



UNIVERSIDAD PERUANA
CAYETANO HEREDIA

Facultad de
Ciencias e Ingeniería

SÍNTESIS Y SINTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA
OBTENIDAS A PARTIR DE RESIDUOS DE ARGOPECTEN PURPURATUS
APLICADAS AL PROCESO DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN LA REMEDIACIÓN
AMBIENTAL

TESIS PARA OPTAR POR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN
QUÍMICA

AUTOR(ES)

SEBASTIAN ALONSO MONTENEGRO VARGAS

ASESOR(ES)

JUAN CARLOS MEDINA PANTOJA

LIMA – PERÚ

2026

Jurado calificador

Presidente: Lic. Enrique Godofredo Guzman Lezama

Vocal: Dr. Elmer Antonio Ramirez Barreto

Secretario: Lic. Raul Julien Meza Yapu



UNIVERSIDAD PERUANA
CAYETANO HEREDIA

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Los egresados:

Nº	APELLIDOS Y NOMBRES
1.	MONTENEGRO VARGAS SEBASTIAN ALONSO

Pertenecientes al programa de la **CARRERA PROFESIONAL DE QUÍMICA**, autores del trabajo titulado: **SÍNTESIS Y SINTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA OBTENIDAS A PARTIR DE RESIDUOS DE ARGOPECTEN PURPURATUS APLICADAS AL PROCESO DE ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN LA REMEDIACIÓN AMBIENTAL**, el cual ha sido elaborado, sustentado y aprobado, según corresponda, para optar por el **TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUÍMICA** bajo la modalidad de **TESIS**.

En calidad de docentes asesores de la Universidad Peruana Cayetano Heredia:

Nº	APELLIDOS Y NOMBRES DEL DOCENTE	FACULTAD	NIVEL DE ASESORÍA
1.	MEDINA PANTOJA JUAN CARLOS	FACI	ASESOR

Declaramos que el contenido del presente documento es original y que las citas y referencias a otros autores cumplen con las normas académicas establecidas. En ese sentido, hacemos constar que:

El documento presenta un porcentaje de similitud de **11%**, según el reporte emitido por el software **Turnitin®** (identificador de entrega: **3612840450**; fecha de entrega: **17/07/2026**).

- Tras una revisión detallada del reporte y del contenido del trabajo en cuestión, no se han identificado indicios de plagio.
- Se certifica que el documento respeta los principios de integridad académica y cumple con los requisitos institucionales de originalidad.

Lugar y fecha: **Lima, 17 de julio de 2026**

Firma del asesor

Nº DNI: 08501985

ORCID: 0000-0003-0862-3125

Índice

Resumen.....	1
Abstract.....	2
I. Introducción	3
II. Hipótesis.....	8
III. Objetivos	9
3.1. Objetivo general	9
3.2. Objetivos específicos	9
IV. Materiales	10
4.1. Reactivos	10
4.2. Muestras.....	10
4.3. Equipos.....	11
V. Métodos	12
5.1. Síntesis de las nanopartículas de hidroxiapatita	12
5.1.1. Obtención del carbonato de calcio (CaCO_3).....	12
5.1.2. Obtención del óxido de calcio (CaO).....	12
5.1.3. Obtención de hidróxido de calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]	13
5.1.4. Síntesis de nanopartículas de hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]	13
5.1.5. Sinterización de las nanopartículas de hidroxiapatita	14
5.2. Lixiviación del concentrado minero	15
5.3. Acondicionamiento de la muestra lixiviada para el proceso de adsorción	15
5.4. Proceso de adsorción	16
5.5. Técnicas instrumentales.....	16
5.5.1. Espectroscopía de infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR - ATR)	16
5.5.2. Difracción de rayos X (DRX).....	17
5.5.3. Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)	18
5.5.4. Espectroscopía de absorción atómica (AAS)	19
VI. Resultados.....	20
6.1. Espectroscopía de infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) .	20
.....	20

6.2.	Difracción de rayos X (DRX)	25
6.3.	Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	31
6.4.	Espectroscopía de absorción atómica (AAS)	32
VII.	Discusión	33
7.1.	Espectroscopía de infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).	33
7.2.	Difracción de rayos X (DRX)	36
7.3.	Lixiviación del concentrado minero.	38
7.4.	Adsorción de arsénico (As)	40
VIII.	Conclusiones	44
IX.	Perspectivas para futuras investigaciones	46
X.	Bibliografía	47

Lista de Tablas

Tabla 1. Temperaturas de calentamiento en la sinterización de las nHA	14
Tabla 2. Picos de adsorción del espectro de infrarrojo con su respectivo grupo funcional	21
Tabla 3. Absorbancia de las longitudes de onda correspondientes al grupo carbonato (CO_3^{2-})	21
Tabla 4. Absorbancia de las frecuencias de absorción correspondiente al grupo fosfato (PO_4^{3-}).....	22
Tabla 5. Absorbancia de las frecuencias de absorción correspondiente al grupo hidroxilo (OH^-)	23
Tabla 6. Parámetros estructurales determinados a partir del análisis de los difractogramas de las muestras de hidroxiapatita sinterizadas.	26
Tabla 7. Cuantificación de fases presentes en las muestras de hidroxiapatita con respecto a la ficha de la base de datos ICDD-2025.	30
Tabla 8. Concentración de los metales presentes en la solución lixiviada.....	31
Tabla 9. Concentración de arsénico presente en la solución lixiviada del concentrado minero después de la aplicación del adsorbente.	32
Tabla 10. Porcentaje de remoción de arsénico para cada muestra de hidroxiapatita. ...	32
Tabla 11. pH de la solución lixiviada del concentrado minero después de la aplicación del adsorbente.	32

Lista de Figuras

Figura 1. Estructura cristalina de la HA.	3
Figura 2. Diagrama de especiación del arsénico en función del pH y las condiciones REDOX.....	6
Figura 3. Espectro infrarrojo de la hidroxiapatita sintetizada y las sinterizadas a diferentes temperaturas máximas (500°C, 700°C y 900°C).	20
Figura 4. Representación de la absorbancia de las longitudes de onda correspondientes al grupo carbonato (CO_3^{2-}) de las diferentes muestras de hidroxiapatita.	22
Figura 5. Representación de la absorbancia correspondiente a las longitudes de onda del grupo fosfato (PO_4^{3-}) de las diferentes muestras de hidroxiapatita.....	23
Figura 6. Representación de la absorbancia correspondiente a las longitudes de onda del grupo hidroxilo (OH^-) de las diferentes muestras de hidroxiapatita.....	24
Figura 7. Difractograma de las muestras de HA Sintetizada, HA 500°C, HA 700°C y HA 900°C.	25
Figura 8. Representación de gráfica de la variación del tamaño de cristal (nm) de los planos hkl, con respecto al tipo de muestra.	27
Figura 9. Representación de gráfica de la variación del FWHM (°) de los planos hkl, con respecto al tipo de muestra.....	27
Figura 10. Comparación entre el difractograma de las nHA sintetizadas con la ficha JCPDS-PDF 01-74-9780 de la base de datos ICDD-2025.	28
Figura 11. Comparación entre el difractograma de las nHA sinterizadas a 500°C con la ficha JCPDS-PDF 01-74-9780 de la base de datos ICDD-2025.	28
Figura 12. Comparación entre el difractograma de las nHA sinterizadas a 700°C con la ficha JCPDS-PDF 01-74-9780 de la base de datos ICDD-2025.	29
Figura 13. Comparación entre el difractograma de las nHA sinterizadas a 900°C con la ficha JCPDS-PDF 01-74-9780 de la base de datos ICDD-2025.	29

Apéndice A: Símbolos y Abreviaciones

HA	: Hidroxiapatita
nHA	: Nanopartículas de hidroxiapatita
FTIR-ATR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Attenuated Total Reflectance (Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier - Reflectancia Total Atenuada)
DRX	: Difractómetro de rayos X
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy (Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente)
AAS	: Atomic Absorption Spectroscopy (Espectroscopía de absorción atómica)
As	: Arsénico
As (III)	: Arsenito
As (V)	: Arseniato
Ca²⁺	: Ion Calcio
PO₄³⁻	: Ion fosfato
OH⁻	: Ion hidroxilo
CO₃²⁻	: Ion carbonato
H⁺	: Ion hidrógeno
AsO₄³⁻	: Ion arsenato
CaCO₃	: Carbonato de calcio
CaO	: Óxido de calcio
CaOH	: Hidróxido de calcio
H₃PO₄	: Ácido fosfórico

NaOH	: Hidróxido de sodio
C₆H₈O₇	: Ácido cítrico
H₂O₂	: Peróxido de hidrógeno
CH₃COOH	: Ácido acético
pH	: Potencial de hidrógeno
Eh	: Potencial de oxido-reducción
pE	: Valor negativo del logaritmo de la concentración efectiva de electrones
ODS	: Objetivos de desarrollo sostenible
°C	: Grados Celsius
cm	: Centímetros
rpm	: Revoluciones por minuto
μm	: Micrómetros
kPa	: Kilopascal
mL	: Mililitro
g	: Gramos
M	: Molaridad
FWHM	: Full Width Half Medium (Ancho de altura media)
nm	: Nanómetros
mg	: Miligramos
L	: Litros

Resumen

La contaminación por metales pesados asociada a la actividad minera constituye uno de los principales problemas ambientales en el Perú, particularmente por la liberación de arsénico (As), elemento altamente tóxico y de elevada movilidad en sistemas acuosos. De manera paralela, la industria acuícola genera grandes volúmenes de residuos biomateriales, como los caparazones de *Argopecten purpuratus*, cuya acumulación y disposición inadecuada genera un pasivo ambiental significativo en el litoral peruano. El presente estudio tuvo como objetivo evaluar la eficiencia de adsorción de arsénico (As) empleando nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) sintetizadas a partir de residuos del caparazón de *Argopecten purpuratus*, correlacionando sus propiedades estructurales con su capacidad de remoción del arsénico presente en una solución polimetálica obtenida de la lixiviación de un concentrado minero. La lixiviación se realizó mediante un sistema ácido cítrico-peróxido de hidrógeno, los cuales permitieron la transformación del arsénico hacia especies oxidadas predominantes del tipo As(V), con una concentración elevada en el lixiviado (101.71 mg/L), determinada por ICP-OES. Las nHA fueron sintetizadas por precipitación húmeda y posteriormente sinterizadas a 500, 700 y 900 °C; la caracterización estructural con DRX confirmó la formación de hidroxiapatita y evidenció un incremento progresivo de la cristalinidad con el aumento de la temperatura. Los análisis con FTIR-ATR mostraron las vibraciones típicas para la hidroxiapatita. Los ensayos de adsorción se realizaron adicionando una dosis de 0.5 g de nHA/L de concentrado minero lixiviado por cada muestra sinterizada, bajo agitación constante durante 24 horas y demostraron que la muestra no sinterizada presentó la mayor eficiencia de remoción de arsénico (75.54%), atribuida a su baja cristalinidad y mayor energía de superficie. En contraste, las muestras sinterizadas mostraron una disminución progresiva del desempeño del adsorbente, asociada al incremento del tamaño de cristalito y a la disminución de la energía superficial. En conjunto, los resultados evidencian que las nHA no sinterizadas derivadas de *Argopecten purpuratus* constituyen un adsorbente eficiente y ambientalmente sostenible para la remediación de efluentes mineros contaminados con arsénico, al mismo tiempo que sustituye el uso de reactivos químicos convencionales de alto impacto ambiental y contribuye a la valorización de residuos biomateriales, fortaleciendo un enfoque de economía circular aplicado al sector minero.

Palabras clave: *Nanopartículas, Hidroxiapatita, Arsénico, Argopecten purpuratus.*

Abstract

Heavy metal contamination associated with mining activities constitutes one of the major environmental problems in Peru, particularly due to the release of arsenic (As), a highly toxic element with high mobility in aquatic systems. In parallel, the aquaculture industry generates large volumes of biomaterial waste, such as shells of *Argopecten purpuratus*, whose accumulation and inadequate disposal represent a significant environmental liability along the Peruvian coastline. The objective of this study was to evaluate the arsenic (As) adsorption efficiency of hydroxyapatite nanoparticles (nHA) synthesized from *Argopecten purpuratus* shell residues, correlating their structural properties with their ability to remove arsenic from a polymetallic solution obtained by leaching a mining concentrate. Leaching was carried out using a citric acid–hydrogen peroxide system, which promoted the transformation of arsenic into predominantly oxidized As(V) species, resulting in a high arsenic concentration in the leachate (101.71 mg/L), as determined by ICP-OES. The nHA were synthesized by wet precipitation and subsequently sintered at 500, 700, and 900 °C; structural characterization by X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of hydroxyapatite and revealed a progressive increase in crystallinity with increasing temperature. FTIR-ATR analyses showed the characteristic vibrational bands of hydroxyapatite. Adsorption experiments were performed by adding a dose of 0.5 g nHA per liter of leached mining concentrate for each sintered sample, under constant agitation for 24 hours, and demonstrated that the non-sintered sample exhibited the highest arsenic removal efficiency (75.54%), attributed to its low crystallinity and higher surface energy. In contrast, the sintered samples showed a progressive decrease in adsorption performance, associated with crystallite growth and a reduction in surface energy. Overall, the results demonstrate that non-sintered nHA derived from *Argopecten purpuratus* constitute an efficient and environmentally sustainable adsorbent for the remediation of arsenic-contaminated mining effluents, while simultaneously replacing conventional high-impact chemical reagents and contributing to the valorization of biomaterial waste, thereby strengthening a circular economy approach within the mining sector.

Keywords: *Nanoparticles, Hydroxyapatite, Arsenic, Argopecten purpuratus*

I. Introducción

La hidroxiapatita (HA), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, es un material inorgánico que se caracteriza por presentar una razón estequiométrica Ca/P de 1.67 [1,2]. Además, posee propiedades de biocompatibilidad, porosidad, nula toxicidad y una gran capacidad de adsorción de metales [1–3]. Actualmente, las nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) se están utilizando para inmovilizar metales pesados, debido principalmente a la propiedad de su estructura cristalina que se caracteriza por presentar una disposición hexagonal con un grupo espacial $\frac{P6_3}{m}$ y parámetros aproximados de red: $a = b = 9.41 - 9.44 \text{ \AA}$, $c = 6.84 - 6.94 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$ [4–7].

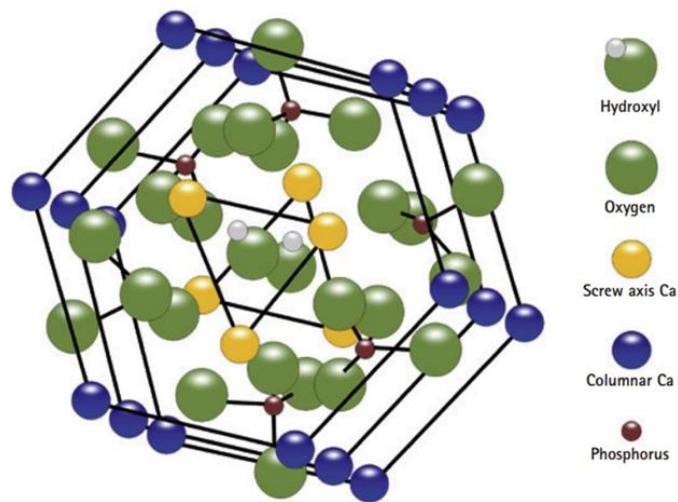


Figura 1. Estructura cristalina de la HA.

Fuente: Reproducido de Ibrahim M., Labaki M., Giraudon JM., Lamonier JF. [1].

La estructura cristalina de la HA presenta dos tipos de átomos de calcio que difieren en sus localizaciones cristalográficas, donde los átomos de calcio estructurales, designados como Tipo I (Ca^I) definen la forma geométrica hexagonal de la celda unitaria. Estos átomos se encuentran ubicados en las seis esquinas de dos planos basales, así como en las seis esquinas de un plano ecuatorial ubicado entre estos, obteniendo tres planos paralelos entre sí de hexágonos formados a partir de dieciocho átomos de calcio dentro de una celda unitaria (figura 1); sin embargo, cada átomo de calcio perteneciente a los planos basales, es compartido con cinco celdas unitarias vecinas próximas; mientras que cada átomo de

calcio perteneciente al plano ecuatorial es compartido por dos celdas unitarias adyacentes, por lo que cada celda unitaria presenta cuatro átomos de calcio de Tipo I [4,5,7]. Por otro lado, dentro de la celda $\frac{P6_3}{m}$ se encuentran los átomos de calcio hexagonales, también denominados de Tipo II (Ca^{II}), los que consisten en dos triángulos equiláteros con átomos de calcio en sus vértices, con ángulo de separación entre ellos de 60° , por lo que se forma un hexágono entre ambos (figura 1) [1,4,5,7,8]. A su vez, dentro de estos hexágonos y a lo largo del eje “c” se encuentra un canal conformado por iones hidroxilo (OH^-) los que equilibran la carga positiva de los átomos Ca^{II} . De estos dos últimos elementos depende la capacidad de adsorción de las nHA [1,8–11].

El mecanismo de inmovilización de metales por parte de la HA depende principalmente de la naturaleza del adsorbato y el pH del medio; no obstante, dicho proceso puede llevarse a cabo mediante mecanismos de intercambio iónico o por precipitación de fosfatos [1,9–14]. El proceso de intercambio iónico se caracteriza por una interacción de adsorción de iones metálicos en la superficie de la HA, donde los iones Ca^{II} intercambian lugares con los iones metálicos (Me^{+2}) liberando los iones Ca^{II} al medio y dando lugar a una nueva forma cristalina, $Me_xCa_{10-x}(PO_4)_6(OH)_2$ [1,10,13–16]. La precipitación de fosfatos se basa en la alta solubilidad de la HA en medio ácido ($pH \leq 5$), donde esta libera iones fosfato (PO_4^{3-}) los que reaccionan con los iones metálicos (Me^{+2}) y precipitan en forma de cristales poco solubles, $Me_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ [11,12,14,15,17–19].

La HA se emplea extensamente como material adsorbente en el tratamiento de aguas y suelos contaminados por metales, puesto que integra un método seguro y ambientalmente inocuo; además, proporciona una perspectiva valiosa para la recuperación de recursos, dado que puede ser sintetizada a partir de materiales naturales previamente considerados como desperdicios [1,16,20–22]. La HA puede ser sintetizada a partir de diversas fuentes de calcio, desde reactivos químicos como $Ca(NO_3)_2$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, hasta materiales bio-inorgánicos que contengan calcio, como huesos de animales, caparazón de bivalvos, corales o cascará de huevos [2,16,20–24].

Argopecten purpuratus es un bivalvo integrado por dos formas simétricas unidas por un ligamento que hace función de bisagra, es una fuente biomaterial que está compuesta por un 92 ~ 97% de $CaCO_3$, pequeñas cantidades de otros minerales y una parte orgánica en forma de proteínas [25,26]. Actualmente sus residuos son considerados un problema

ambiental que ocasionan serias alteraciones al ecosistema, esto debido a la acumulación que existe en los vertederos y áreas próximas al litoral de la costa peruana [25,27,28]. La síntesis de nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) a partir de recursos marinos bio-inorgánicos abarca un vasto abanico de especies usadas como fuente de calcio; este proceso presenta diferentes etapas que incluyen: selección, limpieza y tratamiento térmico, de manera que el calcio sea químicamente apto para la síntesis [22,27,29].

Uno de los procesos de síntesis de nHA más prevalentes debido a su bajo costo y alta calidad es el método de precipitación química mediante la vía húmeda, que consiste en una reacción ácido-base entre una fuente alcalina de calcio (Ca^{+2}) y una fuente ácida de iones fosfato (PO_4^{-3}) [11,30–34]. Las nHA sintéticas pueden exhibir una variedad de estructuras, morfologías y propiedades que pueden ser adaptadas a la finalidad que se le desee dar a través de la manipulación de sus parámetros durante la síntesis, en los que destacan la temperatura, el pH y la velocidad de adición de los reactivos [2,19–22,35]. Asimismo, es posible compactar la estructura cristalina de las nHA mediante un proceso de sinterización; este es un proceso térmico donde se someten a altas temperaturas por un tiempo determinado y se promueve la unión de sus átomos; afecta su microestructura, el tamaño, la forma de las nanopartículas, el grado y el tamaño de sus poros [35–41]. Se ha observado que entre mayor sea la temperatura de sinterización, disminuye el área superficial de las nanopartículas debido a que se eliminarían los poros, lo que, a su vez aumenta su grado de cristalinidad [18,19,32–35,40–45].

En términos de sostenibilidad, el aprovechamiento de residuos marinos como fuente de calcio representa una alternativa que reduce los pasivos ambientales asociados a la disposición inadecuada de desechos biominerales, al mismo tiempo que sustituye el uso de reactivos químicos convencionales de alto impacto ambiental [20–23]. Este enfoque está alineado con los principios de la una economía circular, al promover el uso eficiente de los recursos naturales y minimizar la generación de residuos. Además, el empleo de las nHA para la adsorción de metales pesados contribuye a la mitigación de los impactos de la actividad minera sobre los ecosistemas acuáticos, fortaleciendo los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), particularmente los ODS 12 (Producción y consumo responsables), 14 (Vida submarina) y 15 (Vida de ecosistemas terrestres) [9–11,16,18,46]. De esta manera, la presente investigación no solo aborda una problemática ambiental desde un punto de vista científico y tecnológico, sino que también busca establecer un

modelo integral de aprovechamiento de residuos con aplicación directa en la remediación ambiental sostenible.

En este contexto, la contaminación generada por la industria acuícola plantea la oportunidad de emplear un enfoque que contribuya a la mitigación del impacto ambiental causado por esta actividad; donde, las nHA se destacan como un material adsorbente con una capacidad para inmovilizar metales, lo que la convierte en una opción viable y con la posibilidad de sintetizarla utilizando residuos de *Argopecten purpuratus* debido a su alto componente de carbonato de calcio (CaCO_3) [9–11,16,18,25,26,46].

El arsénico (As) es un metaloide ampliamente distribuido en el ambiente, cuya presencia en sistemas acuáticos y geológicos deriva tanto de procesos naturales como de actividades antropogénicas, especialmente la minería [47].

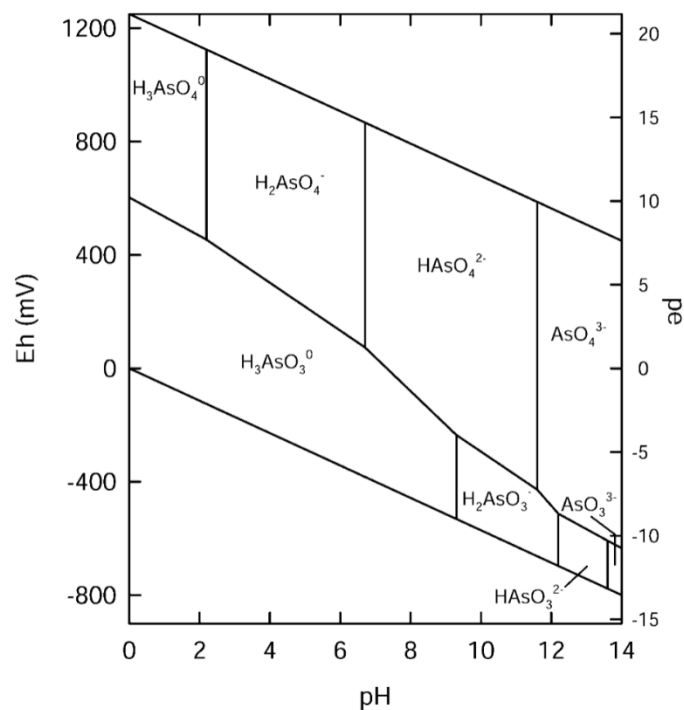


Figura 2. Diagrama de especiación del arsénico en función del pH y las condiciones REDOX. pH: Concentración de iones hidrógeno (H^+), Eh: potencial de oxido-reducción del sistema, pE: Valor negativo del logaritmo de la concentración efectiva de electrones del sistema [48].

Fuente: Reproducido de Smedley P., Kinniburgh D. [48]

En la naturaleza suele hallarse en forma de sulfuros como arsenopirita (FeAsS), oropimente (As_2S_3) o realgar (As_4S_4), así como en especies oxidadas de arsénico de valencia +3 (arsenito, As(III)) y +5 (arseniato, As(V)), dependiendo de las condiciones redox y del pH del medio (figura 2) [48,49]. La liberación de arsénico desde minerales sulfurados constituye una de las fuentes principales de contaminación de aguas asociada a actividades mineras, lo que representa un riesgo elevado para la salud humana y los ecosistemas acuáticos, dado que el arsénico puede afectar los sistemas neurológico, cardiovascular y renal incluso a bajas concentraciones ($10\text{ }\mu\text{g/L}$) [50,51]. En medios acuosos oxigenados, predomina la especie As(V) , situación en la que presenta mayor afinidad por superficies adsorbentes de calcio, lo que permite su retención mediante mecanismos de adsorción, intercambio iónico o precipitación; en cambio, As(III) , por su mayor movilidad y menor carga, resulta menos susceptible a estos procesos [48,52]. Debido a la persistencia y movilidad del arsénico en medios naturales, unida a su toxicidad, convierten su remoción en aguas contaminadas en un desafío ambiental prioritario, lo que motiva la búsqueda de adsorbentes sostenibles, eficaces y de bajo costo como los basados en fosfatos de calcio [50,53]. Estas problemáticas ambientales, nos abre la posibilidad de utilizar las nHA, como una alternativa prometedora para la captura y estabilización de especies arsenicales en soluciones contaminadas, que ya han sido usadas y obtenidas por otras fuentes biogénicas de calcio [52–54].

En este sentido, el objetivo del presente estudio plantea que los residuos de *Argopecten purpuratus* pueden ser aprovechados como fuente de calcio para la síntesis de nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) de alta pureza, mediante el método de precipitación por vía húmeda. Estas nHA, al ser sinterizadas a diferentes temperaturas (500 , 700 y 900°C), presentan diferentes propiedades estructurales lo que afectará su capacidad de adsorción del arsénico (As) presente en una solución polimetálica proveniente de un concentrado minero. De este modo, la propuesta busca valorizar un residuo de la industria acuícola, contribuir al tratamiento de efluentes contaminados con arsénico y fomentar un enfoque de economía circular con impacto ambiental positivo.

II. Hipótesis

Las nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) sintetizadas a partir de residuos del caparazón de *Argopecten purpuratus* presentan una alta eficiencia en la adsorción de arsénico (As) contenido en una solución polimetálica obtenida de la lixiviación de un concentrado minero; dicha eficiencia está directamente condicionada por sus propiedades estructurales, de modo que las nHA no sinterizadas, exhiben una capacidad de remoción significativamente superior en comparación con las nHA sometidas a tratamientos de sinterización a elevadas temperaturas (500, 700 y 900°C).

III. Objetivos

3.1. Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) a partir de residuos del caparazón de *Argopecten purpuratus* mediante el método de precipitación por vía húmeda y evaluar el efecto del proceso de sinterización a diferentes temperaturas sobre sus propiedades estructurales y su eficiencia de adsorción de arsénico (As) presente en una solución polimetálica obtenida de la lixiviación de un concentrado minero, con el fin de correlacionar el grado de cristalinidad y las características superficiales del material con su capacidad de remoción del contaminante, promoviendo la valorización de residuos de la industria acuícola y la mitigación del impacto ambiental generado por la actividad minera.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar las nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) a partir de los residuos del caparazón de *Argopecten purpuratus* mediante el método de precipitación por vía húmeda y caracterizarlas mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR).
- Sinterizar las nHA obtenidas a tres temperaturas máximas diferentes (500 °C, 700 °C y 900 °C) y caracterizarlas mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR).
- Lixiviar el concentrado minero utilizando una solución de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) 1.5 M, peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 50% y cuantificar el grado de concentración de arsénico y las especies metálicas presentes, mediante Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES).
- Determinar el grado de adsorción de arsénico en las soluciones lixiviadas con las muestras de nHA (sintetizada, 500°C, 700°C y 900°C), mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS).

IV. Materiales

4.1. Reactivos

Nombre	N° CAS	Fórmula Química	Masa Molar (g/mol)	Marca	Pureza
Hidróxido De Sodio	1310-73-2	NaOH	39.997	EMSURE	>99%
Ácido Fosfórico	7664-38-2	H ₃ PO ₄	97,994	EMSURE	85%
Ácido Acético	64-19-7	CH ₃ COOH	60,052	SCHARLAU	>99%
Peróxido De Hidrogeno	7722-84-1	H ₂ O ₂	34,015	TECMA	50%
Ácido Cítrico	77-92-9	C ₆ H ₈ O ₇	192.124	ALDRICH	>99%

4.2. Muestras

- **Concha de abanico**

Se recolectaron restos del caparazón de *Argopecten purpuratus* con unas medidas de entre 7 - 8 cm de largo y ancho en la Playa Caleta – San Andrés, Ubicada al norte de la región de Ica – Perú.

- **Concentrado minero**

Perteneciente al distrito de Ayapata – Carabaya, en la región de Puno – Perú.

4.3. Equipos

Equipo	Marca	Modelo	País de Origen
Molino de Bolas Modelo Planetario	Nanbei Instrument Limited	XQM-Series	China
Trituradora de Mandíbulas	Jomar	JE-10HP 500	España
Mufla	Zhengzhou Kejia Furnance Co.	KJ-A1700-36L	China
Bomba de Vacío	3s Cientific	GM-0.5	Alemania
Balanza Analítica	Faithful	FA-N	China
Agitador Magnético con Placa Calefactora	Neuation	Istir Hp550 Prime	India
pH-Metro	Ohaus	St310	EE. UU.
Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier – Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)	Bruker	Tensor 27	EE. UU.
Difractómetro de Rayos X (DRX)	Panalytical	Empyrean	Holanda
Espectrofotómetro de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES)	Perkin Elmer	Avio 550 Max	EE. UU.
Espectrofotómetro de Absorción Atómica (AAS)	Shimadzu	AA-7000	Japón

V. Métodos

5.1. Síntesis de las nanopartículas de hidroxiapatita

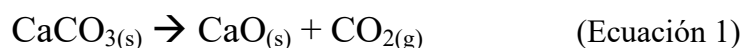
5.1.1. Obtención del carbonato de calcio (CaCO_3)

A fin de eliminar su matriz orgánica, las muestras del caparazón de *Argopecten purpuratus* fueron sometidas al proceso de limpieza química, las muestras fueron lavadas con ácido acético (CH_3COOH) al 10%, posterior a esto se las sumergió durante 3 días en una solución 5:100 de ácido acético (CH_3COOH) y agua destilada; una vez pasado el tiempo fueron enjuagadas con abundante agua destilada y secadas a temperatura ambiente.

Luego, con el objetivo de eliminar impurezas y conservar únicamente el carbonato de calcio (CaCO_3), se prosiguió con un tratamiento térmico. En una mufla (Zhengzhou Kejia Furnance Co - KJ-A1700-36L) las muestras fueron llevadas a 300°C durante 2 horas; para después proceder con su trituración, donde se situaron las muestras enteras en la trituradora de mandíbulas (Jomar – JE-10HP 500) hasta disminuir sus dimensiones, para luego pasar a la molienda en un molino de bolas de modelo planetario (Nanbei Instrument Limited – XQM series) durante 2 horas a 500 rpm, con descansos de 5 minutos por cada 15 minutos, obteniéndose un polvo fino micro particulado de carbonato de calcio (CaCO_3) de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ de dimensión.

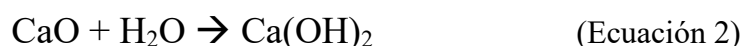
5.1.2. Obtención del óxido de calcio (CaO)

El carbonato de calcio (CaCO_3) se sometió a un proceso de descomposición térmica (ecuación 1) en una mufla (Zhengzhou Kejia Furnance Co - KJ-A1700-36L). La muestra fue calcinada a 950°C durante 90 minutos, con una tasa de incremento de temperatura de $13,6\ ^\circ\text{C}/\text{min}$. Finalmente, se obtuvo óxido de calcio, el que fue conservado en un desecador con el fin de evitar su hidratación.



5.1.3. Obtención de hidróxido de calcio [Ca(OH)₂]

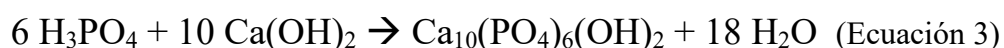
El óxido de calcio (CaO) obtenido fue hidratado estequiométricamente con agua Milli-Q (ecuación 2), durante 60 minutos fue puesto bajo agitación constante en un agitador magnético a 200 rpm y a 60 °C (Neuation - iSTIR HP550 PRIME). El hidróxido de calcio Ca(OH)₂ obtenido se conservó en forma acuosa para su posterior uso en la síntesis de hidroxiapatita.



5.1.4. Síntesis de nanopartículas de hidroxiapatita [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]

La síntesis fue realizada en un balón de destilación con tres bocas acoplado a un pH metro (Ohaus - ST310) y a una bomba de vacío (Nanbei Instrument Limited - SHZ-95) a una presión constante de 80KPa. El hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) obtenido en el proceso anterior fue trasvasado al balón de destilación y se realizó una adición controlada de una cantidad estequiométrica de ácido fosfórico (H₃PO₄) 0.3 M a un flujo de 2 mL/min, bajo agitación constante de 200 rpm (Neuation - iSTIR HP550 PRIME) (ecuación 3).

A medida que se adicionó el ácido fosfórico (H₃PO₄), se observó una disminución progresiva del pH. Con el objetivo de estabilizarlo a pH 12, se incorporó gradualmente una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1.25 M. Una vez completada la adición del ácido fosfórico (H₃PO₄), la mezcla fue mantenida bajo agitación constante durante 24 horas a 200 rpm utilizando un agitador magnético (Neuation - iSTIR HP550 PRIME).



Las nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) sintetizadas fueron dejadas en reposo durante 48 horas para permitir su sedimentación. Transcurrido este tiempo, se realizaron enjuagues sistemáticos a la mezcla, donde el sobrenadante fue reemplazado por agua Milli-Q para luego ser agitados de manera mecánica, este procedimiento se repitió en cuatro ocasiones adicionales. Posteriormente, el material fue filtrado utilizando una bomba de vacío (Nanbei Instrument Limited - SHZ-95). El sólido recuperado se secó a una temperatura de 80 °C durante 24 horas (Neuation - iSTIR HP550 PRIME). Finalmente, las nHA sintetizadas fueron caracterizadas mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) y Difracción de Rayos X (DRX) para luego ser almacenadas en espera del siguiente proceso.

5.1.5. Sinterización de las nanopartículas de hidroxiapatita

El procedimiento fue realizado en una mufla (Zhengzhou Kejia Furnance Co - KJ-A1700-36L) a una tasa de incremento de temperatura de 13.6°C/min. Se realizaron tres procesos de sinterización, cada uno con una temperatura máxima distinta: 500°C, 700°C y 900°C. Las nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) fueron sometidas a un calentamiento progresivo a diferentes temperaturas intermedias, detalladas en la tabla 1, manteniéndose durante 15 minutos en cada una, para después incrementar a la temperatura final donde permanecieron durante 90 minutos. Pasado el tiempo, fueron llevadas a temperatura ambiente. Los productos obtenidos fueron almacenados para su caracterización con Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) y Difracción de Rayos X (DRX).

Tabla 1. Temperaturas de calentamiento en la sinterización de las nHA

Proceso de Sinterización	Etapas de Calentamiento Intermedias (15 min por etapa)	Temperatura Final (90 min)
A - 500°C	100°C → 200°C → 300°C → 400°C	500°C
B - 700 °C	100°C → 200°C → 300°C → 500°C	700°C
C - 900 °C	100°C → 300°C → 500°C → 700°C	900°C

5.2. Lixiviación del concentrado minero

Se preparó una solución de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) 1.5 M y se transfirió a un balón de destilación con tres bocas previamente calentado a 95 °C en baño maría. Una vez que la temperatura interna del sistema se estabilizó, se añadió el concentrado minero en una proporción de 50 g por litro de solución lixivante; a continuación, se incorporó peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 50% en una proporción de 2 mL por cada gramo de concentrado minero. La mezcla inmediatamente fue agitada durante 30 minutos a una velocidad constante de 500 rpm utilizando un agitador magnético (Neuaction - ISTIR HP550 PRIME). Finalizado el tiempo, se retiró el balón de destilación del baño maría y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla fue filtrada utilizando papel filtro Whatman N°40. El residuo sólido fue descartado y el filtrado se analizó mediante Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) para determinar las especies presentes.

5.3. Acondicionamiento de la muestra lixiviada para el proceso de adsorción

Debido a que se desea inducir el proceso de adsorción entre la hidroxiapatita y el arsénico; se ajustó a 7.5 el pH de la solución lixiviada (concentrado minero, ácido cítrico y peróxido de hidrógeno) con el uso de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 10 M. A partir de esto, algunas especies metálicas presentes en la solución hidrolizaron, precipitando en forma de óxidos e hidróxidos; por ello se filtró con papel filtro Whatman N°40 y se descartó el residuo. El filtrado fue separado en cinco alícuotas iguales, donde una fue usada para determinar la concentración inicial de arsénico mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS). Las cuatro alícuotas restantes fueron empleadas en el proceso de adsorción.

5.4. Proceso de adsorción

Las nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) fueron utilizadas en calidad de adsorbente a una dosis de 0.5 g por cada litro de solución lixiviada, con el objetivo de evaluar su eficiencia de remoción de arsénico. Se realizaron cuatro ensayos de adsorción utilizando las nHA sintetizadas a temperatura ambiente (HA sintetizada) y las que fueron sinterizadas a diferentes temperaturas máximas de 500 °C, 700 °C y 900 °C.

Todos los ensayos se mantuvieron bajo agitación constante a 200 rpm durante 24 horas, utilizando un agitador magnético (Neuaton - iSTIR HP550 PRIME). Concluido el tiempo, se procedió a filtrar mediante papel filtro Whatman N°40. Los residuos sólidos fueron descartados y las soluciones filtradas se analizaron por Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) para determinar la concentración residual de arsénico.

5.5. Técnicas instrumentales

5.5.1. Espectroscopía de infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR -ATR)

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica que consiste en irradiar una molécula con radiación infrarroja, la cual es absorbida a frecuencias específicas determinadas por la energía de vibración de los enlaces entre sus átomos; este patrón de absorción permite la identificación de diferentes grupos funcionales presentes en la muestra [20,22,55–57]. Se empleó un espectrofotómetro de infrarrojo marca Bruker, modelo TENSOR 27 para caracterizar los grupos funcionales que conforman la hidroxiapatita (PO_3^{4-} , OH^-). El análisis fue realizado en el rango de número de onda 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} a una resolución de 2 cm^{-1} .

5.5.2. Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X se basa en la proyección de rayos X sobre un material cristalino, donde estas serán difractadas por las diferentes fases cristalinas y sufrirán interacciones constructivas o destructivas las que serán medidas con precisión, dando un patrón en forma de gráfico (difractograma) [41–43,56,58]. Para determinar la cristalinidad, cuantificar las fases presentes y analizar las fases cristalinas de las muestras de hidroxiapatita, se empleó un difractómetro marca Panalytical, modelo EMPYREAN y un tubo de Cu con longitud de onda $K_{\alpha 1}$ -Cu, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$; en el rango angular de análisis (2θ) de 9° a 70° , con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de paso de 1.6s; el generador de rayos X presentó un voltaje de salida del tubo de 45 kV y una corriente de salida del tubo de 40 mA, se empleó el detector PSD PIXcel3D-Medipix3. Asimismo, a partir de los difractogramas obtenidos se calcularon los parámetros de red cristalina (a, b, c) mediante la determinación de las distancias interplanares (d_{hkl}) aplicando la ley de Bragg (ecuación 4) y la aplicación de las ecuaciones características del sistema hexagonal correspondiente a la hidroxiapatita (espacio de grupo $P6_3/m$) (ecuación 5).

Estos parámetros permiten evaluar con precisión posibles variaciones estructurales asociadas al proceso de sinterización. Adicional a esto, a través del software ORIGIN PRO, se determinó el ancho de los picos medidos a la mitad de la altura máxima (FWHM; por sus siglas en inglés: Full Width Half Medium) de los picos más representativos. Finalmente, el tamaño promedio de los cristalitos fue estimado aplicando la ecuación de Scherrer (ecuación 6), considerando el ensanchamiento de los picos de difracción más representativos.

$$d_{(hkl)} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{Ecuación 4})$$

λ = Longitud de onda de la radiación $K_{\alpha 1}$ -Cu, = $1.5406 \text{ \AA}$

θ = Ángulo de difracción de Bragg

$d_{(hkl)}$ = Distancia interplanar (en $\text{\AA}$)

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Ecuación 5})$$

$d_{(hkl)}$ = Espacio interplanar

h, k, l = Índices de Miller

a = distancia entre átomos de los planos X e Y

c = Parámetro de red que representa la altura de la celda unitaria

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Ecuación 6})$$

D = Tamaño del cristalito en nanómetros (nm)

K = Constante de forma = 0.9

λ = Longitud de onda de la radiación = 1.5406 Å

θ = Ángulo de difracción de Bragg

5.5.3. Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

El plasma de acoplamiento inductivo junto con un espectrofotómetro de emisión atómica conforma el equipo de ICP-OES, el cual mediante el uso de plasma ioniza los átomos de la muestra los que entran en estado de excitación, al regresar a su estado fundamental emiten radiación electromagnética, donde cada longitud de onda es característica para cada elemento, además que es directamente proporcional a su respectiva concentración [59–62]. Se empleó un espectrómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo marca Perkin Elmer, modelo AVIO 550 Max para analizar la solución lixiviada del concentrado minero y cuantificar los siguientes elementos: plata, aluminio, azufre, arsénico, boro, bario, berilio, calcio, cadmio, cerio, cobalto, cromo, cobre, hierro, potasio, litio, magnesio, manganeso, molibdeno, mercurio, sodio, níquel, fósforo, plomo, antimonio, selenio, sílice, estaño, estroncio, titanio, talio, vanadio, zinc, bismuto, uranio.

5.5.4. Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

La espectroscopía de absorción atómica (AAS) se fundamenta en la capacidad de los átomos libres en estado gaseoso para absorber radiación electromagnética en determinadas longitudes de onda, lo que corresponde a transiciones electrónicas propias de cada elemento; a partir de esto el espectrofotómetro mide la señal y la cuantifica [63]. Se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica marca Shimadzu, modelo AA-7000 para cuantificar el metal seleccionado después del proceso de adsorción con las diferentes muestras de hidroxiapatita.

VI. Resultados

6.1. Espectroscopía de infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

El espectro infrarrojo obtenido del análisis de las nHA muestra los grupos funcionales característicos que la componen (PO_3^{4-} y OH^-) además de la presencia del grupo carbonato (CO_3^{2-}) dentro de su estructura. También se hace una comparación de la evolución de las absorbancias de los grupos mencionados a las diferentes muestras analizadas (HA sintetizada, HA 500°C, HA 700°C y HA 900°C)

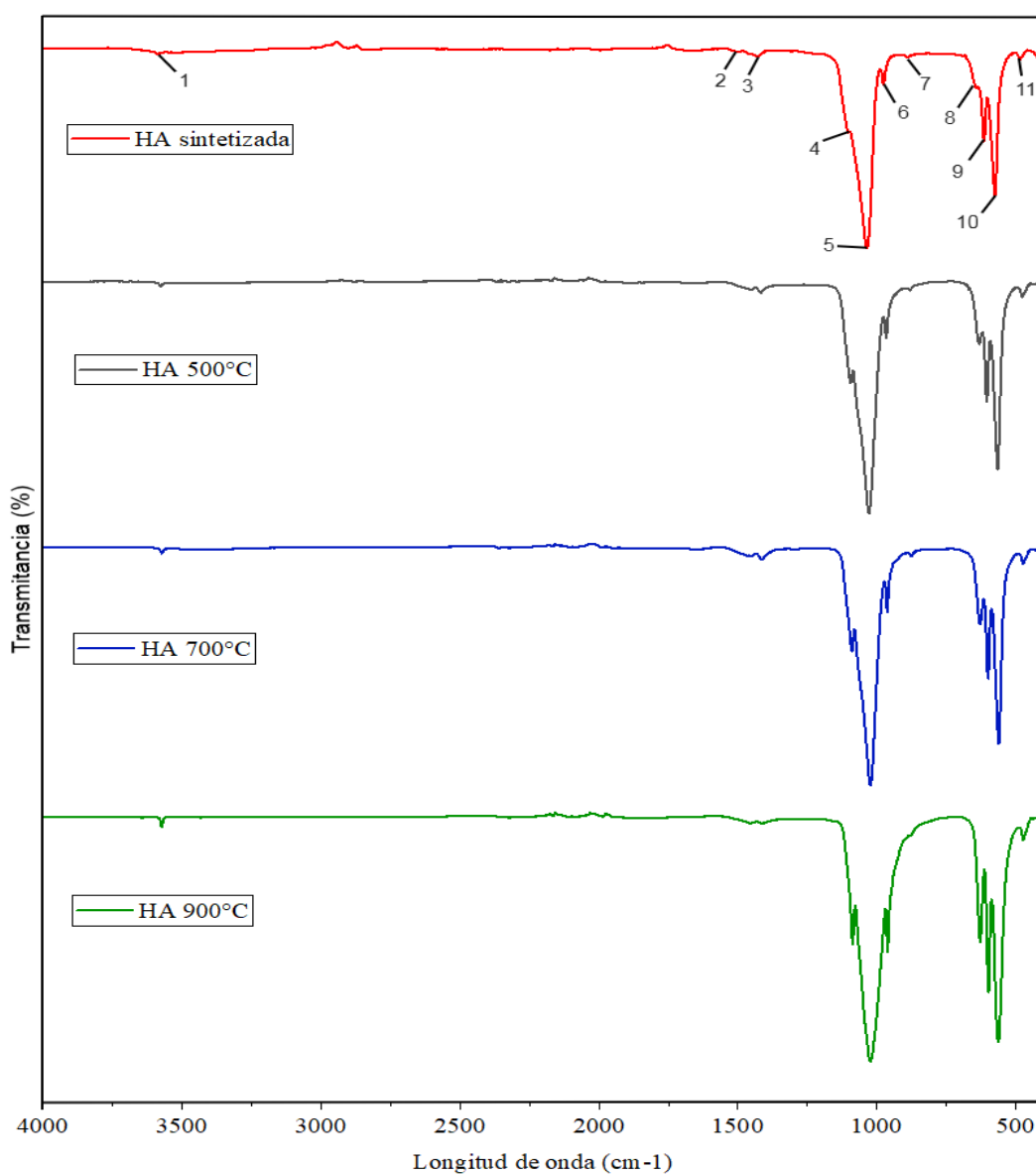


Figura 3. Espectro infrarrojo de la hidroxiapatita sintetizada y las sinterizadas a diferentes temperaturas máximas (500°C, 700°C y 900°C).

Tabla 2. Picos de adsorción del espectro de infrarrojo con su respectivo grupo funcional

N°	Frecuencia de	
	Adsorción del	Grupo Funcional
	Espectro (cm ⁻¹)	
1	3571	OH ⁻
2	1450	CO ₃ ²⁻
3	1416	CO ₃ ²⁻
4	1089	PO ₄ ³⁻
5	1019	PO ₄ ³⁻
6	962	PO ₄ ³⁻⁻
7	874	CO ₃ ²⁻
8	629	OH ⁻
9	602	PO ₄ ³⁻
10	560	PO ₄ ³⁻
11	471	PO ₄ ³⁻

Tabla 3. Absorbancia de las longitudes de onda correspondientes al grupo carbonato (CO₃²⁻)

Muestra	Frecuencia de Absorción (cm-1)		
	1450	1416	874
HA Sintetizada	0.006	0.008	0.0105
HA 500 °C	0.008	0.01	0.008
HA 700 °C	0.01	0.015	0.01
HA 900 °C	0.005	0.005	-

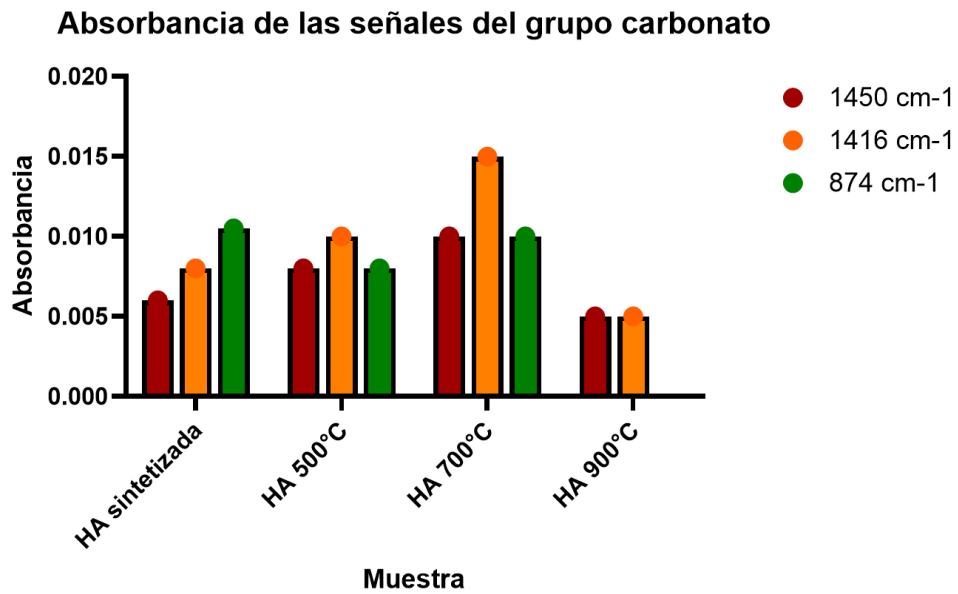


Figura 4. Representación de la absorbancia de las longitudes de onda correspondientes al grupo carbonato (CO_3^{2-}) de las diferentes muestras de hidroxiapatita.

Tabla 4. Absorbancia de las frecuencias de absorción correspondiente al grupo fosfato (PO_4^{3-})

Muestra	Frecuencia de Absorción (cm-1)					
	962	1019	1089	602	560	471
HA Sintetizada	0.089	0.26	0.038	0.102	0.177	0.011
HA 500°C	0.112	0.32	0.059	0.136	0.238	0.016
HA 700°C	0.145	0.457	0.084	0.192	0.334	0.02
HA 900°C	0.123	0.278	0.132	0.179	0.247	0.02

Absorbancia de las señales del grupo fosfato

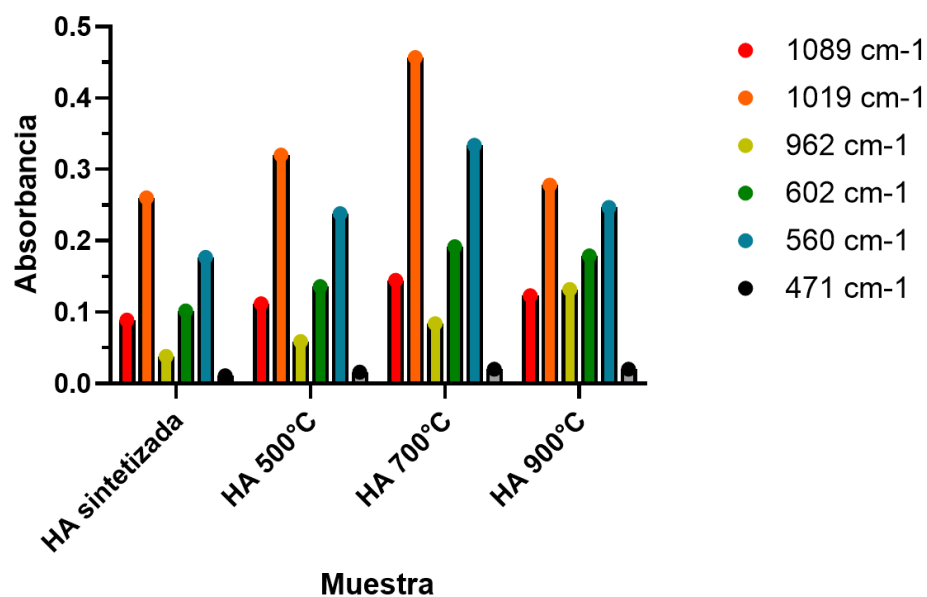


Figura 5. Representación de la absorbancia correspondiente a las longitudes de onda del grupo fosfato (PO_4^{3-}) de las diferentes muestras de hidroxiapatita.

Tabla 5. Absorbancia de las frecuencias de absorción correspondiente al grupo hidroxilo (OH^-)

Muestra	Frecuencia de Absorción (cm-1)	
	3571	629
HA Sintetizada	0.003	0.041
HA 500°C	0.004	0.066
HA 700°C	0.007	0.103
HA 900°C	0.009	0.12

Absorbancia de las señales del grupo hidroxilo

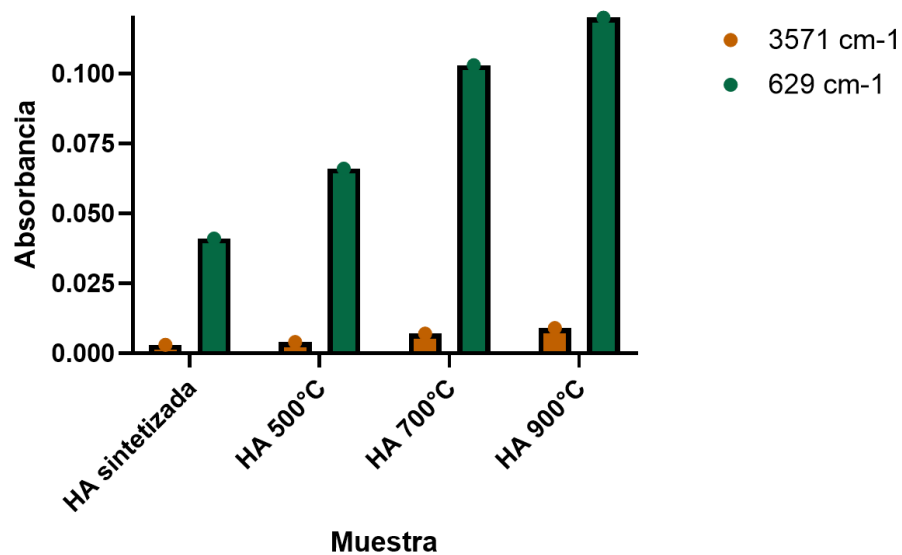


Figura 6. Representación de la absorbancia correspondiente a las longitudes de onda del grupo hidroxilo (OH⁻) de las diferentes muestras de hidroxiapatita.

6.2. Difracción de rayos X (DRX)

Se analizó la hidroxiapatita sintetizada y las muestras sinterizadas a 500°C, 700°C y 900°C donde se obtuvo sus respectivos difractogramas, se cuantificó las fases presentes y se analizaron las fases cristalinas de la hidroxiapatita sintetizada.

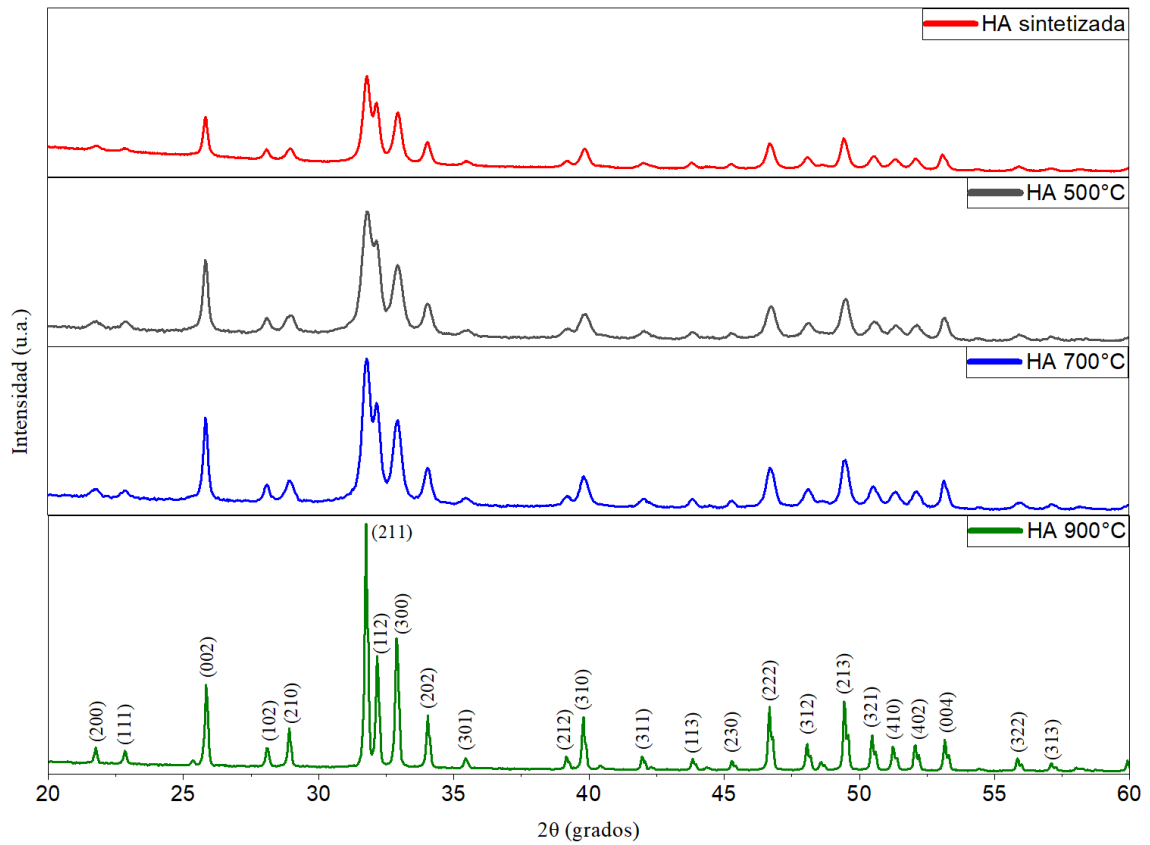


Figura 7. Difractograma de las muestras de HA Sintetizada, HA 500°C, HA 700°C y HA 900°C.

Tabla 6. Parámetros estructurales determinados a partir del análisis de los difractogramas de las muestras de hidroxiapatita sinterizadas.

Muestra	2 θ (°)	Plano (hkl)	FWHM (°)	B (rad)	D (Å)	a (Å)	c (Å)	Relación c/a	Tamaño de Cristal (nm)
HA Sintetizada	25.84	002	0.193	0.00336	3.445	—	6.878	—	42.90
	34.05	202	0.248	0.00433	2.632	9.409	6.918	0.735	33.20
	32.95	300	0.289	0.00504	2.716	9.408	—	—	28.70
	46.73	222	0.328	0.00573	1.942	9.393	6.802	0.724	25.60
	Promedio					9.404	6.866	0.730	32.60
HA 500°C	25.85	002	0.212	0.00371	3.443	—	6.877	—	39.00
	34.07	202	0.317	0.00554	2.63	9.366	6.971	0.744	26.10
	32.97	300	0.384	0.0067	2.715	9.403	—	—	21.60
	46.76	222	0.383	0.00669	1.94	9.347	6.896	0.738	21.70
	Promedio					9.372	6.915	0.738	27.10
HA 700°C	25.85	002	0.199	0.00348	3.443	—	6.876	—	41.50
	34.06	202	0.287	0.00501	2.631	9.394	6.854	0.730	28.80
	32.95	300	0.336	0.00586	2.717	9.411	—	—	24.70
	46.74	222	0.360	0.00628	1.941	9.381	6.848	0.730	23.10
	Promedio					9.395	6.859	0.730	29.53
HA 900°C	25.85	002	0.131	0.00229	3.442	—	6.875	—	63.10
	34.05	202	0.155	0.0027	2.633	9.421	6.868	0.729	53.60
	32.9	300	0.156	0.00272	2.72	9.423	—	—	53.10
	46.7	222	0.192	0.00336	1.942	9.409	6.853	0.728	42.90
	Promedio					9.418	6.865	0.729	53.18

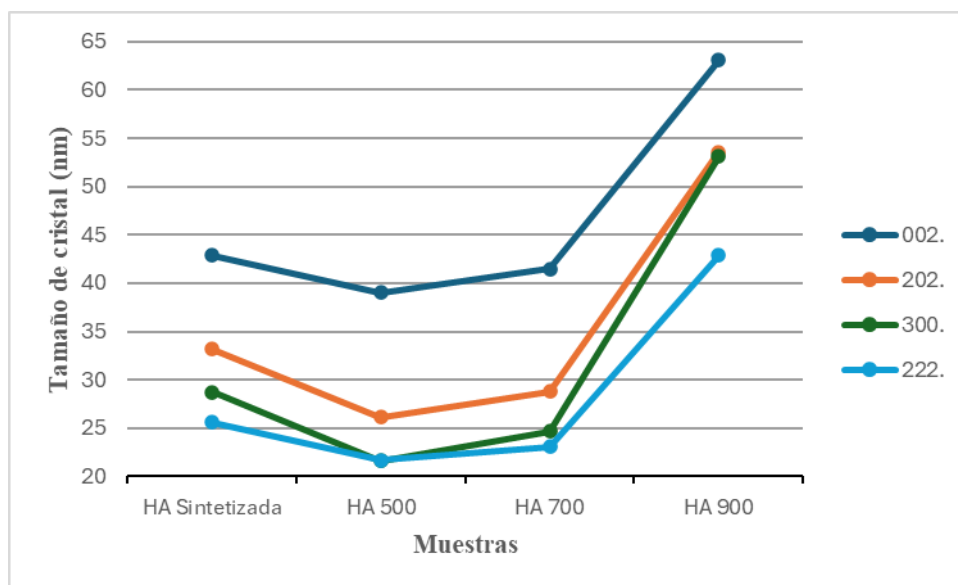


Figura 8. Representación de gráfica de la variación del tamaño de cristal (nm) de los planos hkl, con respecto al tipo de muestra.

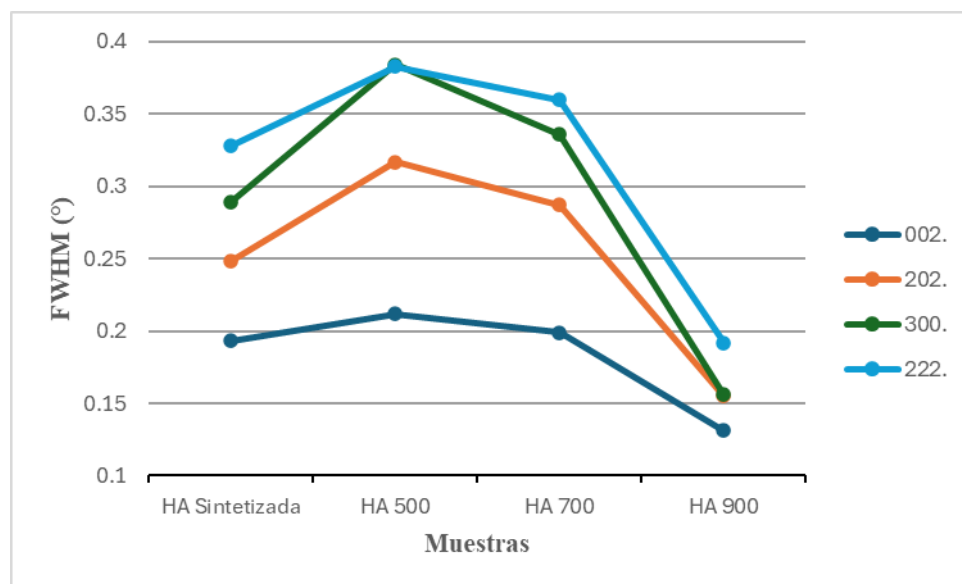


Figura 9. Representación de gráfica de la variación del FWHM (°) de los planos hkl, con respecto al tipo de muestra.

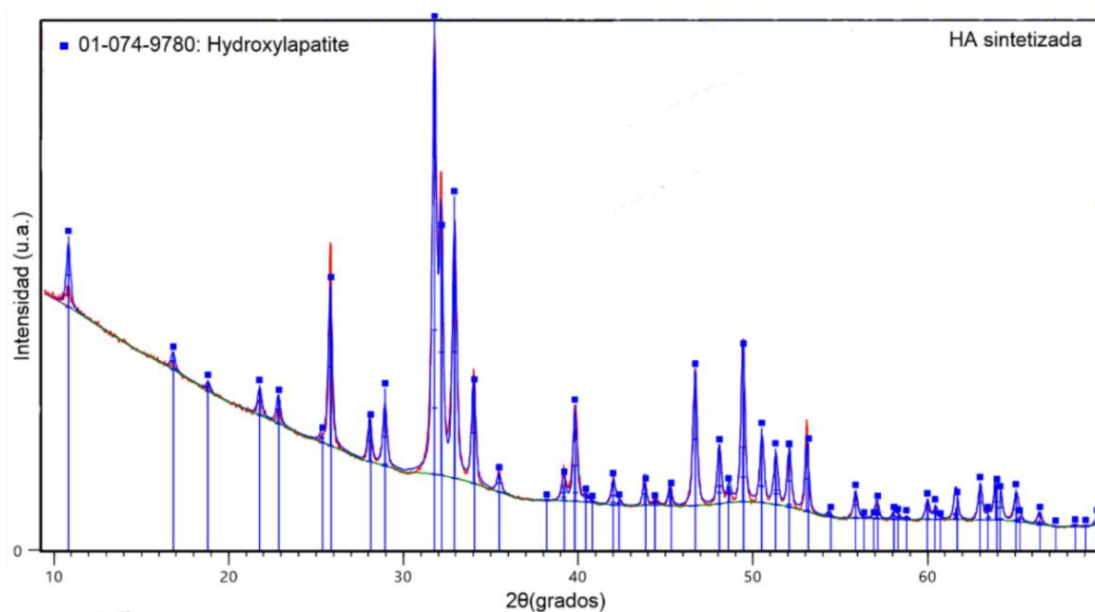


Figura 10. Comparación entre el difractograma de las nHA sintetizadas con la ficha JCPDS-PDF 01-74-9780 de la base de datos ICDD-2025.

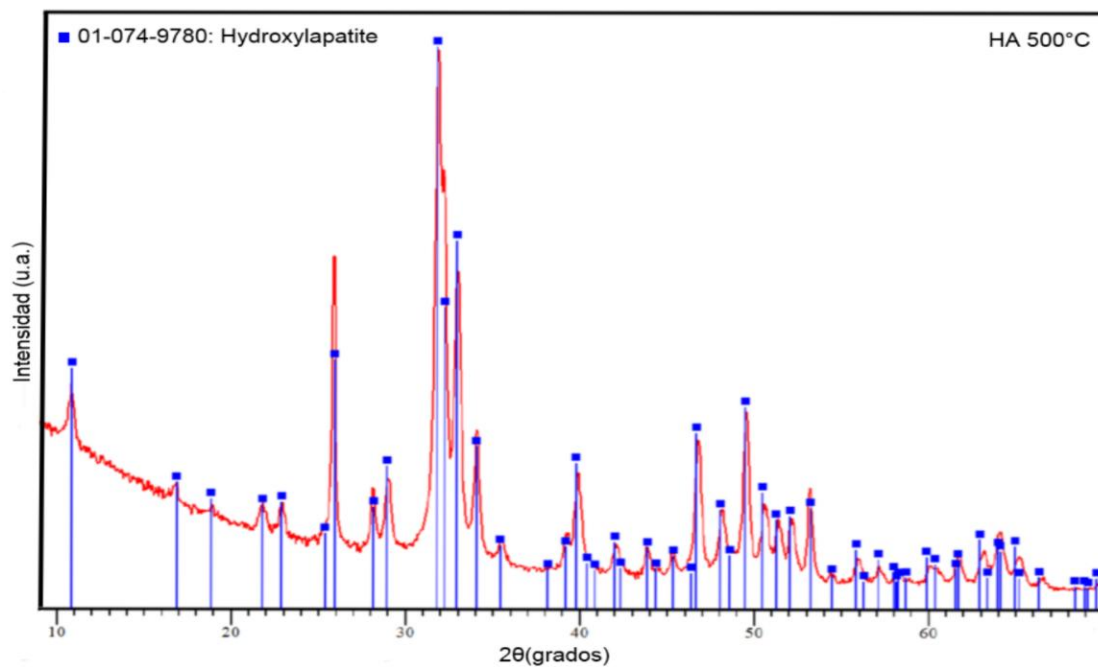


Figura 11. Comparación entre el difractograma de las nHA sinterizadas a 500°C con la ficha JCPDS-PDF 01-74-9780 de la base de datos ICDD-2025.

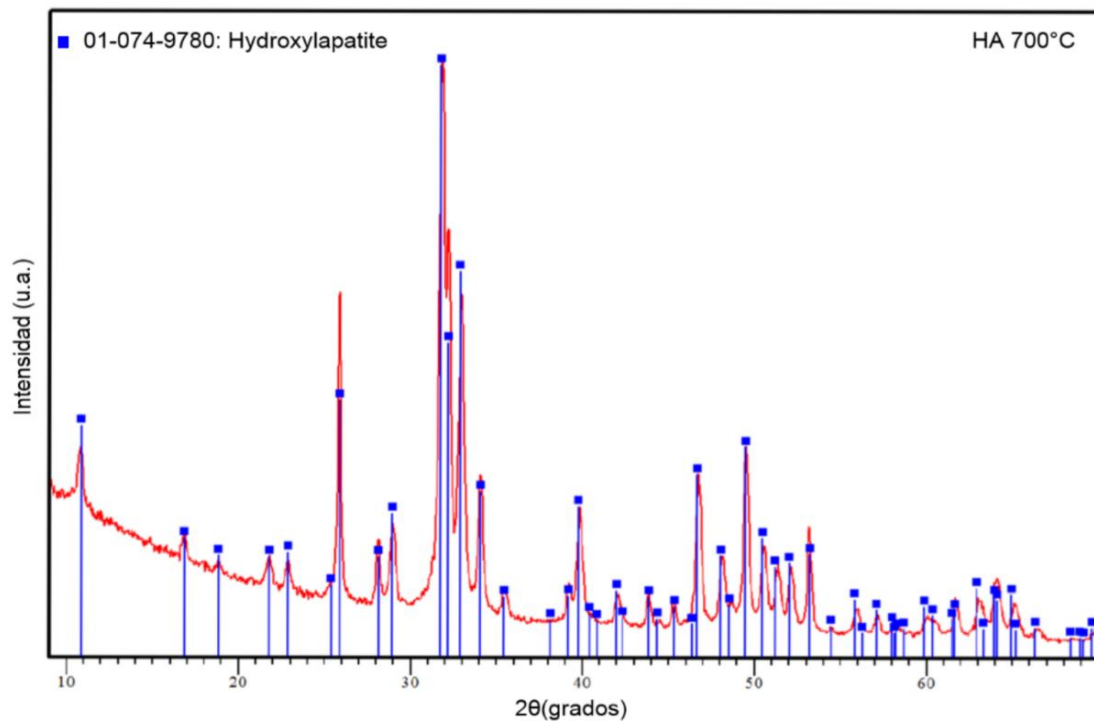


Figura 12. Comparación entre el difractograma de las nHA sinterizadas a 700°C con la ficha JCPDS-PDF 01-74-9780 de la base de datos ICDD-2025.

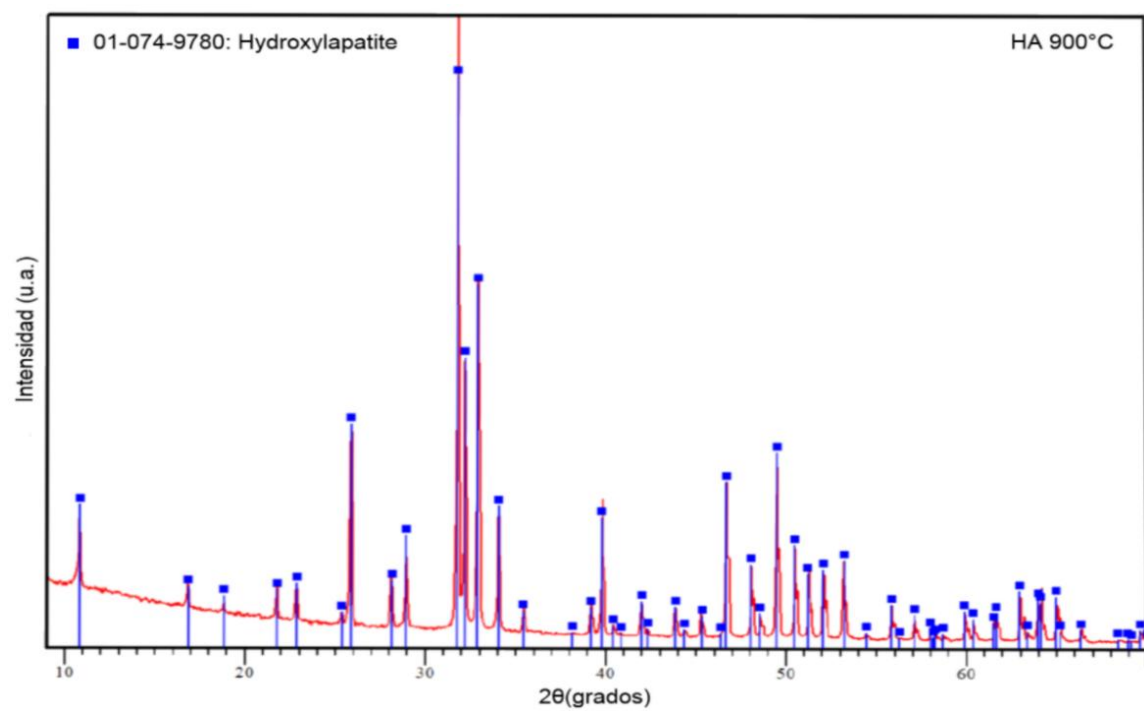


Figura 13. Comparación entre el difractograma de las nHA sinterizadas a 900°C con la ficha JCPDS-PDF 01-74-9780 de la base de datos ICDD-2025.

Tabla 7. Cuantificación de fases presentes en las muestras de hidroxiapatita con respecto a la ficha de la base de datos ICDD-2025.

Muestra	Fase	Composición (%)
HA sintetizada	Hidroxiapatita	100
HA 500°C	Hidroxiapatita	100
HA 700°C	Hidroxiapatita	100
HA 900°C	Hidroxiapatita	100

6.3. Espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

Tabla 8. Concentración de los metales presentes en la solución lixiviada.

Parámetro	Unidad	LDM	LCM	Resultados	%p/p*
Plata, Ag	mg/L	0.0020	0.0070	<0.0070	<0.01
Aluminio, Al	mg/L	0.0070	0.0200	46.610	5.09
Arsénico, As	mg/L	0.0020	0.0080	101.71	11.11
Boro, B	mg/L	0.0030	0.0090	<0.0090	<0.01
Bario, Ba	mg/L	0.0030	0.0009	0.6457	0.07
Berilio, Be	mg/L	0.0003	0.0010	<0.0010	<0.01
Bismuto, Bi	mg/L	0.0090	0.0300	<0.0300	<0.01
Calcio, Ca	mg/L	0.0020	0.0080	47.907	5.23
Cadmio, Cd	mg/L	0.0001	0.0005	<0.0005	<0.01
Cerio, Ce	mg/L	0.0200	0.0800	0.2400	0.03
Cobalto, Co	mg/L	0.0030	0.0090	0.1160	0.01
Cromo, Cr	mg/L	0.0003	0.0009	1.3817	0.15
Cobre, Cu	mg/L	0.0004	0.0014	2.3147	0.25
Hierro, Fe	mg/L	0.0010	0.0040	408.67	44.65
Mercurio, Hg	mg/L	0.0001	0.0004	<0.0004	<0.01
Potasio, K	mg/L	0.0400	0.1000	7.4000	0.81
Litio, Li	mg/L	0.0004	0.0013	0.1707	0.02
Magnesio, Mg	mg/L	0.0050	0.0200	11.320	1.24
Manganeso, Mn	mg/L	0.0001	0.0003	4.1688	0.46
Molibdeno, Mo	mg/L	0.0006	0.0020	<0.0020	<0.01
Sodio, Na	mg/L	0.0040	0.0100	23.380	2.55
Níquel, Ni	mg/L	0.0003	0.0010	0.3010	0.03
Fósforo, P	mg/L	0.0100	0.0400	54.130	5.91
Plomo, Pb	mg/L	0.0020	0.0060	1.1130	0.12
Antimonio, Sb	mg/L	0.0020	0.0060	<0.0060	<0.01
Selenio, Se	mg/L	0.0010	0.0050	<0.0050	<0.01
Sílice, SiO ₂	mg/L	0.0010	0.0040	102.13	11.16
Estaño, Sn	mg/L	0.0010	0.0030	<0.0030	<0.01
Estroncio, Sr	mg/L	0.0004	0.0001	0.1319	0.01
Titanio, Ti	mg/L	0.0009	0.0030	0.5750	0.06
Talio, Tl	mg/L	0.0003	0.0010	<0.0010	<0.01
Uranio, U	mg/L	0.0050	0.0200	<0.0200	<0.01
Vanadio, V	mg/L	0.0002	0.0008	<0.0008	<0.01
Zinc, Zn	mg/L	0.0001	0.0005	1.4641	0.16
Azufre, S	mg/L	0.0050	0.0200	99.381	10.86

Nota. LDM: Límite de detección del método; LCM: Límite de cuantificación del método.
%p/p calculado respecto a la suma total de los elementos cuantificados.

6.4. Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

Tabla 9. Concentración de arsénico presente en la solución lixiviada del concentrado minero después de la aplicación del adsorbente.

Adsorbente	Concentración de Arsénico (mg/L)
Sin HA	100.416
HA Sintetizada	24.558
HA 500°C	57.658
HA 700°C	57.204
HA 900°C	63.424

Tabla 10. Porcentaje de remoción de arsénico para cada muestra de hidroxiapatita.

Adsorbente	Remoción de Arsénico (%)
HA Sintetizada	75.54
HA 500°C	42.48
HA 700°C	43.04
HA 900°C	36.84

Tabla 11. pH de la solución lixiviada del concentrado minero después de la aplicación del adsorbente.

Adsorbente	pH
Sin HA	7.64
HA Sintetizada	7.90
HA 500°C	7.93
HA 700°C	7.98
HA 900°C	7.92

VII. Discusión

7.1. Espectroscopía de infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

De acuerdo con el espectro de infrarrojo (Figura 1 y Tabla 2), la HA sintetizada y las muestras sinterizadas a 500°C, 700°C y 900°C, presentan los picos característicos asociados a los grupos funcionales que las componen (PO_4^{3-} , OH). La banda registrada en 3571 cm^{-1} se asocia al modo de vibración de estiramiento del grupo hidroxilo (OH^-), mientras que la señal en 629 cm^{-1} corresponde a una vibración de menor frecuencia atribuida igualmente a dicho grupo funcional [56,57].

El grupo fosfato (PO_4^{3-}) presenta una geometría molecular tetraédrica y exhibe cuatro modos fundamentales de vibración molecular: estiramiento simétrico, flexión simétrica, estiramiento asimétrico y flexión asimétrica, denominados como ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4 , respectivamente [3,8,22,32,56]. En este sentido, el pico registrado en 1019 cm^{-1} se atribuye a la vibración de flexión asimétrica (ν_3), mientras que el ubicado en 962 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento simétrico (ν_1), ambos relacionados con el enlace P–O. Asimismo, los picos en 602 cm^{-1} , 560 cm^{-1} y 471 cm^{-1} se asocian con vibraciones de flexión simétrica correspondientes a los modos ν_4 y ν_2 del enlace O–P–O [3,21–23,30,31,36,56,64].

Por otro lado, las señales en 1450 cm^{-1} y 1416 cm^{-1} corresponden a la flexión asimétrica (ν_3), mientras que la señal en 874 cm^{-1} se asocia a la flexión simétrica (ν_2), ambas características del grupo carbonato (CO_3^{2-}) [3,30,31,38,40,57,65]. Si bien este ion no fue incorporado intencionalmente durante la síntesis, su presencia puede atribuirse a la absorción de dióxido de carbono (CO_2) atmosférico por la HA, lo que favorece la sustitución parcial de los grupos fosfato (PO_4^{3-}) e hidroxilo (OH^-) en la red cristalina de la hidroxiapatita [3,30,31,36,40,44,57,65].

Asimismo, se observó que, al variar la temperatura de sinterización de la HA ocurre una diferencia en la intensidad de las señales; por ello se realizó una comparación entre las absorbancias de las señales identificadas (Tabla 2) para los grupos funcionales en las distintas muestras analizadas (HA sintetizada, HA 500°C, HA 700°C y HA 900°C) [35–39,56].

Las señales correspondientes al grupo fosfato (PO_4^{3-}) (Figura 3 y Tabla 4) mostraron un incremento progresivo de su intensidad a medida que se elevó la temperatura de sinterización, alcanzando su punto máximo en la mayoría de las bandas (962 cm^{-1} , 1019 cm^{-1} , 602 cm^{-1} y 560 cm^{-1}) a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Este comportamiento refleja una mayor definición de la red cristalina y un incremento significativo en la cristalinidad de la hidroxiapatita, lo cual se encuentra en concordancia con estudios previos que describen el fortalecimiento de las vibraciones características del fosfato como un marcador del orden estructural [22,39,42,57]: A $900\text{ }^\circ\text{C}$, sin embargo, se observó una atenuación en la intensidad de algunas bandas fosfato (PO_4^{3-}); dado que el análisis por DRX no evidenció fases secundarias detectables, esta disminución se interpreta preferentemente como consecuencia de procesos superficiales y microestructurales inducidos por la sinterización (crecimiento de cristalitos, reducción del área superficial y posible reacomodo iónico o pérdida parcial de especies superficiales) más que como una transformación completa de fase hacia β -TCP [35,39,56,57].

En relación con el grupo carbonato (CO_3^{2-}) (Figura 2 y Tabla 3), se observó un comportamiento diferente. Si bien las señales fueron débiles en la muestra sin sinterizar, estas alcanzaron su mayor intensidad a $700\text{ }^\circ\text{C}$, lo que sugiere que a esta temperatura los carbonatos permanecen estables e integrados dentro de la red cristalina de la HA [36,37,39,66]. Sin embargo, a $900\text{ }^\circ\text{C}$ se registró una disminución marcada en la absorbancia e incluso la desaparición de la banda en 874 cm^{-1} lo cual confirma la descomposición térmica del ion carbonato y su liberación en forma de dióxido de carbono (CO_2). Esto demuestra que la estabilidad del carbonato dentro de la estructura de la hidroxiapatita es altamente dependiente de la temperatura, y que su permanencia en la red se ve comprometida a temperaturas más altas [36–39,66,67].

Por otro lado, la literatura indica que la hidroxiapatita puede sufrir procesos de deshidroxilación a temperaturas elevadas, lo que provoca la pérdida de grupos OH^- y su transformación en fases como la oxapatita (OA) o la oxihidroxiapatita (OHA) [39,41,56,67]. Además, también se ha reportado la disminución de las bandas de OH^- en los intervalos de 3200 a 3500 cm^{-1} y de 1600 a 1700 cm^{-1} con el aumento de la temperatura [35,37–39,56,57]. Este fenómeno es atribuido a la eliminación del agua estructural y superficial, así como a la degradación de la hidroxiapatita [39,67].

En contraste con lo descrito, las señales características del grupo hidroxilo (OH^-) (Figura 4 y Tabla 5), ubicadas en 3571 cm^{-1} y 629 cm^{-1} , mostraron un incremento sostenido en su absorbancia hasta los $900\text{ }^\circ\text{C}$, alcanzando sus valores máximos en esta condición. Este comportamiento evidencia una mayor consolidación de los grupos OH^- en la red cristalina sintetizada, lo que indica que, en el rango evaluado, no se observan signos de deshidroxilación significativa [41,56,67]. La persistencia e intensificación de las bandas de OH^- sugiere, además, que la hidroxiapatita obtenida a partir de residuos de concha de abanico presenta una menor sustitución de hidroxilos (OH^-) por carbonato (CO_3^{2-}), favoreciendo la estabilidad de la fase HA frente a transformaciones secundarias reportadas en otros sistemas.

En conjunto, estos resultados indican que someter las nHA a un proceso de sinterización a $700\text{ }^\circ\text{C}$ constituye una condición favorable para la definición estructural del grupo fosfato (PO_4^{3-}); sin embargo, esta temperatura no resulta suficiente para eliminar la presencia de carbonato (CO_3^{2-}) en la red cristalina. En cambio, a $900\text{ }^\circ\text{C}$ se observa un comportamiento diferenciado; mientras los grupos hidroxilo alcanzan su máxima estabilidad, los carbonatos tienden a descomponerse, lo que se traduce en un incremento de la pureza de las nHA [38,39,66,67]. En este sentido, puede concluirse que el efecto de la sinterización no es uniforme sobre los distintos grupos funcionales, sino que se manifiesta de manera específica en cada uno de ellos, modulando de forma determinante tanto la estabilidad estructural como el grado de cristalinidad final del material.

7.2. Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X (DRX) (Figura 5 y Tabla 6) permitió confirmar la formación de la fase de hidroxiapatita (HA) y evaluar los cambios estructurales inducidos por el tratamiento térmico a distintas temperaturas. En todas las muestras se identificaron picos de difracción característicos de la HA, localizados aproximadamente en los ángulos 2θ de 25.8° , 32.9° , 34.0° y 46.7° , correspondientes a los planos cristalográficos (002), (300), (202) y (222), respectivamente. Estos planos coinciden con los valores reportados para la hidroxiapatita hexagonal con grupo espacial P63/m, de acuerdo con la ficha JCPDS-PDF 01-74-9780 de la base de datos ICDD-2025. La coincidencia de estos picos confirma que la fase predominante en todas las muestras es la hidroxiapatita, sin evidencias significativas de fases secundarias como el fosfato tricálcico o el óxido de calcio.

Al comparar los difractogramas experimentales con la ficha de referencia JCPDS-PDF 01-74-9780 (Tabla 7), se determinó una composición de 100 % de hidroxiapatita en todas las muestras, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante FTIR, donde se observó la presencia predominante de los grupos fosfato (PO_4^{3-}) e hidroxilo (OH^-), característicos de la estructura de la HA. Sin embargo, la presencia de señales correspondientes al grupo carbonato (CO_3^{2-}) en el análisis infrarrojo, sugiere la formación de una hidroxiapatita carbonatada en las muestras de menor temperatura. Esta sustitución parcial de los grupos fosfato (PO_4^{3-}) o hidroxilo (OH^-) por carbonato (CO_3^{2-}) puede originar ligeras distorsiones en la red cristalina, que se manifiestan en los difractogramas como un leve ensanchamiento de los picos y una reducción de la intensidad, reflejando una menor cristalinidad y un aumento de los defectos estructurales [38,39,68].

La ecuación de Scherrer (Ecuación 6) se utilizó para estimar el tamaño promedio de los cristalitos, observándose una clara influencia de la temperatura en la estructura cristalina [31,32,39,41]. La muestra sin tratamiento térmico presentó un tamaño de cristal promedio de 32.6 nm, lo que indica una estructura nanocristalina con picos anchos y de baja definición, característica de materiales con alta energía de superficie [14,32,37,39,69]. Al incrementar la temperatura a 500°C , el tamaño de cristal se

redujo a 27.1 nm, posiblemente debido a procesos de deshidroxilación parcial y reacomodo de la estructura [56,67].

No obstante, a 700 °C se observó un aumento hasta 29.5 nm, indicando el inicio de un proceso de recristalización y consolidación de la red. Este resultado coincide con lo observado en el análisis FTIR-ATR, donde las bandas del grupo fosfato mostraron su mayor definición e intensidad a esta temperatura, reflejando un incremento en el ordenamiento estructural [14,32,37,39,69].

El efecto del tratamiento térmico se vuelve más evidente a 900 °C, donde el tamaño promedio de cristal alcanzó 53.18 nm, acompañado de un notable estrechamiento de los picos (disminución del FWHM) y un incremento significativo en su intensidad. Este cambio evidencia una mejora sustancial en la cristalinidad del material y una reducción de defectos, resultado de la sinterización [39,67]. Además, la desaparición de los picos asociados al grupo carbonato (CO_3^{2-}) en el espectro FTIR-ATR, confirma que la eliminación de este ion contribuye a la purificación y estabilización estructural de las nHA, reduciendo la distorsión reticular y permitiendo un mejor empaquetamiento de los iones Ca^{2+} , PO_4^{3-} y OH^- , lo que da lugar a una estructura más ordenada y compacta [38,39,67].

En cuanto a los parámetros de red, se registraron variaciones leves con el aumento de temperatura. El parámetro “a” varió entre 9.366 y 9.421 Å, mientras que “c” osciló entre 6.802 y 6.918 Å, valores que coinciden con los reportados para la hidroxiapatita pura ($a \approx 9.42$ Å; $c \approx 6.88$ Å) [36,39,65,67,68,70]. Se observó una ligera tendencia al incremento del parámetro “a” con la temperatura, lo que podría asociarse a la relajación de tensiones internas y a la reorganización de los aniones fosfato (PO_4^{3-}) e hidroxilo (OH^-) en el eje basal [36,41,70]. Por otro lado, el eje “c” se mantuvo prácticamente constante, reflejando la estabilidad de la estructura en la dirección de crecimiento preferencial de los cristales, orientados mayormente a lo largo de dicho eje [36,41,70].

La relación “c/a” se mantuvo cercana a 0.73 en todas las muestras, valor típico de la HA estequiométrica, lo que sugiere que la simetría hexagonal se conserva incluso después de los tratamientos térmicos. Por otro lado, el crecimiento de los cristalitos demuestra una estructura cristalina altamente anisotrópica en el espacio, con la

dirección del eje (c) 0.73 veces más larga que la dirección del eje (a) (d_{002}/d_{300}) [39,41,58,71].

Los resultados de DRX indican que la sinterización produce una transición progresiva desde una hidroxiapatita nanocristalina, con presencia parcial de carbonatos, hacia una fase más pura, ordenada y estructuralmente estable [38,39,66]. Esta evolución refleja la eliminación gradual del carbonato y la consolidación de la red cristalina a temperaturas elevadas (900 °C), lo que conlleva una menor solubilidad y una mayor estabilidad química del material [36–38,66,67]. No obstante, el aumento de la cristalinidad y el crecimiento de los cristalitas suelen estar acompañados por una reducción del área superficial disponible para la interacción de las especies presentes en la solución, lo que reduce su capacidad de absorción [14,39,41].

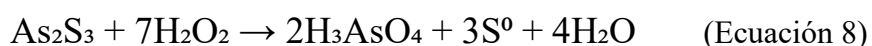
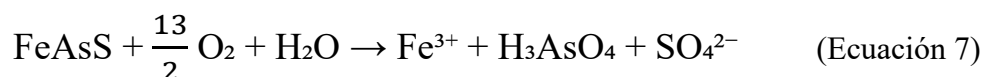
7.3. Lixiviación del concentrado minero.

La presente investigación se desarrolla bajo un enfoque de sostenibilidad ambiental, por ello se seleccionaron como agentes lixiviantes de bajo impacto ambiental al ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) y al peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en reemplazo de los reactivos convencionales de alta toxicidad empleados en la minería, como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) o el cianuro de hidrógeno (HCN) [72]. La elección del ácido cítrico se fundamenta en su carácter biodegradable, su capacidad quelante frente a cationes metálicos y su efectividad para solubilizar óxidos metálicos mediante la formación de complejos estables, mientras que el peróxido de hidrógeno actúa como agente oxidante, promoviendo la disolución de especies metálicas presentes en el concentrado [61,62,73]. De este modo, el proceso de lixiviación propuesto (ácido cítrico y peróxido de hidrógeno) no solo busca la obtención de una solución rica en metales para su posterior tratamiento de adsorción, sino también demostrar la viabilidad de alternativas medioambientalmente amigables para la recuperación y gestión responsable de residuos mineros.

De acuerdo con la Tabla 8, el análisis del lixiviado mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) evidenció que el concentrado minero sólido estaba conformado principalmente por: hierro (Fe)

(44.65%), arsénico (As) (11.11%) y azufre (S) (10.86%), acompañados en menor proporción por fósforo (P) (5.91%), calcio (Ca) (5.23%), aluminio (Al) (5.09%), manganeso (Mn) (0.46%), cobre (Cu) (0.25%) y zinc (Zn) (0.16%). La elevada proporción conjunta de Fe, As y S indica que el arsénico se encuentra mayoritariamente asociado a fases sulfuradas, siendo la arsenopirita (FeAsS) la especie más probable, debido a su estequiometría coherente con la dominancia de hierro y azufre en la matriz sólida. Asimismo, la relación As–S sugiere la posible presencia secundaria de sulfuros de arsénico como rejalgar (As₄S₄) y oropimente (As₂S₃) [74–76]. La arsenopirita (FeAsS) es la forma más estable en condiciones reductoras y se caracteriza por su baja solubilidad; sin embargo, puede oxidarse con relativa facilidad en presencia de agentes oxidantes [74,75].

Durante el proceso de lixiviación, el peróxido de hidrógeno desempeñó un papel fundamental en la oxidación de los sulfuros metálicos, transformando especies de Fe²⁺ y As³⁺ a Fe³⁺ y As⁵⁺ mediante la generación de radicales hidroxilos (•OH) y perhidroxilo (HO₂•) como intermediarios activos [75–77]. Este mecanismo podría representarse globalmente por las ecuaciones de E. Krause y V. A. Ettel [76]:



La oxidación de los sulfuros podría liberar el arsénico en forma de arseniato (AsO₄³⁻), una especie mucho más soluble y menos móvil en un medio oxidante [53,74,78]. Paralelamente, el ácido cítrico contribuiría a estabilizar los cationes metálicos liberados, evitando su reprecipitación al formar complejos solubles del tipo [Fe(C₆H₅O₇)]²⁻ o [Al(C₆H₅O₇)]⁰ [61,73]; este comportamiento explica la alta concentración de hierro, aluminio y fósforo detectada en la solución analizada con ICP-OES.

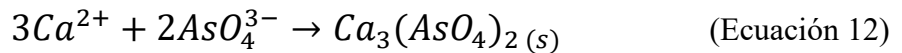
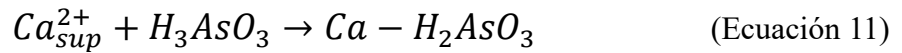
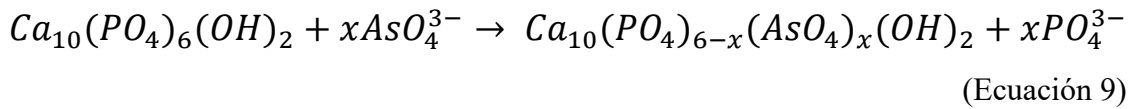
El sistema combinado ácido cítrico/peróxido de hidrógeno presenta además un efecto sinérgico: el ácido cítrico actúa como catalizador del peróxido, promoviendo su descomposición controlada y la formación sostenida de radicales libres que incrementan la eficiencia oxidante, como fue demostrado por Jadhav U. y Nikkhou F. [62,73]. En consecuencia, podríamos suponer que el arsénico (As) originalmente presente en fases minerales poco solubles se transformó a especies más oxidadas, estables y solubles, lo que facilitó su liberación al medio acuoso y contribuyó a su elevada concentración en la solución lixiviada analizada con ICP-OES (101.71 mg/L).

7.4. Adsorción de arsénico (As)

Las nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) se han consolidado como uno de los adsorbentes más eficientes para la remoción de arsénico (As), debido a su elevada afinidad por semimetales y su capacidad para participar simultáneamente en procesos de intercambio iónico, complejación superficial y precipitación de fases [54,78–81]. Por otro lado, Mirhosseini M. mostró que las nHA exhiben remociones de As(V) superiores al 80 % bajo condiciones óptimas, atribuibles a la alta densidad de sitios de Ca^{2+} expuestos y a la fuerte interacción electrostática con las especies arsenicales [81]. Sin embargo, la adsorción de As(III), también puede ocurrir mediante complejación con Ca^{2+} superficial o tras su oxidación parcial a As(V), especialmente en medios neutros o ligeramente alcalinos que mantienen zonas de carga positiva en la superficie del material [54].

La inmovilización del arsénico por las nHA ocurre fundamentalmente a través de tres mecanismos complementarios. El primero es el intercambio iónico, donde los aniones arsenato (AsO_4^{3-}) sustituyen parcialmente a los grupos fosfato (PO_4^{3-}) debido a su similitud estructural, lo que permite la formación de fases tipo arseno-apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{AsO}_4)_x(\text{OH})_2$) (Ecuación 9) [81,82]. El segundo corresponde a la complejación superficial, donde los iones calcio (Ca^{+2}) ubicados en la superficie de las nHA interactúan con especies de As(V) y As(III), formando complejos Ca-HAsO_4

(Ecuación 10) y $\text{Ca-H}_2\text{AsO}_3$ (Ecuación 11) respectivamente [52,80]. Finalmente, ocurre la precipitación de fases secundarias, proceso en el cual la disolución parcial de las nHA en condiciones ácidas libera iones calcio (Ca^{+2}) al medio y reaccionan con los aniones arsenato (AsO_4^{3-}), de manera que precipiten en forma de arsenato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$) (Ecuación 12) [52,81,82]. La intensidad de estos mecanismos aumenta en las nHA con baja cristalinidad, elevada porosidad y abundancia de defectos estructurales, factores que facilitan el intercambio aniónico y la incorporación del arseniato en la red cristalina [35,39,42].



En este sentido, la eficiencia de adsorción observada en la presente investigación podría explicarse a partir de la especiación del arsénico en función del pH del sistema. De acuerdo con el trabajo de P.L. Smedley, usando los diagramas de especiación Eh–pH del arsénico (Figura 2), en condiciones oxidantes y en un rango de pH neutro a ligeramente alcalino ($\text{pH} \approx 7-8$), las especies predominantes corresponderían principalmente a HAsO_4^{2-} (As(V)), mientras que la presencia de arsenito (As(III)) es desfavorable [48,74]. En este contexto, los valores de pH de nuestra solución lixiviada previamente estabilizada a un pH neutro con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 10M, medidos antes y después de la adición de las nHA (Tabla 11) evidencian que el sistema se mantuvo dentro de este rango favorable, registrándose un incremento leve del pH desde 7.64 en la solución sin adsorbente hasta valores

entre 7.90 y 7.98 tras la adición de las nHA. Este aumento podría atribuirse a la liberación parcial de iones hidroxilo (OH^-) y calcio (Ca^{2+}) desde la superficie de las nHA, lo cual contribuye a estabilizar el medio en condiciones ligeramente alcalinas, como fueron mostrados por P. Keerthana, M. Czerniczyniec y M. Mirhosseini [54,80,81]. Dichas condiciones favorecerían la predominancia del arseniato (As V) y potenciarían su interacción con las nHA mediante intercambio iónico, complejación superficial y precipitación de $(\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2)$ [47,54,81]. En particular, la presencia mayoritaria de As(V) en forma de oxoaniones explicaría la elevada eficiencia de remoción alcanzada por la nHA no sinterizada (75.54%). En contraste, la estabilización de los valores de pH similares (7.90 - 7.98) en las muestras sinterizadas indica que la disminución de la eficiencia de adsorción, de las muestras sinterizadas, no se relaciona con cambios en la especiación del arsénico, sino principalmente con la pérdida de área superficial y defectos estructurales inducidos por el tratamiento térmico.

También se observó que las nHA mostraron su mayor capacidad de adsorción en el estado no sinterizado (75.54%). Por el contrario, el incremento de la temperatura de sinterización (500, 700 y 900 °C) redujo su eficiencia (42.58%, 43.03% y 36.84%, respectivamente). Si bien el tamaño de cristalito es un parámetro relevante, los resultados evidencian que la capacidad adsorbente de las nHA no está controlada exclusivamente por este factor, sino principalmente por las propiedades superficiales del material, tales como la energía de superficie, la densidad de defectos estructurales y la disponibilidad de sitios activos [14,17,18,35–37].

En este contexto, las nHA no sinterizadas, a pesar de presentar un tamaño promedio de cristalito ligeramente mayor que las muestras sinterizadas a 500 y 700 °C (32.60, 27.10 y 29.53 nm, respectivamente), exhibe una mayor energía de superficie, evidenciada en mayores valores de FWHM (Tabla 6). El ensanchamiento de los picos de difracción es indicativo de un menor grado de orden cristalino y de una mayor densidad de defectos estructurales, tales como vacancias, deformaciones y sitios de coordinación incompleta [83–85]. Estas características incrementan la energía libre superficial del material y favorecen una mayor exposición de grupos funcionales superficiales (OH^- y Ca^{2+}), promoviendo mecanismos de adsorción como el

intercambio iónico y la formación de complejos superficiales [2,14,18,42]. Asimismo, el tratamiento térmico induce procesos de recristalización y crecimiento de cristalito, por lo que reduce la porosidad, disminuye el área superficial y reduce la energía de superficie del material, aun cuando el tamaño de cristalito no disminuya de manera estrictamente monótona. Este aumento del orden cristalino limita la accesibilidad de las especies arsenicales a los sitios activos y reduce la afinidad superficial de las nHA [35,37–39].

Finalmente, la disminución de la eficiencia de adsorción observada tras la sinterización puede atribuirse a las transformaciones estructurales que experimentan las nHA durante la sinterización, las que conllevan una reducción progresiva de los defectos cristalinos, del área superficial y de la energía de superficie, junto con un incremento del grado de cristalinidad [15,18,36,42]. En la presente investigación, estos cambios estructurales se reflejan en una menor disponibilidad de sitios activos en la superficie del material, particularmente de centros Ca^{2+} superficiales y grupos funcionales OH^- , lo que limita los mecanismos de intercambio iónico y la formación de complejos superficiales con especies arsenicales. En contraste, las nHA sin tratamiento térmico conservan una estructura menos ordenada, con mayor densidad de defectos y mayor energía de superficie, características que favorecen una interacción más efectiva con las especies de arsénico presentes en solución. En este contexto, la coherencia entre los resultados experimentales obtenidos y los fundamentos teóricos reportados en la literatura respalda que las nHA no sinterizadas ofrecen una estructura más favorable para la retención de arsénico. En consecuencia, la hidroxiapatita derivada de residuos de *Argopecten purpuratus* en estado no sinterizado se posiciona como un adsorbente eficiente y competitivo, con alto potencial para su aplicación en el tratamiento de efluentes mineros contaminados con arsénico.

VIII. Conclusiones

- Las nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) obtenidas a partir de los residuos del caparazón de *Argopecten purpuratus*, caracterizadas mediante DRX y FTIR-ATR, muestran un alto grado de calidad en su estructura cristalina y es altamente anisotrópica, confirmándose la formación de la fase hidroxiapatita (HA) y no presentando otras fases de fosfato.
- El proceso de sinterización ejerció un efecto determinante sobre la estructura cristalina del material, observándose un incremento progresivo de la cristalinidad con el aumento de la temperatura. Este aumento de cristalinidad se vio reflejado mediante el análisis de FWHM de las medidas de DRX. Asimismo, se vio reflejado mediante las medidas de FTIR-ATR, donde principalmente a 700 °C se registró la mayor definición de las bandas fosfato, mientras que a 900 °C se alcanzó el mayor crecimiento cristalino y la eliminación casi total de carbonatos.
- La lixiviación del concentrado minero utilizando ácido cítrico y peróxido de hidrógeno demostró ser una alternativa eficaz y ambientalmente favorable, logrando la oxidación del arsénico, hierro, aluminio y otros metales presentes. Los resultados del lixiviado del concentrado minero con ICP-OES mostraron un alto contenido de arsénico (As) (101,71%).
- La capacidad de adsorción de las nHA sintetizadas a temperatura ambiente sobre el arsénico (V) fue mayor que en las muestras sinterizadas (500, 700 y 900°C) disminuyendo a medida que se incrementó la temperatura de sinterización. Este comportamiento se relaciona con un menor tamaño de cristalito y mayor energía de superficie en el material no tratado térmicamente, condiciones que favorecerían el mecanismo principalmente de complejación superficial e intercambio iónico. En contraste, las muestras sinterizadas presentaron una reducción significativa en su capacidad de adsorción, lo que disminuyó su eficiencia de inmovilización del arsénico (As).

- En conjunto, la correlación entre las propiedades estructurales y la eficiencia de remoción del arsénico demostró que el desempeño adsorbente está fuertemente condicionado por la energía de superficie de energía y sus dimensiones. Con ello, las nHA no sinterizadas derivadas del caparazón de *Argopecten purpuratus* se posiciona como la opción más eficiente para la captura de arsénico (As V) en soluciones lixiviadas provenientes de concentrados mineros, destacando como un material con alta disponibilidad y desempeño competitivo frente a alternativas sintéticas o modificadas, al mismo tiempo que sustituye el uso de reactivos químicos convencionales de alto impacto ambiental. De esta manera, este trabajo reflejaría la importancia del uso de las nHA sintetizadas a partir de los residuos de *Argopecten purpuratus* que están causando un problema ambiental en el ecosistema del litoral peruano. A su vez, su uso como un material absorbente ayudaría a mitigar el impacto ambiental generado por la industria minera.

IX. Perspectivas para futuras investigaciones

Los resultados obtenidos en el presente estudio abren diversos temas de investigación que podrían profundizar y ampliar el conocimiento generado en torno al uso de las nanopartículas de hidroxiapatita derivadas de los residuos de *Argopecten purpuratus* para la remediación ambiental.

Una perspectiva a seguir es realizar estudios de isotermas de adsorción empleando los modelos de Langmuir y Freundlich, así como los estudios cinéticos que permitan determinar la capacidad máxima de adsorción del material, el mecanismo controlante del proceso y el tiempo de equilibrio óptimo. Estos estudios permitirían caracterizar completamente el comportamiento adsorbente de las nHA frente al arsénico y compararlo con otros adsorbentes reportados en la literatura.

También, sería de interés evaluar el efecto de las variables fisicoquímicas como el pH de la solución, la temperatura, la dosis de adsorbente y la presencia de aniones competidores como fosfato, sulfato y silicato, sobre la eficiencia de remoción de arsénico. Con el objetivo de identificar las condiciones óptimas de operación y comprender mejor los mecanismos de adsorción involucrados en sistemas polimetálicos reales.

Por otro lado, otra propuesta sería la determinación del área superficial específica mediante el método BET y la distribución de tamaño de poro de las nHA obtenidas a cada temperatura de sinterización, con el fin de establecer correlaciones cuantitativas entre las propiedades cristalinas del material y su desempeño como adsorbente.

Finalmente, sería valioso explorar la síntesis de nHA a partir de otras fuentes biogénicas de calcio disponibles en el litoral peruano, tales como caparazones de otras especies de bivalvos o residuos de la industria pesquera, y comparar sus propiedades estructurales y capacidad de adsorción con las nHA derivadas de *Argopecten purpuratus*, contribuyendo así a ampliar las alternativas sostenibles para la valorización de residuos biominerales en el contexto de la economía circular.

X. Bibliografia

- [1] Ibrahim M, Labaki M, Giraudon JM, Lamonier JF. Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review. *J Hazard Mater* 2020;383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121139>.
- [2] Pai S, M Kini S, Selvaraj R, Pugazhendhi A. A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater. *Journal of Water Process Engineering* 2020;38. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101574>.
- [3] Koutsopoulos S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *J Biomed Mater Res.* 2002;62;600-612. DOI: 10.1002/jbm.10280.
- [4] Bystrov V, Paramonova E, Avakyan L, Coutinho J, Bulina N. Simulation and computer study of structures and physical properties of hydroxyapatite with various defects. *Nanomaterials* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/nano11102752>.
- [5] Uskoković V. The role of hydroxyl channel in defining selected physicochemical peculiarities exhibited by hydroxyapatite. *RSC Adv* 2015;5:36614–33. <https://doi.org/10.1039/c4ra17180b>.
- [6] Wu H, Xu D, Yang M, Zhang X. Surface structure of hydroxyapatite from simulated annealing molecular dynamics simulations. *Langmuir* 2016;32:4643–52. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04667>.
- [7] De Leeuw NH. Computer simulations of structures and properties of the biomaterial hydroxyapatite. *J Mater Chem* 2010;20:5376–89. <https://doi.org/10.1039/b921400c>.
- [8] Fihri A, Len C, Varma RS, Solhy A. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coord Chem Rev* 2017;347:48–76. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.009>.
- [9] Zhou C, Wang X, Wang Y, Song X, Fang D, Ge S. The sorption of single- And multi-heavy metals in aqueous solution using enhanced nano-hydroxyapatite assisted with ultrasonic. *J Environ Chem Eng* 2021;9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105240>.
- [10] Corami A, Mignardi S, Ferrini V. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd + Pb + Zn + Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *J Colloid Interface Sci* 2008;317:402–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.075>.
- [11] Ferri M, Campisi S, Scavini M, Evangelisti C, Carniti P, Gervasini A. In-depth study of the mechanism of heavy metal trapping on the surface of hydroxyapatite. *Appl Surf Sci* 2019;475:397–409. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.264>.
- [12] Ylmg Ma Q, Tralna SJ, Logan TJ, Ryan RREL JA. Effects of Aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb Immobilization by Hydroxyapatite. 1994;28

- [13] Leyva AG, Marrero J, Smichowski P, Cicerone D. Sorption of antimony onto hydroxyapatite. *Environ Sci Technol* 2001;35:3669–75. <https://doi.org/10.1021/es0009929>.
- [14] Stötzel C, Müller FA, Reinert F, Niederdraenk F, Barralet JE, Gbureck U. Ion adsorption behaviour of hydroxyapatite with different crystallinities. *Colloids Surf B Biointerfaces* 2009;74:91–5. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.06.031>.
- [15] Smičiklas I, Onjia A, Raičević S, Janačković D, Mitrić M. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite. *J Hazard Mater* 2008;152:876–84. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.056>.
- [16] Hernández-Cocoletzi H, Salinas RA, Águila-Almanza E, Rubio-Rosas E, Chai WS, Chew KW, et al. Natural hydroxyapatite from fishbone waste for the rapid adsorption of heavy metals of aqueous effluent. *Environ Technol Innov* 2020;20. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101109>.
- [17] Zhou C, Song X, Wang Y, Wang H, Ge S. The sorption and short-term immobilization of lead and cadmium by nano-hydroxyapatite/biochar in aqueous solution and soil. *Chemosphere* 2022;286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131810>.
- [18] Ivanets AI, Kitikova N V., Shashkova IL, Roshchina MY, Srivastava V, Sillanpää M. Adsorption performance of hydroxyapatite with different crystalline and porous structure towards metal ions in multicomponent solution. *Journal of Water Process Engineering* 2019;32. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100963>.
- [19] Hashimoto Y, Taki T, Sato T. Sorption of dissolved lead from shooting range soils using hydroxyapatite amendments synthesized from industrial byproducts as affected by varying pH conditions. *J Environ Manage* 2009;90:1782–9. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.004>.
- [20] Fajar D., Ismail R., Iman Y., Nugroho S., Jazilussurur A., Syahreza M. Hydroxyapatite synthesis from Clam Shell Using Hydrothermal Method: A Review. *Institute of electrical and electronics engineers*; 2019.
- [21] Azis Y, Adrian M, Alfarisi CD, Khairat, Sri RM. Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles from egg shells by sol-gel method. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 345, Institute of Physics Publishing; 2018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/345/1/012040>.
- [22] Wu SC, Hsu HC, Hsu SK, Tseng CP, Ho WF. Preparation and characterization of hydroxyapatite synthesized from oyster shell powders. *Advanced Powder Technology* 2017;28:1154–8. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.02.001>.
- [23] Ahmed HY, Safwat N, Shehata R, Althubaiti EH, Kareem S, Atef A, et al. Synthesis of Natural Nano-Hydroxyapatite from Snail Shells and Its Biological Activity: Antimicrobial, Antibiofilm, and Biocompatibility. *Membranes (Basel)* 2022;12. <https://doi.org/10.3390/membranes12040408>.

- [24] Ferraz M.P., Monteiro F.J., Manuel C.M. Hydroxyapatite nanoparticles: A review of preparation methodologies. *J Appl Biomater Biomerch.* 2004;2;74-80.
- [25] Del Castillo Luis D, Palomino Achulla A, Larios Francia R, Quino Favero J. Sustitución del carbonato de calcio inorgánico por carbonato de calcio biogénico obtenido de residuos de las vieiras (*argopecten purpuratus*) en las industrias peruanas. *Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar* 2023;7:3640–56. https://doi.org/10.37811/cl_rcm.v7i1.4680.
- [26] Sore PZ, Mera AC, Concepción AD, Rivera JLV, Valin Fernández M, Navarrete Rojas CA, et al. Removal of Contaminants in Water with Scallop Shell Waste. *Applied Sciences (Switzerland)* 2024;14. <https://doi.org/10.3390/app14083499>.
- [27] Lomovasky, B. J., Gamero, P. A., Romero, L., Firstater, F. N., Gamarra Salazar, A., Hidalgo, F., Tarazona, J., & Iribarne, O. O. The role of *Argopecten purpuratus* shells structuring the soft bottom community in shallow waters of southern Peru. *Journal of Sea Research*, 2015;106; 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2015.09.006>
- [28] Lagos NA, Benítez S, Grenier C, Rodriguez-Navarro AB, García-Herrera C, Abarca-Ortega A, et al. Plasticity in organic composition maintains biomechanical performance in shells of juvenile scallops exposed to altered temperature and pH conditions. *Sci Rep* 2021;11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-03532-0>.
- [29] N.A.S. Mohd, J. Alipal, H.Z. Abdullah. Synthesis of eggshell derived hydroxyapatite via chemical precipitation and calcination method. *Materialstoday Proceedings.* 2021;42;172-177. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.276>
- [30] Yelten-Yilmaz A, Yilmaz S. Wet chemical precipitation synthesis of hydroxyapatite (HA) powders. *Ceram Int* 2018;44:9703–10. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.201>.
- [31] Gomez-Vazquez OM, Correa-Piña BA, Zubieta-Otero LF, Castillo-Paz AM, Londoño-Restrepo SM, Rodriguez-García ME. Synthesis and characterization of bioinspired nano-hydroxyapatite by wet chemical precipitation. *Ceram Int* 2021;47:32775–85. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.174>.
- [32] Rodríguez-Lugo V, Karthik TVK, Mendoza-Anaya D, Rubio-Rosas E, Villaseñor Cerón LS, Reyes-Valderrama MI, et al. Wet chemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite flakes: Effect of pH and sintering temperature on structural and morphological properties. *R Soc Open Sci* 2018;5. <https://doi.org/10.1098/rsos.180962>.
- [33] Liu C, Huang Y, Shen W, Cui J. Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11. vol. 22. 2001.
- [34] Lee IH, Lee JA, Lee JH, Heo YW, Kim JJ. Effects of pH and reaction temperature on hydroxyapatite powders synthesized by precipitation. *Journal of*

- the Korean Ceramic Society 2020;57:56–64. <https://doi.org/10.1007/s43207-019-00004-0>.
- [35] Trzaskowska M, Vivcharenko V, Przekora A. The Impact of Hydroxyapatite Sintering Temperature on Its Microstructural, Mechanical, and Biological Properties. *Int J Mol Sci* 2023;24. <https://doi.org/10.3390/ijms24065083>.
 - [36] Sokol KI, Vovk R V. Functional characteristics of hydroxyapatite sintered at high temperatures. *Vovk Journal of V N Karazin Kharkiv National University Series Physics Iss* 2023;39:2023. <https://doi.org/10.26565/2222-5617-2023-39>.
 - [37] Landi E, Tampieri A, Celotti G, Vichi L, Sandri M. Influence of synthesis and sintering parameters on the characteristics of carbonate apatite. *Biomaterials* 2004;25:1763–70. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.08.026>.
 - [38] Safarzadeh M, Ramesh S, Tan CY, Chandran H, Ching YC, Noor AFM, et al. Sintering behaviour of carbonated hydroxyapatite prepared at different carbonate and phosphate ratios. *Boletin de La Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio* 2020;59:73–80. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.08.001>.
 - [39] Safarzadeh M, Chee CF, Ramesh S, Fauzi MNA. Effect of sintering temperature on the morphology, crystallinity and mechanical properties of carbonated hydroxyapatite (CHA). *Ceram Int* 2020;46:26784–9. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.153>.
 - [40] Wu SC, Hsu HC, Liu MY, Ho WF. Phase Transformation and Mechanical Optimization of Eggshell-Derived Hydroxyapatite across a Wide Sintering Temperature Range. *Materials* 2024;17. <https://doi.org/10.3390/ma17164062>.
 - [41] Obada DO, Idris N, Idris M, Dan-Asabe B, Salami KA, Oyedele AN, et al. The effect of sintering dwell time on the physicochemical properties and hardness of hydroxyapatite with insights from ab initio calculations. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 2024;9. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100648>.
 - [42] Ofudje EA, Adedapo AE, Oladeji OB, Sodiya EF, Ibadin FH, Zhang D. Nano-rod hydroxyapatite for the uptake of nickel ions: Effect of sintering behaviour on adsorption parameters. *J Environ Chem Eng* 2021;9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105931>.
 - [43] Ivanets AI, Kitikova N V., Shashkova IL, Roshchina MY, Srivastava V, Sillanpää M. Adsorption performance of hydroxyapatite with different crystalline and porous structure towards metal ions in multicomponent solution. *Journal of Water Process Engineering* 2019;32. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100963>.
 - [44] Guo X, Yan H, Zhao S, Li Z, Li Y, Liang X. Effect of calcining temperature on particle size of hydroxyapatite synthesized by solid-state reaction at room temperature. *Advanced Powder Technology* 2013;24:1034–8. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2013.03.002>.

- [45] Andronescu E, Ștefan E, Dinu E, Ghițulică C. Hydroxyapatite synthesis. *Key Eng Mater* 2001;1595–8. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.206-213.1595>.
- [46] Nayak A, Bhushan B. Hydroxyapatite as an advanced adsorbent for removal of heavy metal ions from water: Focus on its applications and limitations. *Mater Today Proc*, vol. 46, Elsevier Ltd; 2021, p. 11029–34. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.149>.
- [47] Wan W, Pepping TJ, Banerji T, Chaudhari S, Giammar DE. Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. *Water Res* 2011;45:384–92. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.016>.
- [48] Smedley PL, Kinniburgh DG. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 2002;17(5)517-568.
- [49] Rodríguez-Lado L, Sun G, Berg M, Zhang Q, Xue H, Zheng Q, et al. Groundwater arsenic contamination throughout China. *Science* (1979) 2013;341:866–8. <https://doi.org/10.1126/science.1237484>.
- [50] Shakoor MB, Niazi NK, Bibi I, Murtaza G, Kunhikrishnan A, Seshadri B, et al. Remediation of arsenic-contaminated water using agricultural wastes as biosorbents. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2016;46:467–99. <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1109910>.
- [51] Mohammed Abdul KS, Jayasinghe SS, Chandana EPS, Jayasumana C, De Silva PMCS. Arsenic and human health effects: A review. *Environ Toxicol Pharmacol* 2015;40:828–46. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.09.016>.
- [52] Guan X, Ma J, Dong H, Jiang L. Removal of arsenic from water: Effect of calcium ions on As(III) removal in the KMnO₄-Fe(II) process. *Water Res* 2009;43:5119–28. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.054>.
- [53] Sugita H, Oguma T, Hara J, Zhang M, Kawabe Y. Removal of Arsenate from Contaminated Water via Combined Addition of Magnesium-Based and Calcium-Based Adsorbents. *Sustainability (Switzerland)* 2023;15. <https://doi.org/10.3390/su15054689>.
- [54] Keerthana Devi P, Geethakarathi A. Arsenic removal using calcium hydroxyapatite synthesized from paper mill sludge. *Appl Water Sci* 2022;12. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01694-4>.
- [55] Pasieczna-Patkowska S, Cichy M, Flieger J. Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in Characterization of Green Synthesized Nanoparticles. *Molecules* 2025;30. <https://doi.org/10.3390/molecules30030684>.
- [56] Rapacz-Kmita A, Paluszkievicz C, Ślósarczyk A, Paszkiewicz Z. FTIR and XRD investigations on the thermal stability of hydroxyapatite during hot pressing and pressureless sintering processes. *J Mol Struct*, vol. 744–747, 2005, p. 653–6. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.11.070>.

- [57] Sahadat Hossain M, Ahmed S. FTIR spectrum analysis to predict the crystalline and amorphous phases of hydroxyapatite: a comparison of vibrational motion to reflection. *RSC Adv* 2023;13:14625–30. <https://doi.org/10.1039/d3ra02580b>.
- [58] Rabiei M, Palevicius A, Monshi A, Nasiri S, Vilkauskas A, Janusas G. Comparing methods for calculating nano crystal size of natural hydroxyapatite using X-ray diffraction. *Nanomaterials* 2020;10(9):1627. <https://doi.org/10.3390/nano10091627>.
- [59] Khan SR, Sharma B, Chawla PA, Bhatia R. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Anal Methods* 2022;15:666–88. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4>.
- [60] Li L, Dunn JB, Zhang XX, Gaines L, Chen RJ, Wu F, et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *J Power Sources* 2013;233:180–9. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.089>.
- [61] Punt T, van Wyk AP, Bradshaw SM, Akdogan G. Citric Acid Leaching Performance at High Solid-to-Liquid Ratios for Lithium-Ion Battery Recycling. *Min Metall Explor* 2024. <https://doi.org/10.1007/s42461-024-01142-8>.
- [62] F. Nikkhou, F. Xia, M. Knorsch, A. Deditius. Mechanism of surface passivation during galena leaching by hydrogen peroxide in acetate and citrate solutions at 25 - 50C. Murdoch University. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2020;8;14407-14416. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c04272
- [63] Putri Maharani E, Briliana H, Putri EH, Faraditta FS, Rizqi Az-Zhaffirah A. A Comprehensive Review on Atomic Absorption Spectroscopy: Principles, Techniques, and Applications. *Jurnal Ilmiah Wahana Pendidikan* n.d.;2024:20–9. <https://doi.org/10.5281/zenodo.13764070>.
- [64] Adnan R, Abu Bakar M, Malik Masudi an. Synthesis and characterisation of pure nanoporous hydroxyapatite Drug formulation View project Exploring chitosan metal chemistry and the application View project. 2011.
- [65] Cengiz B, Gokce Y, Yildiz N, Aktas Z, Calimli A. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanoparticles. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2008;322:29–33. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.02.011>.
- [66] Barralet J, Knowles JC, Best S, Bonfield W. Thermal decomposition of synthesised carbonate hydroxyapatite. University of Birmingham. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*. 2002;13;529-533.
- [67] Bulina N V., Makarova S V., Baev SG, Matvienko AA, Gerasimov KB, Logutenko OA, et al. A study of thermal stability of hydroxyapatite. *Minerals* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/min11121310>.
- [68] El Yacoubi A, Massit A, El Moutaoikel S, Rezzouk A, Chafik El Idrissi B. Rietveld Refinement of the Crystal Structure of Hydroxyapatite Using X-ray

- Powder Diffraction. American Journal of Materials Science and Engineering 2017;5:1–5. <https://doi.org/10.12691/ajmse-5-1-1>.
- [69] Pang YX, Bao X. Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles. Institute of Polymer Technology and Material Engineering.UK. Journal of European Ceramic Society. 2003;23;1697-1704.
- [70] Guo L, Huang M, Zhang X. Effects of sintering temperature on structure of hydroxyapatite studied with Rietveld method. Engineering Research Center for Biomaterials. China. Journal of Material Science: Materials in Medicine. 2003;14; 817-822.
- [71] Koumoulidis GC, Katsoulidis AP, Ladavos AK, Pomonis PJ, Trapalis CC, Sdoukos AT, et al. Preparation of hydroxyapatite via microemulsion route. J Colloid Interface Sci 2003;259:254–60. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00233-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00233-3).
- [72] Akcil A, Erust C, Gahan CS ekhar, Ozgun M, Sahin M, Tuncuk A. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants--A review. Waste Manag 2015;45:258–71. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>.
- [73] Jadhav U, Su C, Hocheng H. Leaching of metals from large pieces of printed circuit boards using citric acid and hydrogen peroxide. Environmental Science and Pollution Research 2016;23:24384–92. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7695-9>.
- [74] Smedley PL, Kinniburgh D. Arsenic in groundwater and the environment. Essentials of Medical Geology, Second Edition. 2013;12; 219-310.
- [75] Rieuwerts JS, Mighanetara K, Braungardt CB, Rollinson GK, Pirrie D, Azizi F. Geochemistry and mineralogy of arsenic in mine wastes and stream sediments in a historic metal mining area in the UK. Science of the Total Environment 2014;472:226–34. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.029>.
- [76] Krause E, Ettel VA. Solubility and stability of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: New data and further discussion. American Mineralogist.1988;73;850-854.
- [77] Dos Santos EC, De Mendonça Silva JC, Duarte HA. Pyrite Oxidation Mechanism by Oxygen in Aqueous Medium. Journal of Physical Chemistry C 2016;120:2760–8. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10949>.
- [78] Malakar A, Das B, Islam S, Meneghini C, De Giudici G, Merlini M, et al. Efficient artificial mineralization route to decontaminate Arsenic(III) polluted water - The Tooeleite Way. Sci Rep 2016;6. <https://doi.org/10.1038/srep26031>.
- [79] Islam M, Mishra PC, Patel R. Arsenate removal from aqueous solution by cellulose-carbonated hydroxyapatite nanocomposites. J Hazard Mater 2011;189:755–63. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.051>.

- [80] Czerniczyniec M, Farías S, Magallanes J, Cicerone D. Arsenic(V) adsorption onto biogenic hydroxyapatite: Solution composition effects. *Water Air Soil Pollut* 2007;180:75–82. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9251-6>.
- [81] Mirhosseini M, Biazar E, Saeb K. Removal of Arsenic from Drinking Water by Hydroxyapatite Nano Particles. *Current World Environment* 2014;9:331–8. <https://doi.org/10.12944/cwe.9.2.13>.
- [82] Lee YJ, Stephens PW, Tang Y, Li W, Phillips BL, Parise JB, et al. Arsenate substitution in hydroxylapatite: Structural characterization of the $\text{Ca}_5(\text{pxas}1-\text{xO}_4)\text{30H}$ solid solution. *American Mineralogist* 2009;94:666–75. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3120>.
- [83] Garley A, Hoff SE, Saikia N, Jamadagni S, Baig A, Heinz H. Adsorption and Substitution of Metal Ions on Hydroxyapatite as a Function of Crystal Facet and Electrolyte pH. *Journal of Physical Chemistry C* 2019;123:16982–93. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02808>.
- [84] Iconaru SL, Motelica-Heino M, Guegan R, Beuran M, Costescu A, Predoi D. Adsorption of Pb (II) ions onto hydroxyapatite nanopowders in aqueous solutions. *Materials* 2018;11. <https://doi.org/10.3390/ma11112204>.
- [85] Gibert O, Valderrama C, Martínez MM, Darbra RM, Moncunill JO, Martí V. Hydroxyapatite coatings on calcite powder for the removal of heavy metals from contaminated water. *Water (Switzerland)* 2021;13. <https://doi.org/10.3390/w13111493>.