



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROXIAPATITA DOPADA CON Cu, Ni y Fe  
Y SU APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN DEL CO”**

**RESUMEN DE PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**ING. RAMIRO GIRÓN GARCÍA**

**DR. JUAN ARTURO MENDOZA NIETO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2024**

*[Handwritten signature]*  
Vo. Bo.  
Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## AGRADECIMIENTOS

La culminación de este trabajo no habría sido posible sin el apoyo y la colaboración de muchas personas e instituciones, a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, agradezco profundamente a mi tutor, el Dr. Juan Arturo Mendoza Nieto, por su invaluable guía, paciencia y constante motivación. Su conocimiento y experiencia fueron fundamentales para el desarrollo de esta investigación, y su apoyo incondicional fue una fuente continua de inspiración.

Quiero expresar mi más sincera gratitud a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por abrirme las puertas de sus instalaciones para realizar mis estudios de posgrado. También al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), donde estuve inscrito con el número de becario 1177681, por el apoyo financiero proporcionado, el cual fue esencial para dedicarme de lleno a mis estudios y a la realización de este trabajo. Agradezco además al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica de la UNAM (PAPIIT-UNAM) por apoyar la realización de este trabajo, registrado con el número IA103223.

Deseo agradecer a la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero y al Dr. Luciano Antonio Gómez Cortez miembros del Instituto de Física de la UNAM, por su gran apoyo para la realización de técnicas de caracterización (TPR, BET, DRIFT) y evaluación catalítica de este trabajo, ya que el apoyo técnico y logístico fue vital para la implementación y desarrollo de los experimentos y procedimientos necesarios para esta investigación. Su profesionalismo y disposición para ayudar en todo momento fueron invaluable.

Agradezco de manera especial a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la Facultad de Química de la UNAM y a los técnicos: Dra. Lorena Martínez De la Cruz (DSC), QI. María Cecilia Salcedo Luna (DRX), Q. Marisela Gutiérrez Franco (FTIR) e I.Q. Rafael Iván Puente Lee (SEM y TEM), por brindar los medios necesarios para realizar este trabajo de investigación. Igualmente, agradezco a la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ), especialmente a la Mtra. Areli Rodríguez Ontiveros y al Laboratorio Integral de Básicas, por su apoyo en la realización de este trabajo.

A los miembros del jurado: Dra. Tatiana Klimova Berestneva, Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz, Dr. Manuel José Amézquita Valencia y Dr. José Francisco Gómez García, les expreso mi más profundo agradecimiento por su tiempo y dedicación al revisar y evaluar este trabajo. Sus comentarios y sugerencias han sido extremadamente útiles para mejorarlo y perfeccionarlo.

Finalmente, agradezco a mi familia y amigos por su apoyo incondicional, comprensión y paciencia durante este largo proceso. Su cariño y confianza en mí me dieron la fuerza necesaria para superar los desafíos y alcanzar este importante logro.

A todos, muchas gracias.

Ramiro Girón García

*“A mis padres, por ellos, lo soy todo.”*

## RESUMEN

El monóxido de carbono (CO) es un gas tóxico producto de la combustión incompleta de combustibles fósiles o compuestos constituidos por carbono. Según el Institute for Health Metrics and Evaluation (IHME), en el año 2019 hubo 41,100 muertes en todo el mundo causadas por la intoxicación de este gas. Dado que es un problema de salud pública es necesario el desarrollo de nuevos materiales que permitan su oxidación a CO<sub>2</sub> o su transformación química hacia otros compuestos de mayor valor agregado. Lo anterior como propuestas de solución para controlar sus emisiones hacia la atmósfera. Recientemente, se han desarrollado materiales basados en hidroxiapatita (HAP) que han mostrado actividad catalítica en diferentes reacciones químicas, como, por ejemplo: la oxidación del CO, caso de estudio del presente trabajo de investigación.

Así, en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de una serie de materiales basados en HAP. Para lo cual, se sintetizó el material puro de HAP y tres materiales dopados con 10% de diferentes metales de transición (Cu, Ni y Fe). La preparación de las muestras se realizó mediante la técnica de coprecipitado a 85 °C, utilizando un buffer de amoníaco (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>) para mantener un pH básico entre 10-11. Los precursores empleados para la síntesis del material puro fueron Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> y Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como fuentes de fósforo y calcio, respectivamente. Por otro lado, para realizar el dopaje en los materiales M-HAP se emplearon los nitratos del metal de transición (M) correspondiente: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Luego, los materiales tipo M-HAP se caracterizaron mediante diferentes técnicas de caracterización de sólidos: difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y fisiorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>). Los resultados mostraron que los materiales de M-HAP presentaron la composición química (SEM), estructura (DRX) y morfología (TEM) deseadas. Además, la adición de los diferentes metales de transición no modificó la estructura cristalina primaria del material puro, incorporándose a la estructura de la HAP (FTIR, DRX y XPS). También, a través del análisis BET reveló que los materiales son clasificados como mesoporosos con áreas de superficie específicas entre 50 a 100 m<sup>2</sup>/g.

Posteriormente, se evaluó la actividad catalítica de los materiales M-HAP durante la oxidación del CO. Antes de la evaluación catalítica, los catalizadores se activaron bajo una corriente de 5% de H<sub>2</sub> durante 2 h. En específico, el material HPA puro no presentó actividad catalítica alguna en el intervalo de temperatura estudiado de 100 a 350 °C, a pesar del proceso de reducción al que fue sometido. Por el contrario, la muestra dopada con Fe sí presentó buena actividad catalítica, aunque su mejor comportamiento catalítico lo logró hasta los 325 °C. Mientras que, los materiales dopados con Cu y Ni mostraron actividad catalítica desde los 125 °C, alcanzando una conversión total a CO<sub>2</sub> a 275 y 300 °C, respectivamente.

Así, el presente trabajo de investigación presenta evidencia experimental sobre la ventaja de dopar a la HPA con Cu y Ni sobre el comportamiento observado con la HPA pura durante la oxidación del CO. Los catalizadores dopados mostraron la habilidad para convertir al CO en un intervalo de temperatura moderado (100-300 °C), característica que los posiciona como materiales aptos para su uso en procesos industriales como la quema de combustóleo o carbon para la generación de energía, donde se desee eliminar al CO de corrientes de gases provenientes de combustiones incompletas.

## 1. ANTECEDENTES

La historia de la contaminación es tan vieja como la historia del hombre misma. Gracias a investigaciones antropológicas se han encontrado evidencias de residuos de hollín impregnado en el techo de cavernas, producido por una mala ventilación de las fogatas usadas por el hombre prehistórico. Cuando el hombre comenzó a dominar nuevas técnicas de fabricación trajo consigo un sinnúmero de nuevos contaminantes. Tal es el caso de la liberación de metales a la atmósfera, daño producto del proceso de forjado empleado por civilizaciones antiguas o a través de la contaminación de ríos y lagos con distintos compuestos orgánicos y metales pesados debido al proceso de curtido de pieles (Hong et al., 1996). Probablemente, el compartimento ambiental que se ha visto afectado en mayor magnitud ha sido la atmósfera. Según datos del Inventario Nacional de Emisiones de México (INEM), en el 2014 se emitieron a nivel nacional un total de 23.3 millones de toneladas de contaminantes (sin contar fuentes móviles).

Unos de los contaminantes más relevantes de la atmósfera es el monóxido de carbono (CO), un gas incoloro, inodoro e insípido. Es el oxocarbono más simple que existe; además, de ser ligeramente menos

denso que el aire. Es uno de los productos de la combustión incompleta de combustibles fósiles (gasolina, diésel o turbosina) o compuestos basados en carbono, junto con el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el agua (H<sub>2</sub>O) líquida. También, este compuesto gaseoso se puede producir, ya sea de manera natural o mediante actividades antropogénicas.

El monóxido de carbono tiene la capacidad de unirse de manera casi irreversible a la hemoglobina. En específico, la hemoglobina cuenta con una afinidad por el CO de 200 a 250 veces mayor que por el oxígeno. Por ello, al reaccionar la hemoglobina con él se forma rápidamente la carboxihemoglobina, la cual no es capaz de realizar las funciones de captura y transporte del oxígeno. Así, la intoxicación por monóxido de carbono es fácil de llevarse a cabo, incluso en concentraciones bajas de CO en el ambiente. Durante la década de los 70's se evidenciaron los efectos negativos de las emisiones de CO a la atmósfera. Gracias a ello, prácticamente todos los países desarrollaron normativas que estipularon los límites máximos permisibles de emisión de CO. Como consecuencia, todas las industrias generadoras de este gas contaminante implementaron diversos mecanismos de control de emisiones, desde diseño y optimización de procesos, hasta el desarrollo de nuevos materiales para la conversión del CO y otros gases provenientes de la combustión a productos menos nocivos para la salud y el medio ambiente.

En esta línea, uno de los métodos más usado para reducir las emisiones de contaminantes es el control catalítico, el cual se basa en el uso de catalizadores heterogéneos para convertir contaminantes dañinos a productos menos nocivos, mediante reacciones del tipo oxidación-reducción que normalmente no ocurrirían a condiciones estándar. En este sentido, existen diversos tipos de catalizadores, como por ejemplo aquellos constituidos por metales nobles como el platino (Pt), paladio (Pd) o rodio (Rh), los cuales destacan por su gran eficiencia para convertir al CO a temperaturas bajas. Sin embargo, debido a su alto costo, actualmente se están buscando desarrollar otra clase de catalizadores heterogéneos que muestren la misma eficiencia de conversión, pero a costos más accesibles. Así, uno de los esfuerzos ha sido dirigido a sintetizar catalizadores con base en metales de transición, óxidos metálicos, cerámicos porosos, nanopartículas, etc. (Bortolozzi et al., 2023; Dey & Dhal, 2019).

En específico, la hidroxiapatita (HAP), Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, constituye el componente mineral fundamental en huesos y dientes de los mamíferos (Pasteris et al., 2008). La HAP cuenta con una estructura cristalina del tipo hexagonal, con grupo espacial P6<sub>3</sub>/m, donde los parámetros de celda unitaria son: a = b = 0.942 nm, c = 0.688 nm, α = β = 90° y γ = 120° (KAY et al., 1964). Estudios reportados en la literatura han comprobado que las nanopartículas de HAP pueden mejorar significativamente la capacidad de integración y actividad biológica de los biomateriales artificiales. También, se ha investigado su uso industrial como soporte catalítico, mostrando buen desempeño en la producción de H<sub>2</sub> (KAY et al., 1964). La HAP cuenta con la fase más resistente entre los materiales de fosfato de calcio, con una densidad de 3.156 g/cm<sup>3</sup>, un punto de fusión de 1650 °C, una dureza de Mohs de 5 y una dureza moderada. También es bien conocido que la HAP se disuelve ligeramente en agua; mientras que, a 37 °C, su constante de solubilidad es de 58.65, lo que lo hace fácil de disolver en ácidos, pero difícil de disolver en álcalis.

Una de las características más notables de la HAP es su fuerte capacidad de intercambio iónico, lo que significa que los iones Ca<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup>, y (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> localizados en su estructura cristalina pueden ser sustituidos por varios otros iones de manera selectiva (Pasteris et al., 2008). Por ejemplo, se ha reportado que el Ca<sup>2+</sup> puede ser reemplazado fácilmente por cationes metálicos como Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, y que la posición de OH<sup>-</sup> es un sitio propicio para el intercambio iónico, permitiendo la sustitución por aniones halógenos como F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, y Br<sup>-</sup>. Además, el ion (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> puede ser reemplazado por aniones como CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> o SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>. Cada sustitución tiene un impacto en los parámetros de red de la HAP, lo que, a su vez, afecta su cristalinidad, estabilidad térmica, estabilidad estructural, morfología, entre otras propiedades fisicoquímicas que han permitido que la HAP sea un material con un amplio campo de aplicación (Qi et al., 2017).

Debido a la facilidad de sustitución iónica, se han reportado materiales basados en HAP dopados con metales de transición para su uso en materiales catalíticos. Al respecto, se han reportado síntesis de nanocristales de HAP de calcio-cobre (HAP-Cu) con un contenido de aproximadamente 15% a través de un método de coprecipitación. La sustitución de Ca por Cu condujo a una reducción en el parámetro de red de

la HAP. A medida que aumentó el contenido de cobre, se observó una disminución en la cristalinidad, el tamaño de cristales y la estabilidad térmica; aunque se incrementó el área superficial específica de la muestra.

Además, se investigó el efecto del contenido de cobre en la actividad catalítica de HAP-Cu para la degradación de colorantes orgánicos, demostrando que los nanomateriales HAP-Cu alcanzaron un 70% de decoloración en la solución de azul de naphthol (Othmani et al., 2018). Mientras que otro grupo de investigación obtuvieron un catalizador funcionalizado con HAP-Cu para su uso en la reacción de reducción catalítica selectiva de NOx (NH<sub>3</sub>-SCR). Del mismo modo, se prepararon catalizadores de cobalto (Co) y cobalto-cerio (Co-Ce) soportados en HAP mediante el método de impregnación para su posterior uso en la reacción de reformación de vapor de glicerol y evaluación del rendimiento catalítico (Tripathi et al., 2012; Yan et al., 2015). El hecho de combinar las propiedades con las que cuentan los metales de transición; así como, las ventajas que presenta la hidroxiapatita generan un panorama prometedor para el uso de esta clase de materiales basados en hidroxiapatita dopada con sustituyentes del tipo Cu, Ni o Fe y su potencial participación como catalizador heterogéneo durante la oxidación catalítica del monóxido de carbono a dióxido de carbono.

## 2. OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar hidroxiapatita pura y dopada con 10% de diferentes metales de transición (M= Cu, Ni y Fe) para determinar cambios morfológicos y estructurales causados por la adición del agente dopante en la estructura cristalina; así como, evaluar cambios en sus propiedades catalíticas durante la oxidación de CO.

### 2.1. OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar el material de HAP mediante coprecipitación y determinar su estabilidad térmica hasta 500°C.
- Dopar el material puro de HAP con los metales Cu, Ni y Fe al 10% mediante el método de coprecipitación química y aplicar un tratamiento térmico posterior a la síntesis.
- Caracterizar los materiales mediante las siguientes técnicas: FTIR, DRX, SEM, TEM, BET, TPR y XPS.
- Evaluar la eficiencia catalítica de los materiales sin y con tratamiento de activación en atmósfera de hidrógeno para la reacción de oxidación del CO.
- Estudiar la superficie del catalizador mediante la adsorción de molécula sonda "CO" seguida por DRIFT.
- Caracterizar los materiales después de la evaluación catalítica mediante FTIR, DRX y SEM.

## 3. METODOLOGÍA

El procedimiento experimental se dividió en cuatro secciones principales que se muestran en la **Figura 1**. La primera correspondió a la síntesis de los materiales del tipo M-HAP. En segunda instancia, se realizó la caracterización de los materiales a través de diferentes técnicas de caracterización de sólidos. Posteriormente, se realizaron las pruebas catalíticas sin y con tratamiento de los materiales. De forma paralela a la etapa de actividad, se sometieron los materiales usados a una caracterización post análisis.

### 3.1. Síntesis

#### 3.1.1. HAP - Pura

Para la síntesis del material puro de hidroxiapatita (HAP), se pesaron 5.9 g de nitrato de calcio tetrahidratado marca Sigma Aldrich (4H<sub>2</sub>O·Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) en una balanza analítica marca Ohaus, modelo PX 224, y se disolvieron en 500 mL de agua desionizada. Posteriormente, se pesaron 2.13 g de fosfato de sodio marca Meyer (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) y se disolvieron en 500 mL de agua desionizada. Se determinó el pH de las disoluciones con un medidor de pH de bolsillo marca Hanna, modelo Hi98108, ajustando ambas disoluciones a pH 10-11 con un buffer de amoníaco (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub>). Después, la solución de nitrato de calcio se calentó en agitación constante de 225 rpm usando un agitador magnético con calefacción marca IKA, modelo C-Mag HS7. Una vez alcanzada la temperatura de 85 °C, con ayuda de un embudo de separación de 1 L se adicionaron lentamente los 500 mL de fosfato de sodio a un ritmo de 4.2 mL/min.

Una vez agotada la solución, el vaso de reacción se retiró del calentamiento y se dejó en añejamiento por 15 h. Posteriormente, se filtró el precipitado en un embudo Buchner y se realizaron varios lavados con agua desionizada. Después, se colocó el polvo filtrado en una cápsula de porcelana y se secó a 60 °C durante 20 h en un horno eléctrico marca Jiuchen Jc 3600W. Por último, el material obtenido se introdujo a una mini mufla marca Intencilab modelo 1100 para ser calcinado a 500 °C por 5 horas bajo una atmósfera estática de aire.

### 3.1.2. HAP - Dopada con 10% Co, Ni y Fe

Para la síntesis de los materiales dopados (M-HAP) se emplearon las siguientes cantidades:

- 0.58 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  marca Sigma Aldrich.
- 0.73 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  marca Sigma Aldrich.
- 0.85 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  marca Sigma Aldrich.

De forma paralela, para todos los materiales tipo M-HAP, se pesaron 5.31 g de nitrato de calcio tetrahidratado marca Sigma Aldrich ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en una balanza analítica marca Ohaus, modelo PX 224. Posteriormente, el precursor del metal correspondiente se disolvió con el precursor de calcio en 500 mL de agua, dando lugar a la primera disolución de la síntesis. Después, para todos los materiales de M-HAP se preparó una segunda disolución. Para ello, se pesaron 2.13 g de fosfato de sodio marca Meyer ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) y se disolvieron en 500 mL de agua desionizada.

Se determinó el pH de las disoluciones con un medidor de pH de bolsillo marca Hanna, ambas disoluciones se ajustaron a pH 10-11 con un buffer de amoníaco ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ). Posteriormente, la solución de nitrato de calcio se calentó en agitación constante de 225 rpm usando un agitador magnético marca IKA, modelo C-Mag HS7. Una vez alcanzado  $85^\circ\text{C}$ , con ayuda de un embudo de separación, se adicionaron lentamente 500 mL de fosfato de sodio a un ritmo de 4.2 mL/min. Una vez agotada la solución, el vaso de reacción se retiró del calentamiento y se dejó en añejamiento por 15 h.

Posteriormente, se filtró el precipitado de la reacción con ayuda de un embudo Buchner, para continuar más adelante con una serie de lavados con agua desionizada. Después, se colocó el filtrado en una cápsula de porcelana y se secó a  $60^\circ\text{C}$  durante 20 h usando un horno eléctrico marca Jiuchen Jc 3600W. Por último, los materiales obtenidos se introdujeron en una mini mufla marca Intencilab modelo 1100 para ser calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 5 horas bajo una atmósfera estática de aire.

## 3.2. Caracterización estructural

### 3.2.1. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para el estudio vibracional de los materiales sintetizados, se usó la técnica de FTIR, mediante un módulo de reflectancia total atenuada (ATR). Para ello, las muestras se molieron en un mortero de ágata y se analizaron con un espectrofotómetro FTIR marca Perkin Elmer modelo Spectrum 400 de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  (West, 2014).

### 3.2.2. Difracción de rayos X (DRX)

Para el estudio de la estructura cristalina de los materiales sintetizados, se usó la técnica de difracción de rayos X de polvos. Para ello, las muestras se molieron en un mortero de ágata y se analizaron mediante un difractómetro de rayos X, marca Bruker, modelo D8 Advance Davinvi en el intervalo de  $10$  a  $80^\circ 2\theta$ , en un tiempo de 35 min, en modo reflexión, usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). Una vez obtenidos los patrones de difracción, estos se analizaron mediante el software Match! 3, en el cual se realizó el análisis de fases cristalinas presentes en el material; así como, la resolución y refinación de los resultados mediante el método de Rietveld con el objetivo de determinar sus parámetros de red (West, 2014).

## 3.3. Caracterización morfológica

### 3.3.1. Microscopías electrónicas de barrido (SEM) y transmisión (TEM)

Para el estudio de los materiales sintetizados en el presente trabajo se empleó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5900 con microanálisis por EDS (West, 2014) y un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-2100.

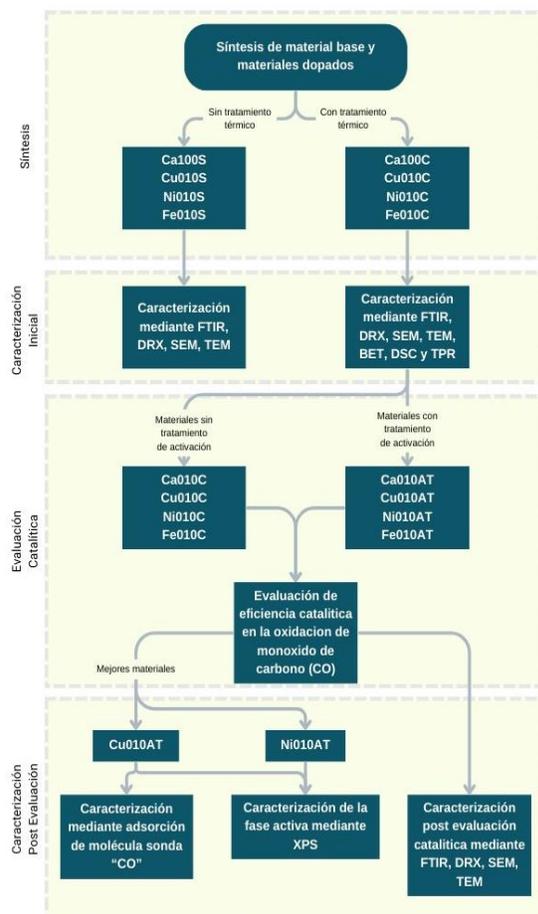


Figura 1. Metodología experimental.

### 3.4 Caracterización de sólidos

#### 3.3.1. Isotherma de fisisorción de nitrógeno

Para el análisis del área superficial específica se introdujeron 50 mg de muestra a un equipo de fisisorción de N<sub>2</sub>, marca Quantachrome Instruments modelo Autosorb 1-MP. El experimento se realizó a la temperatura del nitrógeno líquido (75 K). Previo al estudio se realizó una etapa de desgasificación en vacío durante 12 h con el objetivo de eliminar gases adsorbidos sobre la superficie de los materiales M-HAP.

#### 3.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

La caracterización de reducción por temperatura programada se realizó en un equipo RIG-100 de In-situ Research and Instruments que cuenta con reactor vertical de cuarzo, válvulas de control de flujo masico y detector de conductividad térmica (TCD). En cada prueba se utilizaron 50 mg de muestra. Antes del estudio, las muestras fueron tratadas con un flujo de aire de 30 mL/min, durante 1 h a 300 °C, para posteriormente ser purgada con N<sub>2</sub> (30 mL/min) durante 30 min y enfriada a temperatura ambiente, manteniendo el flujo del gas inerte, N<sub>2</sub>. Específicamente, se utilizó una mezcla reductora de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (5%) con un flujo volumétrico de 30 mL/min, calentando la muestra bajo una rampa de 10 °C/min desde 25 hasta 800 °C. A la salida del reactor se colocó una trampa de Silica-Gel para retener el H<sub>2</sub>O producida durante la reducción.

#### 3.3.3. Espectroscopía electrónica de rayos X (XPS)

Con esta técnica, se estudiaron únicamente los dos compuestos con mejor actividad catalítica, el de níquel y cobre. Para el estudio de la fase activa se utilizó un Espectrómetro de Fotoelectrones De Rayos X, marca Thermo Fischer Scientific modelo K-Alpha, con una fuente de radiación Gun AA = X-Ray 400um. Durante las mediciones, primero se realizó un barrido entre 0 y 1350 eV con una resolución de 1 eV para la detección de las bandas de los elementos de interés (Ca, O, Ni, Cu). Posteriormente, se realizó un escaneo específico en las bandas de interés empleando una resolución de 0.1 eV.

### 3.4. Evaluación catalítica

#### 3.4.1. Actividad catalítica

Para el estudio de la actividad catalítica de los materiales M-HAP durante la oxidación del CO, se usó un reactor vertical de lecho empacado de cuarzo, marca In-Situ Research Instruments, modelo RIG-100. Los materiales fueron evaluados bajo dos condiciones: 1) el material calcinado sin tratamiento de activación, se le asignó la terminación "C" al nombre de la muestra; mientras que, 2) al mismo material calcinado si se le realizó un tratamiento de activación bajo una corriente de H<sub>2</sub>, se le asignó la terminación "A" al nombre de la muestra. Para ambos casos, en la **Tabla 1** se muestran las condiciones de activación (si fue el caso) y análisis: masa de la muestra, tiempo, flujo volumétrico y composición de la mezcla.

**Tabla 1.** Condiciones de reacción para las pruebas catalíticas.

Muestra	Tratamiento de Activación	Peso Muestra	Gases
Ca100C	Ninguno	50 mg	CO/Ar (1%) 30 mL/min O <sub>2</sub> /Ar (1%) 30 mL/min
Ca100A	H <sub>2</sub> /Ar (5%) 30 mL/min /350 °C /2 h		
Cu010C	Ninguno		
Cu010A	H <sub>2</sub> /Ar (5%) 30 mL/min /350 °C /2 h		
Ni010C	Ninguno		
Ni010A	H <sub>2</sub> /Ar (5%) 30 mL/min /500 °C /2 h		
Fe010C	Ninguno		
Fe010A	H <sub>2</sub> /Ar (5%) 30 mL/min /500 °C /2 h		

En todos los experimentos, se comenzó el análisis a una temperatura de 100 °C con un aumento de temperatura en intervalos de 25 °C, hasta alcanzar la conversión total de CO a CO<sub>2</sub>. De forma simultánea, la mezcla de gases provenientes de la reacción, a cada temperatura evaluada, se analizó mediante un cromatógrafo de gases, marca Agilent Technologies, modelo 6850, acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés thermal conductivity detector).

### 3.4.2. Adsorción de molécula sonda “CO” seguida por FTIR

Se realizó un análisis adsorción de molécula sonda “CO” seguida por FTIR al material dopado con cobre debido a que fue el que presentó la mejor actividad catalítica. Para el análisis se colocaron 20 mg de muestra finamente molida dentro de la cámara de reacción. Después, se realizó un tratamiento térmico de reducción bajo un flujo de H<sub>2</sub>/Ar (5%) de 30 mL/min a 350 °C durante 1 h. Después se purgó la muestra con un flujo de N<sub>2</sub> (30 mL/min) a 350 °C durante 30 min, para luego bajar la temperatura hasta 25 °C, manteniendo el flujo de N<sub>2</sub>. En específico, la adsorción de CO se realizó pasando un flujo de 30 mL/min, de una mezcla de 5% de CO en He durante 5 min. Posteriormente, se purgó el CO remanente mediante la introducción del gas de arrastre, N<sub>2</sub>. Después, se realizó un blanco del catalizador a la temperatura de 25 °C, para restar la señal obtenido al espectro de CO adsorbido. Finalmente, se incrementó la temperatura, observando la evolución de las bandas asociadas a la presencia de carbonilos adsorbidos en los sitios de Cu.

### 3.5. Caracterización después de la evaluación catalítica

Una vez que los materiales fueron sometidos a la evaluación catalíticas, se procedió a recharacterizarlos mediante FTIR, DRX, SEM con el objetivo de determinar cambios estructurales o morfológicos debido al tratamiento de activación y/o a la catálisis de la reacción de estudio, la oxidación de monóxido de carbono.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Materiales sintetizados

A partir de la metodología descrita, se sintetizaron ocho materiales tipo hidroxiapatita. En la **Tabla 2**, se muestra la nomenclatura que se empleará de aquí en adelante para hacer referencia a los materiales sin calcinar y calcinados; así como, también se presenta la composición química y apariencia de cada muestra.

**Tabla 2.** Listado de materiales sintetizados sin y con tratamiento térmico.

ID Material	Catión dopante	Porcentaje molar teórico del catión dopante (% $\chi_i$ )	Porcentaje molar experimental del catión dopante (% $\chi_i$ )	Tratamiento térmico (Calcinado)	Apariencia
Ca100S	N/A	N/A	N/A	No	Polvo blanco
Ca100C		N/A	N/A	Si	Polvo blanco
Cu010S	Cu	10	13	No	Polvo azul celeste
Cu010C		10	13	Si	Polvo azul celeste
Ni010S	Ni	10	10	No	Polvo amarillo
Ni010C		10	10	Si	Polvo gris
Fe010S	Fe	10	7	No	Polvo morado
Fe010C		10	7	Si	Polvo rojizo

En la **Tabla 2** se observa la fracción molar obtenida mediante el análisis EDS realizado por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para todos los materiales dopados se observa un porcentaje de dopaje real del catión metálico entre el 10±3%, el cual es un valor cercano a la carga nominal. Lo anterior indica que el método de coprecipitación fue adecuado para incorporar Cu, Fe y Ni a la estructura de la HAP, modificando así la composición química del material puro.

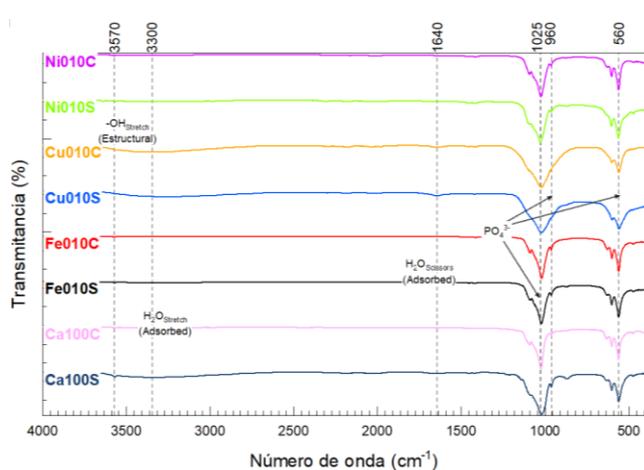
En general, los materiales con base en hidroxiapatita pura (Ca100S y Ca100C) mostraron una apariencia de polvo blanco antes y después de la calcinación a 500 °C. Este mismo comportamiento se mostró en el material dopado con cobre (Cu010S), el cual no mostró cambios en su apariencia después de la calcinación (Cu010C). Por el contrario, para el material dopado con níquel (Ni010S) se observó un cambio de color de amarillo a grisáceo después de la etapa de calcinación (Ni010C). Caso similar, ocurrió para el material sintetizado con hierro (Fe010S), donde se observó un cambio de morado a rojizo después del tratamiento térmico (Fe010C). Los cambios en la apariencia de los materiales podrían ser indicio de cambios en el estado de oxidación del metal dopante, o también estar relacionados con posibles cambios estructurales en la red cristalina del material de partida, la hidroxiapatita. Para estudiar más a profundidad los posibles cambios estructurales o de estado de oxidación, a continuación, se muestran los resultados de caracterización estructural de los materiales sintetizados.

## 4.2. Caracterización estructural

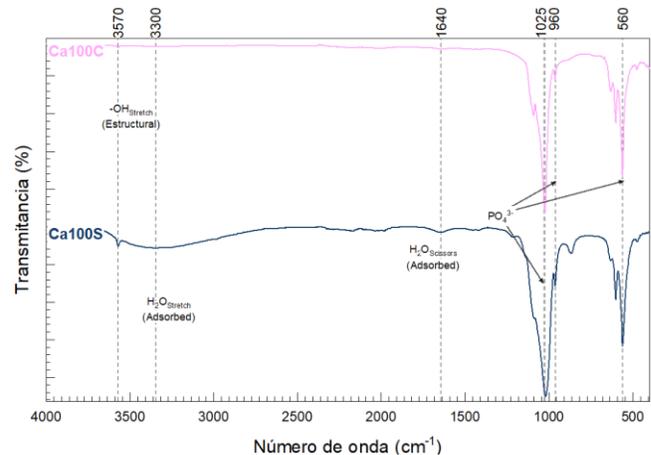
### 4.2.1. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En el estudio vibracional mediante espectroscopía FTIR (**Figura 2**), se detectaron las bandas características correspondientes al grupo fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). En general, dichas bandas fueron observadas a 560, 960 y 1025  $\text{cm}^{-1}$ , en todos los espectros de los compuestos sintetizados; así como también, para los materiales calcinados (Miller & Wilkins, 1952). Por otro lado, se observó que el material puro presentó bandas adicionales (**Figura 3**). En específico, en el compuesto de hidroxiapatita pura (Ca100S) se observó una banda a 3570  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento del enlace -OH presente en la estructura del material. En el mismo espectro del material sin calcinar, otra banda prominente a 3300  $\text{cm}^{-1}$  fue detectada. Esta última banda se encuentra asociada con el agua adsorbida sobre la superficie del material (Miller & Wilkins, 1952). Como era esperado, la calcinación de este material a 500 °C (Ca100C), trajo como consecuencia que las dos bandas detectadas en el material sin calcinar hayan desaparecido en su totalidad, indicando que el tratamiento térmico eliminó toda el agua adsorbida superficial y estructuralmente en el material.

De forma análoga a la hidroxiapatita pura, el estudio vibracional de los dos materiales preparados con níquel mostrado en la **Figura 2**, reveló una disminución del comportamiento higroscópico del material debido a la ausencia de las bandas -OH, tanto para el material sintetizado (Ni010S), como para el obtenido después de la calcinación, Ni010C. Por esa misma razón, las bandas correspondientes al grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  se observaron con mayor nitidez, debido a la ausencia de átomos electronegativos como el oxígeno que puedan alterar el momento dipolar durante la vibración correspondiente del grupo fosfato (Campanella et al., 2021).

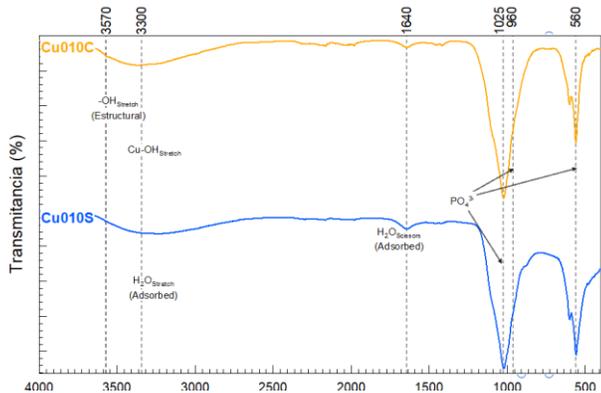


**Figura 2.** Espectros de IR de los materiales tipo HAP.



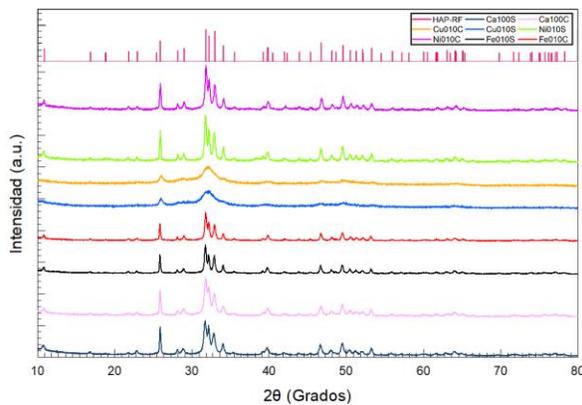
**Figura 3.** Espectros de IR del material base (Ca010S y Ca010C).

Por otro lado, la misma banda detectada a 3300  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro del material puro de Ca100S fue observada en el espectro del material dopado con cobre (Cu100S). Sin embargo, pese al tratamiento térmico al que fue sometido durante la calcinación, dicha banda no desapareció por completo después del tratamiento térmico, indicando que, a diferencia del material puro, esta banda corresponde principalmente a grupos -OH estructurales, provenientes de la presencia de hidróxido de cobre (**Figura 4**). Aunado a lo anterior, se observó un notorio ensanchamiento en la banda correspondiente al  $\text{PO}_4^{3-}$ . Este comportamiento puede deberse a un cambio en el momento dipolar de la vibración del grupo fosfato, atribuido a la presencia de átomos más electronegativos en la estructura cristalina de la hidroxiapatita (**Figura 3**), como es el caso del cobre y el oxígeno localizado en el hidróxido de cobre (Campanella et al., 2021).

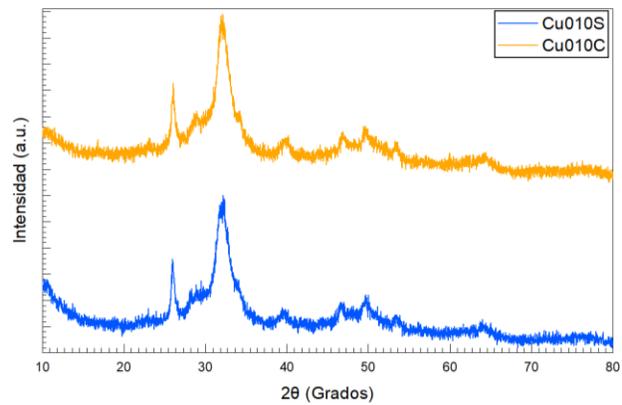


**Figura 4.** Espectros de IR de los materiales con cobre.

de difracción empataron con respecto a las señales esperadas para la hidroxiapatita correspondientes a la tarjeta COD (Crystallography Open Database) No. 2300273 de la fase cristalina Calcium Tris (Phosphate(V)) Hydroxide (Hidroxiapatita). Este tipo de materiales cuentan con una estructura cristalina hexagonal con un grupo espacial  $P6_3/m$ . Dicho grupo se caracteriza por contar con un eje  $c$  séxtuple perpendicular a tres ejes equivalentes ( $a_1, a_2, a_3$ ) en ángulos de  $120^\circ$  entre sí. Las observaciones anteriores para ambos difractogramas indican la correcta obtención del compuesto de interés sin la presencia de fases secundarias o indeseadas después de la etapa de síntesis. Además, al ser sometido a un tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$ , la muestra Ca100C no mostró nuevas señales ni cambios en la intensidad de las reflexiones, indicando que es estable térmicamente hasta  $500^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.** Difractogramas de todos los materiales sintetizados.



**Figura 6.** Difractogramas de los materiales modificados con cobre.

Posteriormente, en los resultados de DRX del material de cobre sin y con tratamiento térmico (Cu010S y Cu010C), mostrados en la **Figura 6**, se puede observar un cambio notorio en la intensidad y nitidez de los picos de difracción con respecto a los patrones de difracción de los materiales base; así como, un notable cambio en el ancho de estos. A pesar de la ausencia de picos ajenos a los característicos del material puro, este fenómeno puede deberse a cambios en el tamaño del cristal (tamaño más pequeño) y pérdida de cristalinidad de este, igualmente se puede atribuir a la presencia de interferencias o impurezas en la muestra en concentraciones tan bajas que no puedan representarse como un pico de difracción propio de una sustancia y únicamente alteren la “línea base” del patrón de difracción (West, 2014).

**Tabla 3.** Composición catiónica y parámetros de red de los materiales sintetizados.

Cación Dopante	Radio Iónico	Material	Parámetros de celda		Volumen de celda	Tamaño de cristalito	Grupo Espacial
			a (Å)	c (Å)			
M <sup>+</sup>	Å	ID	a (Å)	c (Å)	Å <sup>3</sup>	nm	P6 <sub>3</sub> /m
Ca	1.14	Ca100S	9.44	6.88	531.27	47.4	
		Ca100C	9.43	6.88	529.44	42.7	
Cu	0.87	Cu010S	9.52	6.87	539.22	18.6	
		Cu010C	9.47	6.84	531.31	17.5	
Ni	0.83	Ni010S	9.43	6.88	529.03	47.5	
		Ni010C	9.40	6.87	526.13	47.5	
Fe	0.75	Fe010S	9.43	6.89	530.26	53.4	
		Fe010C	9.41	6.89	528.61	53.4	

Al igual que lo reportado por Guo et al., (2020), se encontró un comportamiento similar en los patrones de difracción de rayos X de HAP dopada con cobre, los cuales permanecieron muy similares a los de HAP puro hasta que las cargas de Cu alcanzaron el 10% molar de Cu, a partir de entonces se observó un aumento en el ensanchamiento de las líneas, lo que indicó una reducción en la cristalinidad. Un efecto similar se observó para los modos de vibración -OH y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> en los espectros de FTIR. Al estar presentes tanto en las muestras preparadas como calcinadas, este ensanchamiento no puede atribuirse a la difusión de Cu durante la calcinación y, por lo tanto, se atribuye a la formación de HAP con déficit de cationes. En el caso de las señales más intensas características de la hidroxiapatita pura, se observa un desplazamiento hacia ángulos mayores 2θ, indicando que el dopaje con Cu<sup>2+</sup> de la hidroxiapatita provoca que los cationes metálicos se ubiquen dentro de la estructura cristalina, modificando así sus parámetros de red.

Para el caso de los materiales dopados con níquel y hierro se observó un patrón de difracción idéntico al material base, indicando que el níquel y el hierro se incorporaron dentro de la estructura cristalina de la hidroxiapatita, preservando la estructura cristalina primaria del material puro. Aunado a lo anterior, no se identificaron otras fases cristalinas dentro de la composición del material. Por lo tanto, los únicos cambios esperados, después del dopaje, estarían evidenciados en modificaciones en los parámetros de red.

Para confirmar lo anterior, se realizó la refinación de los resultados mediante el método de Rietveld. Los parámetros de red obtenidos del refinamiento se muestran a continuación en la **Tabla 3**. El material puro Ca100S sin calcinar presentó los siguientes parámetros de red: a = 9.44 Å y c = 6.88 Å, acompañado de un volumen de celda de 531.27 Å<sup>3</sup>. Al ser calcinado a 500 °C, Ca100C, presentó un decremento en el parámetro “a” y un aumento de “c”. Estos cambios ocasionaron que, de forma global, el volumen de la celda disminuyera a 529.44 Å<sup>3</sup>, indicando una contracción de la celda a consecuencia del tratamiento térmico. Este fenómeno se amerita principalmente a la pérdida de agua durante la calcinación (Guo et al., 2020).

Más adelante, al comparar los resultados de los materiales dopados con Cu, Fe y Ni sin calcinar con sus análogos calcinados, se notó que independientemente del catión agregado, todos los materiales dopados mostraron también un decremento en el volumen de celda después de ser sometidos al tratamiento térmico a 500 °C. Estos resultados se encuentran en línea con lo observado previamente para el material puro. De forma general, al dopar al material puro con Cu, Fe y Ni, se observaron modificaciones en el valor de ambos parámetros de red (a y c), siendo el cambio en el parámetro “a”, el más significativo. De forma independiente al tratamiento térmico, la serie de materiales sin calcinar y los calcinados a 500 °C presentaron la misma tendencia. Para el parámetro “a” se observó que aumenta de la siguiente forma: Ni < Fe < Ca < Cu, donde el dopaje con cobre fue el único caso donde ocurrió un aumento en este parámetro con respecto al material puro. Caso contrario al parámetro “c” con la siguiente tendencia: Cu < Ni < Ca < Fe, donde el dopaje con Cu ocasionó el mayor decremento; mientras que, la adición de Fe ocasionó un aumento en su valor. Este fenómeno se debe principalmente a las distorsiones causadas por la inserción de dichos átomos en la red.

Específicamente, en el material con cobre Cu010S fue el único caso de dopaje en donde se observó un aumento en el volumen de la celda unitaria con respecto al material puro Ca100S. Lo anterior puede deberse a la formación de fases distintas a la de la hidroxiapatita, las cuales no sean visibles en el estudio de DRX y únicamente se muestren como ruido, distorsión o desplazamiento de las líneas de difracción de la hidroxiapatita. En cambio, en el caso del níquel y del hierro se observó una disminución del volumen de la celda, causado por un radio iónico mucho menor al del átomo de calcio (Matsunaga & Kuwabara, 2007).

Además de ello se determinó el tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer (**Tabla 3**), los resultados mostraron un tamaño similar para el caso del material base de hidroxiapatita y los materiales dopados con hierro y níquel. Para el caso de los materiales dopados con cobre, se observó una clara disminución del tamaño promedio del cristalito con respecto al material base. Estas observaciones coinciden con lo observado mas adelante mediante las técnicas de caracterización morfológica (SEM y TEM).

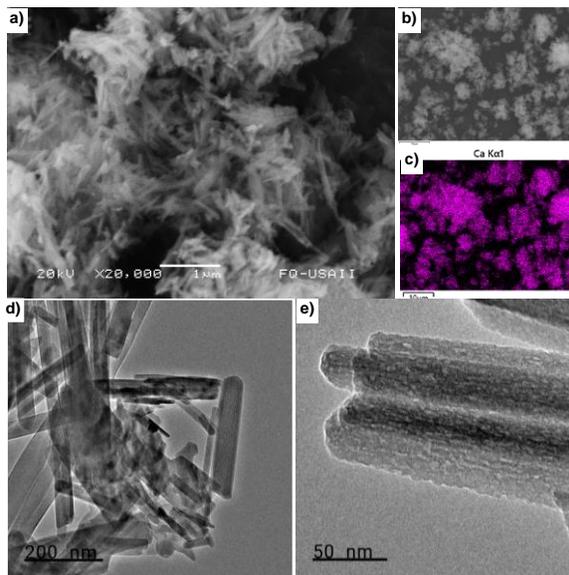
### 4.3. Caracterización morfológica

#### 4.3.1. Microscopías electrónicas de barrido (SEM) y transmisión (TEM)

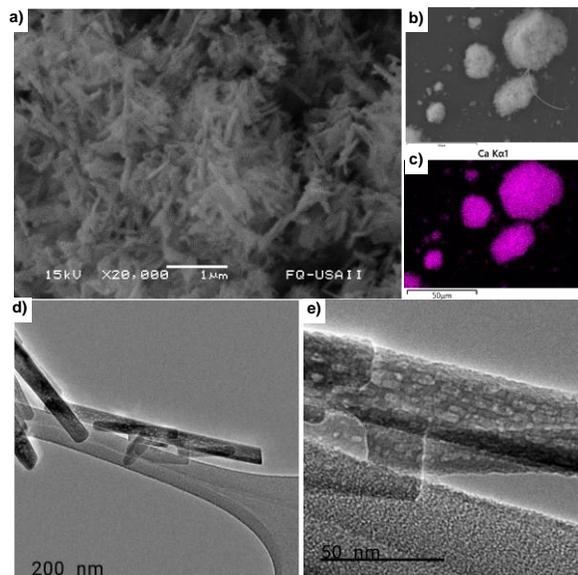
Los resultados de la microscopía electrónica de barrido (SEM) brindaron información sobre la morfología de los materiales sintetizados. En el caso de la hidroxiapatita pura antes y después del tratamiento térmico (Ca100S y Ca100C), se observó la formación de cristales en forma de nanoagujas (secciones **a**) y **b**) de las **Figuras 7 y 8**). Dicha morfología coincide con lo reportado previamente por Chen et al., (2021).

También, a partir de las imágenes de SEM se realizó una estimación preliminar del tamaño de los cristales de hidroxiapatita pura (Ca010S y Ca010C), revelando una distribución uniforme en el intervalo de 0.1 a 0.7  $\mu\text{m}$ . Por su parte el mapeo mostrado en la sección **c**) de la **Figura 7-8**, reveló una distribución superficial homogénea de los átomos de Ca dentro de las estructuras cristalinas de las nanopartículas, sugiriendo la presencia de nanopartículas regulares con una relación similar entre el tamaño y la forma de los cristales observados (Egerton, 2016).

Los resultados anteriores se complementaron con imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM, secciones **d**) y **e**) de la **Figura 7-8**), las cuales ofrecieron una visión más detallada de la morfología de la superficie de los cristales de HAP. En dichos cristales se observa que ambos materiales están constituidos por cristales con una estructura altamente ordenada con una red regular de poros distribuidos de manera uniforme en toda la muestra (Egerton, 2016).

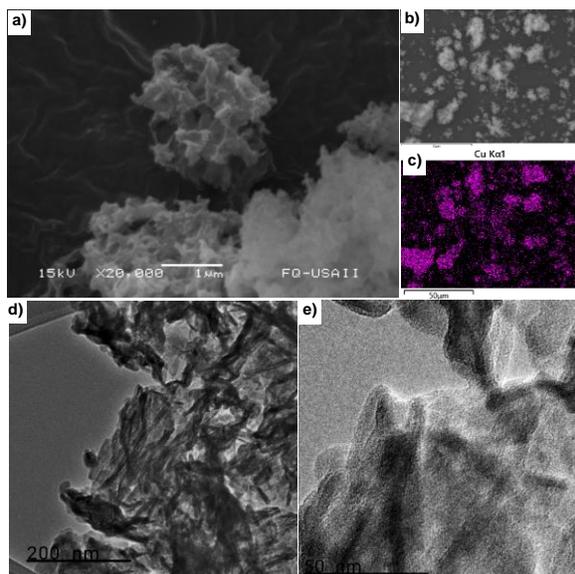


**Figura 7.** a) Imágenes de SEM del material Ca100S, b) y c) análisis por EDS Ca K $\alpha$ 1, d) y e) microscopías electrónicas de transmisión.

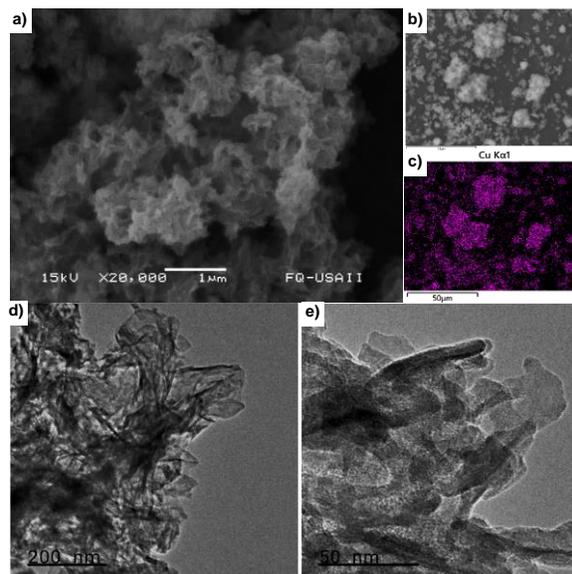


**Figura 8.** a) Imágenes de SEM del material Ca100C, b) y c) análisis por EDS Ca K $\alpha$ 1, d) y e) microscopías electrónicas de transmisión.

Estos hallazgos son consistentes con las observaciones realizadas a partir de los resultados de DRX, que indicaron la presencia de una estructura cristalina hexagonal. Además, la presencia de algunas nanopartículas agregadas, observadas en ambos tipos de microscopía, sugiere una tendencia a la aglomeración durante el proceso de síntesis (Egerton, 2016). En conjunto, estos resultados ofrecen una comprensión detallada sobre el tamaño de los cristales y la morfología de las nanopartículas de la HAP. Ambos aspectos resultan cruciales para la propuesta de los materiales sintetizados en aplicaciones diversas, tales como la catálisis heterogénea o el proceso de fotocatalisis.

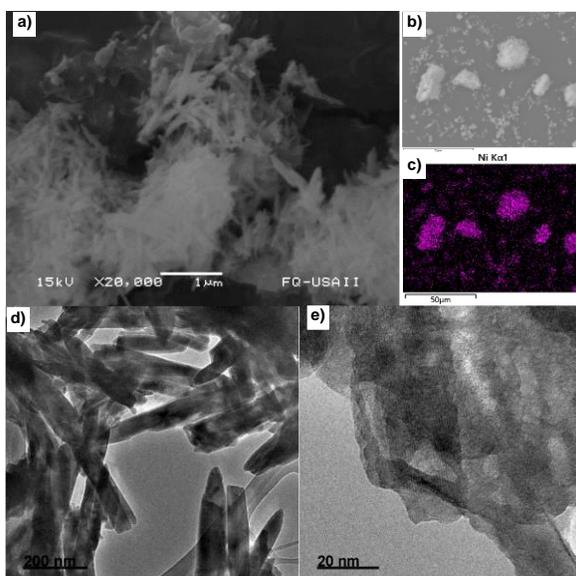


**Figura 9.** a) Imágenes SEM del material Cu010S, b) y c) análisis por EDS Cu K $\alpha$ 1, d) y e) microscopías electrónicas de transmisión.

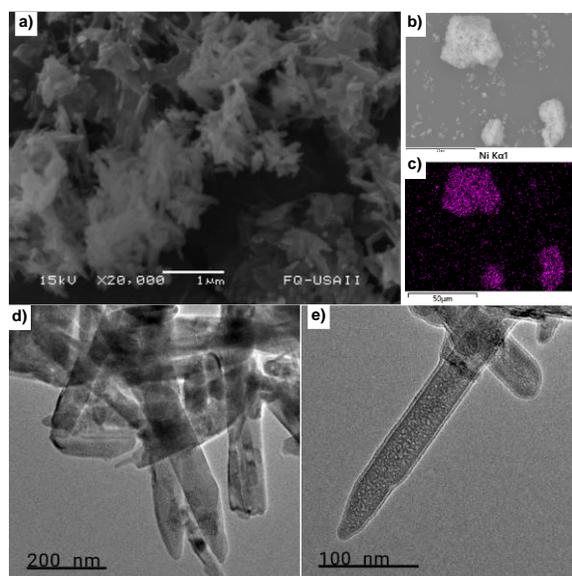


**Figura 10.** a) Imágenes SEM del material Cu010C, b) y c) análisis por EDS Cu K $\alpha$ 1, d) y e) microscopías electrónicas de transmisión.

En el caso de los materiales dopados con cobre, antes y después del tratamiento térmico (Cu010S y Cu010C), se observaron claras diferencias en la morfología de los materiales (sección **a**) de la **Figura 9-10**). Al dopar con Cu se generó la formación de nanofibras en lugar de cristales en forma de agujas, como ocurrió para el caso del material puro. Dicha observación coincide con lo reportado por Guo et al., (2020), donde fue reportado que el dopaje con Cu trae como consecuencia un decremento en la cristalinidad del material. Además, a diferencia del material puro que contaba con tamaños de cristal entre 0.1 a 0.7  $\mu\text{m}$ , en el material dopado con cobre se observaron nanofibras de entre 0.01 y 0.2  $\mu\text{m}$ . Dicha observación coincide con los resultados de difracción de rayos X en los cuales se notó una pérdida de nitidez en los picos de difracción, así como un aumento en la anchura de estos, indicando un decremento en el tamaño del cristal. Más adelante, en las microscopías (**Figura 10**) del material con Cu calcinado (Cu010C), no se observaron cambios morfológico significativo por el tratamiento térmico al que fue sometido, lo cual se encuentra en línea con los resultados de DRX, donde se determinó que la muestra presenta estabilidad térmica hasta los 500  $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 11.** a) Imágenes SEM del material NiO10S, b) y c) análisis por EDS Ni K $\alpha$ 1, d) y e) microscopías electrónicas de transmisión.

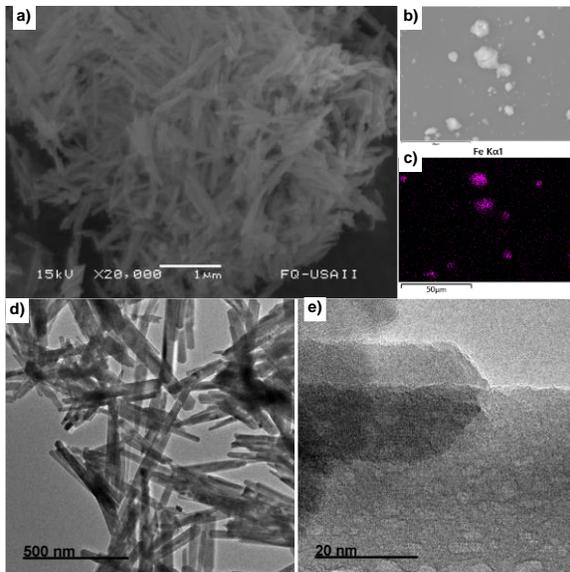


**Figura 12.** a) Imágenes SEM del material NiO10C, b) y c) análisis por EDS Ni K $\alpha$ 1, d) y e) microscopías electrónicas de transmisión.

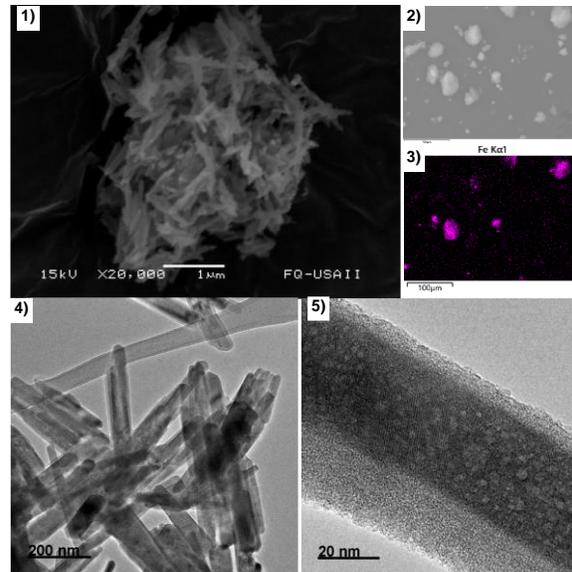
Por su parte los mapeos mostrados en la sección **c)** de las **Figuras 9 y 10**, revelaron una distribución superficial homogénea de los átomos de Cu dentro de las estructuras cristalinas de las nanofibras, sugiriendo la presencia de una distribución regular del metal dopante a lo largo del material sintetizados con una relación similar entre el tamaño y la forma de los cristales observados. Por último, en las secciones **d)** y **e)** de las **Figuras 9 y 10**, los resultados de TEM mostraron una visión detallada de la morfología de la superficie de las fibras de hidroxiapatita dopada con cobre. En este caso, se observó una disminución en la homogeneidad de las fibras, así como una baja porosidad interna para ambos materiales de cobre: CuO10S y CuO10C.

En el caso de la hidroxiapatita dopada con níquel, las **Figuras 11 y 12** muestran las imágenes de microscopía antes y después del tratamiento térmico, NiO10S y NiO10C, respectivamente. En particular, se observó una morfología similar a la hidroxiapatita pura (**Figuras 7**). Los resultados de SEM mostraron la formación de cristales en forma de nanoagujas (secciones **a)** y **b)** de las **Figuras 11 y 12**). También, a partir de estas imágenes se realizó una estimación preliminar del tamaño de los cristales, revelando una distribución de tamaños similar a la hidroxiapatita pura entre 0.1 a 0.7  $\mu\text{m}$ .

Por su parte el mapeo mostrado en la sección **c)** de las **Figuras 11 y 12**, se observó una distribución menos uniforme en comparación a las muestras con Cu, mostrando conglomerados de Ni en ciertas secciones de ambos materiales (antes y después del tratamiento térmico). Los resultados de SEM se complementaron a través de la técnica de TEM (secciones **d)** y **e)** de las **Figuras 11 y 12**), donde se observó que la superficie de los cristales de ambos materiales de níquel está conformada por cristales con una estructura altamente ordenada con poros distribuidos de manera uniforme a lo largo de toda la muestra. Estos hallazgos de SEM y TEM son consistentes con las observaciones realizadas en los resultados de DRX, donde se observó la presencia de una estructura cristalina hexagonal perteneciente a la red cristalina del material base, la hidroxiapatita. En este caso de los materiales con Ni, se observaron únicamente cambios en los valores de los dos parámetros de red: "a" y "c".



**Figura 13.** a) Imágenes de SEM del material Fe010S, b) y c) análisis por EDS Fe K $\alpha$ 1, d) y e) microscopías electrónicas de transmisión.



**Figura 14.** a) Imágenes de SEM del material Fe010C, b) y c) análisis por EDS Fe K $\alpha$ 1, d) y e) microscopías electrónicas de transmisión.

Por último, en los resultados obtenidos para los materiales dopados con hierro (Fe010S y Fe010C), se observó un comportamiento similar al de los materiales de HAP pura y a los materiales dopados con níquel. Como se muestra en la sección **a)** de las **Figuras 13 y 14**, independientemente si la muestra fue o no tratada térmicamente a 500 °C, se obtuvieron cristales con formas definidas y similares a nanoagujas con tamaños comprendidos principalmente entre 0.7 a 1.4  $\mu\text{m}$ . Más adelante, a través del análisis por EDS mostrado en la sección **c)** de las **Figuras 13 y 14**, se reveló una distribución poco uniforme de los átomos de Fe dentro de nanopartículas observadas en los materiales dopados con hierro sin y con tratamiento térmico, Fe010S y Fe010C, respectivamente. La mala o nula distribución que presentó el hierro al momento de introducirse a la estructura cristalina de la hidroxiapatita puede deberse a un estado de oxidación diferente al catión original (Ca $^{2+}$ ), ya que es bien sabido que el hierro es un catión que puede coordinarse dentro de una red cristalina como Fe $^{2+}$  o Fe $^{3+}$ ; aunado, a que el valor del radio iónico de ambos cationes es inferior al del calcio (Matsunaga & Kuwabara, 2007).

A pesar de lo anterior, en el análisis de TEM se encontró una morfología similar a lo observado en el material puro de hidroxiapatita (secciones **d)** y **e)** de las **Figuras 7 y 8**. En ambos materiales se observaron cristales con una estructura altamente ordenada con una red de poros distribuidos de manera uniforme. Este resultado concuerda con los resultados de DRX de las muestras dopadas con hierro, donde se determinó que el material si preservó la estructura cristalina de la hidroxiapatita a pesar de que el catión agregado no tuvo una distribución superficial homogénea.

#### 4.4. Caracterización de sólidos

##### 4.4.1. Isotherma de fisisorción de nitrógeno

La técnica de fisisorción de N $_2$  fue empleada para determinar el valor del área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) del material puro y determinar cambios en la propiedad textural (área superficial) a consecuencia de la adición de los metales de transición: Cu, Fe y Ni. En la **Figura 15**, se muestran las isothermas de adsorción-desorción de los materiales M-HAP obtenidas a la temperatura del N $_2$  líquido (75 K). Para esta sección se decidió sólo mostrar los resultados de los materiales calcinados a 500 °C, ya que éstos, a diferencia de los materiales sin calcinar, si presentaron actividad catalítica durante la oxidación del CO, como se discutirá más adelante.

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, la isoterma de adsorción-desorción del material puro (Ca100C) presenta una isoterma tipo IV con bucle de histéresis, relacionada con materiales mesoporosos con tamaño de poros similares. La cantidad máxima de N<sub>2</sub> absorbida fue 70 cm<sup>3</sup>/g al término del proceso de adsorción. Más adelante, a partir de la isoterma de adsorción a presiones relativas (P/P°) menores a 0.25, se determinó que el S<sub>BET</sub> para el material puro fue 49 m<sup>2</sup>/g, valor que se encuentra en línea con características reportadas previamente para materiales mesoporosos.

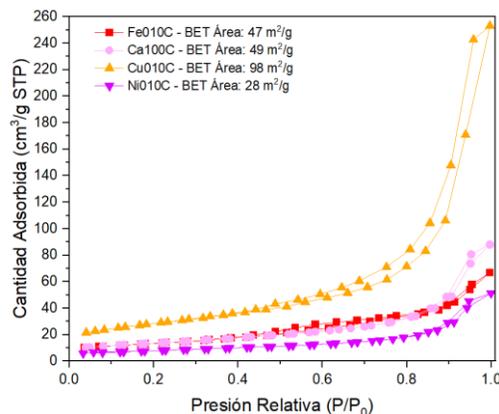
Posteriormente, al agregar a los cationes Cu, Fe y Ni algunos cambios fueron observados para los materiales dopados. En específico, la adición de Fe fue la única que no ocasionó ni cambios en la forma de la isoterma ni en el valor de S<sub>BET</sub> obtenido. Por su parte, la muestra modificada con Ni, no presentó cambios en la isoterma, pero si en el área superficial, específicamente se registró un decremento del 36% en comparación con la muestra Ca100C. Este decremento puede estar relacionado con un aumento en la densidad de la muestra a consecuencia de la adición del agente dopante.

Caso contrario, la muestra preparada con Cu mostró cambios tanto en la forma de la isoterma como en el área superficial. El primer cambio fue registrado en la forma de la isoterma, donde se detectó un ciclo de histéresis en el intervalo de 0.6 a 1.0 en la escala de P/P°. Lo anterior se encuentra asociado con cambios en la forma de los poros presentes en el material dopado Cu010C, siendo este material constituido por poros entre partículas que ocasionaron que el proceso de desorción tomará lugar a valores de presión diferentes a los registrados durante el proceso de adsorción. Aunado a lo anterior, también se observó un aumento en el V<sub>N2</sub> absorbido dentro de todo el intervalo de presión relativa evaluado. Específicamente, el volumen máximo absorbido en la muestra de Cu (260 cm<sup>3</sup>/g) representa casi el triple en comparación a cualquiera de las otras tres muestras analizadas. Por ello, el valor de S<sub>BET</sub> de esta muestra resultó ser significativamente mayor al resto, presentando casi el doble (98 m<sup>2</sup>/g) del valor de S<sub>BET</sub> reportado para la muestra pura de Ca100C. Este resultado se encuentra en línea con las observaciones realizadas por SEM y TEM, donde se mostró un decremento en el tamaño de las nanopartículas de Cu, lo que ocasionó una mayor área superficial expuesta.

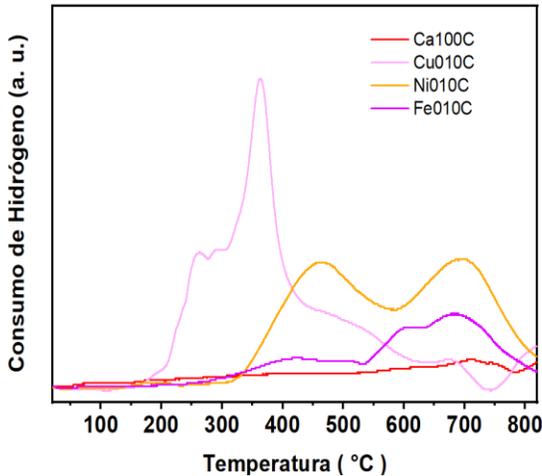
Los valores de S<sub>BET</sub> obtenidos en este trabajo concuerdan con otros trabajos reportados en la literatura. Por ejemplo Martínez-Hernández et al., (2020) reportaron áreas superficiales de alrededor de 50 m<sup>2</sup>/g para materiales de nano-hidroxiapatita sintetizados vía un método de microondas y dopados con diferentes cantidades de plata (0-5%) que mostraron la presencia de nanobarras dentro de su morfología. Igualmente (Guo et al., 2020) reportaron la obtención de hidroxiapatita dopada con cobre con un porcentaje de 10%, con un área superficial de 94 m<sup>2</sup>/g sintetizada mediante método de coprecipitado, dicho material se desempeñó satisfactoriamente en las pruebas de catálisis reductiva. Finalmente, el material dopado con Cu es el que presentó el mayor potencial para desempeñarse como catalizador durante un proceso de catálisis heterogénea de un sistema gas-sólido, ya que presentó las mejores propiedades superficiales, es decir, el mayor valor de S<sub>BET</sub> entre todas las muestras sintetizadas.

#### 4.4.2. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los resultados obtenidos mediante la técnica TPR, en el intervalo de 25 a 850 °C, se presentan en la **Figura 16**. Esta técnica proporciona información sobre la temperatura y la cantidad de especies metálicas reducibles en los diferentes materiales de M-HAP. En específico, a través de esta técnica se establecerán los intervalos donde los agentes dopantes (Cu, Ni y Fe) presentan sus etapas de reducción. Es importante mencionar que los materiales calcinados fueron los únicos analizados para este fin. En primer lugar, el material puro (Ca100C), no mostró señales de reducción hasta 650 °C, indicando que ninguna especie presente en la



**Figura 15.** Isoterma de adsorción-desorción para los materiales calcinados.



**Figura 16.** Termogramas de los materiales M-HAP sintetizados.

la superficie del catalizador, como lo es el CuO, el cual presenta un pico de reducción a aproximadamente 200°C (Berthomieu & Delahay, 2006). Mientras que, el segundo pico se muestra más definido que el primero, tomando lugar entre 330 y 450 °C, con un máximo cerca de 370 °C. Esta señal indica la reducción a cobre metálico de especies cuya energía de ligadura es mayor en comparación a la energía de la primera especie analizada; así como, también estaría relacionada con una posible aglomeración mayor de partículas de cobre en la superficie del catalizador (Poreddy et al., 2015). A temperaturas mayores a 450 °C, se muestran señales relacionadas con la reducción de especies “bulk” de cobre con una mayor energía de ligadura (Campisi et al., 2019).

Por su parte, el termograma del material preparado con níquel (Ni010C) también mostró dos picos de reducción; sin embargo, dichas señales fueron observadas en intervalos de temperatura mayores a los detectados para las especies de Cu. El primer proceso de reducción de Ni<sup>2+</sup> a Ni<sup>0</sup> observado entre 300 y 600°C, con máximo en aproximadamente en 470 °C, fue asociado con la presencia de partículas de níquel con bajo nivel de aglomeración o especies de níquel con bajo nivel de ligadura. Mientras que, el segundo pico (600 a 800 °C con máximo en 710 °C), al igual que para las especies de Cu fue asociada con la presencia de especies con mayor interacción con la superficie del catalizador o con partículas de níquel con mayor nivel de aglomeración. Además, se observó que las dos señales descritas presentaron áreas similares, lo que indica que las dos diferentes especies de níquel presentan una proporción similar dentro de la composición del catalizador (Iriarte-Velasco et al., 2018b).

El caso del material preparado con hierro es diferente, ya que es conocido que este metal puede tener especies de Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>; por ello, en su termograma se observó una señal adicional, contabilizando tres señales en total que muestran la reducción progresiva de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> y posteriormente de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>0</sup>. El primer pico de baja intensidad y de pendiente poco pronunciada, entre los 300 y 550 °C, fue atribuida a la reducción de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> en especies con la menor interacción superficial. (Khachani et al., 2010) Mientras que, el siguiente pico presente entre 550 y 800 °C, con máximo en 600 °C, fue asociado con la reducción Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>0</sup> con baja interacción con la superficial. Finalmente, se observó que el último pico de reducción se encuentra traslapado con la señal descrita anteriormente, lo que indica la existencia de especies de Fe<sup>2+</sup> que se reducen a Fe metálico con diferente grado de aglomeración y mayor interacción química con la superficie. Lo anterior es debido a que el proceso de reducción ocurrió dentro de un intervalo de temperatura alto (650 a 800 °C) (Iriarte-Velasco et al., 2018b).

En general, el área bajo la curva de los picos de reducción se encuentra asociado con el consumo de H<sub>2</sub> ocupado para cada proceso de reducción, por ello, se considera que la presencia de picos de reducción intensos a temperaturas más bajas podría indicar la presencia de un número mayor de especies reactivas, repercutiendo por tanto en una alta actividad catalítica del material en cuestión, aunado a la presencia de

hidroxiapatita se redujo entre 25-650 °C. Más adelante, entre 650 y 780 °C, se observó una señal de reducción con intensidad baja, dicha señal se puede atribuirse a una posible deshidroxilación de la muestra (Iriarte-Velasco et al., 2018a).

A diferencia del material puro, el perfil del material dopado con cobre (Cu010C) presentó 2 picos de reducción en el intervalo de temperatura moderada. Lo anterior sugiere la existencia de dos especies distintas de cobre presentes en el material. Dichas distribuciones se encuentran traslapadas por lo que la distribución para la primera señal de Cu no logra verse totalmente definida. Por el contrario, la segunda señal muestra una distribución uniforme de especies de Cu reducibles en un intervalo de temperatura mayor.

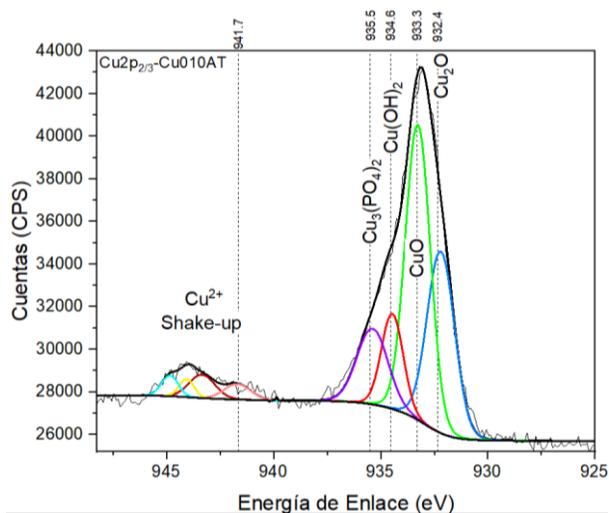
En el termograma de la muestra de Cu, se observó que la primera señal de reducción ocurre entre 150 y 270 °C, sugiriendo la reducción de Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>1+</sup> para especies con bajo grado de aglomeración o con una menor energía de ligadura en

centros metálicos con un mayor número de coordinación. Así, en el caso del material con cobre se observó que sus picos de reducción están presentes en el intervalo de temperatura menor de entre todos los materiales analizados. Por tanto, se espera que la actividad catalítica del material Cu010C sea la mejor durante la oxidación del CO, ya que presenta especies disponibles cuya interacción superficial débil permitirá tener una mayor reactividad química con el CO. Dicho comportamiento será abordado a continuación.

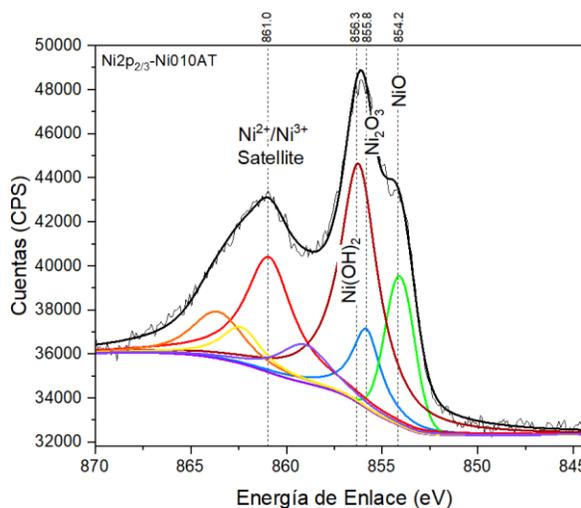
#### 4.4.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Posteriormente, el análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés), reveló una serie de hallazgos significativos que contribuyeron a la comprensión de los cambios a nivel superficial de los catalizadores después de la reacción de oxidación del CO.

En primer lugar, en la **Figura 17** se muestra el espectro de XPS para el catalizador modificado por cobre. En particular, se detectó una señal satélite claramente definida entre 941 y 945 eV, indicando la presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  en la muestra analizada. Posteriormente mediante el proceso de deconvolución del espectro, se detectó la presencia de cuatro bandas, que de acuerdo con Biesinger, 2017, se encuentran relacionadas a la presencia de  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  a 935.5 eV,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  a 934.6 eV,  $\text{CuO}$  a 933.3 eV y  $\text{Cu}_2\text{O}$  a 932.4 eV, respectivamente. Las observaciones anteriores concuerdan con los resultados obtenidos mediante las técnicas de DRX y FTIR, donde se determinó la presencia de óxido de cobre (I), óxido de cobre (II) e hidróxido de cobre. En particular, Guo et al., (2020) reportó que la presencia de estos óxidos de cobre en la superficie brinda al catalizador la capacidad de participar en reacciones tanto de reducción, como de oxidación. La abundancia y la naturaleza de estos óxidos varían en función de las condiciones de preparación del catalizador; así como, de las condiciones del tratamiento de activación al que son sometidos los catalizadores antes de la prueba catalítica.



**Figura 17.** Espectro XPS Cu 2p de la muestra Cu010AT.



**Figura 18.** Espectro XPS Ni 2p de la muestra Ni010AT.

En la **Figura 18** se muestra el espectro de XPS para el catalizador dopado por níquel. En particular, se detectó una señal satélite claramente definida entre 865 y 860 eV, indicando la presencia de  $\text{Ni}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{3+}$  en la muestra analizada. Posteriormente mediante el proceso de deconvolución del espectro, se detectó la presencia de tres bandas, que de acuerdo con Grosvenor et al., (2017), se encuentran relacionadas a la presencia de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a 856.3 eV,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  a 855.8 eV y  $\text{NiO}$  a 854.2 eV, respectivamente. A pesar de que en los resultados de DRX y FTIR no se mostró la presencia de nuevas fases en el material después de la activación catalítica, sí se logró observar cambios en los parámetros de red de la celda unitaria, mostrando una disminución de su volumen. Recientemente, Wang et al., (2024) informaron que la presencia de estos óxidos de níquel en la superficie brinda al catalizador la capacidad de participar en reacciones tanto de reducción, como de oxidación, además, la combinación de estas especies presenta comportamientos sinérgicos al momento de la reducción u oxidación catalítica.

## 4.5. Evaluación catalítica

### 4.5.1. Actividad catalítica

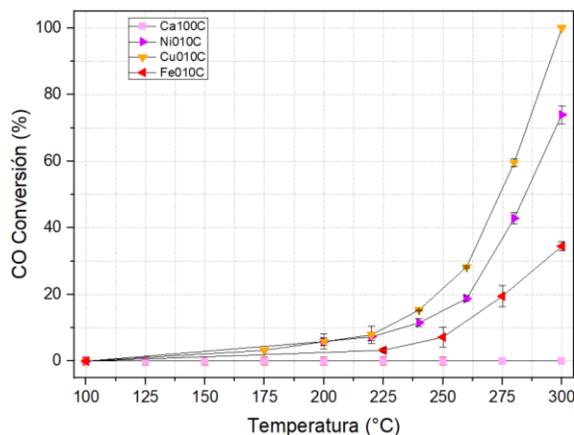
Posterior a la caracterización, se realizó la evaluación catalítica de los materiales M-HAP. Como se mencionó en la sección de metodología, la evaluación catalítica se realizó durante la oxidación del CO bajo dos condiciones diferentes de análisis:

- 1) Los materiales calcinados fueron sometidos a la prueba de actividad sin tratamiento de activación previo.
- 2) Previo a la prueba de actividad, el material dopado con cobre fue sometido a un tratamiento de activación bajo una corriente de 30 mL/min de H<sub>2</sub>/Ar con 5% de hidrógeno a 350 °C por 2 h, mientras que los materiales de níquel y hierro fueron sometidos a un tratamiento de activación bajo una corriente de 30 mL/min de H<sub>2</sub>/Ar con 5% de hidrógeno a 500 °C por 2 h.

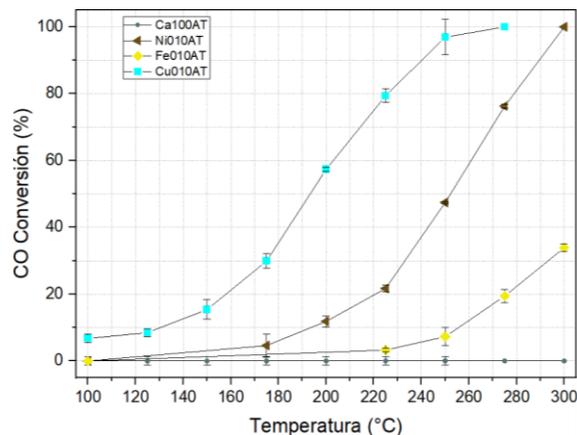
En ambos casos, la prueba de actividad se realizó bajo un flujo de 30 mL/min de una corriente con composición de 1% de CO y 1% de O<sub>2</sub>, con aumentos de 25 °C en el intervalo de 100 a 300 °C, monitoreando la concentración de CO a la salida del reactor de lecho empacado. Los resultados para las dos condiciones de trabajo, sin y con activación, se muestran en las **Figuras 19 y 20**, respectivamente.

El perfil para la muestra pura calcinada (Ca100C) no mostró actividad catalítica alguna dentro del intervalo de temperatura estudiado, indicando que este material sin activar no fue capaz de convertir al CO en CO<sub>2</sub>. Por el contrario, el dopaje con Cu, Ni y Fe en la HAP fomenta un aumento significativo de la actividad catalítica en todos los materiales dopados a partir de los 175 °C, obteniéndose la siguiente tendencia creciente: Ca100C < Fe010C < Ni010C < Cu010C.

Además, todos los perfiles de la **Figura 19** mostraron un aumento exponencial de la conversión de CO como función de la temperatura. El menor aumento fue registrado para el material sintetizado con hierro: Fe010C. Este material presentó actividad catalítica entre 225 y 300 °C, alcanzando una conversión de 36% en la máxima condición térmica probada. Por su parte, el material de Ni010C, presentó actividad catalítica en el mismo intervalo de temperatura que el material de Fe, pero el porcentaje de conversión de CO fue mayor, logrando el doble de conversión (77%) en comparación al material análogo de hierro a 300 °C. Por último, el material dopado con Cu presentó el mejor desempeño catalítico de entre todos los materiales calcinados. Específicamente, el perfil de reacción del material de Cu010C mostró que fue el único catalizador capaz de oxidar completamente al CO (100%) dentro del intervalo de temperatura estudiado.



**Figura 19.** Curva de oxidación de CO de los materiales calcinados.



**Figura 20.** Curva de oxidación de CO de los materiales con activación catalítica.

Posteriormente, se decidió realizar una etapa de activación previa con H<sub>2</sub> a la prueba de actividad catalítica, con el objetivo de activar a las especies de Cu, Ni y Fe. Lo anterior se hizo para determinar el efecto del tratamiento térmico sobre la oxidación del CO. En primera instancia, la etapa de activación no tuvo ningún efecto positivo sobre la actividad del material puro de Ca100AT, donde las siglas “AT” están relacionadas con “After Treatment”. Por el contrario, los tres materiales dopados si presentaron actividad catalítica durante la

oxidación del CO. Al igual que en el caso anterior, sin etapa de activación, la tendencia creciente de actividad fue la misma:  $\text{Ca100} < \text{Fe010} < \text{Ni010} < \text{Cu010}$ , indicado que la reactividad de los metales de transición se preservó, aunque los porcentajes de conversión fueron mayores a los análogos alcanzados sin etapa de activación con  $\text{H}_2$ , exceptuando al material de hierro.

En específico, el perfil de conversión del material de Fe no presentó cambios sustanciales en términos ni de la conversión alcanzada ni del intervalo de temperatura moderada donde se presentó la actividad catalítica del material. Por ello, la etapa de activación no tuvo ningún efecto benéfico. Por su parte, el material de Ni, si presentó mejora a consecuencia de la activación. En específico, el intervalo de temperatura donde se convirtió el CO fue mayor, ya que, en este caso, se detectó actividad desde  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , alcanzando el 100% de conversión a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . En resumen, haber realizado la etapa de activación permitió que el proceso catalítico ocurriera  $50\text{ }^\circ\text{C}$  antes, aunado a obtener 30% más de conversión a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en comparación al experimento realizado sin activación.

Por último, el catalizador preparado con Cu presentó la mejor actividad catalítica de entre todas las muestras activadas. En particular, esta muestra reducida fue la única que presentó actividad catalítica desde  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , donde registró 13% de conversión de CO. Al aumentar la temperatura, la conversión de CO aumentó de manera exponencial hasta alcanzar valores superiores al 95% desde  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Este resultado es sobresaliente, ya que la activación con  $\text{H}_2$ , no sólo permitió mejorar la actividad catalítica del material de partida, sino que también permitió obtener un material activo desde un intervalo de temperatura baja, lo cual es una característica de interés para diferentes aplicaciones industriales, tales como la oxidación catalítica de contaminantes en la industria automotriz, la purificación de gases provenientes de fuentes fijas, la purificación de gases y un sinfín de nuevas aplicaciones.

Los resultados obtenidos en las dos condiciones estudiadas para la actividad catalítica se encuentran en línea con la tendencia previamente observada en los resultados de TPR. Así, el material con el perfil de reducción de menor temperatura (Cu010AT) fue el catalizador más activo durante la reacción de oxidación; por el contrario, la muestra preparada con hierro, que presentó las señales de reducción en el mayor intervalo de temperatura, resultó ser el material con la menor actividad entre todos los materiales estudiados. Por tanto, el proceso de reducción en presencia de  $\text{H}_2$  permitió activar catalíticamente a aquellas especies que presentaron un perfil de reducción en un intervalo de temperatura menor a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Por ello, el catalizador preparado con Cu resultó ser el material más beneficiado por la activación, debido a que su perfil de reducción mostró que este material es el que cuenta con el mayor número de especies reducibles en un intervalo de temperatura moderado, seguido por los catalizadores de Ni010AT y Fe010AT, respectivamente.

En el año 2020 Martínez-Hernández et al., reportaron uno de los primeros trabajos donde se funcionalizó la hidroxiapatita con un metal de transición (Ag) para su uso en la oxidación catalítica del CO. A diferencia de Martínez, donde reporto una conversión del 86.6% a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , los materiales sintetizados en este trabajo lograron un desempeño superior, siendo capaces de convertir en su totalidad el CO a temperaturas bajas ( $250^\circ\text{C}$ ) en presencia del material de cobre, y a temperaturas moderadas ( $300^\circ\text{C}$ ) para el caso del material con níquel.

Posterior a la prueba de actividad catalítica, los catalizadores usados fueron recharacterizados a través de diferentes técnicas de caracterización de sólidos (DRX, FTIR, SEM), con el objetivo de determinar cambios en la estructura y morfología a consecuencia de la prueba de actividad.

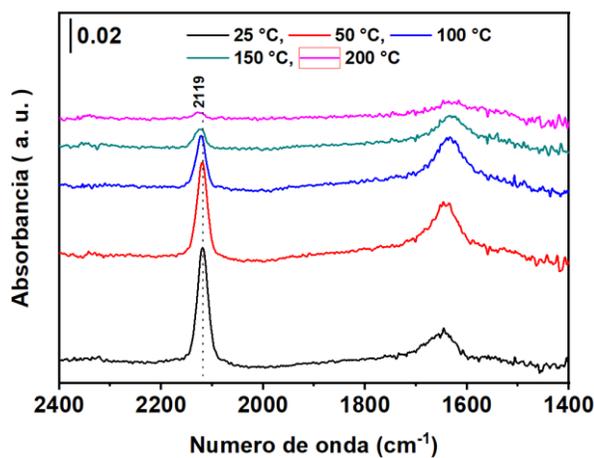
#### 4.5.2. Adsorción de molécula sonda “CO” seguida por DRIFT

Debido a que el catalizador dopado con Cu mostró los mejores rendimientos, se realizó un estudio de adsorción de molécula sonda mediante FTIR, para elucidar el mecanismo de reacción y observar el papel de la fase activa en la catálisis.

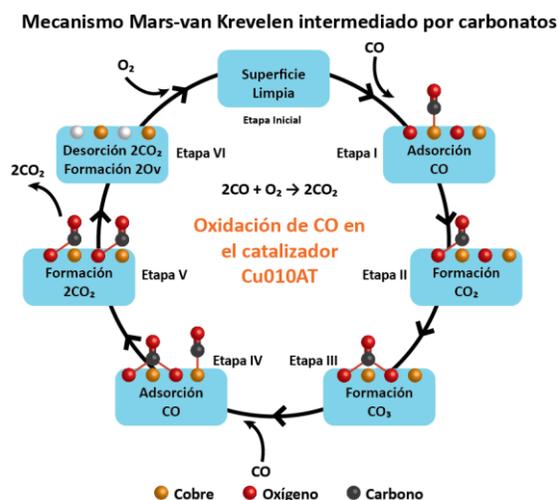
En la **Figura 21** se observa que los espectros FTIR, medidos a cinco diversas temperaturas, muestran dos bandas principales. La primera se encuentra a  $2120\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace  $\text{Cu}^+\text{-CO}$ ; mientras que, la segunda localizada a  $1637\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a la vibración de carbonato bidentado (Venkov & Hadjiivanov, (2003). Además, se observa que la banda de  $2120\text{ cm}^{-1}$  posee un área e intensidad mayor a la banda de  $1637\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la especie  $\text{CO}_3^{2-}$  bidentado. Esta observación muestra que a temperaturas bajas ( $25^\circ\text{C}$ ) se produce el proceso de adsorción mediante la formación del enlace  $\text{Cu}^+\text{-CO}$ , en

el sitio activo de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Posteriormente, se produce la formación de  $\text{CO}_2$ , seguida de la formación del intermediario  $\text{Cu}_2\text{O-CO}$ , correspondiente a la banda de  $1637\text{ cm}^{-1}$ .

Conforme aumenta la temperatura, se observa la disminución de la intensidad de la banda a  $2120\text{ cm}^{-1}$ , pero a su vez se observa un aumento en el área e intensidad de la banda de  $1637\text{ cm}^{-1}$ . Esto indica una mayor conversión del  $\text{CO}$  a la especie intermedia  $\text{Cu}_2\text{O-CO}$  (carbonato bidentado). Posteriormente a  $150^\circ\text{C}$ , se observa una notable reducción de la intensidad y área de la banda observada a  $2120\text{ cm}^{-1}$ , indicando la rápida formación de  $\text{Cu}_2\text{O-CO}$  (carbonato bidentado) a partir de la molécula de  $\text{CO}$ . Posteriormente, a  $200^\circ\text{C}$  se observa una desaparición casi completa de la banda a  $2120\text{ cm}^{-1}$  y a  $1637\text{ cm}^{-1}$ , indicando la rápida y constante adsorción y reacción de  $\text{CO}$ . A partir de la identificación de estas bandas se puede deducir que el proceso de catálisis corresponde el mecanismo Mars-van Krevelen (**Figura 22**) intermediado por carbonatos (Liu et al., 2018).



**Figura 21.** Adsorción de  $\text{CO}$  seguida por DRIFT en catalizador  $\text{Cu010AT}$ .



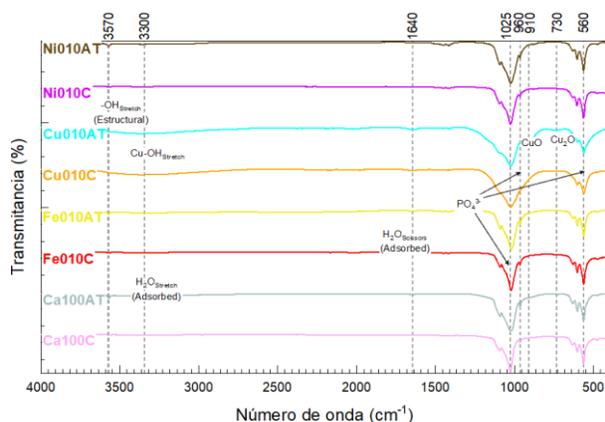
**Figura 22.** Mecanismo propuesto para la oxidación de  $\text{CO}$  con el catalizador  $\text{Cu010AT}$ .

#### 4.6. Caracterización post evaluación catalítica

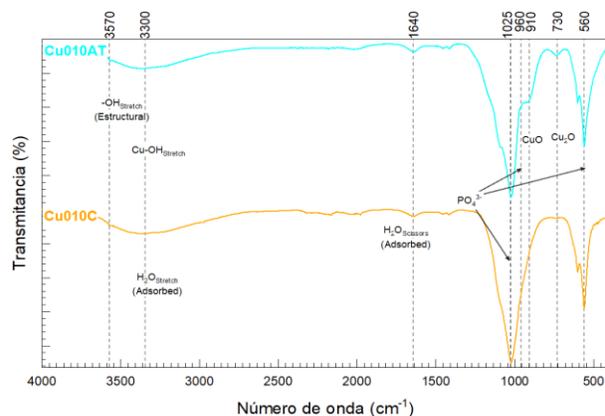
Después de la actividad catalítica se realizó la recharacterización de los materiales gastados y que fueron activados con  $\text{H}_2$  previo a la etapa catalítica. La recharacterización se realizó con el fin de determinar si hubo cambios estructurales o morfológicos, así como la posible formación de nuevas especies, debido al proceso de activación catalítica o a la reacción de oxidación.

##### 4.6.1. Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Después de la evaluación catalítica se realizó el estudio vibracional mediante espectroscopía FTIR para los catalizadores usados. La **Figura 23** muestra la comparación de los espectros de las muestras antes y después de la prueba de actividad para cada material probado.



**Figura 23.** Espectros IR de los materiales calcinados (C) y con activación catalítica (AT).



**Figura 24.** Espectro IR del material calcinado de Cu (Cu010C) y con activación (Cu010AT).

En general, al comparar las bandas de vibración en los espectros de las muestras usadas, no se detectaron cambios en su posición dentro de los espectros del material puro (Ca100AT) y de los materiales dopados con níquel (Ni010AT) y hierro (Fe010AT). Este resultado indica que los catalizadores heterogéneos a base de HAP no sufrieron cambios significativos en su estructura primaria a consecuencia de la etapa de activación o de la posterior prueba de actividad.

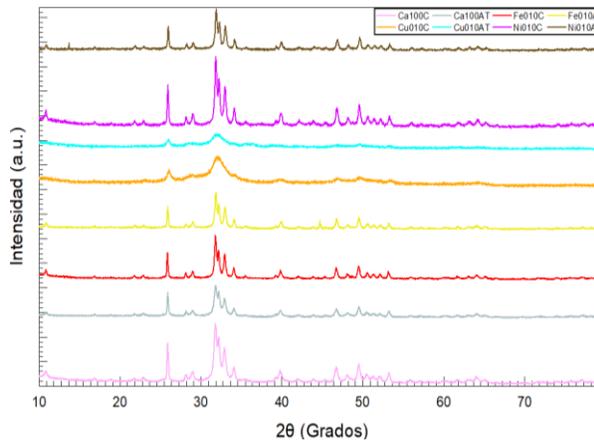
En cambio, en la **Figura 24**, en el espectro del material dopado con Cu se observó la aparición de nuevas bandas a 910 y 730  $\text{cm}^{-1}$ , acompañado de un cambio en la anchura de las bandas características al grupo  $\text{PO}_4^{3-}$ . Dichas bandas son características de vibraciones relacionadas con enlaces metal-oxígeno. De acuerdo con Sudha et al., 2021, esas bandas corresponden a los enlaces Cu-O y Cu=O, respectivamente. La presencia de dichos enlaces sería producto de la formación de especies de óxido de cobre o especies carbonatadas de cobre.

#### 4.6.2. Difracción de rayos X (DRX)

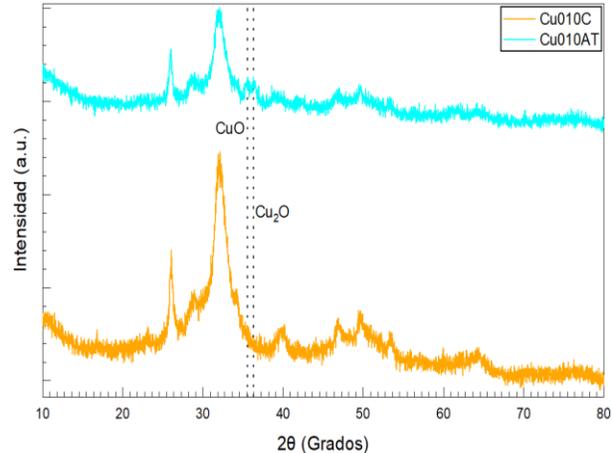
Posterior al análisis de IR, se realizó la caracterización mediante difracción de rayos X. En la **Figura 25**, se muestra el comparativo de los difractogramas de los catalizadores antes y después de la prueba de actividad. En general, se observa que los difractogramas de los materiales a base de HAP, ya sean puro o dopados con 10% de Ni o Fe, no presentan la presencia de fases adicionales a la fase de hidroxiapatita observada en los patrones de difracción antes de la prueba de actividad catalítica (**Figura 4**). Este resultado indica que fue posible la preservación del arreglo cristalino primario de la HAP en todos esos casos, a pesar de la etapa de activación y el posterior proceso de oxidación del CO al que fueron sometidos los catalizadores heterogéneos.

Más adelante, se realizó el refinamiento de los patrones de difracción. Los resultados de los parámetros de celda y el volumen de celda para todas las muestras son mostrados en la **Tabla 4**. En general, para todos los catalizadores gastados se observó un cambio en los valores de los parámetros de red. Prácticamente todos los materiales presentaron un decremento en sus parámetros de red en comparación con los parámetros determinados para los materiales antes de la prueba de actividad.

El decremento en los parámetros de red se atribuyó principalmente al tratamiento de activación reductiva en presencia  $\text{H}_2$ , en donde, debido al proceso de reducción de ciertos átomos metálicos con alta disponibilidad en la red cristalina de la HAP, ocasionó la migración parcial de estos átomos metálicos fuera de la red, generando vacancias en la superficie del material y por tanto, ocasionando una contracción en la celda unitaria y una disminución en el volumen total de la celda unitaria (Matsunaga & Kuwabara, 2007). En un caso contrario, el difractograma del catalizador de Cu gastado de la **Figura 26**, mostró la presencia de dos picos de difracción adicionales a 35 y 36°. Dichos picos corresponden a la formación de las especies de óxidos de cobre(I) y cobre(II), respectivamente, después del estudio catalítico (Sudha et al., 2021).



**Figura 25.** Difractogramas de los materiales calcinados (C) y con activación catalítica (AT).



**Figura 26.** Difractogramas del material calcinado de Cu (Cu010C) y con activación (Cu010AT).

**Tabla 4.** Composición catiónica y parámetros de red de los materiales expuestos al tratamiento de activación catalítica y a la posterior oxidación del CO.

Cation Dopante	Radio Iónico	Material	Parámetros de celda		Volumen de celda	Grupo Espacial
			a (Å)	c (Å)		
M <sup>+</sup>	Å	ID	a (Å)	c (Å)	Å <sup>3</sup>	P6 <sub>3</sub> /m
Ca	1.14	Ca100C	9.44	6.88	531.27	
		Ca100AT	9.43	6.88	529.95	
Cu	0.87	Cu010C	9.52	6.87	539.22	
		Cu010AT	9.42	6.88	528.39	
Ni	0.83	Ni010C	9.43	6.88	529.03	
		Ni010AT	9.40	6.87	526.13	
Fe	0.75	Fe010C	9.43	6.89	530.26	
		Fe010AT	9.41	6.89	528.61	

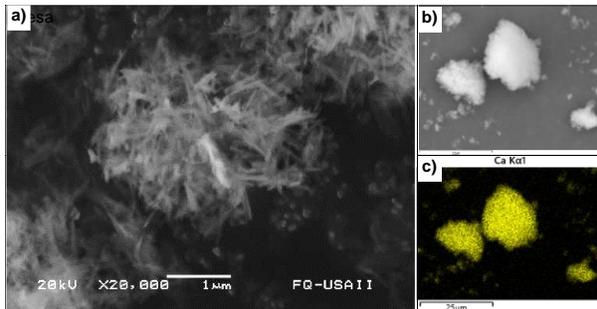
Por otro lado, la presencia de ambos óxidos de cobre sugiere que durante el proceso de activación catalítica con H<sub>2</sub>, las especies de Cu fueron reducidas hasta cobre metálico. Posteriormente, el Cu<sup>0</sup> sufriría un proceso de oxidación al entrar en contacto con la atmósfera rica en O<sub>2</sub>, propia del proceso de oxidación catalítica del CO, generando la oxidación parcial (Cu<sup>1+</sup>) o total (Cu<sup>2+</sup>) del cobre. Este resultado se encuentra en línea con las observaciones realizadas en el espectro de FTIR (**Figura 23**), donde se observó la presencia de nuevas bandas de vibraciones que fueron asociadas con enlaces metal-oxígeno. A pesar de esto Martínez-Hernández et al., 2020, observaron un comportamiento similar en hidroxiapatita dopada con plata, la cual, a pesar de pasar por un proceso de reducción y oxidación mantuvo su desempeño catalítico después de varios ciclos de trabajo, indicando la estabilidad con la que cuentan los catalizadores basados en HAP y dopados con metales de transición.

De forma adicional, en el difractograma del catalizador gastado se observó la pérdida de intensidad, nitidez y definición de las reflexiones menos intensas de la estructura cristalina del material dopado con cobre identificadas previo a la etapa de actividad catalítica. Este fenómeno puede deberse a la pérdida de cristalinidad del material sometido a la activación catalítica, aunque es importante destacar que las señales principales del material de partida, si fueron preservadas después de la prueba de actividad.

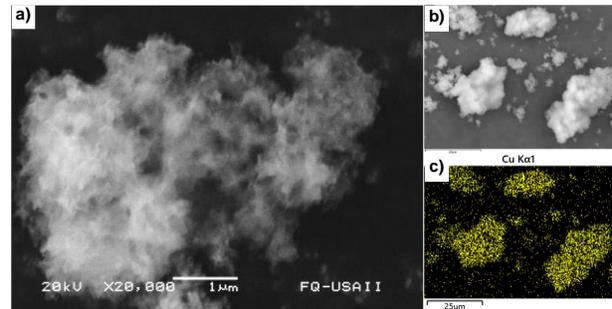
Además de ello, en los parámetros de red del catalizador gastado de Cu010AT, se observó el mayor decremento en los valores del parámetro "a" y del volumen de la celda de entre todas las muestras analizadas. Estos cambios fueron causados por la migración de átomos metálicos fuera de la estructura cristalina debido al tratamiento de activación catalítica, ocasionando esta drástica disminución.

### 4.6.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de SEM fue empleada para determinar si los catalizadores sufrieron cambios morfológicos a consecuencia del tratamiento reductor y/o al proceso catalítico al que fueron sometidos. En línea con los resultados de las técnicas de IR y DRX, las micrografías de los catalizadores usados no mostraron cambios significativos en la morfología de los materiales de partida, a pesar de que estos fueron sometidos al tratamiento de activación bajo un flujo de H<sub>2</sub> y a la subsecuente prueba de oxidación del CO.



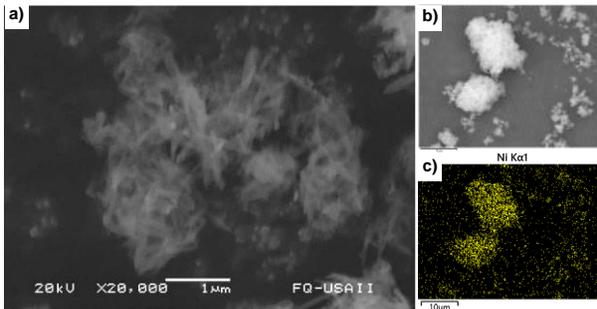
**Figura 27.** 1) Imágenes SEM del material Ca100AT, 2) y 3) análisis por EDS Ca K $\alpha$ 1.



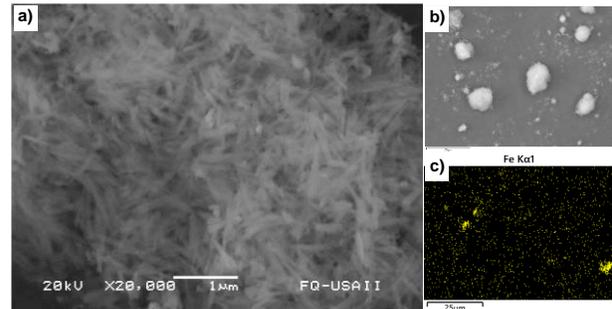
**Figura 28.** 1) Imágenes SEM del material Cu010AT, 2) y 3) análisis por EDS Cu K $\alpha$ 1.

En el caso particular de las micrografías para la hidroxiapatita pura después de la actividad catalítica (Ca100AT), se observó que los cristales de HPA mantuvieron su forma de nanoagujas inicial (secciones **a**) y **b**) de la **Figura 27**). También, a partir de las imágenes de SEM se realizó una estimación preliminar del tamaño de los cristales, revelando un intervalo de tamaños similar al observado para el material antes de la activación catalítica (0.1 a 0.7  $\mu\text{m}$ ). Con respecto al análisis por EDS (sección **c**) de la **Figura 27**), la muestra pura no mostró cambios significativos en su composición química, preservando además la distribución homogénea de los átomos de calcio en la superficie de la hidroxiapatita, sin la aglomeración significativa de partículas.

Con respecto al material dopado con cobre, que presentó la mayor actividad catalítica, demostró contar con una morfología estable aún después de ser sometido al tratamiento de activación con hidrógeno y a las pruebas de actividad catalítica (Cu010AT).



**Figura 29.** a) Imágenes SEM del material Ni100AT, b) y c) análisis por EDS Ni K $\alpha$ 1.



**Figura 30.** a) Imágenes SEM del material Fe010AT, b) y c) análisis por EDS Fe K $\alpha$ 1.

Además, en las secciones **b**) y **c**) de la **Figura 28** (análisis por EDS) se observó un notorio cambio en la distribución de los átomos de Cu de la estructura cristalina de la HPA. El cambio morfológico fue ocasionado por el tratamiento de reducción con hidrógeno, el cual fomentó la formación de conglomerados de cobre en ciertas zonas del material. Este resultado, se encuentra en concordancia con lo observado mediante la técnica de DRX, donde se mostró una disminución en el volumen total de la celda unitaria causado por posibles migraciones de átomos de Cu desde la estructura cristalina de la HPA hacia la superficie del material. Esta migración, bajo un flujo reductor, fomentó la formación de conglomerados de cobre metálico (Cu<sup>0</sup>) en la superficie del catalizador. Dichas especies de cobre, durante la prueba catalítica, fueron oxidadas parcial o totalmente en Cu<sup>1+</sup> o Cu<sup>2+</sup> debido al oxígeno proveniente de la corriente de alimentación al reactor catalítico, generando aglomerados de Cu<sub>2</sub>O y CuO, mismos que fueron detectados mediante DRX y XPS.

Por otro lado, al igual que con el material puro, la micrografía del material dopado con níquel (NiO10AT, sección **a**) de la **Figura 29** mostró que fue posible mantener la morfología inicial del material dopado con Ni. Lo anterior se afirma debido a la presencia de nanoagujas con tamaños similares, de entre 0.1 y 0.7  $\mu\text{m}$ , a los observados previamente en la muestra calcinada de NiO10C. Dicha observación reafirma lo observado en su patrón de difracción (**Figura 29**), en el cual se corroboró la resistencia y estabilidad térmica altas con la que cuenta la estructura cristalina de los materiales sintetizados hasta 500  $^{\circ}\text{C}$ .

En el caso del material de níquel, se puede observar en las secciones **b**) y **c**) de la **Figura 29** (análisis por EDS) un comportamiento similar al del cobre, en el cual se detectó un notable cambio en la distribución de las partículas de níquel en la estructura cristalina de la hidroxiapatita. Aunque en el análisis de DRX no se observaron otras fases presentes, se pudo evidenciar un cambio en el volumen de la celda unitaria causado por la generación de vacancias debido a la migración de átomos de níquel fuera de la red cristalina. Este cambio morfológico y estructural fue ocasionado por el tratamiento de reducción con  $\text{H}_2$ , el cual promovió la formación de conglomerados de níquel metálico ( $\text{Ni}^0$ ) en ciertas zonas del material debido al flujo reductor. Dicha especie de níquel metálico fue oxidada parcial o totalmente durante la prueba catalítica a  $\text{Ni}^{2+}$  o  $\text{Ni}^{3+}$  debido al oxígeno proveniente de la corriente de alimentación al reactor catalítico, lo que generó aglomerados de  $\text{NiO}$  y  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , especies detectados mediante XPS.

Por último, para el caso del hierro se mostró un comportamiento similar al cobre y níquel, casos donde se observó la conservación de la morfología de la estructura cristalina en forma de nanoagujas, de entre 0.7 y 1.4  $\mu\text{m}$  (Sección 1 **Figura 30**), demostrando la estabilidad térmica del material. En las secciones **b**) y **c**) de la **Figura 30** (análisis por EDS) se observó un comportamiento similar al del níquel, mostrando una aglomeración excesiva de átomos de hierro causada por el tratamiento de activación, fenómeno igualmente observado en DRX, el cual disminuyó los valores de la celda unitaria del material de hierro.

## 5. CONCLUSIONES

Se sintetizaron satisfactoriamente, mediante el método de coprecipitación química, materiales basados en hidroxiapatita (HAP) pura y dopada con 10% de diferentes metales de transición ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}$  y  $\text{Fe}$ ). Se les aplicó un tratamiento térmico a 500  $^{\circ}\text{C}$ . Posteriormente se caracterizaron mediante FTIR, DRX, SEM, TEM, TPR, BET y XPS, determinando que la adición del agente dopante no modificó de forma significativa las propiedades estructurales, morfológicas y superficiales del material puro. Se evaluaron las propiedades catalíticas con y sin tratamiento de activación en la reacción de oxidación de CO, mostrando un desempeño de conversión de CO a temperaturas bajas (250 $^{\circ}\text{C}$ ) en presencia del material de cobre, y a temperaturas moderadas (300 $^{\circ}\text{C}$ ) para el caso del material con níquel. Se realizó en un estudio de la fase activa del catalizador, mediante XPS y adsorción de molécula sonda "CO" seguida por DRIFT, mostrando un comportamiento propio del mecanismo Mars-van Krevelen. Finalmente, se recharacterizaron los materiales usados, demostrando su alta estabilidad térmica, estructural y superficial, concluyendo que los catalizadores sintetizados proveen una alternativa para el control de emisiones de CO en procesos con combustión incompleta a temperaturas de entre 100 y 300  $^{\circ}\text{C}$ .

## 6. REFERENCIAS

- Ahmed, A. E., Kubic, V. L., Stevens, J. L., & Anders, M. W. (1980). Halogenated methanes: metabolism and toxicity. *Federation Proceedings*, 39(13), 3150–3155.
- AS, S. L. U. (1973). En qué consiste el catalizador. <https://www.as-sl.com/es/informacion-tecnica-catalizadores/>
- Biesinger, M. C. (2017). Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surface and Interface Analysis*, 49(13), 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>
- Bortolozzi, J. P., Banús, E. D., & Miró, E. (2023). Catalysts for Air Pollution Control: Present and Future. *Catalysts*, 13(9), 1264. <https://doi.org/10.3390/catal13091264>
- Boudart, M. (1985). Heterogeneous catalysis by metals. *Journal of Molecular Catalysis*, 30(1–2), 27–38. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(85\)80014-6](https://doi.org/10.1016/0304-5102(85)80014-6)
- Campanella, B., Palleschi, V., & Legnaioli, S. (2021). Introduction to vibrational spectroscopies. *ChemTexts*, 7(1), 5. <https://doi.org/10.1007/s40828-020-00129-4>

- Campisi, S., Galloni, M. G., Bossola, F., & Gervasini, A. (2019). Comparative performance of copper and iron functionalized hydroxyapatite catalysts in NH<sub>3</sub>-SCR. *Catalysis Communications*, 123, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.02.008>
- Chameides, W. L., Yu, H., Liu, S. C., Bergin, M., Zhou, X., Mearns, L., Wang, G., Kiang, C. S., Saylor, R. D., Luo, C., Huang, Y., Steiner, A., & Giorgi, F. (1999). Case study of the effects of atmospheric aerosols and regional haze on agriculture: An opportunity to enhance crop yields in China through emission controls? *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(24), 13626–13633. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.24.13626>
- Chen, S., Meng, Y., Wu, G., Liu, Z., Lian, X., Hu, J., Yang, D., Zhang, G., Li, K., & Zhang, H. (2021). Biomechanical Properties of 3D-Printed Cervical Interbody Fusion Cage With Novel SF/nHAP Composites. *Frontiers in Materials*, 8. <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.719536>
- Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2017). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley. <https://books.google.com.mx/books?id=qtolDwAAQBAJ>
- Dey, S., & Dhal, G. C. (2019). Materials progress in the control of CO and CO<sub>2</sub> emission at ambient conditions: An overview. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(3), 607–623. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.06.004>
- Egerton, R. F. (2016). *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-39877-8>
- Elsevier. (2023). Abstract and Citation Database. <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic&zone=header&origin=#basic>
- Environmental Protection Agency. (1999). *Smog—Who Does It Hurt? What You Need to Know About Ozone and Your Health*. EPA-452/K-99-001.
- Friedlingstein, P., O’Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Gregor, L., Hauck, J., Le Quéré, C., Lujckx, I. T., Olsen, A., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Schwingshackl, C., Sitch, S., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S. R., Alkama, R., ... Zheng, B. (2022). Global Carbon Budget 2022. *Earth System Science Data*, 14(11), 4811–4900. <https://doi.org/10.5194/essd-14-4811-2022>
- Gabor, Somorjai., & Yimin, Li. (2010). *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (2nd ed.).
- Gremlich, H. (2000). Infrared and Raman Spectroscopy. In *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley. [https://doi.org/10.1002/14356007.b05\\_429](https://doi.org/10.1002/14356007.b05_429)
- Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (2007). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/047010631X>
- Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Smart, R. St. C., & McIntyre, N. S. (2006). New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surface Science*, 600(9), 1771–1779. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.01.041>
- Guo, J., Duchesne, P. N., Wang, L., Song, R., Xia, M., Ulmer, U., Sun, W., Dong, Y., Loh, J. Y. Y., Kherani, N. P., Du, J., Zhu, B., Huang, W., Zhang, S., & Ozin, G. A. (2020). High-Performance, Scalable, and Low-Cost Copper Hydroxyapatite for Photothermal CO<sub>2</sub> Reduction. *ACS Catalysis*, 10(22), 13668–13681. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03806>
- Hardy, K. R., & Thom, S. R. (1994). Pathophysiology and Treatment of Carbon Monoxide Poisoning. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 32(6), 613–629. <https://doi.org/10.3109/15563659409017973>
- Heckerling, P. S., Leikin, J. B., & Maturen, A. (1988). Occult carbon monoxide poisoning: Validation of a prediction model. *The American Journal of Medicine*, 84(2), 251–256. [https://doi.org/10.1016/0002-9343\(88\)90421-4](https://doi.org/10.1016/0002-9343(88)90421-4)
- Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C. C., & Boutron, C. F. (1996). History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice. *Science*, 272(5259), 246–249. <https://doi.org/10.1126/science.272.5259.246>
- Iriarte-Velasco, U., Ayastuy, J. L., Boukha, Z., Bravo, R., & Gutierrez-Ortiz, M. Á. (2018). Transition metals supported on bone-derived hydroxyapatite as potential catalysts for the Water-Gas Shift reaction. *Renewable Energy*, 115, 641–648. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.08.086>

- Jegatheeswaran, S., & Sundrarajan, M. (2015). PEGylation of novel hydroxyapatite/PEG/Ag nanocomposite particles to improve its antibacterial efficacy. *Materials Science and Engineering: C*, 51, 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.02.012>
- KAY, M. I., YOUNG, R. A., & POSNER, A. S. (1964). Crystal Structure of Hydroxyapatite. *Nature*, 204(4963), 1050–1052. <https://doi.org/10.1038/2041050a0>
- Khachani, M., Kacimi, M., Ensuque, A., Piquemal, J.-Y., Connan, C., Bozon-Verduraz, F., & Ziyad, M. (2010). Iron–calcium–hydroxyapatite catalysts: Iron speciation and comparative performances in butan-2-ol conversion and propane oxidative dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 388(1–2), 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.043>
- Lazzarini, A., Atzori, L., Signorile, M., Braglia, L., Ferella, F., Cutrufello, M. G., Rombi, E., & Crucianelli, M. (2024). Nickel- and/or iron-based ceria-supported catalysts for CO oxidation in combustion exhaust gases. *Journal of Catalysis*, 430, 115323. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115323>
- Li, C., Yang, Y., Ren, W., Wang, J., Zhu, T., & Xu, W. (2020). Effect of Ce Doping on Catalytic Performance of Cu/TiO<sub>2</sub> for CO Oxidation. *Catalysis Letters*, 150(7), 2045–2055. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03130-1>
- Liu, B., Li, W., Song, W., & Liu, J. (2018). Carbonate-mediated Mars–van Krevelen mechanism for CO oxidation on cobalt-doped ceria catalysts: facet-dependence and coordination-dependence. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(23), 16045–16059. <https://doi.org/10.1039/C8CP01694A>
- Lu, Y., Dong, W., Ding, J., Wang, W., & Wang, A. (2019). Hydroxyapatite Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Functional Applications. In *Nanomaterials from Clay Minerals* (pp. 485–536). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814533-3.00010-7>
- Martínez-Hernández, H., Mendoza-Nieto, J. A., Pfeiffer, H., Ortiz-Landeros, J., & Téllez-Jurado, L. (2020). Development of novel nano-hydroxyapatite doped with silver as effective catalysts for carbon monoxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 401, 125992. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125992>
- Matsunaga, K., & Kuwabara, A. (2007). First-principles study of vacancy formation in hydroxyapatite. *Physical Review B*, 75(1), 014102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.014102>
- Miller, F. A., & Wilkins, C. H. (1952). Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Analytical Chemistry*, 24(8), 1253–1294. <https://doi.org/10.1021/ac60068a007>
- Moberg, M. E., Hamilton, E. B., Zeng, S. M., Bryazka, D., Zhao, J. T., Feldman, R., Abate, Y. H., Abbasi-Kangevari, M., Abdurehman, A. M., Abedi, A., Abu-Gharbieh, E., Addo, I. Y., Adepoju, A. V., Adnani, Q. E. S., Afzal, S., Ahinkorah, B. O., Ahmad, S., Ahmed, D., Ahmed, H., ... Ong, K. L. (2023). Global, regional, and national mortality due to unintentional carbon monoxide poisoning, 2000–2021: results from the Global Burden of Disease Study 2021. *The Lancet Public Health*. [https://doi.org/10.1016/S2468-2667\(23\)00185-8](https://doi.org/10.1016/S2468-2667(23)00185-8)
- National Institute of Standards and Technology. (2022). NIST Chemistry WebBook - SRD 69.
- Noori, A., Hoseinpour, M., Kolivand, S., Lotfibakhshaiesh, N., Ebrahimi-Barough, S., Ai, J., & Azami, M. (2024). Exploring the various effects of Cu doping in hydroxyapatite nanoparticle. *Scientific Reports*, 14(1), 3421. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-53704-x>
- Othmani, M., Bachoua, H., Ghandour, Y., Aissa, A., & Debbabi, M. (2018). Synthesis, characterization and catalytic properties of copper-substituted hydroxyapatite nanocrystals. *Materials Research Bulletin*, 97, 560–566. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.056>
- Pasteris, J. D., Wopenka, B., & Valsami-Jones, E. (2008). Bone and Tooth Mineralization: Why Apatite? *Elements*, 4(2), 97–104. <https://doi.org/10.2113/GSELEMENTS.4.2.97>
- Qi, M.-L., He, K., Huang, Z.-N., Shahbazian-Yassar, R., Xiao, G.-Y., Lu, Y.-P., & Shokuhfar, T. (2017). Hydroxyapatite Fibers: A Review of Synthesis Methods. *JOM*, 69(8), 1354–1360. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2427-2>
- Reid, E. (2021, August 31). Activation Energy & Arrhenius Equation. <https://blog.rheosense.com/activation-energy-arrhenius-equation>
- SEMARNAT, & INECC. (2022). México: Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero, 1990-2019.

- Spengler, J. D., & Sexton, K. (1983). Indoor Air Pollution: A Public Health Perspective. In *Science* (Vol. 221, Issue 4605). <https://doi.org/10.1126/science.6857273>
- Sudha, V., Murugadoss, G., & Thangamuthu, R. (2021). Structural and morphological tuning of Cu-based metal oxide nanoparticles by a facile chemical method and highly electrochemical sensing of sulphite. *Scientific Reports*, 11(1), 3413. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82741-z>
- Theophanides, T. (2012). Introduction to Infrared Spectroscopy. In *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*. InTech. <https://doi.org/10.5772/49106>
- Thorn, S. R., & Keim, L. W. (1989). Carbon monoxide poisoning: A Review epidemiology, pathophysiology, clinical findings, and treatment options including hyperbaric oxygen therapy. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 27(3), 141–156. <https://doi.org/10.3109/15563658909038578>
- Tripathi, A., Saravanan, S., Pattnaik, S., Moorthi, A., Partridge, N. C., & Selvamurugan, N. (2012). Bio-composite scaffolds containing chitosan/nano-hydroxyapatite/nano-copper–zinc for bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 50(1), 294–299. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.11.013>
- Unnikrishnan, P., & Srinivas, D. (2016). Heterogeneous Catalysis. In *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals* (pp. 41–111). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801457-8.00003-3>
- USA National Air Pollution Control. (1968). National Air Pollution Control Administration Publication: AP. Public Health Service, US Department of Health, Education and Welfare ....
- Uskoković, V., & Uskoković, D. P. (2011). Nanosized hydroxyapatite and other calcium phosphates: Chemistry of formation and application as drug and gene delivery agents. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 96B(1), 152–191. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31746>
- Van 'T Blik, H. F. J., & Niemantsverdriet, J. W. (1984). Characterization of bimetallic FeRh/SiO<sub>2</sub> catalysts by temperature programmed reduction, oxidation and Mössbauer spectroscopy. *Applied Catalysis*, 10(2), 155–162. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(84\)80100-1](https://doi.org/10.1016/0166-9834(84)80100-1)
- Venkov, T., & Hadjiivanov, K. (2003). FTIR study of CO interaction with Cu/TiO<sub>2</sub>. *Catalysis Communications*, 4(4), 209–213. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(03\)00035-9](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00035-9)
- Wang, Y., Sun, X., Zhang, W., Li, T., Liu, M., & Wu, Y. (2024). Investigation on the synergistic effect in multiple active centers (Pd/Ni/PdO/NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in situ formed on the surface of the self-assembly β-ketoimide Pd(II)/Ni(II) film anchored on graphene oxide for Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *Molecular Catalysis*, 555, 113843. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.113843>
- Warneck, P. (2000). *Chemistry of the Natural Atmosphere*. Academic Press.
- West, A. R. (2014). *Solid State Chemistry and its Applications*. Wiley. <https://books.google.com.mx/books?id=3tZiAgAAQBAJ>
- Wopenka, B., & Pasteris, J. D. (2005). A mineralogical perspective on the apatite in bone. *Materials Science and Engineering: C*, 25(2), 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.01.008>
- Yan, Y., Zhang, X., Li, C., Huang, Y., Ding, Q., & Pang, X. (2015). Preparation and characterization of chitosan-silver/hydroxyapatite composite coatings onTiO<sub>2</sub> nanotube for biomedical applications. *Applied Surface Science*, 332, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.136>
- Berthomieu, D., & Delahay, G. (2006). Recent Advances in Cu I/II Y: Experiments and Modeling. *Catalysis Reviews*, 48(3), 269–313. <https://doi.org/10.1080/01614940600796349>
- Poreddy, R., Engelbrekt, C., & Riisager, A. (2015). Copper oxide as efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of alcohols with air. *Catalysis Science & Technology*, 5(4), 2467–2477. <https://doi.org/10.1039/C4CY01622J>