

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATÓLICA DEL PERÚ**

Escuela de Posgrado



**ADSORCIÓN DE CADMIO Y CROMO EN SOLUCIÓN
ACUOSA MEDIANTE NANOPARTÍCULAS DE
HIDROXIAPATITA**

**Tesis para obtener el grado académico de Magíster en Química
que presenta:**

LUIS JAIR AYALA CORREA

Asesor:

MARIBEL GIOVANA GUZMÁN CÓRDOVA

Lima, 2023


Informe de Similitud

Yo, Maribel Giovana Guzmán Córdova, docente de la Escuela de Posgrado de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor(a) de la tesis/el trabajo de investigación titulado “Adsorción de cadmio y cromo en solución acuosa mediante nanopartículas de hidroxapatita”, del autor Luis Jair Ayala Correa, dejo constancia de lo siguiente:

- El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 19%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 22/02/2023.
- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis o Trabajo de Suficiencia Profesional, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha:

Lima, 23 de febrero de 2023.

<u>Guzmán Córdova, Maribel Giovana</u>	
DNI: 08681397	Firma
ORCID: 0000-0002-7954-7679	

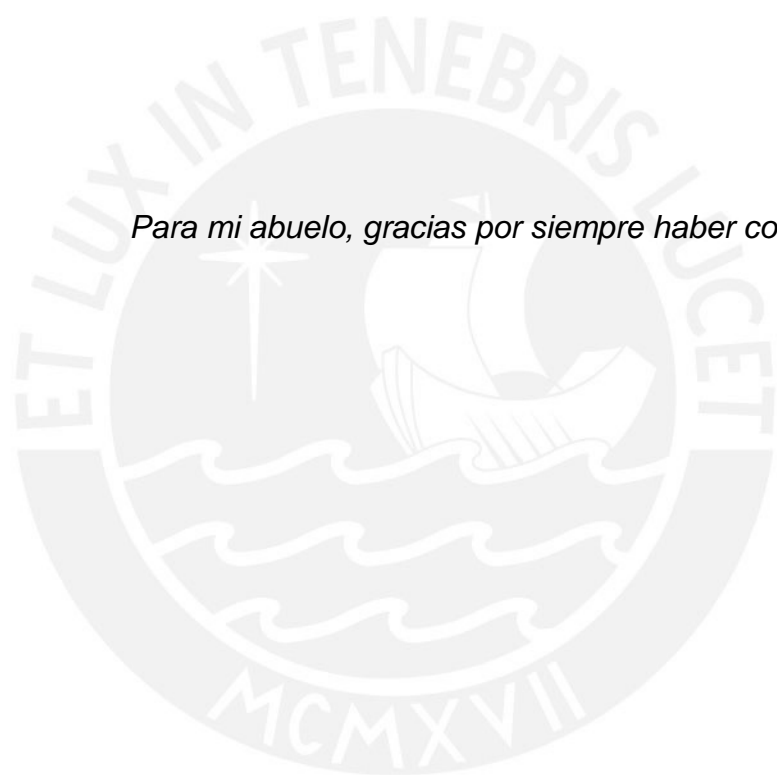
Resumen

La actividad minera en el Perú es una de las actividades extractivas con mayor impacto en nuestra economía. Nuestro país cuenta con un gran potencial mineralógico, donde ocupa el segundo lugar en la producción de cobre, plata y cinc a nivel mundial, y posee la mayor cantidad de reservas de plata y el tercer lugar en cobre a nivel global.

Sin embargo, los desechos provenientes de los procesos extractivos son fuentes potenciales de descarga de contaminantes con alta concentración de metales, entre ellos el cadmio y cromo, hacia los cuerpos de agua como lagunas o ríos. Posteriormente, estos contaminantes pueden ser movilizados a lo largo de la cuenca hidrográfica correspondiente. De esta manera, la acción contaminante va más allá de la región circundante a las operaciones mineras, afectando directamente la salud de la población, y mermando el ecosistema animal y vegetal existente.

En la actualidad, existe un abanico de tecnologías para el tratamiento de aguas contaminadas con metales como la ósmosis inversa o la electrodiálisis; no obstante, estos poseen desventajas como los altos costos en la producción y en su posterior instalación.

Este trabajo plantea el uso de la adsorción para la remediación de cadmio y cromo en medio acuoso como una alternativa más accesible no solo por el costo en su implementación, sino también por su alta eficiencia y simplicidad, y que de esta manera se logre cumplir con los estándares de calidad de agua de la legislación peruana. En cuanto al material adsorbente, los fosfatos cálcicos poseen un alto potencial para la adsorción de metales, y además son benignos hacia el medioambiente. Por ello, el material adsorbente en estudio será la hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ en forma nanoparticulada, aprovechando de esta manera su alta área superficial para una eficiente adsorción de dichos contaminantes metálicos.



Para mi abuelo, gracias por siempre haber confiado en mí.

Agradecimientos

Primero y ante todo, a la Dra. Maribel Guzmán por darme la oportunidad de realizar investigación en su laboratorio en un tema que me apasiona como son los nanomateriales. Muchas gracias por sus consejos y apoyo en todo momento; y por hacer que su laboratorio sea un ambiente agradable donde trabajar.

A Claudia Toledo por siempre sacarme de apuros cuando necesitaba un material o reactivo; y por la ayuda en las mediciones de absorción atómica de las miles de muestras que tenía por analizar.

A Erick por ser, una vez más, mi partner en el laboratorio, apoyándonos con los experimentos y discusión de los resultados. Gracias por los buenos momentos ahora en el posgrado.

A la prof. Betty Galarreta por el uso de sus equipos Raman y TEM. Al prof. José Herrera por su ayuda en los análisis BET. Al prof. Francisco Rumiche por la muestra comercial de hidroxiapatita. Al prof. Rolf Grieseler por su ayuda en los experimentos de difracción de rayos X.

A Angeline y Mariela, mis compañeras en la maestría, por los buenos momentos durante las horas de clase y estudio.

A mi familia, por su cariño y apoyo en todo momento. A mi mamá y hermana que se encuentran conmigo; y a mi papá, mi abuelo Luis, mi abuela Elsa y mi tío Isaías que ya no se encuentran aquí, este trabajo va también para ustedes.

Tabla de Contenidos

Lista de figuras	iv
Lista de tablas	vi
Lista de abreviaturas	vii
Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Agua y minería	1
1.2 Drenaje ácido de mina	3
1.3 Proceso de adsorción.....	6
1.3.1 Adsorción para un sistema gas – sólido	6
1.3.2 Adsorción para un sistema líquido – sólido.....	7
1.4 Isotermas de adsorción	10
1.4.1 Para un sistema gas – sólido.....	10
1.4.2 Para un sistema líquido – sólido.....	12
1.5 Adsorbente: hidroxiapatita.....	14
1.6 Intercambio iónico de la hidroxiapatita	16
1.7 Adsorbatos: cromo y cadmio.....	17
Capítulo 2: Objetivos	18
2.1 Objetivo general	18
2.2 Objetivos específicos	18
Capítulo 3: Materiales y métodos	19
3.1 Reactivos	19
3.2 Equipos	20
3.3 Técnicas analíticas.....	20
3.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)	20
3.3.2 Espectroscopía Raman.....	20
3.3.3 Difracción de rayos X.....	21

3.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) / Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), microscopía electrónica de transmisión (TEM)	21
3.3.5 Adsorción – desorción de N ₂	22
3.3.6 Espectroscopía de adsorción atómica	22
3.3.7 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).....	22
3.4 Metodología	23
3.4.1 Síntesis de nanopartículas de hidroxiapatita	23
3.4.2 Caracterización de las nanopartículas de hidroxiapatita.....	23
3.4.3 Estudio de adsorción de cadmio y cromo	24
3.4.4 Ensayo de adsorción de cadmio y cromo de manera conjunta.....	25
3.4.5 Ensayo de adsorción con una muestra real de relave minero	25
Capítulo 4: Resultados y discusión	27
4.1 Caracterización de las muestras de nanopartículas de hidroxiapatita	27
4.2 Ensayos de adsorción.....	32
4.2.1 Determinación del rango de pH óptimo.....	32
4.2.2 Determinación del tiempo de residencia óptimo	34
4.2.3 Ensayos de adsorción a pH y tiempo de residencia óptimos.....	35
4.3 Comparación del desempeño de adsorción entre HAP-C y HAP-S	40
4.3.1 Ensayo de adsorción a condiciones óptimas de pH y tiempo de residencia	40
4.3.2 Ensayo de adsorción utilizando la solución acuosa proveniente de un relave minero	43
Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones.....	46
5.1 Conclusiones.....	46
5.2 Recomendaciones	47
ANEXO I.....	48



Lista de figuras

Figura 1. Esquema de oxidación de la pirita.....	5
Figura 2. Proceso de transferencia de masa durante la adsorción.....	6
Figura 3. Tipos de isoterma de adsorción en un sistema gas - sólido	11
Figura 4. Tipos de ciclos de histéresis.....	12
Figura 5. Cuatro principales tipos de isoterma	13
Figura 6. Estructura de la hidroxiapatita	14
Figura 7. Espectros Raman de las muestras HAP-C, HAP-T y HAP-S	28
Figura 8. Espectros infrarrojo de las muestras HAP-C, HAP-T y HAP-S.....	29
Figura 9. Difractogramas de las muestras HAP-C, HAP-T y HAP-S	31
Figura 10. Micrografía TEM de HAP-S	31
Figura 11. Efecto del pH en la remoción de Cd(II) y Cr(III).....	33
Figura 12. Cinética de adsorción para Cd(II) y Cr(III) a pH óptimos.	34
Figura 13. Adsorción de Cd(II) y Cr(III) a pH y tiempo de residencia óptimos con diferentes masas de HAP-S	37
Figura 14. Difractogramas de HAP-S y posterior al ensayo con cadmio, cromo y la solución mixta.....	39

Figura 15. Isotermas de adsorción de N₂ de HAP-C y HAP-S..... 41

Figura 16. Resumen del ensayo de adsorción de la hidroxiapatita con la solución acuosa de relave minero.. 44

Figura 17. Micrografías SEM de HAP-S antes y después del ensayo de adsorción con la muestra acuosa de relave minero 45

Figura 18. Espectros Raman sin procesar de las muestras de HAP sintetizada, HAP calcinada y HAP comercial. 48



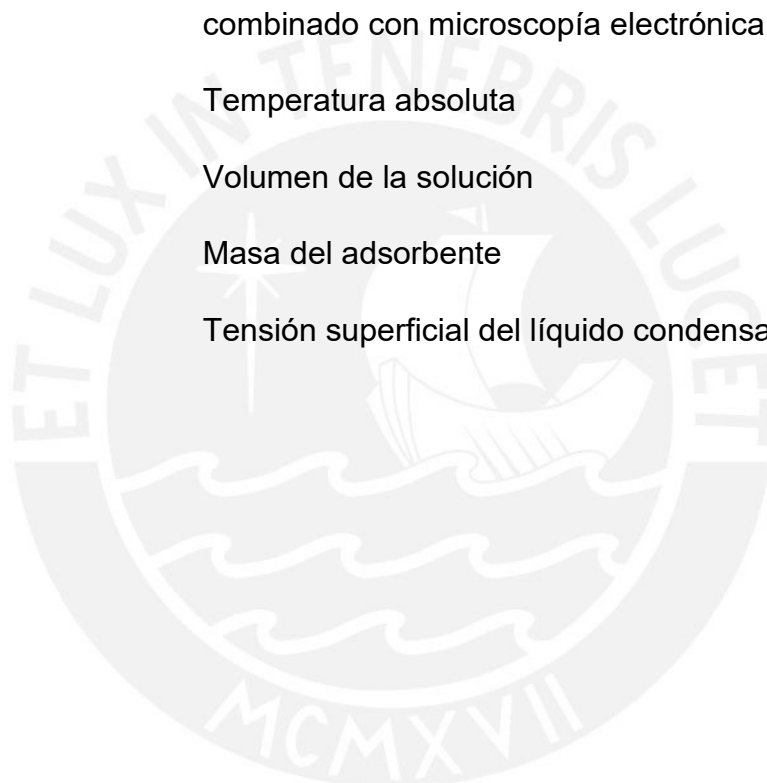
Lista de tablas

Tabla 1. Minerales sulfurados y su fórmula química.	4
Tabla 2. Capacidad de adsorción máxima de diferentes adsorbentes para la remediación de Cd ²⁺ y Cr ³⁺ en agua.	9
Tabla 3. Principales fosfatos cálcicos y sus propiedades.	15
Tabla 4. Señales Raman características de la HAP.	28
Tabla 5. Señales IR características de la HAP.	29
Tabla 6. Adsorción de Cd(II) y Cr(III) a condiciones óptimas de pH y tiempo de residencia con diferentes masas de HAP-S.	36
Tabla 7. Parámetros de adsorción para Cd(II) y Cr(III) de los modelos de Langmuir y Freundlich.	37
Tabla 8. Porcentaje de adsorción de cadmio(II) y cromo(III) a condiciones óptimas de pH y tiempo de residencia para HAP-C y HAP-S.	40
Tabla 9. Área superficial, volumen de poro y radio de poro de HAP-C y HAP-S	41

Lista de abreviaturas

BET	Brunauer – Emmett – Teller
C	Constante adimensional
C ₀	Concentración inicial del adsorbato
C _e	Concentración en el equilibrio del adsorbato
C _i	Concentración inicial del adsorbato
DAM	Drenaje ácido de mina
DRX	Difracción de rayos X
ECA	Estándares de Calidad Ambiental
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
HAP	Hidroxiapatita
HAP-C	Hidroxiapatita comercial
HAP-S	Hidroxiapatita sintetizada sin calcinar
HAP-T	Hidroxiapatita sintetizada calcinada
K _F	Capacidad máxima de adsorción del modelo de Freundlich
K _L	Coefficiente de adsorción para Langmuir
ICP-AES	Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción
MINAM	Ministerio del Ambiente
N ^a	Cantidad adsorbida a P/P ₀
N _m ^a	Capacidad de adsorción de la monocapa
p	Presión del adsorbato gaseoso en el equilibrio
p ₀	Presión de saturación del adsorbato

PAM	Pasivos ambientales mineros
Q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
Q_{max}	Capacidad máxima de adsorción teórica
R	Constante general de los gases ideales
r_k	Radio de Kelvin
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SEM-EDS	Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía combinado con microscopía electrónica de barrido
T	Temperatura absoluta
V	Volumen de la solución
W	Masa del adsorbente
δ	Tensión superficial del líquido condensado



Capítulo 1: Introducción

1.1 Agua y minería

El enorme potencial geológico existente en el territorio nacional convierte al Perú en un destino de creciente interés para las inversiones y el desarrollo minero. A nivel mundial nuestro país lidera las reservas de plata; mientras que, en Latinoamérica está ubicado en primer lugar con las mayores reservas de plomo y molibdeno; y en segundo puesto en reservas de oro, cobre y cinc.¹

Al mes de noviembre de 2022, las empresas mineras han transferido al estado peruano más de S/. 10910 millones por conceptos de canon minero, regalías mineras y derecho de vigencia y penalidad. Por otro lado, en el periodo de enero a octubre de 2022 el ingreso monetario por recaudación tributaria asciende a más de S/. 14660 millones.²

Sin embargo, este sector de la industria ejerce una presión constante sobre los recursos hídricos en donde se desarrolla la actividad extractiva. La descarga del agua empleada en las fases de exploración y explotación hacia los cuerpos de agua naturales como los ríos, quebradas o lagunas; no solo ocasionan un daño a la flora y fauna del lugar, sino también perjudica a la salud de las comunidades aledañas a la zona donde se desarrolla la actividad minera, y se extiende a lo largo de la cuenca hidrográfica. Un ejemplo de ello es el lago Junín ubicado en el departamento del mismo nombre y que recibe los contaminantes provenientes de la actividad minera localizada en Cerro de Pasco;³ o el caso de la cuenca del río Santa en la región Ancash, en la cual sus aguas sobrepasan los estándares de calidad ambiental (ECA) para arsénico, manganeso, hierro y plomo,⁴ y son aprovechadas para el proyecto especial de irrigación de Chincas que abarca las provincias de Santa y Casma (Áncash), y el proyecto especial de irrigación de Chavimochic que es utilizada para irrigar los valles de Chao, Virú, Moche y Chicama (La Libertad).

Por otro lado, el impacto de la industria minera no solo se debe restringir al análisis en función de la cantidad y calidad del agua utilizada y posteriormente

descargada hacia la cuenca hidrográfica, sino también con la interconexión existente entre los procesos del ciclo hidrológico y los ecosistemas.⁵

En el ciclo hidrológico, el agua que se encuentra en forma gaseosa llega al suelo mediante la precipitación, una fracción de esta regresa a la atmósfera por medio de la evaporación, y la otra fracción se convierte en humedad del suelo o también como agua que alimenta los arroyos, ríos o lagunas. La humedad se infiltra en el suelo no saturado, el cual es aprovechado por la vegetación, y que a través de la transpiración de las hojas retorna a la atmósfera. Cuando la humedad del suelo llega al punto de saturación, el agua ingresa al subsuelo mediante el proceso de percolación y se almacena como agua subterránea. Dicha agua subterránea puede retornar a la superficie por medio del proceso de capilaridad. Ninguno de los procesos mencionados se podría realizar sin el soporte del sistema de la cuenca, ya que son procesos en los cuales intervienen al mismo tiempo el agua, el suelo, el subsuelo y la vegetación.⁵

Es así que es posible identificar tres funciones que cumple la cuenca hidrográfica: la función de captación de agua, la función de almacenamiento de agua y la función de disponibilidad de agua. Donde el 57,5% de las concesiones mineras se ubican en la zona de captación, el 25% en la zona de almacenamiento y el 17,5% en la zona de disponibilidad. Esto es, casi el 85% de las concesiones mineras se ubican en las zonas correspondientes a la función de captación y almacenamiento de agua en la cuenca, que es donde se produce el proceso de filtración de agua que proviene de las precipitaciones y donde se ubican acuíferos con alta permeabilidad y que permiten el proceso de percolación. El impacto sobre estas áreas afecta la disponibilidad del agua para el ecosistema circundante y para la población ubicada aguas debajo de la cuenca.⁵

De esta manera, la degradación del sistema de la cuenca por parte de la actividad minera tiene un impacto negativo a dos niveles: el primero es la remoción del agua donde se desarrollan los procesos de infiltración y transpiración; y el segundo es la remoción del subsuelo donde ocurre los procesos de percolación y capilaridad. Por lo tanto, esta actividad extractiva merma tanto la sostenibilidad física como la sostenibilidad ambiental.⁵

Por último, al llegar a la fase de cierre de la mina, los residuos mineros generados durante toda la vida útil de esta se convierten en pasivos ambientales mineros (PAM).⁶ El Ministerio de Energía y Minas reportó la existencia de cerca de 8000 PAM presentes en 20 regiones del país, siendo las regiones de Ancash (15,5%), Cajamarca (14,5%) y Puno (11,6%) las que registran la mayor cantidad de estos. Asimismo, son las dos primeras regiones mencionadas las que cuentan con la mayor cantidad de PAM de alto y muy alto riesgo.⁶ Todo ello genera un fuerte rechazo por parte de la población contra la ejecución de este tipo de inversiones y contra las operaciones ya existentes, derivando en conflictos sociales. En efecto, de los 221 conflictos a nivel nacional registrados hasta noviembre del 2022 según la Defensoría del Pueblo, el 42,5% (94) son de origen minero.⁷

Por lo expuesto, la afectación del agua por parte de las industrias extractivas no solo se restringe al consumo y posterior descarga debido a las operaciones minero-metalúrgicas; sino que incluye también la interrupción del ciclo hidrológico, y que todo ello en conjunto afecta al ecosistema existente de la zona y a la población que emplea el agua para subsistir y para otras actividades económicas.

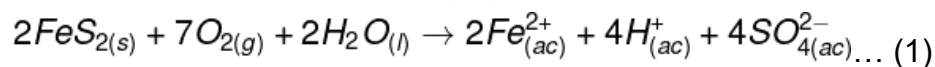
1.2 Drenaje ácido de mina

Las descargas líquidas más preocupantes que se generan debido a la actividad minera es el drenaje ácido de mina (DAM), donde la principal causa es la oxidación de los minerales sulfurados (ver tabla 1) debido a la exposición de estos al agua y al oxígeno.⁸ Este drenaje es poco importante cuando la mina está activa porque el nivel freático es bajo debido al sistema de bombeo; sin embargo, es severo en minas inactivas donde dicho sistema deja de funcionar, con el que se incrementa el nivel freático y con este la cantidad de agua ácida generada.⁹

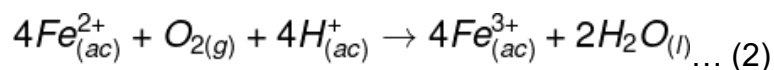
Tabla 1. Minerales sulfurados y su fórmula química.⁹

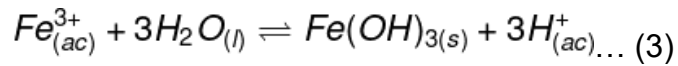
Mineral	Fórmula química
Pirita	FeS ₂
Marcasita	FeS ₂
Pirrotita	FeS
Calcocita	Cu ₂ S
Covelita	CuS
Calcopirita	CuFeS ₂
Molibdenita	MoS ₂
Milerita	NiS
Galena	PbS
Esfalerita	ZnS
Arsenopirita	FeAsS

En las minas polimetálicas de cobre, cinc y plomo, la pirita es el mineral poco valioso conocido como ganga y se encuentra en mayor cantidad con respecto a los minerales valiosos.¹⁰ Por ello, en el esquema mostrado en la figura 1 referido a la generación de aguas ácidas, se toma a la pirita como mineral de partida. En la etapa inicial del proceso de oxidación del mineral (ecuación 1) se producen iones de hierro (II) e iones sulfato, y además un incremento en la acidez del medio.^{9,11}

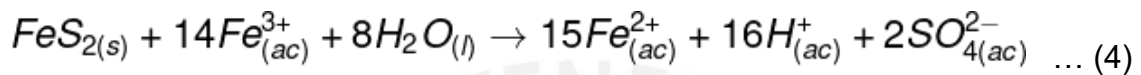


Posteriormente, los iones de hierro (II) se oxidan a iones de hierro (III) (ecuación 2) y estos precipitan en forma de hidróxido si el pH es superior a 3,5 (ecuación 3).





A medida que el medio va aumentando su acidez, los iones férricos retornan a la solución y seguirán oxidando al mineral (ecuación 4), lo que genera una mayor cantidad de iones de hierro (II) y una gran producción de ácido sulfúrico, lo que da lugar a que este proceso sea cíclico.



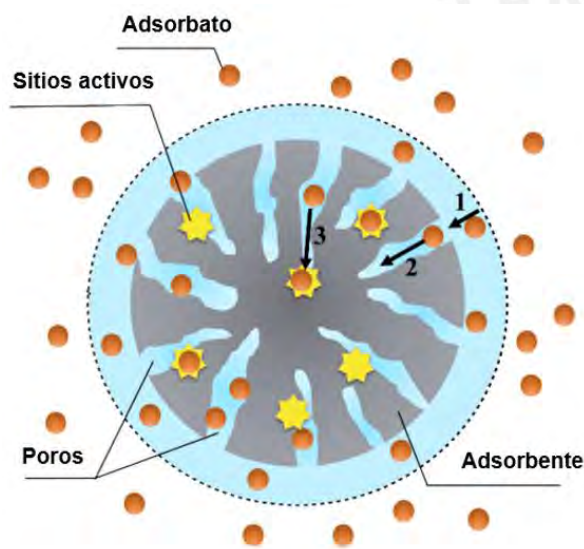
Cabe mencionar que a valores de pH menores a 3,0 las bacterias acidófilas, como las *Thiobacillus ferrooxidans*, inician su acción catalizadora incrementando en varios órdenes de magnitud la oxidación de la pirita (ecuación 4).¹²



Figura 1. Esquema de oxidación de la pirita.

1.3 Proceso de adsorción

La adsorción es el proceso en el cual una molécula o ion denominado adsorbato se adhiere a la superficie de un sólido conocido como adsorbente. Es posible identificar tres etapas en el proceso de adsorción, las cuales se muestran en la figura 2. En primer lugar, se da la difusión externa, en la cual ocurre la transferencia del adsorbato hacia la capa de Stern (denominada así por el modelo de Stern);¹³ en segundo lugar, ocurre la difusión interna o difusión intraparticular, en la que el adsorbato se transfiere a los poros del adsorbente; y por último, la adsorción en las superficies interior del sólido.¹⁴



Proceso de adsorción

- 1: difusión externa
- 2: difusión interna (difusión intraparticular)
- 3: adsorción en los poros

Figura 2. Proceso de transferencia de masa durante la adsorción. Imagen adaptada de Wang y Guo.¹⁵

1.3.1 Adsorción para un sistema gas – sólido

Para este tipo de sistema se grafica la cantidad de adsorbato retenido en el sólido versus la presión relativa en el equilibrio (p/p^0), a partir de la ecuación 5.

$$\frac{p}{n^a \times (p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \times C} + \frac{(C - 1) \times p}{n_m^a \times C \times p^0} \dots (5)$$

Donde p es la presión del adsorbato gaseoso en el equilibrio, p^0 es la presión de saturación del adsorbato, n^a es la cantidad adsorbida a una presión relativa de p/p^0 , n_m^a es la capacidad de adsorción de la monocapa y C es una constante adimensional que se relaciona con la diferencia de energía libre entre el adsorbato en la primera capa con las sucesivas capas.¹⁶

Por otro lado, es posible determinar la dimensión del poro mediante la ecuación de Kelvin:¹⁶

$$\ln\left(\frac{p^0}{p}\right) = \frac{2 \times \delta \times V_m}{R \times T \times r_K} \dots (6)$$

Donde p^0 es la presión de saturación del adsorbato, p es la presión del adsorbato gaseoso en el equilibrio, δ es la tensión superficial del líquido condensado, V_m es el volumen molar del líquido condensado, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura en Kelvin y r_K es el radio de Kelvin.

De esta manera, según el tamaño del poro es posible clasificar al material en cuatro grupos: ultramicroporoso (< 0,7 nm), microporoso (< 2 nm), mesoporoso (< 50 nm) y macroporoso (>50 nm).¹⁷

1.3.2 Adsorción para un sistema líquido – sólido

Al alcanzar el equilibrio entre la solución acuosa que contiene al adsorbato y el adsorbente sólido, la capacidad de adsorción de este último es calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$Q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{W} \dots (7)$$

Donde Q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción en el equilibrio, C_i y C_e (mg/L) es la concentración inicial y en equilibrio respectivamente del adsorbato, V (L) es el volumen de la solución y W (g) es la masa del adsorbente.

Los dos modelos matemáticos más empleados son el de Langmuir y el de Freundlich. El modelo de adsorción de Langmuir es un modelo empírico que asume que la adsorción solo ocurre como monocapa y que esta se da únicamente en los sitios activos del sólido, los cuales son idénticos y equivalentes, y no existe interacción con las moléculas adsorbidas adyacentes.¹⁸ Este modelo se expresa por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L \times Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \dots (8)$$

Donde Q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción en el equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración en el equilibrio del adsorbato, K_L (L/g) es el coeficiente de adsorción para Langmuir y Q_{max} (mg/g) es la capacidad máxima de adsorción teórica.

Por otro lado, el modelo de adsorción de Freundlich supone una adsorción multicapa que involucra una adsorción con distintas afinidades sobre la superficie.¹⁹

$$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + \frac{\ln(C_e)}{n} \dots (9)$$

Donde Q_e (mg/g) es la capacidad de adsorción en el equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración en el equilibrio del adsorbato, K_f (mg/g) representa la capacidad máxima de adsorción y n es adimensional e indica la intensidad de la adsorción. Si el valor de $1/n$ es menor a 1 indica que se trata de un adsorbente heterogéneo; mientras que valores cercanos o iguales 1 indican que el material es relativamente homogéneo debido a su porosidad.²⁰

En la tabla 2, se muestran algunos materiales empleados en la remediación de aguas contaminadas con cadmio y cromo, y la capacidad máxima de adsorción de cada uno de ellos.

Tabla 2. Capacidad de adsorción máxima de diferentes adsorbentes para la remediación de Cd^{2+} y Cr^{3+} en agua.

Material	Contaminante	Condiciones	$Q_{\text{máx}}$ (mg/g)	Ref.
Carbón activado	Cd^{2+}	$C_0=30$ ppm	25,8	21
	Cr^{3+}	pH=2	15,2	
Zeolita natural (clinoptilolita)	Cd^{2+}	$C_0=100$ ppm	4,61	22
	Cr^{3+}		4,10	
Nanoalúmina modificada con 2,4- dinitrofenilhidrazina	Cd^{2+}	$C_0=50$ ppm	26,5	23
	Cr^{3+}	pH=5	33,4	
Composito nanocelulosa - polianilina	Cr^{3+}	$C_0=25$ ppm pH=6,5	47,06	24
Hidroxiapatita biológica	Cd^{2+}	pH=5	28,1	25
Hidroxiapatita comercial (Anpurui Co.)	Cd^{2+}	pH=5,5	157,36	26
Hidroxiapatita	Cd^{2+}	$C_0=25$ ppm pH=5	64	27
Hidroxiapatita	Cd^{2+}	$C_0=100$ ppm pH=2	62,5	28

C_0 : Concentración inicial del adsorbato

$Q_{\text{máx}}$: Capacidad máxima de adsorción

1.4 Isotermas de adsorción

1.4.1 Para un sistema gas – sólido

Las gráficas de las isotermas (figura 3) nos proporcionan información del tamaño del poro como también de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Estas gráficas se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Isoterma tipo I: se observan en sólidos microporosos que poseen superficies externas pequeñas como los carbones activados.
- Isoterma tipo II: se obtienen a partir de sólidos macroporosos. El punto B denota la etapa en la cual se tiene una monocapa recubriendo el material y el comienzo.
- Isoterma tipo III: este tipo de isotermas no son muy comunes y se da en sistemas específicos como nitrógeno en polietileno. El sólido se caracteriza por ser macroporoso con interacciones débiles o por no ser poroso.
- Isoterma tipo IV: se observan un ciclo de histéresis asociado al proceso de condensación capilar que da lugar en los mesoporos. En la sección inicial de la isoterma ocurre el mismo proceso que de la isoterma tipo II.
- Isoterma tipo V: es poco común y está relacionada con la isoterma tipo III, donde la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es débil. El sólido se caracteriza por ser mesoporoso con interacciones débiles.
- Isoterma tipo VI: cada punto de inflexión de la gráfica representa la adsorción multicapa en la superficie uniforme no porosa del material.

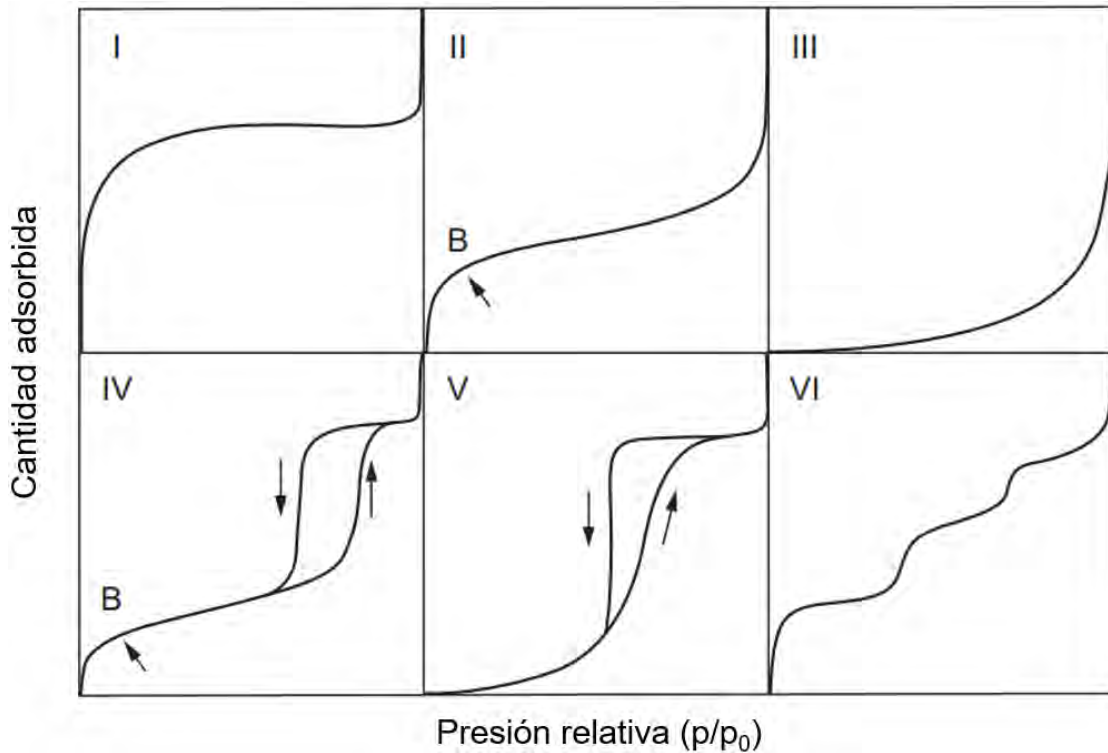


Figura 3. Tipos de isoterma de adsorción en un sistema gas - sólido.²⁹

En estas gráficas es posible la aparición de los ciclos de histéresis (figura 4), debido a la diferencia entre las curvas de adsorción y desorción, y como se mencionó, usualmente se relaciona con la condensación capilar en materiales mesoporosos.¹⁶ Se han reportado cuatro tipos de ciclo dependiendo de la forma del poro:³⁰

- Tipo H1: se asocia con poros cilíndricos donde ambos extremos se encuentran abiertos y la condensación capilar ocurre a presiones relativas medias.
- Tipo H2: se asocia con poros tipo cuello de botella con muy baja conectividad y estructura no uniforme.
- Tipo H3: se asocia con un poro tipo cuña debido al apilamiento de las partículas del material.

- Tipo H4: este material posee poros estrechos en forma de hendidura debido a la estructura interna de poros paralelos.

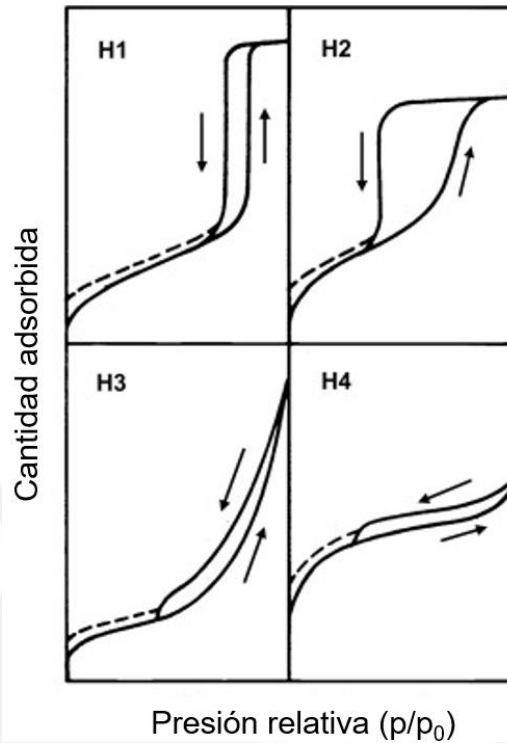


Figura 4. Tipos de ciclos de histéresis. Las líneas punteadas representan la histéresis que se pueden dar a presiones relativas bajas.³¹

1.4.2 Para un sistema líquido – sólido

Las gráficas que representan las isothermas se pueden clasificar en cuatro tipos como se aprecia en la figura 5 y que se detallan a continuación:³²

- Isotherma tipo “C”: este tipo de isoterma es una línea recta que pasa por el origen de coordenadas por lo que la proporción entre la concentración del adsorbato remanente en la solución y el absorbido en el sólido es el mismo a cualquier concentración. Dicha proporción recibe el nombre de coeficiente de partición K_p (L/kg).
- Isotherma tipo “L”: en este caso, la proporción entre la concentración del adsorbato remanente en la solución y el absorbido disminuye a medida

que la concentración del soluto aumenta, ello sugiere una saturación progresiva del sólido. Es posible distinguir dos subtipos, uno donde se tiene una meseta definida en la cual el sólido tienen una capacidad de adsorción limitada; y otra donde no es posible distinguir dicha meseta, y en la cual no es posible delimitar la capacidad de adsorción del sólido.

- Isoterma tipo "H": Es un caso particular de la isoterma tipo "L" donde la pendiente inicial es pronunciada y en algunos casos no es posible identificar la pendiente debido a la alta afinidad que posee el adsorbato hacia el sólido.
- Isoterma tipo "S": La gráfica es tipo sigmoïdal y posee un punto de inflexión. Este tipo de curva es característica para compuestos orgánicos no polares donde existe una baja afinidad hacia el sólido, pero una vez recubierto este, otras moléculas orgánicas son adsorbidas de manera mucho más fácil.

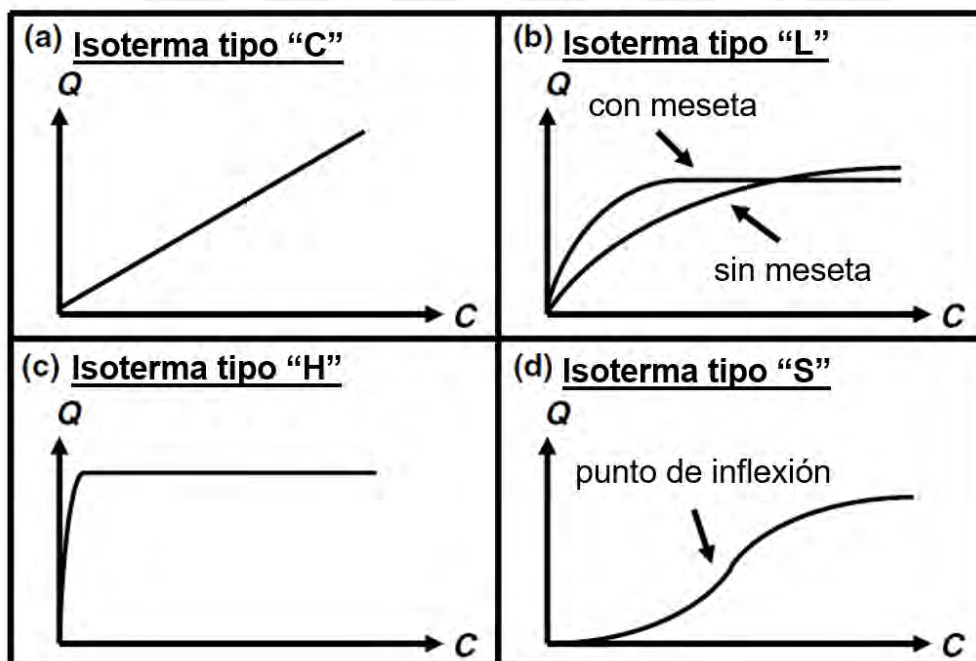


Figura 5. Los cuatro principales tipos de isoterma, donde C es la concentración del adsorbato en solución y Q es la cantidad adsorbida por el sólido en el equilibrio.³²

1.5 Adsorbente: hidroxiapatita

Los fosfatos cálcicos son los principales compuestos inorgánicos que componen los tejidos biológicos duros como los huesos y los dientes.^{33,34} Como se aprecia en la tabla 3, las composiciones y propiedades de dichos compuestos varían en un amplio rango. Dentro de ellos, la hidroxiapatita (HAP), comúnmente empleada para aplicaciones biomédicas,^{35,36} se muestra como potencial remediador de aguas contaminadas con metales pesados, entre ellos, cadmio y cromo.³⁷ Además, la ventaja de la HAP es que este material también se puede sintetizar fácilmente a partir de recursos de desecho como la cáscara de huevo,³⁸ proporcionando una fuente sostenible de material adsorbente.

La estructura de la HAP es de tipo hexagonal y se muestra en la figura 6. En ella, el calcio puede ocupar dos sitios denominados I y II. En el primero (esferas azules), se ubican en la parte exterior de la estructura; mientras que en el segundo (esferas amarillas) forman un triángulo equilátero al interior de la estructura.³⁹ Mientras que el fosfato ocupa una posición tetraédrica y el hidroxilo se ubica en cada una de las cuatro columnas que conforman la celda unitaria.⁴⁰

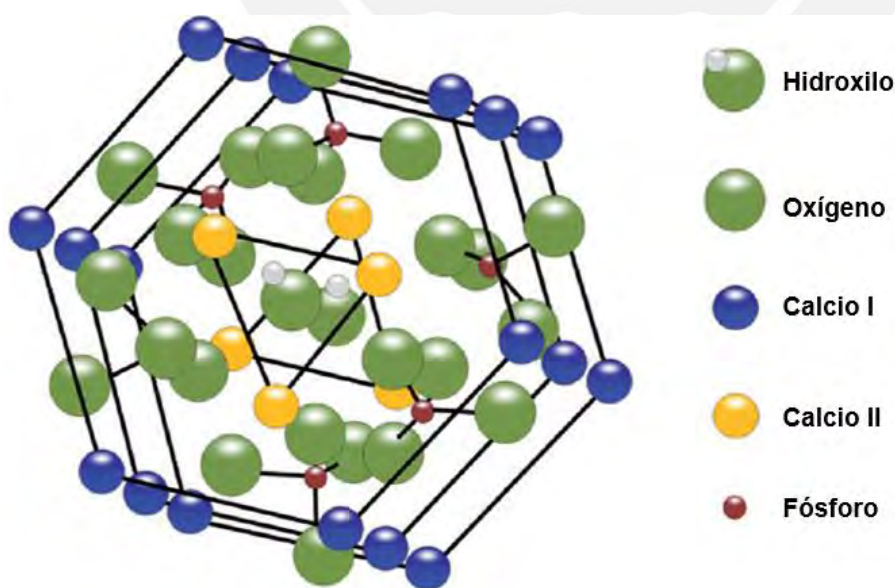


Figura 6. Estructura de la hidroxiapatita.⁴¹

Tabla 3. Principales fosfatos cálcicos y sus propiedades.⁴²

Compuesto	Fórmula química	Proporción Ca/P	Solubilidad a 25°C (g/L)	Rango de pH estable a 25 °C
Fosfato monocálcico monohidratado	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	0,5	~18	0 - 2
Fosfato monocálcico anhidro	$Ca(H_2PO_4)_2$	0,5	~17	^b
Fosfato dicálcico anhidro	$CaHPO_4$	1	~0,048	^b
Fosfato dicálcico dihidratado	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1	~0,088	2 - 6
Fosfato octacálcico	$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$	1,33	~0,0081	5,5 - 7
Fosfatos cálcicos amorfos	$Ca_xH_y(PO_4)_z \cdot nH_2O, n = 3 - 4, 5$ 15 - 20% H_2O	1,2 - 2,2	^a	~5 - 12
Hidroxiapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	~0,003	9,5 - 12
Fluoroapatita	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	1,67	~0,002	7 - 12
α fosfato tricálcico	$\alpha - Ca_3(PO_4)_2$	1,5	~0,0025	^c
β fosfato tricálcico	$\beta - Ca_3(PO_4)_2$	1,5	~0,0005	^c
Fosfato tetracálcico	$Ca_4(PO_4)_2O$	2	~0,0007	^c

^a No puede ser medido de manera exacta.

^b Estable a temperaturas mayores a 100 °C.

^c Estos compuestos no pueden precipitar a partir de soluciones acuosas.

1.6 Intercambio iónico de la hidroxiapatita

Por otro lado, también es importante notar que la remoción de metales pesados puede llevarse a cabo a través del mecanismo de intercambio iónico. Este es un proceso en el cual los iones en solución se transfieren a una matriz sólida que, a su vez liberan iones de un tipo diferente, pero de la misma carga.⁴³

En investigaciones recientes, la HAP se muestra como un material prometedor para remover metales pesados, ya sea absorbiéndolos en su superficie o mediante mecanismos de intercambio iónico.^{37,44-46} El siguiente mecanismo de intercambio de iones puede tomar lugar entre los cationes divalentes de una solución y los iones Ca^{2+} de la HAP, tal como se muestra en la ecuación 10:^{47,48}



Mavropoulos *et al.*⁴⁹ propusieron que los metales como Pb^{2+} también pueden ser eliminados por la HAP mediante el proceso de intercambio catiónico que tuvo lugar en las superficies del material y controlado por difusión de película líquida. Por otro lado, en una solución de pH entre 5 y 6, el Cr^{3+} se encuentra en equilibrio con el $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, y también existe una cantidad significativa de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$.⁵⁰ Por lo tanto, puede ocurrir un comportamiento similar cuando se emplean soluciones de Cr^{3+} y Cd^{2+} .⁵¹

Según Peld *et al.*⁵² la estimación del mecanismo de adsorción se basa en la relación molar (Q) de los cationes unidos con la HAP a los cationes liberados de la HAP durante el proceso de adsorción, así como en los cambios estructurales causados por el proceso de adsorción. Si Q es cercano a uno se puede suponer que la adsorción tiene lugar principalmente por intercambio iónico.

1.7 Adsorbatos: cromo y cadmio

El cromo es posible encontrarlo en la naturaleza formando parte de los minerales como el hidrogranate $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{CrO}_4)_{0,12}(\text{O}_4\text{H}_4)_{2,88(s)}]$,⁵³ hidrocalumita $[\text{3CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCrO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}_{(s)}]$,⁵⁴ ettringita $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{CrO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}_{(s)}]$,⁵⁵ magnesiocromita $[\text{MgCr}_2\text{O}_4(s)]$ ⁵⁶ y la grimaldiita $[\text{CrO}(\text{OH})_{(s)}]$.⁵⁷

Por otro lado, en el caso del cadmio es posible encontrarlo en minerales como la greenockita (CdS) y la otavita (CdCO₃).⁵⁸ También se encuentra como sustituto en minerales de cinc como la esfalerita (ZnS) y la smithsonita (ZnCO₃),⁵⁹ o en minerales sulfurados como la piritita (FeS₂).⁶⁰

Los principales usos del cromo se encuentran en las aleaciones de acero, en la industria de la curtiembre,^{61,62} y en la industria del transporte y aeroespacial.⁶³ En el caso del cadmio, este se emplea principalmente en las baterías níquel-cadmio, pigmentos, aleaciones y como estabilizador de policloruro de vinilo.⁵⁸

La intoxicación por estos contaminantes acarrea una serie de daños en el organismo como diferentes tipo de cáncer, falla cardíaca y renal, y daños a distintos procesos metabólicos.^{58,64} La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos estableció el máximo nivel de consumo para Cr³⁺ a 1,5 mg por kilogramo de peso al día; mientras que para Cd²⁺ estableció dicho valor como máximo 0,001 mg por kilogramo de peso al día.

En el Perú se han establecido los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para agua según el Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM, donde se establece la concentración límite que deben tener los contaminantes para diferentes categorías: poblacional y recreacional, extracción y cultivo en zonas marinas, riego de vegetales, y bebida de animales y conservación del ambiente acuático. Es así que para el cromo los valores fluctúan entre 0,011 y 1 ppm; mientras que para el cadmio dichos valores se encuentran entre 0,00025 y 0,05 ppm.⁶⁵

Capítulo 2: Objetivos

2.1 Objetivo general

- Sintetizar nanopartículas de hidroxiapatita y evaluar su capacidad de adsorción para la remoción de iones cadmio y cromo en medio acuoso.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de hidroxiapatita y caracterizarlas mediante espectroscopía FT-IR, espectroscopía Raman, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía de transmisión electrónica y adsorción – desorción de N₂.
- Determinar el rango de pH óptimo para la adsorción de los iones cadmio y cromo en solución acuosa.
- Determinar la capacidad máxima de adsorción del nanomaterial para los iones cadmio y cromo.
- Comparar la capacidad de adsorción del nanomaterial sintetizado frente a una muestra comercial para los iones cadmio y cromo.
- Evaluar el desempeño de adsorción del nanomaterial en una muestra acuosa generada por un relave minero.

Capítulo 3: Materiales y métodos

A continuación se detallan los reactivos, materiales y equipos utilizados en la presente tesis. Asimismo, se brindarán los detalles de las técnicas analíticas de caracterización.

3.1 Reactivos

Nombre N°CAS	Proveedor Pureza	Masa molar (g/mol)	Fórmula química
Nitrato de calcio tetrahidratado 13477-34-4	Sigma >99 %	236,15	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Diamonio hidrógeno fosfato 7783-28-0	Sigma >99 %	132,06	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Amoniaco al 25 % 1336-21-6	Merck 25 – 30 %	35,05	NH_4OH
Hidroxiapatita comercial 12167-74-7	Sigma >97 %	502,31	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
Ácido clorhídrico 7647-01-0	J. T. Baker 36,5 – 38 %	36,46	HCl
Hidróxido de sodio 1310-73-2	Merck >97 %	40,0	NaOH
Cloruro de cadmio 10108-64-2	Sigma >99 %	183,32	CdCl_2
Cloruro de cromo 10025-73-7	Sigma >99 %	158,36	CrCl_3
Estándar de Cd, 1000 mg/L	Merck	---	---
Estándar de Cr, 1000 mg/L	Merck	---	---

3.2 Equipos

Equipo	Marca
Centrífuga	Eppendorf 5804
Estufa	Heraus Kendro Laboratory Products, typ B6
Mufla	Carbolite LMF3 BAC2
Agitador orbital	GFL 3017
pH-metro	Hanna Instruments HI 2213
Filtro de membrana	Isolab, acetato de celulosa 0,45 μm
Purificador de agua	Thermo Scientific Barnstead Nanopure

3.3 Técnicas analíticas

Todos los equipos empleados en esta investigación se ubican en la Pontificia Universidad Católica del Perú, a menos que se indique lo contrario.

3.3.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Se empleó un espectrómetro Frontier FT-IR/NIR-MIR marca Perkin Elmer acoplado a un módulo de ATR de un rebote, ubicado en el laboratorio de análisis instrumental de la sección Química. Los espectros fueron adquiridos entre 4000 y 380 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , y promediando 16 barridos. La muestra fue previamente triturada mediante un mortero de ágata.

3.3.2 Espectroscopía Raman

Se empleó un espectrómetro i-Raman plus 785H con láser de diodos centrado a 785 nm y una potencia continua < 300 mW, perteneciente al Grupo de Investigación Química y Nanoplasmónica de la sección Química. Los espectros obtenidos fueron el resultado de 25 s de irradiación, 5 acumulaciones y 20 %

de intensidad del láser. Para el espectro obtenido de la hidroxiapatita comercial (HAP-C), se realizó una corrección de la línea de base mediante el software OriginPro 2021.

3.3.3 Difracción de rayos X

Se utilizó el equipo de difracción de rayos X marca Bruker D8 Discovery equipado con un anticátodo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) ubicado en el Centro de Caracterización de Microanálisis (CAM). Los datos fueron obtenidos en un rango de ángulo 2θ de $20^\circ - 50^\circ$ a un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de paso de 2 s.

El cálculo del tamaño del cristal (D) se realizó con la ecuación de Scherrer: $D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$, donde λ es la longitud de onda de la radiación ($1,5418 \text{ \AA}$), β es el ancho de banda a media altura y θ es el ángulo correspondiente a la difracción.

3.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) / Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS), microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los análisis SEM fueron realizados mediante un equipo FEI Quanta 650 con un voltaje de aceleración de $3 - 10 \text{ kV}$, ubicado en el Centro de Caracterización de Microanálisis (CAM). Los ensayos por EDS se realizaron mediante el sistema Ametek EDAX, el cual está acoplado al equipo SEM.

Adicionalmente, se realizaron ensayos por TEM con un microscopio LVEM5 (DeLong Instruments – República Checa), perteneciente al Grupo de Investigación Química y Nanoplasmónica de la sección Química. Para la medición, una pequeña cantidad del sólido nanoparticulado se dispersó en etanol ($98 \% \text{ v/v}$) por sonicación durante 3 minutos. Posteriormente, $5 \mu\text{L}$

de dicha solución etanólica se colocó en una rejilla de TEM de cobre recubierta de carbono. El tamaño promedio se obtuvo de la medición de 100 nanopartículas utilizando el software ImageJ.

3.3.5 Adsorción – desorción de N₂

El análisis textural se realizó con un equipo Quantachrome Autosorb 1C ubicado en el Multidisciplinary Laboratory for Innovative Catalytic Science de la Universidad de Toronto. La muestra se colocó bajo vacío a 423 K por 8 horas para su desgasificación. Los ensayos se realizaron empleando una isoterma de 15 puntos a 77,4 K para actividades de N₂ menores a 0,35. El volumen del poro fue medido a una actividad de 0,99.

3.3.6 Espectroscopía de adsorción atómica

Se empleó el equipo de adsorción atómica Varian 240FS ubicado en el laboratorio de Medio Ambiente de la sección de Ingeniería de Minas.

Para la determinación de cadmio se empleó un tiempo de medida de 3 s con un retardo de lectura de 2 s, una corriente de lámpara a 4 mA y a una longitud de onda de 228,8 nm. Para la llama se empleó una mezcla de aire/acetileno, donde el flujo de aire fue de 3,5 L/min y el flujo de acetileno fue de 1,5 L/min.

Por otro lado, para la determinación de cromo se empleó un tiempo de medida de 5 s con un retardo de lectura de 5 s, una corriente de lámpara a 11 mA y a una longitud de onda de 357,9 nm. Para la llama se empleó una mezcla de N₂O/acetileno, donde el flujo de N₂O fue de 3,5 L/min y el flujo de acetileno fue de 4,5 L/min.

3.3.7 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

Se empleó el equipo de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) Agilent 7850 ubicado en el Instituto de Corrosión y Protección. Para los análisis se utilizó el método EPA 200.8 (1994).

3.4 Metodología

Para todos los ensayos se empleó agua ultrapura (grado Milli-Q y resistividad 18,2 MΩ.cm)

3.4.1 Síntesis de nanopartículas de hidroxiapatita

Una solución acuosa de 50 mL de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,60 M es añadida gota a gota a 100 mL de una solución $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,5 M bajo agitación constante a 300 rpm a un pH de 10 controlado por la adición de $\text{NaOH}_{(\text{ac})}$. Al término de la reacción, se mantiene la agitación durante 3 horas. Luego, se deja la solución sin agitar por 3 días, y posteriormente se procede a centrifugar tres veces a 2000 rpm por 7 minutos. Finalmente, el sólido se deja secando en la estufa a 40 °C hasta el día siguiente. A esta muestra se la denominó HAP-S. Una vez seco, una porción del sólido se llevó a calcinar a 600 °C por 6 horas, a esta muestra se le denominó HAP-T.

3.4.2 Caracterización de las nanopartículas de hidroxiapatita

Las nanopartículas de hidroxiapatita obtenidas fueron caracterizadas con las técnicas descritas en el acápite 3.3.

El análisis SEM-EDS nos brindó información sobre la composición química de las nanopartículas; así como la evidencia de las impurezas que podían estar presentes en la muestra debido a los reactivos remanentes durante la síntesis.

El espectro FT-IR confirmó la formación de la hidroxiapatita gracias a la corroboración de los grupos funcionales que forman parte de la estructura.

Los espectros obtenidos por DRX y Raman nos brindaron información sobre la estructura de las nanopartículas.

Las imágenes obtenidas por TEM nos brindaron información sobre la morfología y tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas.

Finalmente, la isoterma obtenida con el método de BET nos permitió determinar el área superficial y el tamaño promedio del poro de la estructura de la hidroxiapatita.

3.4.3 Estudio de adsorción de cadmio y cromo

Los estudios de adsorción están conformados por tres etapas:

- (i) la determinación del pH óptimo
- (ii) la determinación del tiempo óptimo de residencia
- (iii) la evaluación de las isotermas de Langmuir y Freundlich.

En las tres etapas se trabajó con cada metal de manera individual, es decir, sin ningún otro catión interferente.

○ Determinación de pH óptimo

En la primera etapa, los ensayos de adsorción se llevaron a cabo utilizando 10 mg de HAP-S en 10 mL de una solución estándar de 50 ppm del metal mediante agitación orbital continua a 180 rpm durante 24 horas para valores de pH de 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8. Dichos valores de pH fueron ajustados por medio de soluciones acuosas de HCl 2M o NaOH 2M. Al finalizar el tiempo establecido, las soluciones se filtraron mediante un filtro de membrana con tamaño

de poro de 0,45 μm . Las soluciones filtradas fueron analizadas por espectroscopía de adsorción atómica.

- Determinación del tiempo de residencia óptimo

Una vez establecido el pH óptimo de adsorción, se prosiguió con la segunda etapa con las mismas condiciones de la etapa anterior pero a tiempos de agitación distintos: 5, 10, 30, 45, 60, 90, 105, 120, 240, 360, 1080 y 1440 minutos.

- Determinación de la masa de adsorbente óptima

Por último, una vez establecidos el pH y el tiempo de residencia óptimos, se procedió con la tercera etapa bajo las mismas condiciones de la primera etapa con la diferencia que se empleó distintas masas de HAP-S: 1,00; 2,50; 5,00; 7,50 y 10,00 mg.

3.4.4 Ensayo de adsorción de cadmio y cromo de manera conjunta

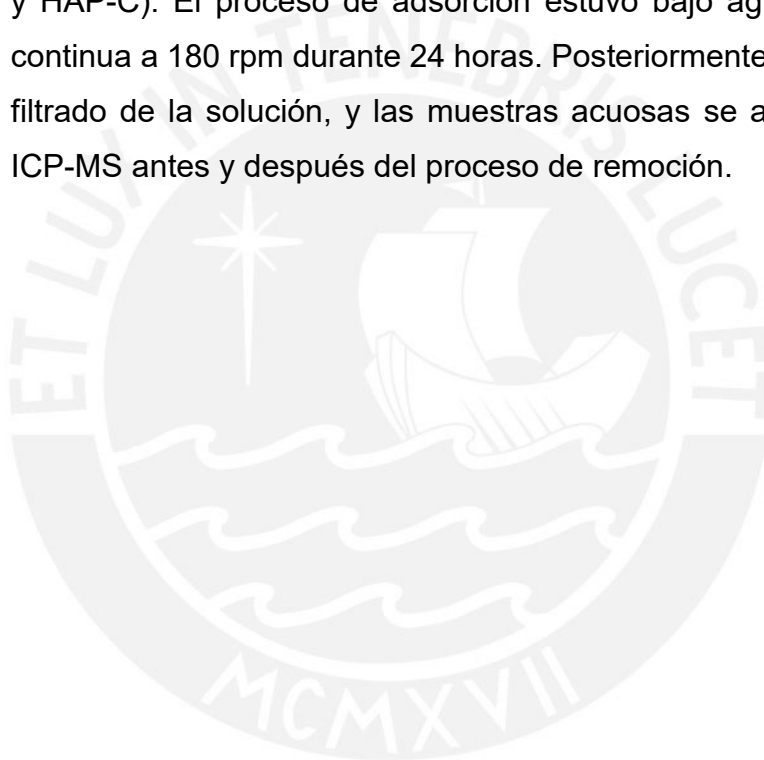
Con la finalidad de estudiar la interferencia de metales en la adsorción por parte de la HAP, se realizaron ensayos con soluciones mixtas que contenían Cd^{2+} y Cr^{3+} . Con los valores de pH y tiempo de residencia óptimos determinados para cada metal, se trabajó con dichas condiciones para soluciones que contienen ambos metales a una concentración de 50 ppm cada uno. Los adsorbentes empleados fueron: HAP-S y HAP comercial al cual denominamos HAP-C. El proceso de adsorción se realizó bajo agitación orbital continua a 180 rpm y una vez finalizado se realizó el filtrado de las muestras y su posterior análisis por espectroscopía de adsorción atómica.

3.4.5 Ensayo de adsorción con una muestra real de relave minero

Para realizar en análisis de remoción de metales, primero se procedió a originar el DAM a partir de una muestra de relave

procedente de una unidad minera polimetálica: mina Quiruvilca (Santiago de Chuco, La Libertad).

Para generarlo, 1 kg de muestra de relave seco fue colocado en una bandeja con agua ultrapura. La muestra fue expuesta al aire libre durante al menos cuatro semanas a fin de generar una solución ácida. El pH del efluente fue medido siguiendo la norma ASTM D1293-18.⁶⁶ Se filtraron 80 mL de solución con filtros de acetato de celulosa de 0,45 μm . Para los ensayos de remoción, se tomaron 60 mL del DAM generado y 60 mg del adsorbente (HAP-S y HAP-C). El proceso de adsorción estuvo bajo agitación orbital continua a 180 rpm durante 24 horas. Posteriormente, se realizó el filtrado de la solución, y las muestras acuosas se analizaron por ICP-MS antes y después del proceso de remoción.



Capítulo 4: Resultados y discusión

4.1 Caracterización de las muestras de nanopartículas de hidroxiapatita

Para la identificación de los grupos funcionales presentes en las estructuras de HAP-C, HAP-T y HAP-S se empleó las espectroscopías Raman y FT-IR, donde los resultados se muestran en las figuras 7 y 8, respectivamente. Es posible identificar en las tres muestras las señales características principalmente de las vibraciones de los grupos fosfatos correspondientes a la estructura de la HAP tanto en los espectros Raman como en los espectros FT-IR, y las cuales aparecen detalladas en las tablas 4 y 5. Durante el proceso de síntesis, debido a la disolución del CO₂ atmosférico, se genera en la solución iones carbonato, y es común que formen parte de la estructura de la HAP por el intercambio iónico con los grupos fosfatos de la misma. Ello se evidencia por la señal a 1075 cm⁻¹ en el espectro Raman de ambas muestras (HAP-T y HAP-S),⁶⁷ y por las bandas superpuestas a 1415 y 1450 cm⁻¹ en el espectro IR (región ampliada en la figura 8).⁶⁸

El espectro Raman correspondiente a la muestra HAP-C muestra una interferencia por fluorescencia, a diferencia de los espectros de HAP-T y HAP-S (ver Anexo I),⁶⁹ debido a ello se realizó una corrección de la línea de base y la señal correspondiente a 962 cm⁻¹ se muestra más ancha que las de HAP-T y HAP-S como se aprecia en la figura 7.⁷⁰ Esta interferencia ocurre comúnmente cuando el material de partida para la síntesis de HAP proviene de material biológico como huesos los cuales contienen moléculas orgánicas fluoróforas.⁶⁷

Una diferencia adicional se evidencia al comparar los espectros Raman de las muestras HAP-T y HAP-S. La proporción de las bandas a 1050 y 1075 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones del grupo fosfato y grupo carbonato,^{67,71} respectivamente, se puede deber a la transformación de HAP a un fosfato cálcico diferente y la pérdida de los grupos carbonato de la estructura de la misma ocasionado por el proceso térmico.⁷²

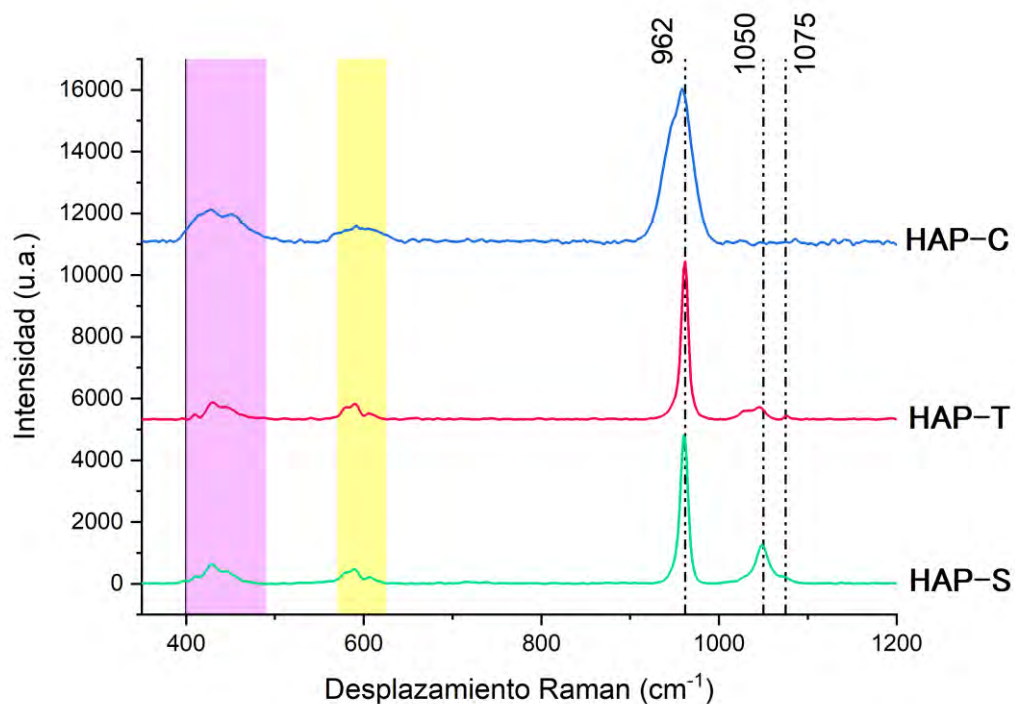


Figura 7. Espectros Raman de las muestras HAP-C, HAP-T y HAP-S. Para HAP-C, se realizó una corrección de la línea de base. Cada espectro ha sido desfasado para facilitar su análisis.

Tabla 4. Señales Raman características de la HAP.

Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	Asignación	Referencia
400 – 490	Flexión O-P-O	70
570 – 625	Estiramiento P-O	70
962	Estiramiento simétrico PO ₄ ³⁻	70
1050	Estiramiento asimétrico PO ₄ ³⁻	71
1075	Vibración CO ₃ ²⁻	67

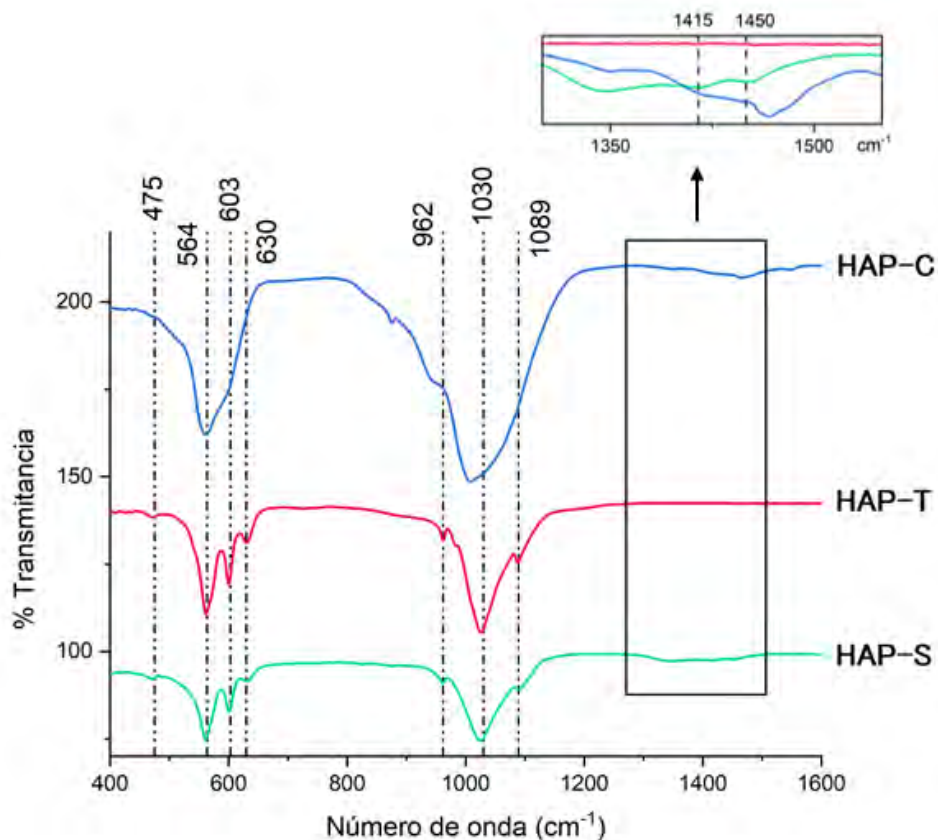


Figura 8. Espectros infrarrojo de las muestras HAP-C, HAP-T y HAP-S. Cada espectro ha sido desfasado para mejorar el análisis.

Tabla 5. Señales IR características de la HAP.

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación	Referencia
475	Estiramiento simétrico PO ₄ ³⁻	73
564	Flexión PO ₄ ³⁻	74
603	Flexión PO ₄ ³⁻	75
630	Estiramiento OH ⁻	71
962	Estiramiento simétrico PO ₄ ³⁻	76
1030	Estiramiento simétrico P=O	75
1089	Estiramiento simétrico PO ₄ ³⁻	77
1415 / 1450	Estiramiento CO ₃ ²⁻	68

Es importante mencionar que la muestra comercial (HAP-C) es una hidroxiapatita donde los grupos fosfatos de la estructura han sido parcialmente sustituidos por grupos silicato (SiO_4^{4-}). Ello se evidencia en el desplazamiento hacia valores menores de número de onda del espectro IR de las señales a 1030, 962 y 564 cm^{-1} , correspondientes a estos grupos sustituidos.⁷⁸

Por otro lado, los difractogramas de las tres muestras se pueden observar en la figura 9. Estos poseen los picos característicos de la HAP correspondientes a los planos 002 ($25,88^\circ$), 102 ($28,13^\circ$), 210 ($28,92^\circ$), 211 ($31,77^\circ$) y 130 ($39,79^\circ$). Sin embargo, en las muestras HAP-T y HAP-C se encuentran impurezas a $30,80^\circ$ y $32,60^\circ$ identificadas con los * y que corresponden a β -TCP (β fosfato tricálcico).⁷⁹ Si bien para HAP-S no se puede afirmar que dichas impurezas no existan debido a que esas señales pueden estar ocultas por las de la HAP, se empleó esta muestra para los ensayos de adsorción debido a que supone un menor costo de producción si el proceso se quiere llevar a escala industrial.

El cálculo del tamaño del cristal se realizó por medio de la ecuación de Scherrer con los datos correspondientes al plano 002. Los tamaños obtenidos fueron 22,7 nm; 24,6 nm y 23,5 nm para HAP-C, HAP-T y HAP-S respectivamente; lo que demuestra que el proceso de calcinación no afecta prácticamente a la dimensión del cristal.

Si bien la presencia de los iones carbonato y calcio durante el proceso de síntesis pueden suponer la posible formación de algún polimorfo de carbonato de calcio como la calcita, vaterita o aragonita; no se encontró evidencia de alguno de ellos en los espectros analizados.

La caracterización por TEM de HAP-S se muestra en la figura 10, la cual revela una morfología elongada e irregular de un tamaño promedio de $59,5 \pm 19,8$ nm.

Por último, los análisis por EDS demuestran que la proporción Ca/P es 1,81; lo cual es ligeramente superior a la proporción teórica de HAP (1,67)⁸⁰ y que puede deberse a la incorporación de iones carbonato a la estructura de la HAP.

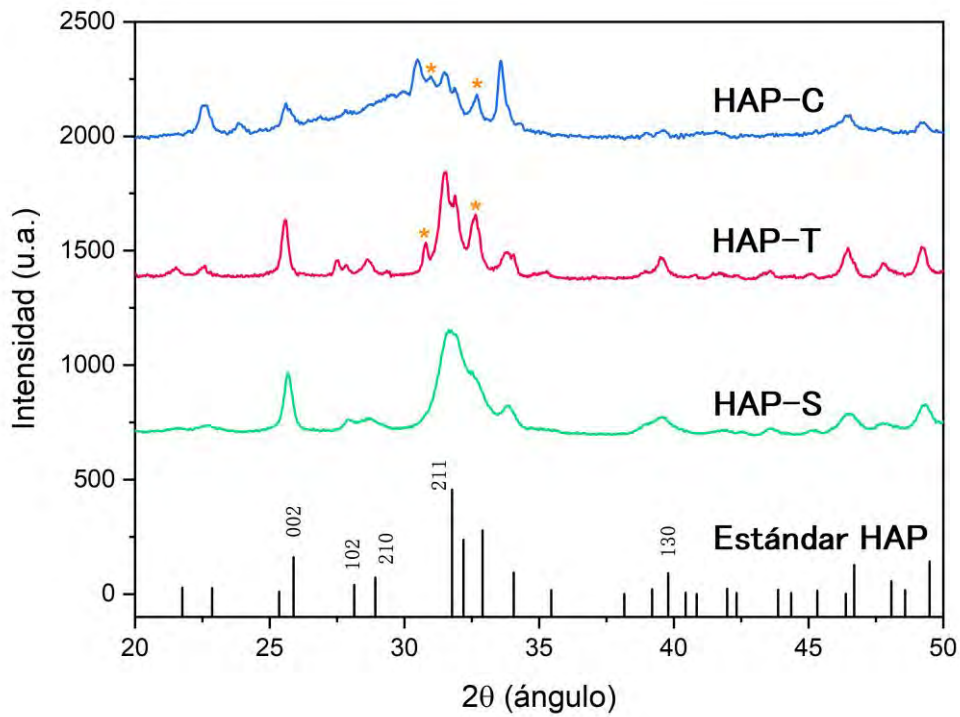


Figura 9. Difractogramas de las muestras HAP-C, HAP-T y HAP-S. Se identifican los planos más representativos de la HAP y sus intensidades relativas. *:β-TCP.

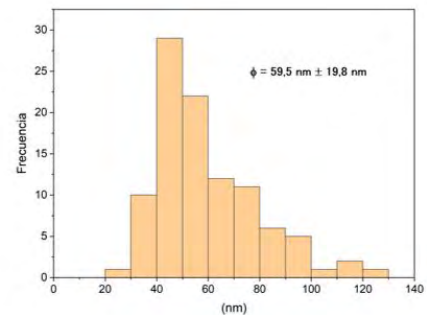
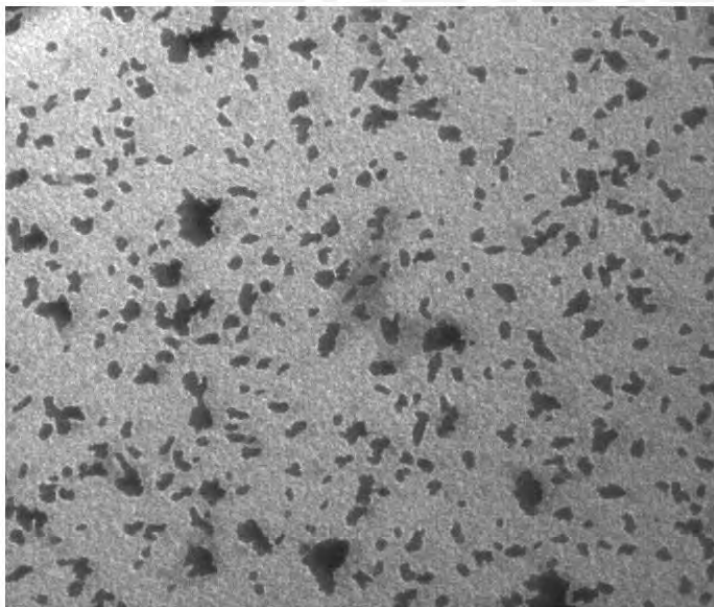


Figura 10. Micrografía TEM y el histograma del tamaño de partícula de HAP-S (100 partículas analizadas).

4.2 Ensayos de adsorción

4.2.1 Determinación del rango de pH óptimo

En la figura 11, se muestra el porcentaje de remoción para ambos cationes metálicos. En el caso del cadmio se observa que el rango óptimo de pH es de 3 a 8, donde se logra una remoción de casi el 100 %. En cuanto al cromo, dicho rango óptimo se logra desde 5 a 7. Para los ensayos de adsorción de los apartados posteriores se emplea el valor mínimo del rango óptimo determinado (para cadmio un pH=3, mientras que para cromo un pH=5), debido a que se desea aplicar este nanomaterial a muestras reales acuosas de relave minero, los cuales se encuentran a un pH bajo.

En el caso del cromo, resultados similares fueron reportados por Phuong *et al.*,⁸¹ y se podría deber a dos factores: el primero, que a valores de pH bajos, los sitios activos de adsorción se encuentran ocupados por los iones H⁺, y se van liberando de manera progresiva a medida que el pH de la solución aumenta; y el segundo, debido a que el tamaño del radio iónico del cromo (0,62 Å) es menor que el del calcio (0,99 Å), ello limita el proceso de intercambio iónico que ocurre en la red cristalina de la HAP.⁴⁸

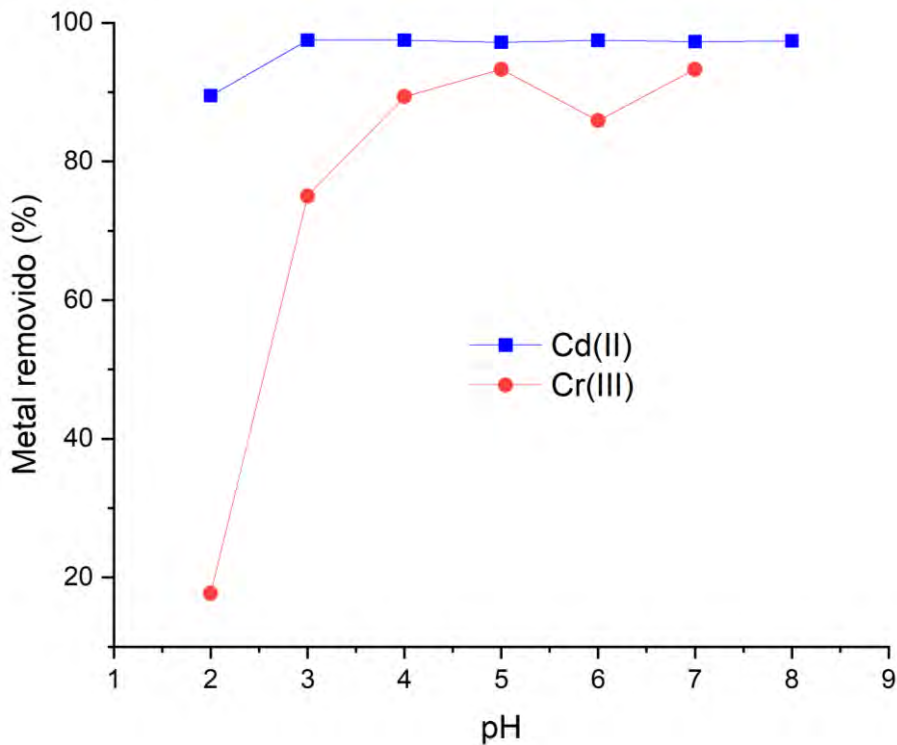
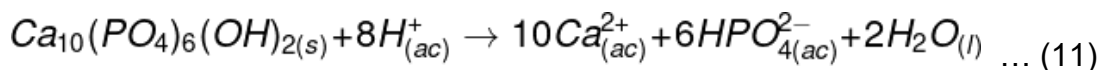


Figura 11. Efecto del pH en la remoción de Cd(II) y Cr(III). Cada punto representa el promedio de tres pruebas independientes.

Se debe resaltar que la HAP es inestable a $\text{pH} < 3$, por lo tanto los mecanismos de adsorción e intercambio iónico no son los únicos que participan de la remoción bajo estos valores de pH.⁸² Estudios previos han demostrado que en regiones de pH por debajo de 4, los cristales de HAP comienzan a disolverse gradualmente según la ecuación 11.^{47,83} De esta manera, las especies iónicas en solución como Ca^{2+} y HPO_4^{2-} pueden interactuar con los iones cadmio y cromo, y formar compuestos insolubles, contribuyendo de esta manera a la remoción de los metales de la solución.



4.2.2 Determinación del tiempo de residencia óptimo

Con los valores de pH óptimo determinados para ambos metales, se procedió con los ensayos de cinética. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 12, donde se aprecia que el cadmio es adsorbido de manera más rápida que el cromo. En los primeros 120 minutos se llega a adsorber alrededor del 90 % en el caso del cadmio; mientras que para cromo es necesario por lo menos 6 horas para alcanzar el equilibrio.

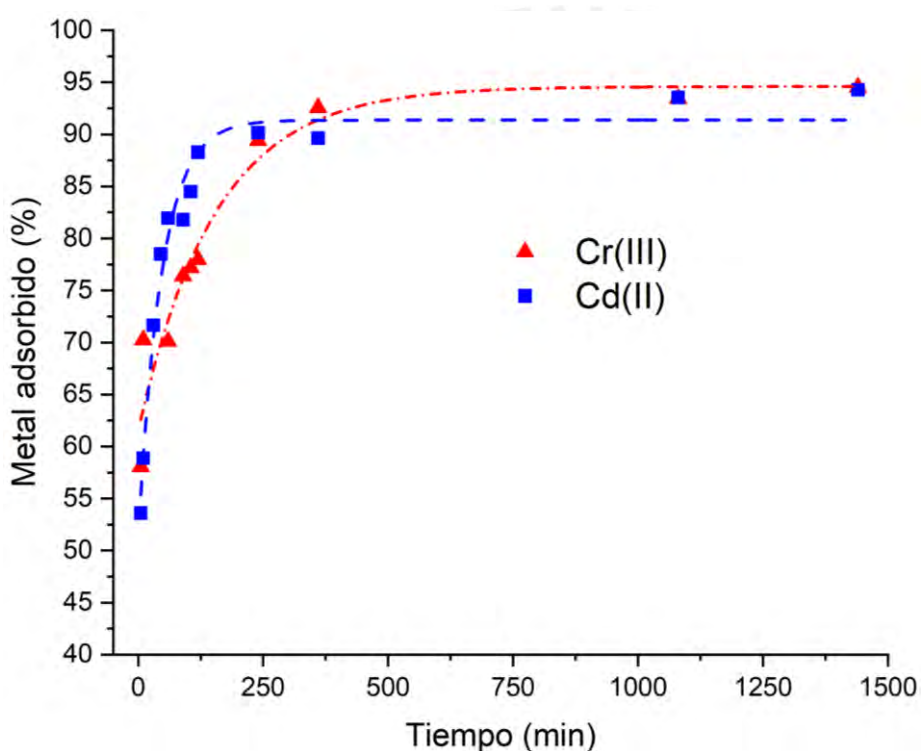


Figura 12. Cinética de adsorción para Cd(II) y Cr(III) a pH óptimos.

4.2.3 Ensayos de adsorción a pH y tiempo de residencia óptimos

Se procedió a los ensayos de adsorción con diferentes masas de HAP-S con las condiciones óptimas de pH y tiempo de residencia determinadas en las secciones anteriores: para cadmio, pH 3 y 2 h de tiempo de residencia; y para cromo, pH 5 y 6 h de tiempo de residencia.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6 y figura 13. Se observa una mayor adsorción para cromo (109,4 mg Cr³⁺/g HAP) que para cadmio (77,1 mg Cd²⁺/g HAP), la cual puede ser atribuida a una mayor interacción electrostática entre la superficie de la HAP y el cromo que tiene mayor carga iónica. Por otro lado, el porcentaje de adsorción aumenta a medida que la masa de adsorbente aumenta también, debido a la mayor cantidad de sitios activos para la adsorción. Sin embargo, se observa una tendencia opuesta con respecto a la capacidad de adsorción para ambos metales. Este fenómeno puede ser atribuido a una agregación parcial del adsorbente, lo que ocasiona una menor disponibilidad de los sitios activos para la adsorción.⁸⁴

De esta manera, los valores experimentales de la tabla 6 se correlacionaron con los modelos de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich. Los parámetros obtenidos para ambos modelos se muestran en la tabla 7. Los valores obtenidos de los coeficientes de correlación (R^2) son más altos en el modelo de Langmuir, lo que indica que este es el más adecuado para describir el proceso de adsorción para ambos metales, y que se lleva a cabo en sitios activos homogéneos y equivalentes en energía. Además, como se muestra en la tabla 7, el valor del coeficiente de adsorción para Langmuir (K_L) para ambos metales se encuentra entre 0 y 1, lo que indica que el proceso de adsorción es favorable para dicha isoterma.

Tabla 6. Adsorción de Cd(II) y Cr(III) a condiciones óptimas de pH y tiempo de residencia con diferentes masas de HAP-S.

Masa HAP (mg)	Cadmio			Cromo		
	Residual (mg/L) ^a	Capacidad de adsorción (mg/g) ^b	Adsorbido (%) ^c	Residual (mg/L) ^a	Capacidad de adsorción (mg/g) ^b	Adsorbido (%) ^c
1,0	42,29	77,1	15,4	39,06	109,4	21,9
2,5	35,41	58,3	29,2	23,87	104,5	52,3
5,0	22,89	54,2	54,2	11,82	76,4	76,4
7,5	14,61	47,2	70,8	7,49	56,7	85,0
10,0	8,80	41,2	82,4	3,16	46,8	93,7

a: concentración del metal en la solución

b: relación entre la masa del metal adsorbido por cada gramo de HAP-S

c: porcentaje de adsorción por parte de HAP-S: $\left(\frac{\text{concentración inicial} - \text{residual}}{\text{concentración inicial}} \times 100 \right)$

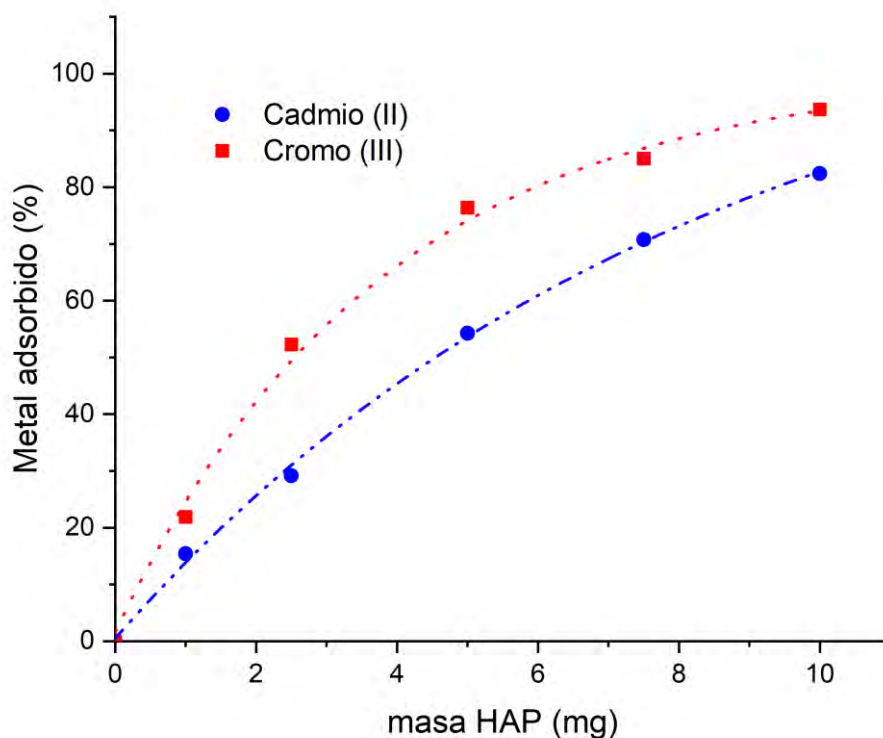


Figura 13. Adsorción de Cd(II) y Cr(III) a pH y tiempo de residencia óptimos con diferentes masas de HAP-S. Cada punto representa el promedio de tres ensayos independientes.

Tabla 7. Parámetros de adsorción para Cd(II) y Cr(III) de los modelos de Langmuir y Freundlich.

Metal	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_L	R^2	K_F	n	R^2
Cadmio	90,09	0,08	0,901	18,86	2,89	0,886
Cromo	131,58	0,13	0,986	29,61	2,70	0,961

Para verificar que el mecanismo de intercambio iónico se encuentra presente en el proceso de remoción, se analizaron por difracción de rayos X las muestras a condiciones óptimas para cadmio y cromo y, además, una muestra mixta la cual

contenía ambos metales en solución a condiciones de pH 5 y 6 horas de tiempo de residencia. Los resultados se muestran en la figura 14, donde se aprecia un desplazamiento de los picos principales correspondientes a la HAP (HAP-S, gris) de los planos 002 y 211 para las tres muestras, los cuales son los más intensos y no se superponen con alguna señal de otro fosfato cálcico o hidroxiapatita sustituida por carbonato o silicato.⁸⁵ El mayor desplazamiento se da con la solución con cadmio (HAP-S + Cd, rojo), luego con la solución mixta (HAP-S + mixto, verde), y por último la solución con cromo (HAP-S + Cr, azul). Esto se debe principalmente a que es más factible el intercambio iónico del calcio con iones metálicos de tamaño de radio iónico similar o superior, que con iones de radio iónico inferior.⁴⁸ El calcio (0,99 Å) y el cadmio (0,97 Å) poseen un radio iónico similar, a diferencia que el cromo (0,62 Å) el cual es inferior. En cuanto a la solución mixta se observa un desplazamiento intermedio en comparación con el desplazamiento determinado para el cadmio y cromo, debido a la competencia de estos dos iones en el proceso de intercambio iónico. Con estos resultados podemos concluir que el Cr^{3+} se estaría removiendo preferentemente por adsorción que por intercambio iónico frente al Cd^{2+} .

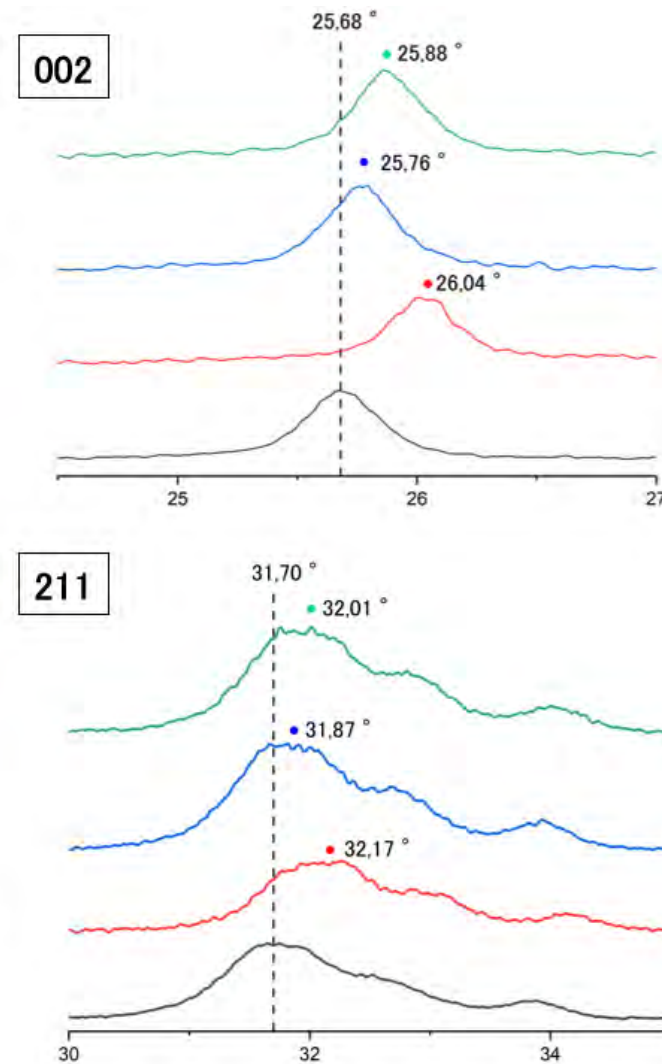
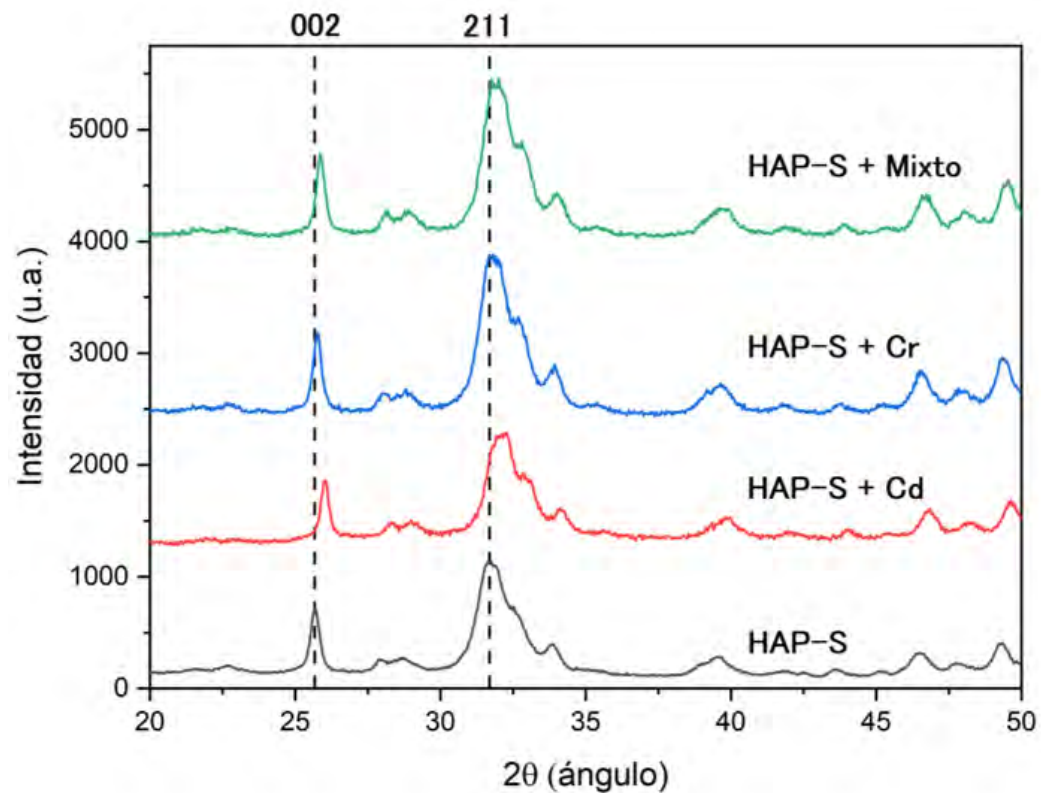


Figura 14. Difractogramas de HAP-S y posterior al ensayo con cadmio (HAP-S + Cd), cromo (HAP-S + Cr) y la solución mixta (HAP-S + Mixto). Se muestran las zonas ampliadas correspondientes a los planos 002 y 211.

4.3 Comparación del desempeño de adsorción entre HAP-C y HAP-S

4.3.1 Ensayo de adsorción a condiciones óptimas de pH y tiempo de residencia

Se realizó el ensayo de adsorción con ambos metales en soluciones a las condiciones óptimas de pH y tiempo de residencia: una solución a pH=3 y 2 horas de tiempo de residencia, y otra solución a pH=5 y 6 horas de tiempo de residencia. Dichos resultados se muestran en la tabla 8, donde se aprecia que para HAP-S existe una preferencia en la adsorción para cadmio, ya que como se vio en la cinética, la adsorción de cadmio es mucho más rápida que para cromo, y por lo tanto los sitios activos de adsorción son ocupados en mayor proporción por cadmio. Por otro lado, en cuanto a la HAP-C, no se detectó ninguno de los dos metales en solución, por lo que supone una adsorción cercana al 100%.

Tabla 8. Porcentaje de adsorción de cadmio(II) y cromo(III) a condiciones óptimas de pH y tiempo de residencia para HAP-C y HAP-S.

Metal	Tiempo de contacto	% adsorción	
		HAP-C	HAP-S
Cadmio	2h	n.d	81,3
	6h	n.d	85,0
Cromo	2h	n.d	69,6
	6h	n.d	78,9

n.d: no detectado

Sin embargo, los ensayos de adsorción – desorción de N₂ realizadas a ambas muestras indican que HAP-S posee una mayor área superficial y un menor tamaño de poro que HAP-C, tal como se muestra en la tabla 9. Además, en la figura 15, donde se muestran las isotermas de adsorción de N₂ para ambas muestras, solo HAP-S presenta un ciclo de histéresis del tipo H1 correspondiente a poros estrechos lo que indicaría la composición predominante de microporos en la estructura del material.

Tabla 9. Área superficial, volumen de poro y radio de poro de HAP-C y HAP-S.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{poro} (cm ³ /g)	radio _{poro} (nm)
HAP-C	15,7	0,06	>40
HAP-S	140,5	0,45	7,0

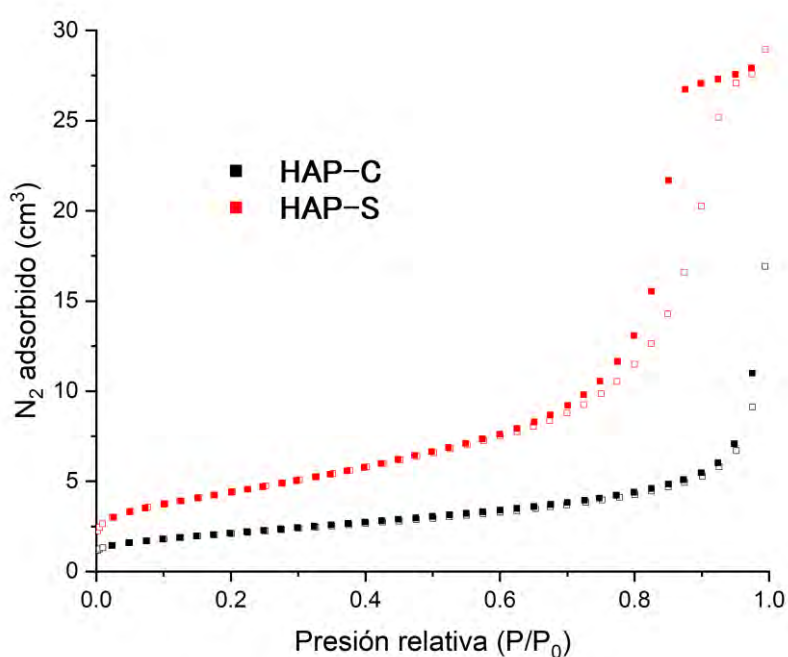


Figura 15. Isotermas de adsorción de N₂ de HAP-C y HAP-S. □: adsorción, ■: desorción.

Esta elevada capacidad de remoción por parte de HAP-C hace suponer que los mecanismos de adsorción e intercambio iónico no son los únicos presentes en el proceso de remoción, tal como se mencionó en el apartado 3.2.1. A condiciones de pH menores a 4, la hidroxiapatita es susceptible a disolverse parcialmente, lo que ocasiona la liberación de iones fosfato y silicato (solo en el caso de HAP-C) en la solución. Luego, dichos iones pueden interactuar con los iones cadmio y cromo para poder formar los correspondientes fosfatos y silicatos metálicos sólidos.



4.3.2 Ensayo de adsorción utilizando la solución acuosa proveniente de un relave minero

Se evaluó el desempeño de ambas muestras (HAP-C y HAP-S) con un efluente generado a partir de un relave minero, el cual se encuentra a pH 2. En la figura 16.A, se aprecia una alta concentración de Fe, en comparación con los demás metales presentes, debido al proceso continuo de oxidación de la pirita (FeS_2). Para las figuras 16.B y 16.C, los valores muestran el aumento o disminución de la concentración de los metales en la solución luego del proceso de adsorción: un valor positivo indica un aumento de la concentración metal en la solución, mientras que un valor negativo indica una disminución de la concentración del metal en la solución.

A pesar de la alta concentración de hierro, los materiales son capaces de remover una fracción de los demás metales en solución, lo que podría indicar que la cinética de adsorción para el hierro no es tan elevada.

Adicionalmente, se presentan las micrografías SEM de las muestras de HAP-S antes y después del ensayo de adsorción, así como los análisis por EDS (figura 17). Antes del proceso de adsorción (figura 17.A), se observa que la superficie del material es lisa y que corresponde a la hidroxiapatita debido a los picos característicos de calcio y fósforo. Luego de la adsorción (figura 17.B) se observa que la superficie del material se encuentra recubierta por un sólido, donde el análisis por EDS muestra los picos correspondientes a Fe (Fe^{2+} : 0,62 Å; Fe^{3+} : 0,55 Å) y As (As^{3+} : 0,58 Å; As^{5+} : 0,46 Å), que son los elementos con mayor concentración de la solución de relave minero.

Por otro lado, el aumento de iones calcio en la solución no solo se debe al mecanismo de intercambio iónico; sino también, a la disolución parcial de la HAP ocasionada por el medio ácido donde se encuentra (pH 2). Esto refuerza la hipótesis planteada en el apartado 3.3.1 de la formación de sólidos a partir de la interacción de los iones fosfato con los iones metálicos, y que se evidencia en las micrografías SEM (figura 17.B), y con ello que el mecanismo de disolución – precipitación contribuye también a la remoción de los metales en solución.

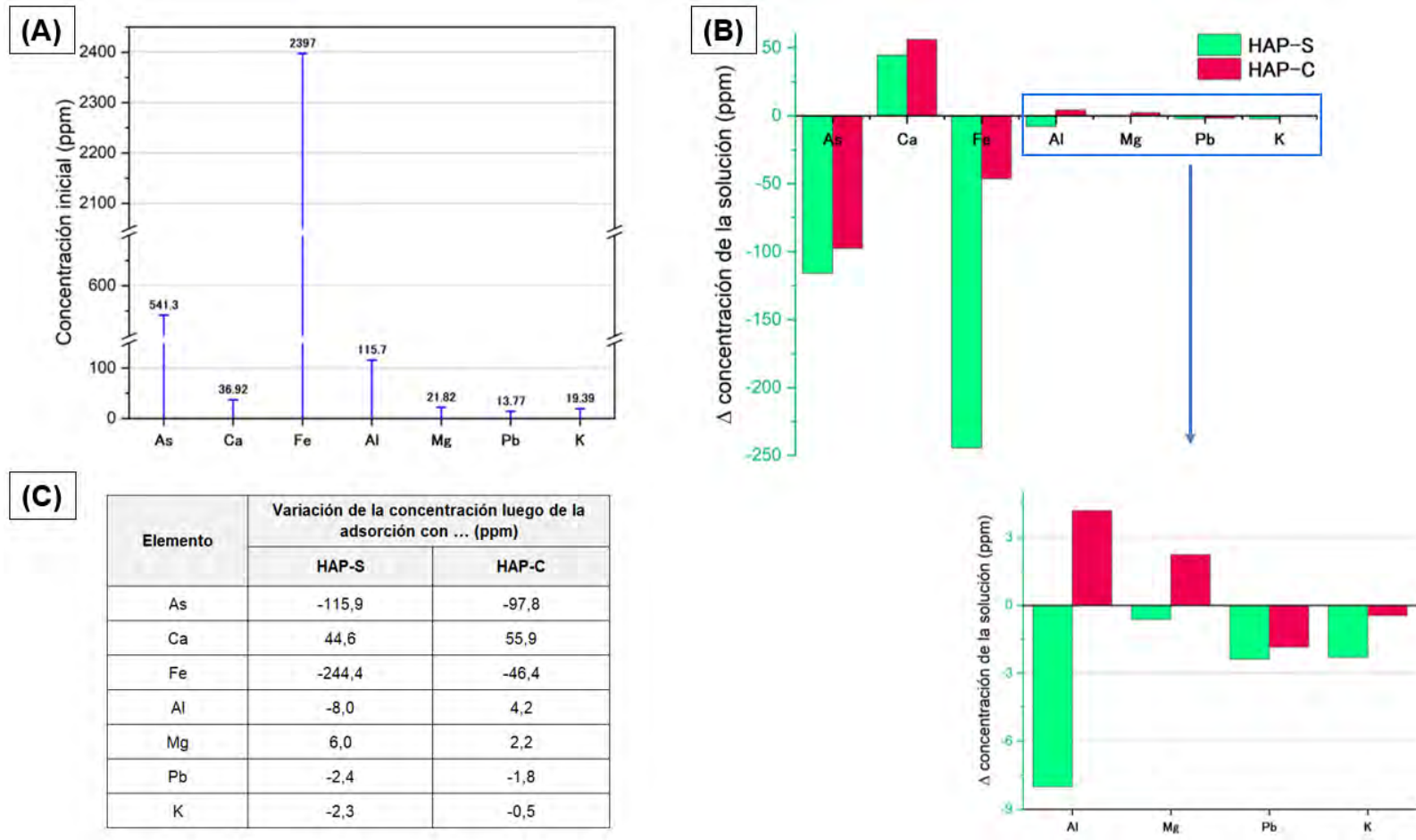


Figura 16. Resumen del ensayo de adsorción de la hidroxiapatita con la solución acuosa de relave minero. **(A)**: concentración inicial de los elementos en la solución acuosa de relave minero. **(B)** y **(C)**: variación de la concentración de los elementos en la solución luego del ensayo de adsorción con HAP-S y HAP-C.

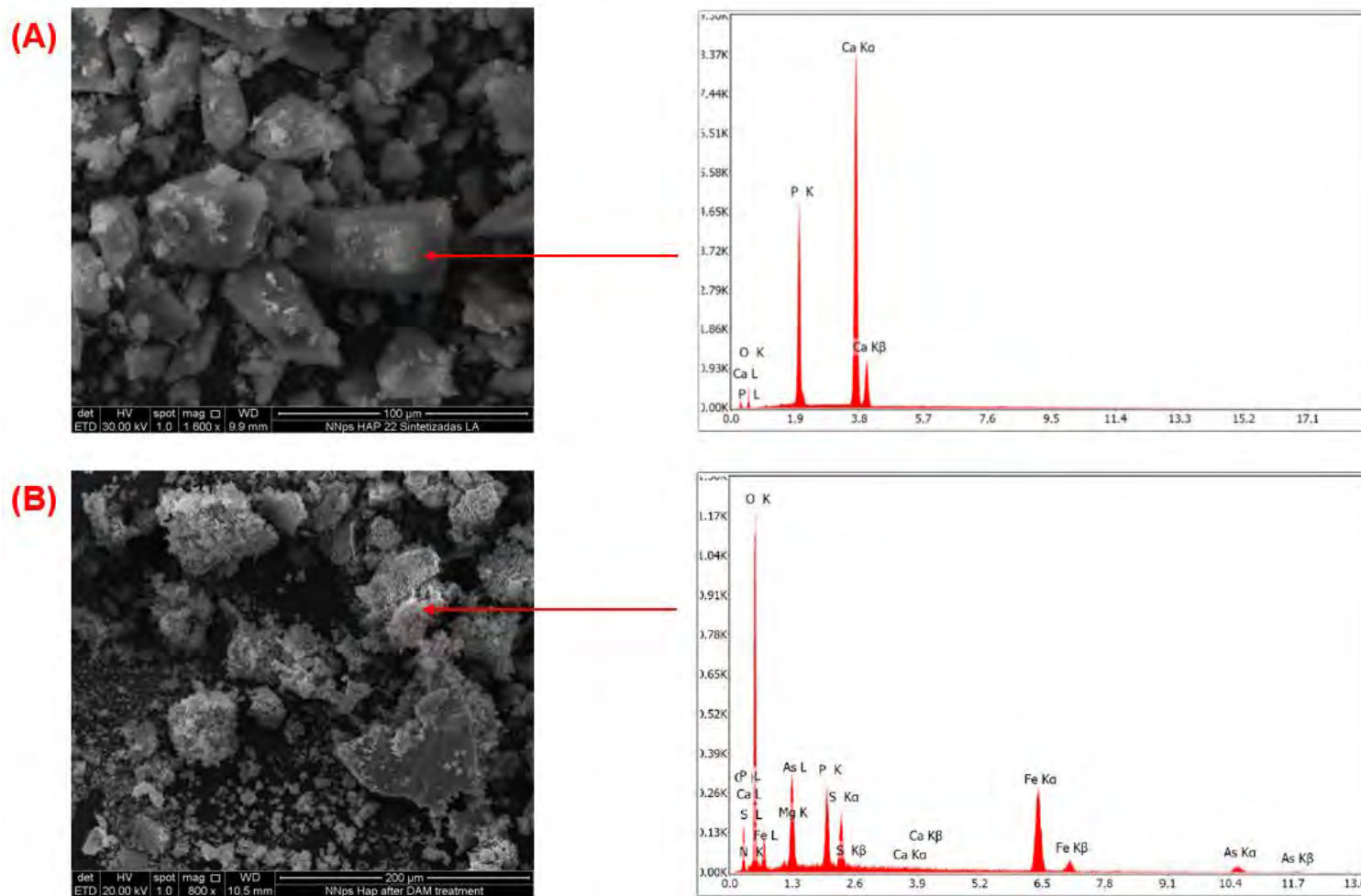


Figura 17. Micrografías SEM de HAP-S antes (A) y después (B) del ensayo de adsorción con la muestra acuosa de relave minero y su correspondiente ensayo EDS.

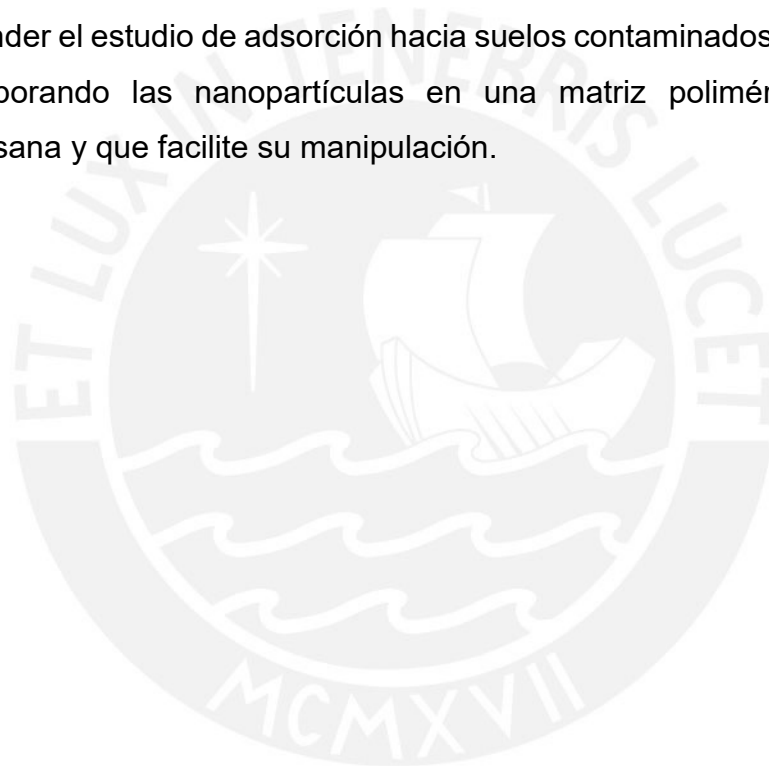
Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

- Se logró sintetizar nanopartículas de hidroxiapatita de un tamaño promedio de $59,5 \pm 19,8$ nm con una alta área mesoporosa ($140,5$ m²/g). No se detectó ningún otro fosfato cálcico presente en la estructura mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman.
- Se determinó el pH y el tiempo de contacto óptimos para la adsorción de los iones metálicos. Para Cd(II) fue a pH 3 y 2 h; mientras que para Cr(III) fue a pH 5 y 6 h. Se pudo determinar, para ambos metales, que sus isotermas de adsorción se ajusta mejor al modelo de Langmuir.
- La adsorción llevada a cabo en una solución mixta de cadmio y cromo demuestra una preferencia en la adsorción por cadmio tanto para HAP-C como para HAP-S, y un porcentaje de remoción mayor por parte de HAP-C. Por otro lado, el mecanismo de intercambio iónico entre el calcio que pertenece a la estructura de la HAP y los iones metálicos en solución se da más fácilmente con el cadmio que con el cromo. Ello debido a que calcio y cadmio poseen un radio iónico similar, a diferencia que el cromo, el cual es mucho menor.
- El ensayo con la solución de relave minero demuestra la capacidad de remoción de diferentes elementos. La alta concentración de hierro en la solución no impide la remoción de otros elementos como el arsénico y el plomo, lo que indicaría que la cinética de hierro no es tan elevada.
- Se propone que el mecanismo de disolución – precipitación también contribuye a la remoción del metal en solución debido a la disolución de HAP por encontrarse en un medio ácido.

5.2 Recomendaciones

- Ampliar el ensayo de adsorción para otros elementos de relevancia en la remediación de aguas como el Pb^{+2} (1,20 Å), As^{3+} (0,58 Å) o Hg^{2+} (1,02 Å).
- Modificar la superficie de la nanopartícula con moléculas inocuas para el medio ambiente como el tripolifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) y evaluar su desempeño en la adsorción de iones metálicos.
- Extender el estudio de adsorción hacia suelos contaminados con metales, incorporando las nanopartículas en una matriz polimérica como la quitosana y que facilite su manipulación.



ANEXO I

Espectros Raman sin procesar

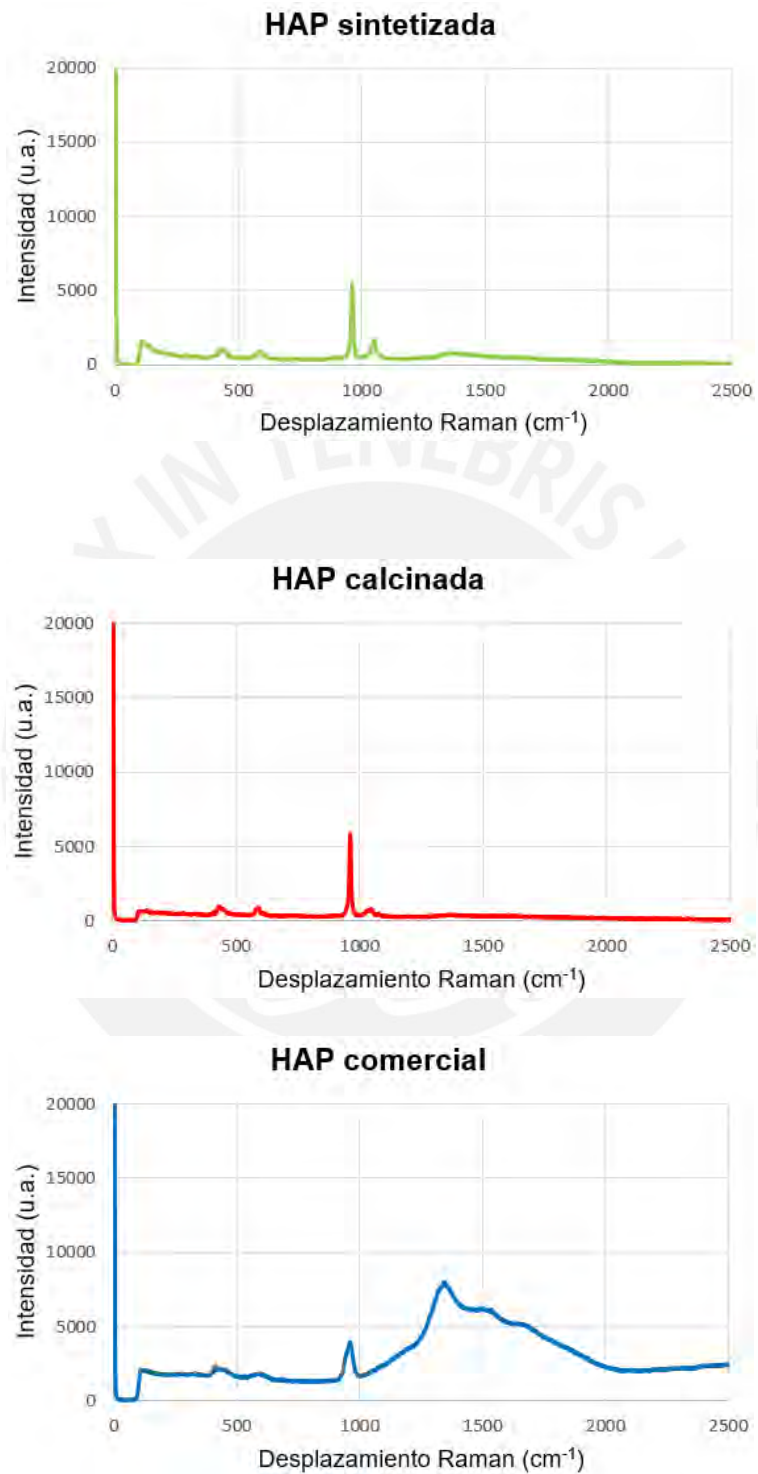


Figura 18. Espectros Raman sin procesar de las muestras de HAP sintetizada, HAP calcinada y HAP comercial..

Capítulo 6: Referencias bibliográficas

- (1) Boletín estadístico minero N° 2. Ministerio de Energía y Minas. Lima. **2022**.
- (2) Boletín estadístico minero N° 10. Ministerio de Energía y Minas. Lima. **2022**.
- (3) Rodbell, D. T.; Delman, E. M.; Abbott, M. B.; Besonen, M. T.; Tapia, P. M. The heavy metal contamination of Lake Junin National Reserve, Peru: An unintended consequence of the juxtaposition of hydroelectricity and mining. *GSA Today*. **2014**, 24, DOI: 10.1130/GSATG200A.1.
- (4) Guittard, A. *et al.* Trace-metal contamination in the glacierized Rio Santa watershed, Peru. *Environmental Monitoring and Assessment*. **2017**, 189, DOI: 10.1007/s10661-017-6353-0.
- (5) Lopez, E. *et al.* Agua e industrias extractivas: cambios y continuidades en los Andes. (Instituto de Estudios Peruanos, 2011), pp. 43 - 49.
- (6) Castillo, L. *et al.* Pasivos ambientales mineros en el Perú: Resultados de la auditoría de desempeño sobre gobernanza para el manejo integral de los PAM. Documento de Política en Control Gubernamental. Contraloría General de la República. Lima. **2021**.
- (7) Reporte Mensual de Conflictos Sociales N° 225 - Noviembre 2022. Defensoría del Pueblo.
- (8) Skousen, J. G.; Ziemkiewicz, P. F.; McDonald, L. M. Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. *The Extractive Industries and Society*. **2019**, 6, 241–249. DOI: 10.1016/J.EXIS.2018.09.008.
- (9) Simate, G.; Ndlovu, S. Acid mine drainage: challenges and opportunities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2014**, 2, 1785–1803. DOI: 10.1016/j.jece.2014.07.021.
- (10) Tumialán, P. H. La geología en relación al sistema ecológico en el Perú. *Revista del Instituto de Investigación FIGMMG*. **2013**, 7, 9–15.

- (11) Yang, M.; Lu, C.; Quan, X.; Cao, D. Mechanism of Acid Mine Drainage Remediation with Steel Slag: A Review. *ACS Omega*. **2021**, *6*, 30205–30213. DOI: 10.1021/acsomega.1c03504.
- (12) Ogbughalu, O. T. *et al.* Role of microbial diversity for sustainable pyrite oxidation control in acid and metalliferous drainage prevention. *Journal of Hazardous Materials*. **2020**, *393*, 122338. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.122338.
- (13) Rietra, R. The relation between the molecular structure and ion adsorption on goethite. Tesis doctoral. Wageningen University, Wageningen, The Netherlands. **2001**, 1–3.
- (14) Sahoo, T. R.; Prelot, B. Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*. **2020**, 161–222. DOI:10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4 DOI: 10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4.
- (15) Wang, J.; Guo, X. Rethinking of the intraparticle diffusion adsorption kinetics model: Interpretation, solving methods and applications. *Chemosphere*. **2022**, *309*, 136732. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.136732.
- (16) Sing, K. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*. **1985**, *57*, 603–619. DOI: 10.1351/pac198557040603.
- (17) Mukhtar, A.; Mellon, N.; Saqib, S.; Lee, S.; Bustam, M. Extension of BET theory to CO₂ adsorption isotherms for ultra-microporosity of covalent organic polymers. *SN Applied Sciences*. **2020**, *2*, 1232. DOI: 10.1007/s42452-020-2968-9.
- (18) Vijayaraghavan, K.; Padmesh, T. V. N.; Palanivelu, K.; Velan, M. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*. **2006**, *133*, 304–308. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2005.10.016.

- (19) Adamson, A.; Gast, A. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley. **1997**, 6^o edición.
- (20) Papageorgiou, S. K. *et al.* Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials*. **2006**, *137*, 1765–1772. DOI: 10.1016/J.JHAZMAT.2006.05.017.
- (21) Karnib, M.; Kabbani, A.; Holail, H.; Olama, Z. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. *Energy Procedia*. **2014**, *50*, 113–120. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.06.014.
- (22) Álvarez-Ayuso, E.; García-Sánchez, A.; Querol, X. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*. **2003**, *37*, 4855–4862. DOI: 10.1016/j.watres.2003.08.009.
- (23) Afkhami, A.; Saber-Tehrani, M.; Bagheri, H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, *181*, 836–844. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.089.
- (24) Jain, P.; Varshney, S.; Srivastava, S. Site-specific functionalization for chemical speciation of Cr(III) and Cr(VI) using polyaniline impregnated nanocellulose composite: equilibrium, kinetic, and thermodynamic modeling. *Applied Water Science*. **2017**, *7*, 1827–1839. DOI: 10.1007/s13201-015-0356-1.
- (25) Fernane, F. *et al.* Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxylapatite particles. *Materials Characterization*. **2008**, *59*, 554–559. DOI: 10.1016/J.MATCHAR.2007.04.009.
- (26) Zhang, Z. *et al.* Immobilization of lead and cadmium from aqueous solution and contaminated sediment using nano-hydroxyapatite. *Environmental Pollution*. **2010**, *158*, 514–519. DOI: 10.1016/J.ENVPOL.2009.08.024.
- (27) Núñez, D. *et al.* Heavy metal removal from aqueous systems using hydroxyapatite nanocrystals derived from clam shells. *RSC Advances*. **2019**, *9*, 22883. DOI: 10.1039/C9RA04198B.

- (28) Meski, S. *et al.* Synthesis of hydroxyapatite from mussel shells for effective adsorption of aqueous Cd(II). *Water Science & Technology*. **2019**, *80*, 1226–1237. DOI: 10.2166/wst.2019.366.
- (29) Saha, D.; Grappe, H. A. Adsorption properties of activated carbon fibers. *Activated Carbon Fiber and Textiles*. **2017**, 143–165. doi:10.1016/B978-0-08-100660-3.00005-5 DOI: 10.1016/B978-0-08-100660-3.00005-5.
- (30) Xu, L. *et al.* Pore Structure and Fractal Characteristics of Different Shale Lithofacies in the Dalong Formation in the Western Area of the Lower Yangtze Platform. *Minerals*. **2020**, *10*, 72. DOI: 10.3390/min10010072.
- (31) Yurdakal, S.; Garlisi, C.; Özcan, L.; Bellardita, M.; Palmisano, G. (Photo)catalyst Characterization Techniques: Adsorption Isotherms and BET, SEM, FTIR, UV–Vis, Photoluminescence, and Electrochemical Characterizations. *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*. **2019**, 87–152. doi:10.1016/B978-0-444-64015-4.00004-3 DOI: 10.1016/B978-0-444-64015-4.00004-3.
- (32) Limousin, G. *et al.* Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*. **2007**, *22*, 249–275. DOI: 10.1016/J.APGEOCHEM.2006.09.010.
- (33) Dorozhkin, S. Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine. *Materials*. **2009**, *2*, 399–498. DOI: 10.3390/ma2020399.
- (34) Palmer, L.; Newcomb, C.; Kaltz, S.; Spoerke, E.; Stupp, S. Biomimetic Systems for Hydroxyapatite Mineralization Inspired By Bone and Enamel. *Chemical Reviews*. **2008**, *108*, 4754–4783. DOI: 10.1021/cr8004422.
- (35) Zhang, Y.; Zhu, Y.; Chen, F.; Sun, T.; Jiang, Y. Ultralong hydroxyapatite microtubes: solvothermal synthesis and application in drug loading and sustained drug release. *CrystEngComm*. **2017**, *19*, 1965–1973. DOI: 10.1039/C6CE02394K.

- (36) Gritsch, L. *et al.* Chitosan/hydroxyapatite composite bone tissue engineering scaffolds with dual and decoupled therapeutic ion delivery: copper and strontium. *Journal of Materials Chemistry B*. **2019**, *7*, 6109–6124. DOI: 10.1039/C9TB00897G.
- (37) Brazdis, R. I. *et al.* Recent Progress in the Application of Hydroxyapatite for the Adsorption of Heavy Metals from Water Matrices. *Materials*. **2021**, *14*, 6898. DOI: 10.3390/ma14226898.
- (38) Choi, S.; Jeong, Y. The removal of heavy metals in aqueous solution by hydroxyapatite/cellulose composite. *Fibers and Polymers*. **2008**, *9*, 267–270. DOI: 10.1007/s12221-008-0042-0.
- (39) Eliaz, N.; Metoki, N. Calcium Phosphate Bioceramics: A Review of Their History, Structure, Properties, Coating Technologies and Biomedical Applications. *Materials*. **2017**, *10*, 134. DOI: 10.3390/ma10040334.
- (40) Hughes, J.; Rakovan, J. Structurally Robust, Chemically Diverse: Apatite and Apatite Supergroup Minerals. *Elements*. **2015**, *11*, 165–170. DOI: 10.2113/GSELEMENTS.11.3.165.
- (41) Brunton, P. *et al.* Treatment of early caries lesions using biomimetic self-assembling peptides – a clinical safety trial. *British Dental Journal*. **2013**, *215*, E6. DOI: 10.1038/sj.bdj.2013.741.
- (42) Qi, C.; Musetti, S.; Fu, L.; Zhu, Y.; Huang, L. Biomolecule-assisted green synthesis of nanostructured calcium phosphates and their biomedical applications. *Chemical Society Reviews*. **2019**, *48*, 2698–2737. DOI: 10.1039/C8CS00489G.
- (43) Caviedes Rubio, D.; Muñoz Calderón, R.; Perdomo Gualtero, A.; Rodríguez Acosta, D.; Sandoval Reyes, I. Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*. **2015**, *13*, 73–90.
- (44) Nayak, A.; Bhushan, B. Hydroxyapatite as an advanced adsorbent for removal of heavy metal ions from water: Focus on its applications and limitations. *Materials Today: Proceedings*. **2021**, *46*, 11029–11034. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.02.149.

- (45) El-Nagar, D.; Massoud, S.; Ismail, S. Removal of some heavy metals and fungicides from aqueous solutions using nano-hydroxyapatite, nano-bentonite and nanocomposite. *Arabian Journal of Chemistry*. **2020**, *13*, 7695–7706. DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.09.005.
- (46) Lee, C.; Kim, H.; Kwon, J. The removal of heavy metals using hydroxyapatite. *Environmental Engineering Research*. **2005**, *10*, 205–212. DOI: 10.4491/eer.2005.10.5.205.
- (47) Takeuchi, Y.; Arai, H. Removal of coexisting Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from water by addition of hydroxyapatite powder. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. **1990**, *23*, 75–80. DOI: 10.1252/JCEJ.23.75.
- (48) Reichert, J.; Binner, J. An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Materials Science*. **1996**, *31*, 1231–1241. DOI: 10.1007/BF00353102.
- (49) Mavropoulos, E. *et al.* Studies on the Mechanisms of Lead Immobilization by Hydroxyapatite. *Environmental Science Technology*. **2002**, *36*, 1625–1629.
- (50) Ferreira Brum, F. *et al.* Equilibrium Studies of Mn(II), Pb(II) and Cr(III) in Bone Char. *Chemical Engineering Transactions*. **2010**, *21*, 721–726. DOI: 10.3303/CET1021121.
- (51) Omar, S.; Muhamad, M.; Chuan, L.; Hadibarata, T.; Chuang Teh, Z. A Review on Lead Sources, Occurrences, Health Effects, and Treatment Using Hydroxyapatite (HAp) Adsorbent Made from Fish Waste. *Water, Air, & Soil Pollution*. **2019**, *230*, 275. DOI: 10.1007/s11270-019-4312-9.
- (52) Peld, M.; Tonsuaadu, K.; Bender, V. Natural and synthetic apatites as sorbents for Cd²⁺ and Cr³⁺ ions from aqueous solutions. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*. **2004**, *53*, 75–90.
- (53) Hillier, R.; Lumsdon, D.; Brydson, R.; Paterson, E. Hydrogarnet: a host phase for Cr(VI) in chromite ore processing residue (COPR) and other high pH wastes. *Environmental Science Technology*. **2007**, *41*, 1921–1927. DOI: 10.1021/es0621997.

- (54) Geelhoed, J. S. *et al.* Identification and geochemical modeling of processes controlling leaching of Cr(VI) and other major elements from chromite ore processing residue. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **2002**, *66*, 3927–3942. DOI: 10.1016/S0016-7037(02)00977-8.
- (55) Perkins, R. B.; Palmer, C. D. Solubility of $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, the chromate analog of ettringite; 5–75°C. *Applied Geochemistry*. **2000**, *15*, 1203–1218. DOI: 10.1016/S0883-2927(99)00109-2.
- (56) Földi, C.; Dohrmann, R.; Matern, K.; Mansfeldt, T. Characterization of chromium-containing wastes and soils affected by the production of chromium tanning agents. *Journal of Soils and Sediments*. **2013**, *13*, 1170–1179. DOI: 10.1007/s11368-013-0714-2.
- (57) Matern, K.; Kletti, H.; Mansfeldt, T. Chemical and mineralogical characterization of chromite ore processing residue from two recent Indian disposal sites. *Chemosphere*. **2016**, *155*, 188–195. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.04.009.
- (58) Kubier, A.; Wilkin, R. T.; Pichler, T. Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied Geochemistry*. **2019**, *108*, 104388. DOI: 10.1016/J.APGEOCHEM.2019.104388.
- (59) Tabelin, C. B. *et al.* Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: A review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. *Science of The Total Environment*. **2018**, *645*, 1522–1553. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.07.103.
- (60) Bostick, B. C.; Fendorf, S.; Fendorf, M. Disulfide disproportionation and CdS formation upon cadmium sorption on FeS_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **2000**, *64*, 247–255. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00295-1.
- (61) Shaibur, M. Heavy metals in chrome-tanned shaving of the tannery industry are a potential hazard to the environment of Bangladesh. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. **2023**, *7*, 100281. DOI: 10.1016/j.cscee.2022.100281.

- (62) Maraz, K. Benefits and problems of chrome tanning in leather processing: Approach a greener technology in leather industry. *Materials Engineering Research*. **2021**, 3, 156–164. DOI: 10.25082/MER.2021.01.004.
- (63) Gao, Z.; Geng, Y.; Xiao, S.; Zhuang, M. Mapping the global anthropogenic chromium cycle: implications for resource efficiency and potential supply risk. *Environmental Science Technology*. **2022**, 56, 10904–10915. DOI: 10.1021/acs.est.2c00709.
- (64) Johnson, J.; Schewel, L.; Graedel, T. The contemporary anthropogenic chromium cycle. *Environmental Science Technology*. **2006**, 40, 7060–7069. DOI: 10.1021/es060061i.
- (65) Ministerio del Ambiente. D.S. N° 004-2017-MINAM. Lima, 7 de junio de 2017.
- (66) Method 1627: Kinetic test method for the prediction of mine drainage quality. *Environmental Protection Agency*. **2011**,.
- (67) Timchenko, P. E. *et al.* Experimental studies of hydroxyapatite by Raman spectroscopy. *Journal of Optical Technology*. **2018**, 85, 130–135. DOI: 10.1364/JOT.85.000130.
- (68) Antonakos, A.; Liarokapis, E.; Leventouri, T. Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. *Biomaterials*. **2007**, 28, 3043–3054. DOI: 10.1016/J.BIOMATERIALS.2007.02.028.
- (69) Kagan, M.; McCreery, R. Reduction of Fluorescence Interference in Raman Spectroscopy via Analyte Adsorption on Graphitic Carbon. *Analytical Chemistry*. **1994**, 66, 4159–4165. DOI: 10.1021/ac00095a008.
- (70) Sans, J.; Sanz, V.; Puiggali, J.; Turon, P.; Alemán, C. Controlled Anisotropic Growth of Hydroxyapatite by Additive-Free Hydrothermal Synthesis. *Crystal Growth & Design*. **2021**, 21, 748–756. DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00850.
- (71) Barui, S. *et al.* Pilot-scale manufacturing of phase-pure and highly crystalline hydroxyapatite: Lessons learned and process protocols. *Applied Ceramic Technology*. **2022**, 19, 762–772. DOI: 10.1111/ijac.13953.

- (72) Londoño-Restrepo, S. M.; Jeronimo-Cruz, R.; Rubio-Rosas, E.; Rodriguez-García, M. E. The effect of cyclic heat treatment on the physicochemical properties of bio hydroxyapatite from bovine bone. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. **2018**, 29, DOI: 10.1007/s10856-018-6061-5.
- (73) Chatterjee, T.; Das, A.; Lala, S.; Pradhan, S.; Meikap, A. Structural and electrical characterizations of hydrothermally grown hydroxyapatite polycrystals: A morphological hierarchy. *Journal of Applied Physics*. **2019**, 125, 225107. DOI: 10.1063/1.5096452.
- (74) Bouyer, E.; Gitzhofer, F.; Boulos, M. I. Morphological study of hydroxyapatite nanocrystal suspension. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. **2000**, 11, 523–531. DOI: 10.1023/A:1008918110156.
- (75) Hu, X. *et al.* Surface bioactivity modification of titanium by CO₂ plasma treatment and induction of hydroxyapatite: In vitro and in vivo studies. *Applied Surface Science*. **2011**, 257, 1813–1823. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2010.08.082.
- (76) Chaudhry, A. A. *et al.* Instant nano-hydroxyapatite: a continuous and rapid hydrothermal synthesis. *Chemical Communication*. **2006**, 2286–2288. doi:10.1039/b518102j DOI: 10.1039/b518102j.
- (77) Ren, F. *et al.* Growth of one-dimensional single-crystalline hydroxyapatite nanorods. *Journal of Crystal Growth*. **2012**, 349, 75–82. DOI: 10.1016/J.JCRYSGRO.2012.04.003.
- (78) Moreno-Perez, B. *et al.* Synthesis of silicon-substituted hydroxyapatite using hydrothermal process. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. **2020**, 59, 50–64.
- (79) Madhukumar, K. *et al.* Photoluminescence and thermoluminescence properties of tricalcium phosphate phosphors doped with dysprosium and europium. *Bulletin of Materials Science*. **2007**, 30, 527–534. DOI: 10.1007/s12034-007-0082-x.

- (80) Meejoo, S.; Maneeprakorn, W.; Winotai, P. Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating. *Thermochimica Acta*. **2006**, *447*, 115–120. DOI: 10.1016/j.tca.2006.04.013.
- (81) Phuong, N. *et al.* Co²⁺ and Cr³⁺ ions removal from wastewater by using nanostructural hydroxyapatite. *Vietnam Journal of Chemistry*. **2022**, *60*, 135–147. DOI: 10.1002/vjch.202200072.
- (82) Pearce, E. On the Dissolution of Hydroxyapatite in Acid Solutions. *Journal of Dental Research*. **1988**, *67*, 1056–1058. DOI: 10.1177/00220345880670070801.
- (83) Jeanjean, J.; Federoff, M.; Faverjon, F.; Vincent, U.; Corset, J. Influence of pH on the sorption of cadmium ions on calcium hydroxyapatite. *Journal of Materials Science*. **1995**, *30*, 6156–6160. DOI: 10.1007/BF00369662.
- (84) Jung, K.; Lee, S.; Choi, J.; Lee, Y. A facile one-pot hydrothermal synthesis of hydroxyapatite/biochar nanocomposites: Adsorption behavior and mechanisms for the removal of copper(II) from aqueous media. *Chemical Engineering Journal*. **2019**, *369*, 529–541. DOI: 10.1016/j.cej.2019.03.102.
- (85) Bang, L.; Long, B.; Othman, R. Carbonate hydroxyapatite and silicon-substituted carbonate hydroxyapatite: synthesis, mechanical properties and solubility evaluations. *The Scientific World Journal*. **2014**, 969876. doi:10.1155/2014/969876 DOI: 10.1155/2014/969876.