

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LA SÍNTESIS DE POTENCIALES CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO A BASE DE CoMo/Zn-HIDROXIAPATITAS

Belkis García¹, Gema González², Freddy Ocanto¹, Carlos F. Linares^{1*}

¹ Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Facultad de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, Universidad de Carabobo, Valencia, Edo. Carabobo, Venezuela

² Laboratorio de Ciencias e Ingeniería de Materiales. Departamento de Ingeniería, IVIC, Altos de Pipe, Km 11, Carretera Panamericana, Miranda, Apartado postal 21827, Caracas 1020^a, Venezuela

*Autor de correspondencia, e-mail: clinares@uc.edu.ve

Recibido: Marzo 2011. Aprobado: Agosto 2011.

Publicado: Noviembre 2011.

RESUMEN

Potenciales catalizadores de hidrotreatmento CoMo soportados en Zn-hidroxiapatitas con contenido variable en cinc, fueron sintetizados y caracterizados. Después de la impregnación con Co y Mo, los soportes de Zn-hidroxiapatita fueron calcinados a 400 y 800°C, y caracterizados por diferentes técnicas tales como: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de IR con transformada de Fourier (FT-IR), área superficial específica BET, microscopía electrónica de barrido (SEM) con EDX, y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los resultados indicaron que la temperatura de calcinación influye notablemente en las propiedades texturales de estos potenciales catalizadores de hidrotreatmento.

Palabras claves: Zn, hidroxiapatitas, temperatura de calcinación, propiedades texturales.

INFLUENCE OF THE CALCINATION TEMPERATURE IN THE SYNTHESIS OF POTENTIAL HYDROTREATING CATALYSTS BASED ON CoMo/Zn-HYDROXYAPATITES

ABSTRACT

Potential CoMo hydrotreating catalysts supported on Zn-hydroxyapatites with variable zinc content were synthesized and characterized. After impregnation with Co and Mo, Zn-hydroxyapatite supports were calcined at 400 and 800 °C. Then, samples were characterized by different techniques such as: X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, BET specific surface area, scanning electron microscopy (SEM) coupled with EDX analysis and transmission electron microscopy (TEM). Results showed that the calcination temperature strongly influences on the textural properties of these potential catalysts for hydrotreating.

Keywords: Zn, hydroxyapatites, calcination temperature, textural properties

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es un problema general para todas las naciones del mundo. El rápido crecimiento urbano e industrial ha tenido como resultado la emisión a la atmósfera de grandes emisiones gaseosas potencialmente nocivas, tales como óxidos de azufre y nitrógeno, y aromáticos. En este sentido, las modificaciones al Acta del Aire Limpio (CAA), aprobadas en 1990 por el Congreso Norteamericano, y los límites máximos de contaminantes permitidos en los combustibles que fueron propuestos por el Consejo de

Ministros del Ambiente de la Comunidad Europea (EC-CEM), hacen prever una drástica reducción de las cantidades máximas de estos contaminantes en gasolina, diesel y combustibles en general, en un corto plazo. En Europa y en los Estados Unidos de América, en lo que se refiere a los contenidos de azufre en gasolinas y diesel, se esperaba reducir sustancialmente los contenidos de este elemento a 10 ppm para el año 2010. [1]

En este sentido, el hidrotreatmento se ha posicionado como pieza fundamental para lograr el objetivo. Dos estrategias frecuentemente son llevadas a cabo para

reducir el contenido de estos elementos no deseados, y en algunos casos, la combinación de ambas estrategias conlleva a excelentes resultados. La primera vía es explorar cambios tecnológicos en el proceso que permitan una optimización del proceso catalítico; la segunda, es realizar cambios fundamentales en los catalizadores usados para el proceso de hidrot ratamiento. Esta última vía, es la que ha sido investigada por nuestro grupo, buscando nuevos y potenciales catalizadores, utilizando, para ello, soportes o nuevos metales y promotores activos en esta reacción catalítica.

Dentro de los nuevos soportes explorados, las hidroxiapatitas resultan materiales novedosos por sus variadas y favorables características tales como: área superficial apreciable, baja toxicidad y posibilidad de intercambio catiónico y aniónico, que las hacen particularmente interesantes para la síntesis de nuevos catalizadores [2]. En ese sentido, Elazarifi y col, [3] sintetizaron catalizadores NiMo/Al-hidroxiapatitas usando diferentes relaciones molares de Al. Estos precursores catalíticos fueron probados en diversas reacciones de hidrot ratamiento encontrando que la actividad catalítica de estos catalizadores fue superior a la presentada por el catalizador NiMo/ γ -alúmina. Este incremento en la actividad fue adjudicada a la presencia de vacancias por defectos en el oxígeno superficial y a especies de HPO_4^{2-} , lo cual podría facilitar la dispersión de la fase NiMo.

Aunque no se ha reportado pérdida de la actividad catalítica en este tipo de catalizadores por migración de la fase activa hacia la estructura de la hidroxiapatita, es muy posible que esto pueda ocurrir por la impregnación de metales y las altas temperaturas de calcinación donde se llevan a cabo las reacciones de hidrot ratamiento. En ese sentido, es conveniente utilizar cationes metálicos, que junto con el calcio, eviten la migración catiónica de los metales impregnados hacia la estructura de la hidroxiapatita. Así, el cinc (Zn) podría ser considerado, ya que actúa como un promotor estructural en

catalizadores que usan como soporte a la alúmina. En este caso, el cinc forma una espinela con el aluminio evitando que el Co o el Ni (promotores electrónicos) puedan interaccionar con el soporte (alúmina)[4, 5]. En este particular, la presencia del fosfato podría estabilizar al cinc y al calcio evitando la migración hacia la estructura de los metales externos impregnados.

El objetivo de este trabajo fue sintetizar Zn-hidroxiapatitas con contenido variable de cinc, siguiendo la metodología propuesta por Miyaji y col [5]. El análisis incluye la impregnación del soporte con metales activos Co y Mo, y su posterior calcinación a 400 y 800°C. Los sólidos fueron caracterizados a fin de determinar las propiedades texturales de los mismos. Los estudios catalíticos en reacciones de hidrot ratamiento de estos potenciales catalizadores serán efectuados *a posteriori*.

MATERIALES Y MÉTODOS

Siguiendo el método propuesto en la literatura [5] se sintetizaron las Zn-hidroxiapatitas de contenido variable en cinc. Así, se prepararon dos soluciones A y B. La solución A se preparó disolviendo $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ en agua destilada de manera de obtener una concentración 0,06 M en P. La solución B fue preparada disolviendo $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada de manera de obtener una concentración $[\text{Zn}+\text{Ca}] = 0,1\text{M}$. La fracción de Zn^{2+} para cada composición (de 0 al 15% mol) fue representada como $([\text{Zn}]/[\text{Zn}+\text{Ca}])\times 100$ (%). La solución B fue añadida lentamente sobre la solución A bajo agitación vigorosa a 90°C por 5h. El pH fue ajustado a 8 usando una solución diluida de hidróxido de amonio. Una vez formado el precipitado, la suspensión fue filtrada y lavada con abundante agua destilada hasta alcanzar un pH= 7. El producto, en forma de polvo blanco, fue secado a 100°C por 10h.

Una vez sintetizados los soportes, éstos fueron impregnados con Mo y Co. La impregnación fue hecha por el método de humedad incipiente usando soluciones

de heptamolibdato de amonio tetrahidratado y nitrato de cobalto hexahidratado. El Mo fue inicialmente impregnado para obtener una composición nominal al 15% como MoO_3 . Luego, los sólidos fueron secados a 80°C por 24h y nuevamente se co-impregnaron con Co en relación atómica Co:3Mo. Finalmente, los precursores catalíticos fueron secados y calcinados a 400 y 800°C por 4h.

Los sólidos fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), área superficial BET, espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM) con acoplamiento EDX y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los estudios de DRX fueron hechos en un difractómetro Phillips PW 3442 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($1,54060 \text{ \AA}$) para la detección de la fase cristalina entre 5 y $80 (2\theta)$. La presencia de los grupos funcionales fue determinada en un espectrómetro de infrarrojo Perkin-Elmer 283 en el intervalo entre $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$. Para ello las muestras fueron mezcladas con KBr para formar una pastilla delgada. Las determinaciones de área superficial (BET) fueron hechas en un Beckman Coulter S.A Plus Instrument. Los análisis de MET, se realizaron en un microscopio de transmisión Jeol 2010 operando a 100 keV . Las muestras se prepararon por suspensión, y fueron colocadas sobre una rejilla recubierta con carbono. Los análisis de SEM se realizaron en un equipo FEI XL-30 acoplado con un detector de análisis elemental.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Zn-hidroxiapatitas sintetizadas fueron caracterizadas mediante las técnicas de difracción de rayos X en polvo, espectroscopía de FT-IR y área superficial BET. La figura 1, muestra los difractogramas de rayos X de las Zn-hidroxiapatitas sintetizadas (0-15% molar en Zn). Estos difractogramas se caracterizan por presentar picos intensos a $11, 26, 32, 33, 46$ y $49 (2\theta)$ correspondientes a los planos (211), (002), (100), (300), (222) y (213)

representativos de la hidroxiapatita [5] (JCDPS 09-0432) sin la presencia de otras fases adicionales.

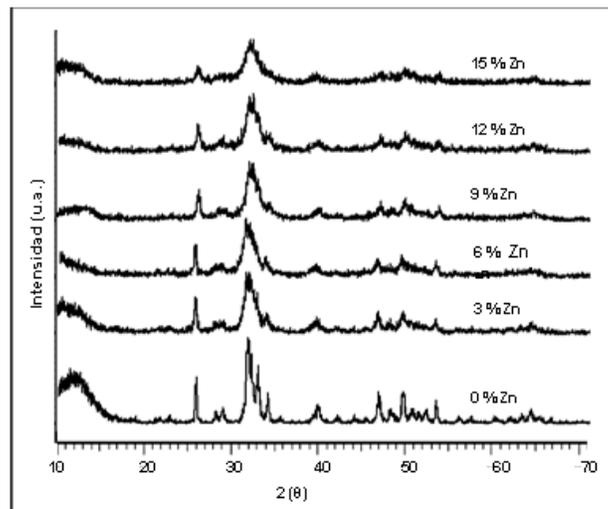


Fig.1. Difractograma de rayos X de los soportes de hidroxiapatita sintetizada a diferentes fracciones de Zn.

A medida que aumentó la composición de Zn, la intensidad de los picos disminuyó ligeramente y los picos se hicieron más anchos, asociado esto al tamaño de los cristalitas, los cuales se hacen más pequeños a medida que aumenta el contenido de Zn [5].

Por su parte, la figura 2 muestra los difractogramas de dos hidroxiapatitas, una con ausencia de cinc (CoMo/Hap (0%Zn)) y otra con 15% Zn (CoMo/Hap(15%Zn)), impregnadas, ambas, con Co y Mo, y calcinadas a 400°C .

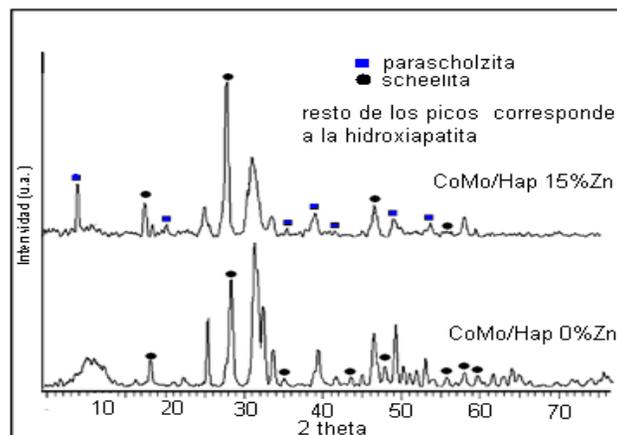


Fig. 2. Difractogramas de rayos X: CoMo/Hap (0% Zn) y CoMo/Hap (15% Zn) calcinados a 400°C .

En la muestra (CoMo/Hap_(0%Zn)) se identificaron dos fases: hidroxiapatita y scheelita tetragonal (CaMoO₄) (JPDCS 77-2239). La scheelita es producto de la reacción a altas temperaturas, entre el molibdato de amonio impregnado y el calcio contenido de la estructura de la hidroxiapatita. Esta fase está presente en todos los sólidos calcinados a 400 y 800°C. Para la muestra CoMo/Hap_(15% Zn), se identificaron las fases, además de la hidroxiapatita y la scheelita (CaMoO₄), la parascholzita ortorrómbica (CaZn₂(PO₄)₂ · 2H₂O) (JPDCS: 35-0495). La parascholzita pudiese ser producto de la migración de los iones Ca²⁺ y Zn²⁺ fuera de la estructura cuando ésta es calcinada.

Referente a las muestras calcinadas a 800°C (Fig. 3), la muestra con ausencia de cinc (CoMo/Hap_(0%Zn)), reveló la presencia de dos fases: scheelita (CaMoO₄) y fosfato de calcio Ca₃(PO₄)₂ (JPDCS: 090169).

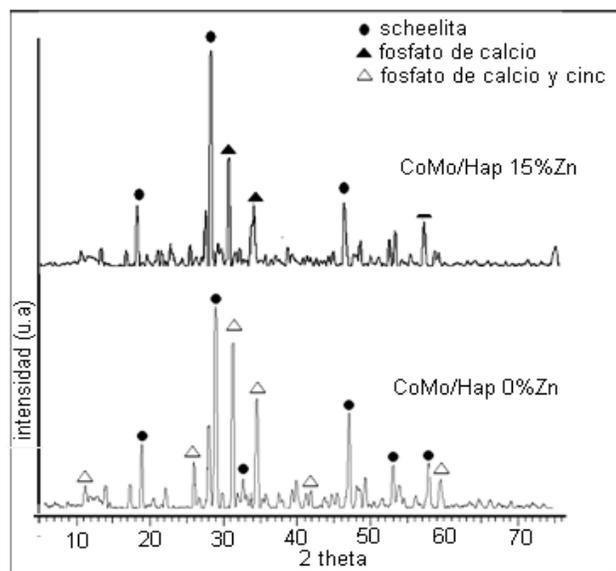


Fig. 3. Difractogramas de rayos X: CoMo/Hap (0% Zn) y CoMo/Hap (15% Zn) calcinados a 800 °C.

Es bien sabido, que la hidroxiapatita sintetizada por el método de precipitación comienza a deshidroxilarse alrededor de 800 °C, transformándose en fosfato de calcio Ca₃(PO₄)₂ [5, 6]. Por su parte, en la muestra con cinc (CoMo/Hap_(15%Zn)), aparecieron dos fases de manera semejante: scheelita (CaMoO₄) y fosfato calcio y cinc (Ca₁₉Zn₂(PO₄)₁₄) (JPDCS 48-1196). La aparición de la

fase fosfato de calcio y cinc confirmó, una vez más, que el aumento de temperatura a 800 °C, provoca la transformación de la hidroxiapatita en una fase más estable como es el fosfato deshidroxilado. Según Saih y col.[7], durante la calcinación, los iones HPO₄²⁻ son deshidroxilados generando iones fosfatos.

Algunos autores señalan [8], que la calcinación de hidroxiapatita a alta temperaturas no transforma en su totalidad al material de partida fosfato, y un remanente de hidroxiapatita es siempre observado. Sin embargo, usando esta técnica no pudimos determinar la presencia de hidroxiapatita a altas temperaturas, quizás por su baja cantidad o por el pequeño tamaño de sus cristales los cuales no llegaron a difractar. De manera similar, el óxido de cobalto tampoco fue posible identificarlo, ya sea por el pequeño tamaño de sus cristales, su baja cantidad o quizás por el carácter probablemente amorfo del óxido.

Los espectros de FT-IR correspondientes de Zn-hidroxiapatita sintetizadas se muestran en la figura. 4.

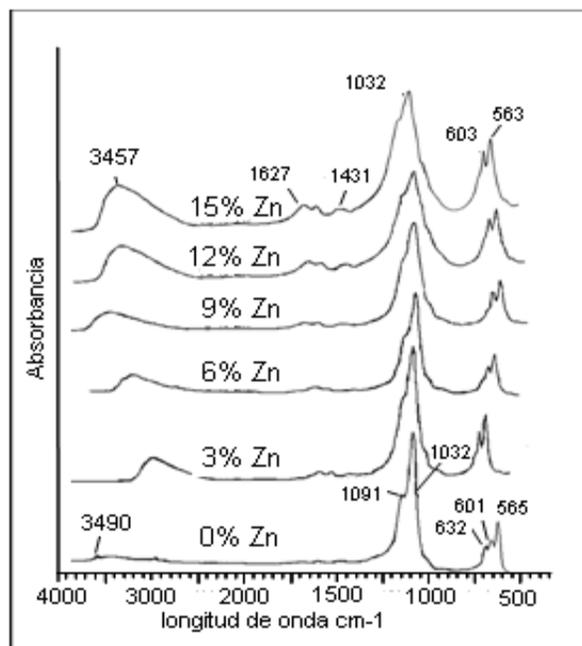


Fig. 4. Espectros de infrarrojo de Zn-hidroxiapatitas sintetizadas

En un trabajo reciente, Spadavecchia y col [9] asignaron

cuatro modos de vibración denominados μ_1 , μ_2 , μ_3 y μ_4 a las bandas de los iones fosfatos PO_4^{3-} provenientes de la estructura de la hidroxiapatita. Las bandas correspondientes al modo de vibración, μ_1 y μ_2 ubicadas entre 470 y 420 cm^{-1} no aparecen en los espectros de la figura 4 ya que los mismos fueron corridos hasta 500 cm^{-1} . Otras bandas intensas a 1091 y 1032 cm^{-1} fueron adjudicadas al modo de vibración μ_3 . El modo μ_4 estuvo muy bien definido y se encontró en el intervalo de 660 y 520 cm^{-1} con bandas características a 601 y 565 cm^{-1} . Para la muestra sin cinc, y sin calcinar, ambas bandas del anión fosfato (μ_3 y μ_4) fueron perfectamente determinadas en el espectro de FT-IR [5]. De igual forma, y a medida que se incrementó la fracción de Zn en la estructura de la hidroxiapatita, las bandas de los fosfatos se ensancharon y tendieron a desaparecer, permaneciendo una banda intensa a 1032 cm^{-1} . Esto podría estar asociado al pequeño tamaño de los cristales del sólido tal como se observó mediante DRX y MET (como discutiremos más adelante). Del mismo modo, se evidenció claramente una banda ancha a 3490 cm^{-1} y una de baja intensidad a 632 cm^{-1} [5, 6] las cuales son características de los modos vibracionales de los iones OH^- , así como también, la banda 1641 cm^{-1} las cuales pueden ser adjudicadas a los grupos OH^- de la hidroxiapatita. La banda a 632 cm^{-1} disminuye con la inclusión del cinc e incluso no se observa por encima del 6% en cinc. Este mismo comportamiento fue observado por Cacciotti y col [10], quienes estudiaron la estabilidad térmica de hidroxiapatita sustituida con Mg, encontrando que esta banda disminuye a medida que aumenta la concentración de Mg.

Asimismo, la figura 5 corresponde a los espectros de infrarrojo de las Zn-hidroxiapatita impregnadas con Co y Mo, calcinadas a 400 y 800°C. En los sólidos calcinados a 400°C, se observaron bandas de los iones fosfato PO_4^{3-} exhibidas a 1090, 1020, 914, 601 y 569 cm^{-1} , las cuales corresponden a los modos de vibración μ_3 [9]. De manera semejante, comparando los espectros FT-IR de los

sólidos sin calcinar, se observó una nueva banda a 810 cm^{-1} asociada a la fase scheelita CaMoO_4 [11] previamente determinada por DRX. La intensidad de las bandas de esta fase fue aumentando a medida que se incrementó la fracción de Zn.

Un grupo de bandas a 3450 y 1600 cm^{-1} fueron observadas en todas las muestras sintetizadas y calcinadas a 400°C; éstas se corresponden con los grupos OH^- de la hidroxiapatita. Del mismo modo, la banda a 1091 cm^{-1} podría ser también adjudicada al grupo fosfato ácido HPO_4^{2-} . Generalmente, el grupo HPO_4^{2-} , también origina una banda de baja intensidad a 875 cm^{-1} la cual aparece solapada con la banda a 925 cm^{-1} que pertenece a iones fosfatos [12].

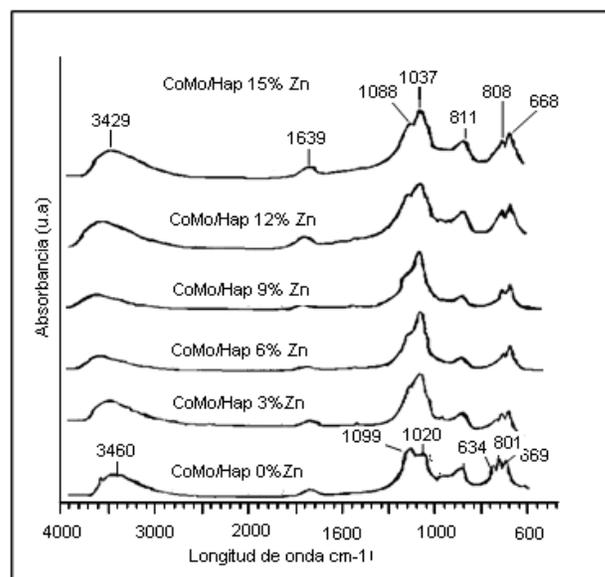


Fig. 5. Espectros de infrarrojo de CoMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 400°C

En la figura 6 se presentan los espectros de infrarrojos correspondientes a los sólidos calcinados a 800 °C. Nuevamente se evidencian las bandas de los iones fosfato PO_4^{3-} encontrándose ahora algo desplazadas con respecto a las obtenidas en los espectros anteriores. Este desplazamiento puede ser producto del cambio de fase correspondiente (hidroxiapatita a fosfato) [7]. Estos iones fosfatos generan, según los estudios de DRX, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$, según esté o no presente el cinc en la estructura.

La banda a 822 cm^{-1} correspondiente a la scheelita, aparece más intensa con la temperatura de calcinación. La hidroxiapatita se transforma a fosfato de calcio y cinc ($\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$) y existe más calcio disponible para reaccionar con el molibdato impregnado. La banda de 632 cm^{-1} , producto de vibraciones OH^- , desapareció en todos los precursores catalíticos al igual que las otras bandas correspondientes a los grupos hidroxilos (1600 y 3450 cm^{-1}). Igual a los resultados de DRX, no se observó remanente de hidroxiapatita quizás por su pequeña cantidad dentro de la muestra total.

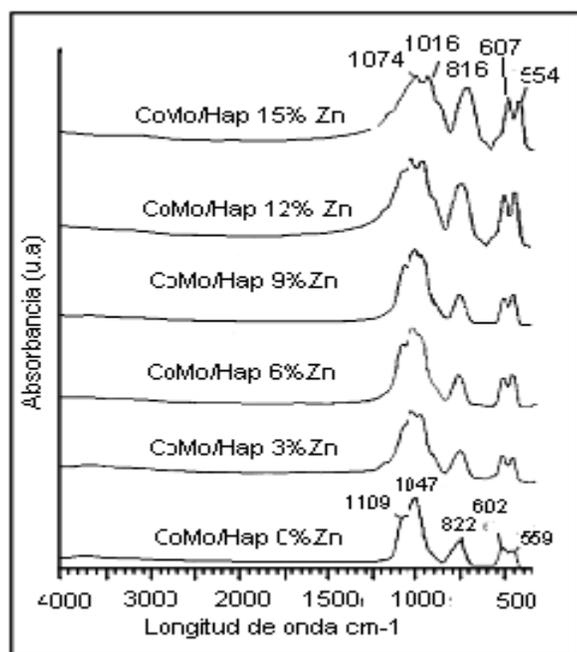


Fig. 6. Espectros de infrarrojo de CoMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 800°C

Las muestras anteriores también fueron analizadas por medidas de área superficial específica BET. La Tabla I señala los resultados de muestras seleccionadas de Zn-hidroxiapatitas sintetizadas con 0, 9 y 15 % en Zn.

Los resultados muestran un incremento del área superficial a medida que aumenta la fracción molar de Zn en la estructura. Esto revela que el tamaño de los granos se reduce con el incremento del contenido de Zn, tal como fue confirmado por DRX, FT-IR y MET. En cuanto a las áreas superficiales BET de los sólidos impregnados y calcinados, éstas tendieron a disminuir en

comparación con la de las Zn-hidroxiapatitas sintetizadas, producto del taponamiento de los poros durante la impregnación o a variaciones en el tamaño del cristal o transformación a otras fases según sea el caso.

Tabla 1. Área superficiales específicas BET obtenidas para las Zn-hidroxiapatitas sintetizadas y calcinadas a 400 y 800°C

Sólidos	Área superficial específica BET (m^2/g)		
	Zn-hidroxiapatitas sintetizadas	Sólidos calcinados a 400°C	Sólidos calcinados a 800°C
Hap 0 % Zn	58	57	9
Hap 3 % Zn	-	100	4
Hap 6 % Zn	-	57	4
Hap 9 % Zn	81	71	4
Hap 12 % Zn	-	104	3
Hap 15 % Zn	138	101	3

Los sólidos calcinados 400°C presentaron áreas superficiales menores a los de su contraparte sin calcinar. De lo que se deduce que la impregnación con molibdeno y cobalto, y su posterior calcinación a 400°C taponó los poros de la hidroxiapatita. Elazarifi y col [3] reportaron en catalizadores NiMo soportados en hidroxiapatita resultados similares, donde el área superficial de las hidroxiapatita disminuyó con respecto a los sólidos impregnados.

Con relación a las áreas superficiales exhibidas por los sólidos calcinados a 800°C , se observó que conforme aumenta el contenido de cinc disminuye significativamente el área específica de los sólidos, esto pudiese estar asociado al incremento en el tamaño del grano, tal como fue confirmado por MET. Sobre el particular, Miyaji y col [5], encontraron resultados similares

El tamaño y morfología de partícula de los precursores

catalíticos calcinados a 400 °C fueron determinados mediante microscopía electrónica de transmisión (MET). En la figura 7 se muestran las imágenes MET y sus patrones SAED (difracción de electrones por área seleccionada) de los sólidos con un contenido de 0 y 15% Zn.

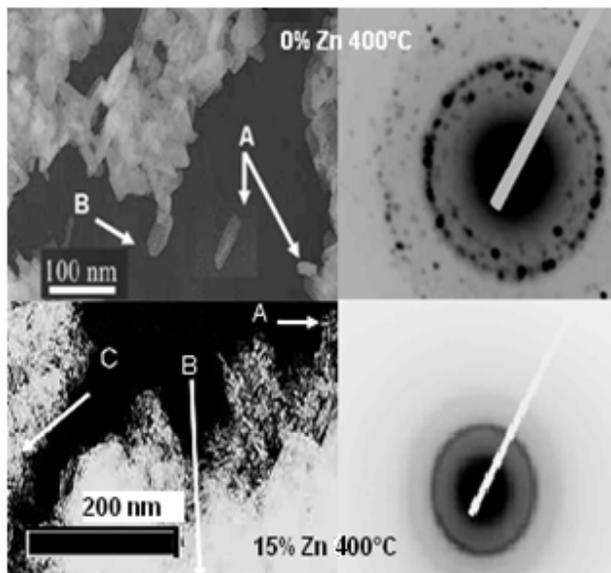


Fig. 7. imágenes MET y patrones SAED de los sólidos CoMo/Hap (0%Zn) y CoMo/Hap (15%Zn) calcinados a 400 °C. Leyenda: A Hidroxiapatita, B Scheelita y C Paraschoelzita

El CoMo/Hap (0 % Zn) muestra dos morfologías diferentes. La primera consiste en nanopartículas alargadas y extremos redondeados parecidas a bastones (identificada como A) con un promedio de longitud entre 70-90 nm y un ancho entre 10-20 nm aproximadamente la cual fue asignada a la fase de hidroxiapatita [9]. El segundo tipo de cristal consiste de aglomerados cúbicos de partículas más grandes con longitudes promedios de 90-100 nm y 40-80 nm correspondiente a la fase scheelita CaMoO_4 (identificada como B) [11]. Ambas fases fueron identificadas mediante DRX y FTIR. El patrón SAED de una zona en particular exhibió un arreglo de anillos formado por puntos bien definidos correspondiente a la presencia de ambas fases microcristalinas.

En cuanto al precursor catalítico CoMo/Hap (15 % Zn), se observaron cristales cúbicos los cuales fueron asignados a la fase scheelita CaMoO_4 (identificada

como B) y una fase combinada de nano cristalitas dispersos asignadas a la fase paraschozita $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (identificada como C). Los cristales fueron tan pequeños que fueron difíciles de medir.

Asimismo, se exhiben cristales largos y de extremos redondeados parecidos a los bastones identificados previamente como hidroxiapatita (identificada como A). Estos bastones son más pequeños (longitud 10 nm y ancho 5 nm) que los determinados en las muestras sin cinc calcinadas a 400°C. Estos cristales se hacen más pequeños a medida que aumenta el contenido de Zn. La disminución de tamaño de los cristales fue corroborada mediante las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo. El patrón SAED exhibió un patrón de anillos característicos de nano cristalitas, los cuales al ser tan pequeño no logran difractar de manera individual

En la figura 8 se muestran las imágenes MET y patrones SAED de los sólidos calcinados a 800 °C. Los sólidos CoMo/Hap (0% Zn) calcinados a 800°C presentaron aglomerados de forma irregular difíciles de medir indicando que las partículas pequeñas coalescen formando partículas más grandes de un supuesto de fosfato de calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, (identificada como D).

En todo caso los cristales tienen un tamaño superior a los 200 nm. De igual forma, se evidencian pequeños bastones de hidroxiapatita (identificada como A) y cubos de la fase scheelita CaMoO_4 (identificada como B), determinada previamente mediante DRX y espectroscopía de infrarrojos.

La presencia de la hidroxiapatita que fue determinada mediante MET, no pudo ser observada en los estudios de DRX o FTIR debido a su bajo contenido dentro de la muestra. El patrón SAED exhibió patrones de de puntos pequeños y grandes que demuestran el carácter cristalino de las muestras. Los análisis de MET revelaron la tendencia a un aumento del tamaño de grano con el aumento de la temperatura; esto explica la disminución significativa de las medidas de área superficial de estos

precursores catalíticos (Tabla I). Según Marques y col [11], la scheelita CaMoO_4 calcinada a 700°C , muestra mediante análisis de MET y DRX que el tamaño del grano se incrementa con el aumento de la temperatura

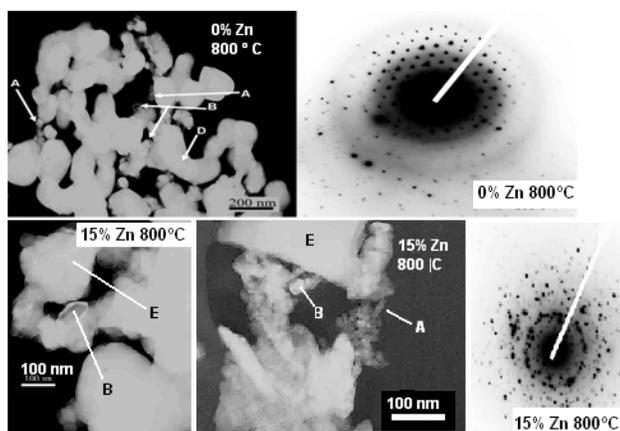


Fig. 8. Imágenes de MET y patrones SAED de los sólidos CoMo/Hap ($0\%Zn$) y CoMo/Hap ($15\%Zn$) calcinados a 800°C . Leyenda: A Hidroxiapatita, B Scheelita, D Fosfato de calcio y E Fosfato de calcio y cinc

Las imágenes de MET del precursor catalítico CoMo/Hap ($15\%Zn$) calcinado a 800°C se muestran en la figura 8. Se observa un conglomerado de gran tamaño de fosfato de calcio y cinc (identificada como E) y cristales cúbicos de la scheelita (identificada como B) con una longitud entre 80-70 y 50-40 nm de ancho aproximadamente.

En la figura 8 también se puede apreciar claramente que la mayor parte de este sólido lo conforma el fosfato de calcio y cinc (identificado como E) pero aparecen bastones y cubos muy pequeños de hidroxiapatita y scheelita identificada como A y B respectivamente. Para este precursor (CoMo/Hap ($15\%Zn$)), MET y DRX, revelaron la preferencia del grano a incrementar su tamaño con el aumento de la temperatura, igual a lo sucedido con el precursor catalítico CoMo/Hap ($0\%Zn$); la diferencia estriba que al incrementarse el contenido de Zn, predomina la fase fosfato de calcio y cinc (identificada por E). El patrón SAED exhibió anillos bien definidos de puntos que demuestran el carácter

cristalino de las muestras.

Las muestras anteriores fueron también analizadas usando MEB con EDX, de esta manera se analizó básicamente la composición de los sólidos calcinados a 400°C y 800°C con y en ausencia de Zn, ya que el microscopio no tenía la resolución suficiente para ver el pequeño tamaño de los cristales. La figura 9 es un muestra CoMo/Hap ($0\%Zn$) calcinada a 400°C junto con el análisis elemental por EDX realizado en dos zonas de la muestra (Figuras 9A y 9B).

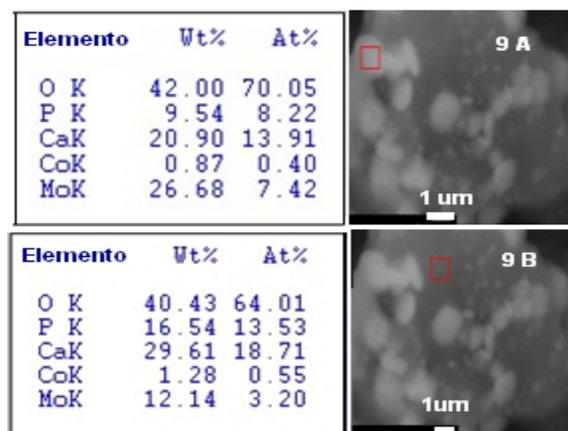
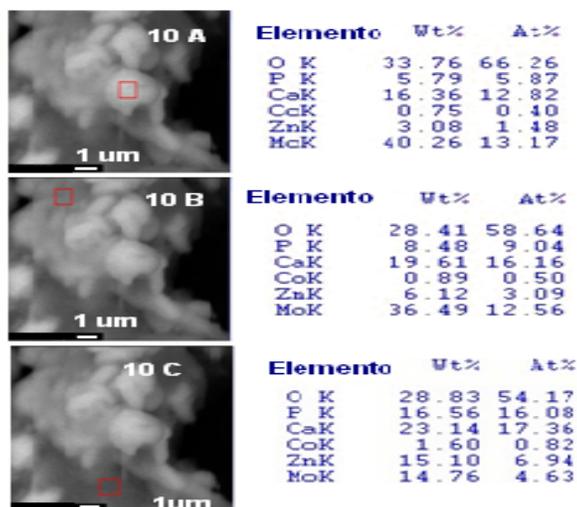


Fig. 9. (A, B) Imágenes MEB con EDX de sólido CoMo/Hap ($0\%Zn$) calcinado a 400°C

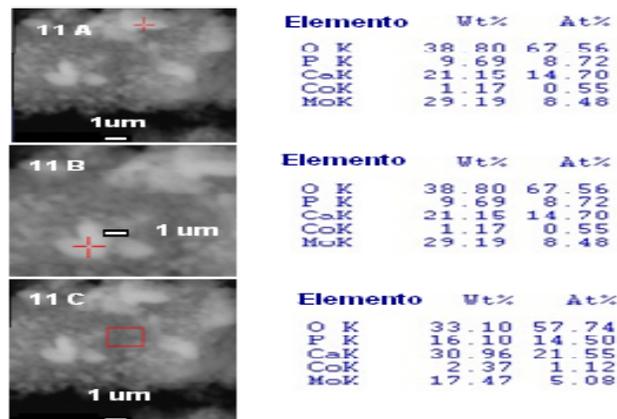
En estas figuras se puede apreciar la presencia de dos fases bien definidas: una de zona clara (A) y otra de zona oscura (B) conformadas de partículas de diferentes tamaños formada principalmente por agregados policristalinos.

Mediante el análisis por EDX, se determinó que la zona clara esta compuesta por calcio, cobalto y molibdeno, probablemente correspondiente a la fase scheelita (debido a su alto contenido en Mo), mientras que la zona oscura describe al soporte (hidroxiapatita) (por su alto contenido de fósforo). La scheelita aparece soportada sobre la hidroxiapatita. Un análisis de la relación Ca/P determinada indica que la hidroxiapatita correspondiente es deficiente en Ca, razón por la cual, el Ca de la estructura estaría saliendo de la misma formando molibdato de calcio.

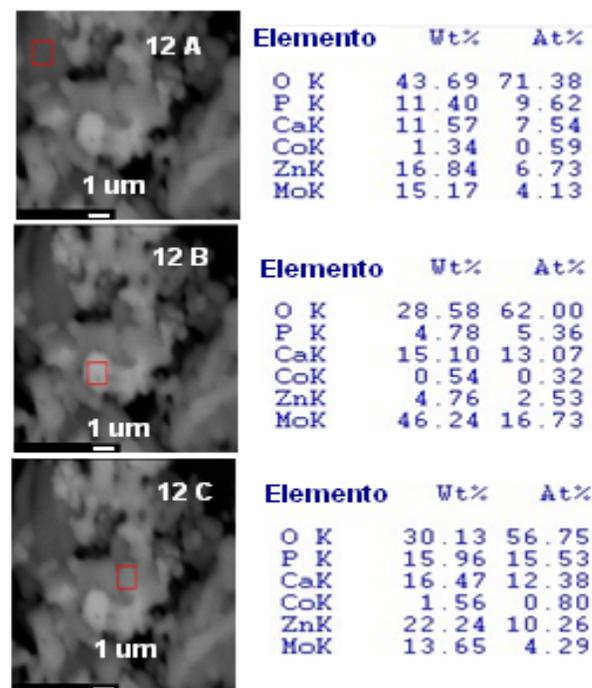
La figuras 10A, 10B y 10C muestran las imágenes MEB con EDX en tres zonas diferentes del sólido (CoMo/Hap_(15% Zn)) calcinado a 400°C. Realizando un análisis comparativo de las tres zonas se observa lo siguiente, la zona blanca podría corresponde a la scheelita, por su alto contenido de Mo (10 A), la zona gris podría corresponder a una fase predominante de hidroxiapatita por su contenido de fósforo (10 B), mientras que la zona oscura, de acuerdo a su composición alta en cinc (10 C) debería ser la parascholzita $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Todas estas fases fueron confirmadas por DRX, FT-IR y MET.



En las figuras 11A, 11B y 11C se muestran las imágenes MEB con el análisis elemental por EDX en tres zonas diferentes de sólido sin cinc (CoMo/Hap_(0% Zn)) calcinado a 800 °C. Realizando un análisis comparativo de las tres zonas: dos blancas y una oscura. Las dos zonas blancas (A, B) por su composición podrían corresponder a la fase scheelita. La zona oscura (C) pudiese corresponder al $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ formado durante la calcinación de la hidroxiapatita



Las figuras 12 A, 12B y 12C, corresponden a la muestra Zn-hidroxiapatita calcinada a 800 °C. Tres zonas diferentes fueron observadas: una zona oscura, que por su composición química podría ser el fosfato de calcio y cinc combinada con hidroxiapatita (A), una zona blanca definida como scheelita (B) y una zona gris posiblemente asociada a la fase de fosfato de calcio y cinc previamente determinada (C). Todas estas fases habían sido previamente determinadas mediante DRX y FTIR.



CONCLUSIONES

Fue posible la síntesis de Zn hidroxapatitas con diferentes concentraciones de cinc, desde 0 hasta 15% molar en Zn. Los resultados de DRX y FT-IR indicaron que otras fases adicionales a la hidroxapatita de cinc no fueron determinadas. Cuando los sólidos fueron impregnados con Co y Mo, y calcinados a 400 y 800°C, las propiedades químicas y texturales fueron diferentes a las determinadas durante la síntesis. A 400°C, se determinó la presencia de la hidroxapatita en todos los sólidos pero con una fase adicional (scheelita). Las muestras calcinadas a 800°C presentaron, además de la scheelita, una fase de fosfato de calcio, o fosfato de calcio y cinc, según tuviese la muestra original cinc o no. Finalmente, estos materiales pudiesen ser utilizados, en un futuro, como posibles precursores catalíticos de hidrotratamiento.

REFERENCIAS

- [1] Marcilly C. (2001) "Evolutions of refining and petrochemicals. What is the place of zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century" *Stud. Surf. Sci. Catal* 135: 37-60.
- [2] Priya K., Buvanewari G. (2009) "Apatite phosphates containing heterovalent cations and their application in Knoevenagel condensation" *Mater. Res. Bull.* 44:1209-1213.
- [3] Elazarifi N., Aït Chaoui M., El Ouassouli A., Ezzamarty A., Travert A., Leglise J, Ménorval L-Ch., Moreau C. (2004) "Hydroprocessing of dibenzothiophene, 1-methylnaphthalene and quinoline over sulfided NiMo-hydroxyapatite-supported catalysts". *Catal. Today* 98: 161-170.
- [3] Thomas H., Cáceres C., Blanco M., Fierro J.L.G., López-Agudo A. (1994) "Surface distribution and heteroatom removal activity of equilibrium adsorption prepared, doubly promoted (Zn,Co)Mo/Al₂O₃ catalysts". *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 90: 2125-2131.
- [4] Linares C.F., Fernández M. (2008) "Study of the individual reactions of hydrodesulphurization of dibenzothiophene and hydrogenation of 2-methylnaphthalene on ZnNiMo/ γ -alumina catalysts". *Catal. Letters* 126: 341-345.
- [5] Miyaji F., Kono Y., Suyama Y. (2005) "Formation and structure of zinc substituted calcium hydroxyapatite". *Mater Res. Bull.* 40: 209-220.
- [6] LeGeros R., Taheri M (1980) "Formation and stability of apatites effects of some cationic substituent". *International Congress on Phosphorous Compounds*. Boston 89: 103.
- [7] Saih Y., Chaoui M. Ait., Ezzamarty A., Lakhdar M. (2001) "Based CoMo sulphided catalysts supported on hydroxyapatite: dimethylsulphide (DMS) hydrogenolysis" *Catal Commun* 2: 81-87.
- [8] Kamitakahara M., Takahashi A., Tanihara M., Kawachi G., Ohtsuki C. (2007) "Synthesis of calcium phosphates containing metal ions and evaluation of their catalytic activity for the decomposition of hydrogen peroxide" *J. Ceram. Soc. Japan* 115: 425-428.
- [9] Spadavecchia U., González G. (2007) "Obtención de hidroxapatitas nanométricas para aplicaciones médicas". *Rev. Fac. Ing. UCV* 22: 37-44.
- [10] Cacciotti I., Bianco A., Lombardi M., Montanaro L. (2009) "Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: síntesis, thermal stability and sintering behaviour" *J. Eur. Ceram. Soc* 29: 2969-2978.
- [11] Marques A. P. A., Motta F. V., Leite E. R., Pizani P. S., Varela J. A., Longo E., de Melo D. M. A. (2008) "Evolution of photoluminescence as a function of the structural order or disorder in CaMoO₄ nanopowders" *Appl. Phys*: 104: 043505-043511.
- [12] Siddharthan A., Seshadri S. K., Sampath Kumar T. S. (2005) "Rapid synthesis of calcium deficient hydroxyapatite nanoparticles by microwave irradiation" *Trends Biomater: artif. organs* 18: 110-113.