ASBT la de mayor área específica, seguido de ASBT-HMOR y ASBT-NaMOR. Se observa que la superficie total de las fibras de alúmina se ve alterada por la adición de semillas de zeolita. Para generar una mejor comprensión de las propiedades texturales de las muestras se analizaron las isotermas BET y la distribución de poros para las tres muestras (resultados no mostrados). El ciclo de histéresis que presentan las muestras es característico de materiales mesoporosos con poros en forma de jaula o poros con restricciones en la abertura de los mismos. Por otro lado, se observa una amplia distribución de tamaños de poros, con una distribución centrada entre 5 y 7 nm. Las ASBT tienen la mayor cantidad de mesoporos y volumen de

poros incremental, lo cual está en concordancia con el área superficial específica presentada en la Tabla 1. En resumen, estos resultados indican que las semillas de zeolita modifican las propiedades texturales de ASBT, disminuyendo la cantidad de poros sin modificar la forma de los mismos.

Tabla 1. Diámetro, área específica, tamaño y volumen de poro, y acidez total de las NF de ASBT, ASBT-NaMOR y ASBT-HMOR.

Muestra	Diámetro de NF (nm)	S_{BET} (m^2/g)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)	Acidez total ($\mu\text{mol}/\text{g}$) (NH_3)	Acidez total ($\mu\text{mol}/\text{g}$) (Py)
ASBT-HMOR	241 \pm 76	121.0	7.4	0,22	216.1	276
ASBT-NaMOR	315 \pm 120	106.9	8.2	0,22	111.9	116
ASBT	321 \pm 74	192.2	6.6	0,33	159.9	178
ASBT-DC	-	162.3	9.0	0,29	-	204
ASBT-HMOR-DC	-	93.8	9.1	0,27	-	145

Luego, para determinar la influencia de la morfología de las NF, se prepararon ASBT y ASBT-HMOR en forma de partículas mediante *drop-casting* (DC). En la Tabla 1, se puede observar una disminución de $30 \text{ m}^2/\text{g}$ para ambas muestras de CD debido al cambio en la morfología. Además, el análisis BET muestra una amplia distribución de tamaño de poros. Esto último indica que el método de preparación influye en la forma en que los cristales de alúmina crecen y se organizan, restringiendo la forma de los cristales dentro de las fibras. Las NF proporcionan una estructura mesoporosa más uniforme con tamaños mesoporosos más chicos.

Acidez total

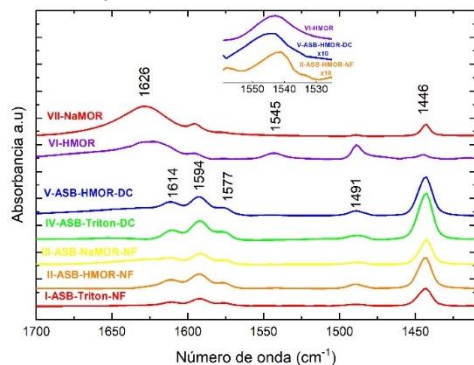
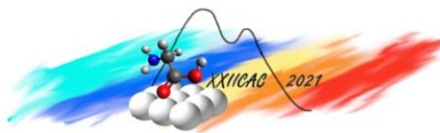


Figura 3. Espectros FTIR después de la adsorción de Py a 303 K.

Se utilizó piridina (Py) para estudiar la naturaleza y cantidad de los sitios ácidos de Brønsted (BAS) y Lewis (LAS) [17]. La Figura 3 muestra los espectros FTIR de Py adsorbida sobre las muestras a 303 K. Las muestras de ASBT, ASBT-NaMOR y ASBT-HMOR (NF y DC) presentan bandas intensas en 1446, 1577 y 1614 cm^{-1} , mientras que en las muestras de mordenita estos picos son muy débiles. Estas señales se atribuyen a Py adsorbida en LAS, que son producidos en parte por Al^{3+} descoordinado y por vacantes expuestas en la superficie [18].

La señal a 1545 cm^{-1} corresponde a Py adsorbida en BAS (PyH^+). Solo las muestras con HMOR presentan este pico, lo que indica que la mordenita protonada es la responsable de los BAS. Las muestras de alúmina pura, como era de esperar, no presentan BAS. La banda a 1594 cm^{-1} , observada en todas las muestras, se asigna a Py fisisorbida por puente hidrógeno, mientras que la señal a 1491 cm^{-1} se atribuye a Py adsorbida tanto en LAS como en BAS [19].

La banda a 1446 cm^{-1} se puede utilizar para la cuantificación de la cantidad total de LAS y la señal a 1545 cm^{-1} se utiliza para la cuantificación de BAS total. Se usó el coeficiente de extinción promedio de Emeis [20] de adsorción de Py en LAS ($2.22 \text{ cm}/\mu\text{mol}$) y de $1.73 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ para cuantificar la cantidad de BAS. De los experimentos de desorción a temperatura programada (TPD) es evidente que las zeolitas (HMOR y NaMOR) presentan muy pocos LAS ($\sim 30 \mu\text{mol}/\text{g}$ a 373K). De las muestras de alúmina, ASBT-HMOR-NF ($276 \mu\text{mol}/\text{g}$) presenta la mayor cantidad de LAS, mientras que ASBT-NaMOR-NF ($116 \mu\text{mol}/\text{g}$) tiene la menor cantidad. Al aumentar la temperatura, la Py se desorbe rápidamente al principio y luego lentamente. Después de 500K, todas las muestras modificadas con alúmina tienen LAS similares, excepto para el ASBT-HMOR-NF, donde la Py todavía está fuertemente adsorbido. La mordenita HMOR presenta la densidad BAS más alta ($43 \mu\text{mol}/\text{g}$ a 373K). Las NF de ASBT-HMOR-NF y ASBT-HMOR-DC presentan menor densidad BAS (13 y $6 \mu\text{mol}/\text{g}$ a 373K), y desaparecen a 460K.



Estos resultados muestran que la incorporación de mordenita en la alúmina modera la cantidad y tipo de sitios ácidos. Además, el método de síntesis (DC vs NF) también influye en la naturaleza ácida final de los materiales.

La acidez total de los materiales se analizó también mediante NH_3 -TPD. Los resultados se muestran en la Tabla 1 y son similares a los obtenidos con la adsorción de Py. Para estimar cómo impactan las semillas de MOR en la distribución de sitios ácidos de ASBT, se analizaron los perfiles de NH_3 -TPD. Para analizar los datos, se deconvolucionaron las curvas en el rango de 373 a 673 K. Se obtuvieron tres bandas de distribución que pueden asignarse a sitios ácidos débiles (421 K), medios (454 K) y fuertes (503 K). Los resultados muestran un incremento del contenido de los tres tipos de sitios ácidos para la muestra ASBT-HMOR en comparación con el ASBT puro y una disminución para la muestra de ASBT-NaMOR, en concordancia con los resultados obtenidos para la adsorción de Py. En resumen, las semillas de MOR influyen en la acidez total y la distribución de sitios ácidos de las NF de alúmina, y a su vez, dependen de la forma sódica o ácida de las semillas de zeolita.

Estos materiales serán evaluados para reacciones químicas de interés como la deshidratación de metanol hacia DME y la deshidratación de etanol a etileno y/o dietil éter.

Conclusiones

Se han preparado NF híbridas amorfas de Al_2O_3 con alta acidez a partir de ASB y semillas de mordenita mediante electrohilado. La morfología de las fibras incrementó el área superficial de las muestras preparadas y modificó las propiedades texturales de la alúmina. El análisis S_{BET} para las muestras de NF indica la presencia de poros en el rango de 6,6 a 8,2 nm. Las NF amorfas de Al_2O_3 tienen una acidez ajustable de 0,8 a 1,7 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, siendo la ASBT-HMOR la muestra más ácida. Con estos resultados, esperamos ajustar con precisión las propiedades de los sustratos de alúmina y preparar materiales eficientes para procesos químicos de interés.

Referencias

- [1] S.S. Tripathy, J.-L. Bersillon, K. Gopal, *Sep. Purif. Technol.* 50 (2006) 310–317.
- [2] J. Giraldo, P. Benjumea, S. Lopera, F.B. Cortés, M.A. Ruiz, *Energy & Fuels*. 27 (2013) 3659–3665.
- [3] W. Najjar, A. Ghorbel, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 2005: pp. 399–406.
- [4] J. Sun, G. Yang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *ACS Catal.* 4 (2014) 3346–3356.
- [5] J. Chandradass, M. Balasubramanian, *J. Mater. Process. Technol.* 173 (2006) 275–280.
- [6] P.K. Panda, *Trans. Indian Ceram. Soc.* 66 (2007) 65–76.
- [7] X. Tang, Y. Yu, *Ceram. Int.* 41 (2015) 9232–9238.
- [8] H.-B. Tan, C.-S. Guo, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 21 (2011) 1563–1567.
- [9] T.S. Natarajan, P. Bhargava, *Ceram. Int.* 44 (2018) 11644–11649.
- [10] T. Kim, J. Lian, J. Ma, X. Duan, W. Zheng, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 2928–2933.
- [11] J. Doshi, D.H. Reneker, *J. Electrostat.* 35 (1995) 151–160.
- [12] R. Jaeger, H. Schönherr, G.J. Vancso, *Macromolecules*. 29 (1996) 7634–7636.
- [13] A.H. Hekmati, A. Rashidi, R. Ghazisaeidi, J.-Y. Drean, *Text. Res. J.* 83 (2013) 1452–1466.
- [14] J. Lu, J. Liu, Y. Zhao, D. He, C. Han, S. He, Y. Luo, *J. Hazard. Mater.* 384 (2020) 121289.
- [15] F. Zhang, K.C. Szeto, M. Taoufik, L. Delevoye, R.M. Gauvin, S.L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 13854–13868.
- [16] G. Busca, *Microporous Mesoporous Mater.* 254 (2017) 3–16.
- [17] E. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371–379. doi:10.1016/0021-9517(63)90102-7.
- [18] X. Liu, R.E. Truitt, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 9856–9860.
- [19] X. Liu, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 5066–5073. doi:10.1021/jp711901s.
- [20] C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347–354. doi:10.1006/jcat.1993.1145.