

Universidad Nacional de Tumbes

Escuela de Posgrado

Maestría en Gestión Ambiental



**Eliminación del plomo (Pb) en el agua del río Tumbes utilizando
adsorbentes basados en sillar (Ignimbrita)**

TESIS

**Para optar el grado Académico de Maestro en Ciencias con
mención en Gestión Ambiental**

Paul Ricardo Noblecilla Retamozo

TUMBES - 2019

Universidad Nacional de Tumbes

Escuela de Posgrado

Maestría en Gestión Ambiental



**Eliminación del plomo (Pb) en el agua del río Tumbes utilizando
adsorbentes basados en sillar (Ignimbrita)**

Tesis aprobada en forma y estilo por:

Dr. Malca Acuña Leocadio

(Presidente)

Dr. Saldarriaga Yacila David Edilberto

(Miembro)

Dr. Amaya Ayala Martin

(Miembro)

TUMBES – 2019

Universidad Nacional de Tumbes

Escuela de Posgrado

Maestría en Gestión Ambiental



Eliminación del plomo (Pb) en el agua del río Tumbes utilizando adsorbentes basados en sillar (Ignimbrita)

Los suscritos declaramos que la tesis es original en su contenido y
forma

Paul Ricardo Noblecilla Retamozo
(Autor)

Dr. Gerardo Juan Francisco Cruz Cerro
(Asesor)

Dr. José Luis Solís Veliz
(Coasesor)

TUMBES - 2019

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Yo Paul Ricardo Noblecilla Retamozo, declaro que los resultados reportados en esta tesis, son producto de mi trabajo con el apoyo permitido de terceros en cuanto a su concepción y análisis. Asimismo, declaro que hasta donde yo sé no contiene material previamente publicado o escrito por otra persona excepto donde se reconoce como tal a través de citas y con propósitos exclusivos de ilustración o comparación. En este sentido, afirmo que cualquier información presentada sin citar a un tercero es de mi propia autoría. Declaro, finalmente, que la redacción de esta tesis es producto de mi propio trabajo con la dirección y apoyo de mis asesores de tesis y mi jurado calificador, en cuanto a la concepción y al estilo de la presentación o a la expresión escrita.

Paul Ricardo Noblecilla Retamozo



UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUMBES ESCUELA DE POSGRADO

ACTA DE SUSTENTACION DE TESIS

En Tumbes, a los veintiún días del mes de noviembre del año dos mil diecinueve, a las 12:30 horas, en el Aula 1 de la Escuela de Posgrado se reunieron los miembros del jurado designados con Resolución de Consejo de Escuela N° 094-2019/UNTUMBES-EPG-CE, Dr. Leocadio Makca Acuña - Presidente; Dr. David Edilberto Saldarriaga Yacila - Secretario; Dr. Martín Amaya Ayala - Vocal y con Resolución Directoral N° 200-2019/UNTUMBES-EPG-D, se declaró expedito el informe final, para la sustentación y defensa de la tesis ELIMINACION DEL PLOMO (Pb) EN EL AGUA DEL RIO TUMBES UTILIZANDO ADSORBENTES BASADOS EN SILLAR (IGNIMBRITA), presentado por el estudiante del Programa de Maestría en Ciencias con Mención en Gestión Ambiental, Br Paul Ricardo Noblecilla Retamozo y asesorado por el Dr. Gerardo Juan Francisco Cruz Cerro.

Concluida la exposición y sustentación, absueltas las preguntas y efectuadas las observaciones, lo declaran: Aprobado con el calificativo de Muy Buena dando cumplimiento al Art. 29° del Reglamento de Investigación con fines de Graduación en la Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional de Tumbes.

Siendo las 13:42 horas, se dio por concluido el acto académico, y dando conformidad se procedió a firmar la presente acta en presencia del público.

Tumbes, 21 de noviembre de 2019.


Dr. Leocadio Makca Acuña
Presidente


Dr. David Edilberto Saldarriaga Yacila
Secretario


Dr. Martín Amaya Ayala
Vocal

C.c. Jurado de Proyecto de Tesis (3), Asesor (1), sustentante (1), U1 (2)

DEDICATORIA

A mis padres, Ricardo Noblecilla Moran y Flory Retamozo Serrano por formarme con valores y enseñarme a luchar para salir adelante hasta cumplir con mis metas y objetivos.

A mis hijos, Irwin Paul y Alejandro que son los motivos que me impulsan a seguir creciendo profesionalmente y porque a veces no estado ahí para ellos. Se los compensaré.

A mi esposa Yovany, por su amor, su comprensión y su apoyo en todo momento.

A mis hermanas que siempre me apoyaron.

Paul Ricardo Noblecilla Retamozo

AGRADECIMIENTO

A Dios Todopoderoso, que nos da la vida y nos guía por el buen camino.

Al Dr. Gerardo Juan Francisco Cruz Cerro y Dr. José Luis Solís Veliz, por impartir sus valiosos conocimientos y asesorarme en esta Tesis. Al Proyecto “*Caracterización petrológica estructural térmica y como adsorbente de sillares (Ignimbritas) de Arequipa para su uso sostenible en aplicaciones constructivas y ambientales*”, financiado por el **FONDECYT-SENCICO (contrato N° 122-2018-FONDECYT)**

Al Ing. Jhon Rimaycuna por todo su apoyo desinteresado en la ejecución de la Tesis.

A los Ingenieros miembros del Jurado por sus aportes y correcciones en la Tesis.

A todas las personas que estuvieron apoyándome en todo momento en la elaboración y ejecución de la Tesis.

A todos, gracias totales

CONTENIDO

	Página
RESUMEN	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUCCIÓN	14
2. REVISIÓN DE LA LITERATURA	17
3. MATERIALES Y MÉTODOS	27
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
5. CONCLUSIONES	56
6. RECOMENDACIONES	57
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
8. ANEXOS	63

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Análisis químico por Fluorescencia de Rayos X (% , en peso)	23
Tabla 2. Distribución de los puntos de muestreo	29
Tabla 3. Descripción de los códigos de las muestras utilizadas	33
Tabla 4. Modelos y parámetros de los modelos cinéticos aplicados	38
Tabla 5. Concentración de diferentes elementos en el agua del río Tumbes	46
Tabla 6. Valores de los parámetros de cinética de adsorción del Pb de los modelos aplicados.	52
Tabla 7. Comparativo del valor q_e del presente trabajo con valores de q_e o q_{max} , Para otros materiales.	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Etapas del proceso de extracción del Sillar (Ignimbrita)	24
Figura 2. Secuencia metodológica aplicada	27
Figura 3. Vista del Google maps, cantera de Añashuayco (Apaza, 2016)	30
Figura 4. Tamizador eléctrico Cole Pamer	31
Figura 5. Horno tubular para carbonización	32
Figura 6 Impregnación del Sillar con ZnO	33
Figura 7. Fotómetro para determinar la cantidad de Pb	36
Figura 8. Muestras de Sillar tamizados 150 μm y 250 μm	39
Figura 9. Difractograma de rayos x de espectroscopia de dispersión de rayos x (EDS) de las NPs de ZnO	40
Figura 10. Patrones de difracción de rayos x del Sillar sin tratamiento y los Sillares activados con impregnación de ZnO	42
Figura 11. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra de Sillar sin ningún tratamiento (M_0)	44
Figura 12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra de Sillar M_1 (parte superior) M_2 (parte inferior)	44
Figura 13. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la muestra de Sillar M_2 (parte superior) M_3 (parte inferior)	45
Figura 14. Efecto del Sillar-ZnO como material adsorbente en la M_1	47
Figura 15. Efecto del Sillar-ZnO como material adsorbente en la M_2	48
Figura 16. Efecto del Sillar-ZnO como material adsorbente en la M_3	49
Figura 17. Efecto del Sillar-ZnO como material adsorbente en la M_4	50
Figura 18. Ajuste de los datos de cinética de absorción de Pb de los materiales producidos a los modelos pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich.	51
Figura 19. Porcentajes de remoción de Pb por los compósitos obtenidos	53

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Datos obtenidos de las pruebas de adsorción de Pb por los materiales producidos por el Sillar	63
1.1. Datos obtenidos de la prueba de adsorción de Pb utilizando la M ₁ (sin ZnCl ₂) tamaño 150 µm	63
1.2. Datos obtenidos de la prueba de adsorción de Pb utilizando la M ₂ (con ZnCl ₂) tamaño 150 µm	63
1.3. Datos obtenidos de la prueba de adsorción de Pb utilizando la M ₃ (sin ZnCl ₂) tamaño 150 µm	64
1.4. Datos obtenidos de la prueba de adsorción de Pb utilizando la M ₄ (con ZnCl ₂) tamaño 150 µm	64
Anexo 2. Fotografías del trabajo de Investigación	65
2.1. Lugar de extracción del agua del río Tumbes	65
2.2. Diferentes tamaños de Sillares	65
2.3. Sillar activado con y sin la presencia de ZCl ₂	66
2.4. Pruebas de cinética	66
2.5. Agua filtrada con jeringa para pruebas de adsorción	67
2.6. Kit de medición para Pb	67

RESUMEN

El río Tumbes se encuentra contaminado con metales pesados incluyendo Pb, producto de los vertimientos de aguas de la minería artesanal localizada en la parte alta de la cuenca. La población aledaña que tiene como fuente principal de agua potable al río se encuentra expuesta a estos elementos tóxicos que pueden causar diversas enfermedades. Es por ello que toma importancia la búsqueda de alternativas de remoción de estos elementos nocivos del agua. Es así como se planteó el presente trabajo de investigación que tuvo como objetivo producir y caracterizar materiales basados en sillar (ignimbritas) que sirvan como material adsorbente para remover Pb del agua del río Tumbes. Para ello se recolectó sillar y se acondicionó para lograr tamaños de partículas utilizado fue de 150 μm y 250 μm , luego los materiales se activaron en atmosfera de nitrógeno (150ml/min) en un horno horizontal a 600 °C por 2 horas con y sin presencia de cloruro de zinc. Finalmente, las cuatro muestras obtenidas fueron impregnadas con nanopartículas de ZnO utilizando la técnica de sol-gel. Se hicieron pruebas de cinética de adsorción de Pb con los materiales obtenidos utilizando agua recolectada del río Tumbes. Los materiales adsorbentes derivados de sillar (ignimbrita) activados con o sin presencia de cloruro de zinc e impregnados con ZnO mostraron limitada adsorción de Pb de agua del río Tumbes, con valores de equilibrio de adsorción de entre 0,009 – 0,017 mg de Pb/g del adsorbente. Los niveles de concentración final del agua del río tumbes después de los tratamientos con los materiales basados en sillar se encuentran por debajo del límite máximo permisible de 0,05 mg/l de Pb establecido para agua potable por la Organización Mundial de la salud, sin embargo no cumple con el requerimiento para agua de conservación de ríos de la costa establecido en los estándares de calidad de agua de la normatividad peruana.

Palabras clave: adsorción, cinética, Sillar, ZnO, Río Tumbes, impregnación

ABSTRACT

The Tumbes River is polluted with heavy metals including Pb, product of the discharges of small-scale mining located in the upstream area of the basin. The surrounding population whose main source of drinking water is the river is exposed to these toxic elements that can cause various diseases. That is why the search for alternatives to remove these harmful elements of water takes importance. This is how the present research work aimed to produce and characterize materials based on ignimbrites that serve as adsorbent material to remove Pb from the water of the Tumbes River. For this purpose, ignimbrite was collected and conditioned to achieve particle sizes of 150 μm and 250 μm , then the materials were activated under a nitrogen atmosphere (150 ml/min) in a horizontal oven at 600 °C for 2 hours with and without presence of zinc chloride. Finally, the four samples obtained were impregnated with ZnO nanoparticles using the sol-gel technique. Pb adsorption kinetics were tested with the prepared materials using water collected from the Tumbes River. The adsorbent materials derived from ignimbrite activated with or without the presence of zinc chloride and impregnated with ZnO showed limited adsorption of Pb from the Tumbes river water, with equilibrium adsorption values between 0.009 - 0.017 mg of Pb/g of the adsorbent. The final concentration levels of the Tumbes river water after treatments with the materials based on ignimbrite reached values below the maximum allowed limit of 0.05 mg/l of Pb established for drinking water by the World Health Organization, however, it does not comply with the requirement for water conservation of rivers along the coast established in the Peruvian regulations.

Keywords: adsorption, kinetics, ignimbrite, ZnO, Rio Tumbes, impregnation

1. INTRODUCCIÓN

A pesar que han pasado varias décadas de conferencias globales se pueden observar pocos avances en el cuidado del medio ambiente, donde la preocupación a nivel mundial es la contaminación de las aguas de los ríos, por las industrias, las minerías y el crecimiento desproporcional de la población que cada vez vierten su aguas residuales contaminando con metales pesados, pesticidas y otros contaminantes orgánicos e inorgánicos que causan enfermedades y grandes daños que son nocivos para la salud de los pobladores, por eso que en la actualidad es una urgencia a nivel mundial crear políticas ambientales y que se apliquen en los países dentro del marco socio-económico y así se puede evitar la contaminación de los ríos.

El aumento de metales pesados en ríos a nivel mundial de da por los vertimientos de los efluentes de diversos sectores, que se encuentran a su alrededor de los ríos lo que ha hecho que aumente la contaminación. En Irán manifiesta que: Zn, Pb, Hg, Cr, Ni, Cu y Cd son materiales peligrosos, no biodegradables y pueden ser tóxicos y cancerígenos, incluso a niveles muy bajos (Babakhani et al., 2016), por lo tanto, generalmente causan una seria amenaza al medio ambiente (Mousavi et al., 2012)

Los metales pesados se generan en diversas industrias, entre las que se incluyen, enlucidos metálicos, fabricación de pinturas, textiles, fabricación de acero, industrias de aleaciones de baterías de almacenamiento, fertilizantes, teñido y otras industrias químicas (Abuh, 2013). En los seres humanos, puede causar una variedad de enfermedades graves, como daño al páncreas, disminución de las funciones inmunitarias, retraso del crecimiento, anemia, fiebre, etc.

Los metales pesados como el cobre (Cu), zinc (Zn), cadmio (cd), mercurio (hg) y plomo (pb) entre otros, llegan a ser altamente tóxicos

cuando sus niveles de tolerancia exceden de lo permitido, sin embargo algunos de estos metales mencionados son importantes para el funcionamiento del organismo el caso del zinc (Zn) y cobre (Cu) (Kenninsh, 1992), así mismo los seres vivos para llevar a cabo sus reacciones metabólicas requiere de algunos metales pesados que pueden a llegar a ser perjudiciales a la salud causando enfermedades cuando estos no son metabolizados por el organismo y los tejidos, acumulándose en el cuerpo y produciendo afecciones respiratorias, cardiovasculares, gastrointestinales, renales, neurológicas, trastornos en el desarrollo, dermatitis y efectos carcinógenos (Bustamante, 2011).

Los acontecimientos sobre la contaminación de agua a nivel de Perú, sobre todo en las zonas rurales son muy comunes, actualmente existen un gran número de fuentes contaminantes que se han registrado en las diferentes partes de la cuenca hidrográfica del país, siendo la actividad minera y el vertimiento de las aguas residuales, las fuentes más comunes de contaminación (MINAM-ESDA, 2010)

En la Región Tumbes estos problemas de contaminación de agua y la falta de abastecimiento de este líquido elemento en zonas rurales son críticos. Se sabe por estudios realizados que el problema más grave de contaminación en el río Tumbes es por metales pesados como cadmio (Cd), plomo (Pb) y arsénico (As) que provienen de la minería artesanal, la carga orgánica y microbiana producto de la actividad urbana en la parte alta de la cuenca (Puño, 2010)

No hay evidencia científica del efecto negativo de la contaminación del río sobre la salud de los pobladores asentados a lo largo de la rivera. Sin embargo, debido a algunas costumbres y falta de infraestructura de saneamiento muchas poblaciones rurales estarían siendo expuestas a los contaminantes del río Tumbes y con ello podrían estar siendo afectadas ya que la población rural toma el agua del río Tumbes, casi de manera directa o con un tratamiento de agua muy precario que no aseguraría la

eliminación de los metales pesados ni la carga bacteriana por lo tanto son blancos fáciles de las enfermedades gastro-intestinales.

Como se sabe el río Tumbes, abastece a toda la Región en el consumo de agua, pero está contaminada por la presencia de diferentes metales pesados (Pb, As, Zn, Cu, Cd, etc.) producto de los relaves mineros que son arrojados irresponsablemente por empresa mineras ecuatorianas que trabajan en forma artesanal e informal afectando a gran parte de la población tumbesina que vive cerca al río y que capta esta agua para su consumo humano, por lo que este trabajo de investigación tiene la finalidad de reducir las cantidades de plomo (Pb) presentes en este cuerpo de agua con un material adsorbente como es el sillar (Ignimbrita) y sirva de alternativa para la descontaminación del río Tumbes.

Esto conlleva a plantear los siguientes problemas de investigación:

- 1) ¿Cuál es la efectividad de los materiales adsorbentes basados en Sillar (Ignimbrita) en la eliminación de plomo en el agua del río Tumbes?
- 2) ¿Es efectiva la remoción de plomo del agua del río Tumbes utilizando materiales adsorbentes, basados en sillar?

En este sentido, el objetivo general de la investigación es reducir los niveles de Plomo (Pb) del agua del río Tumbes utilizando materiales adsorbentes a base de Sillar (Ignimbrita) y

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Producir y caracterizar materiales adsorbentes basados en Sillar (Ignimbrita)
- Realizar pruebas de absorción para determinar la efectividad en la reducción del plomo (Pb) del agua del río Tumbes por materiales adsorbentes preparados a base de Sillar (Ignimbrita)

2. REVISIÓN DE LA LITERATURA

La preocupación mundial sobre la contaminación por metales pesados en las fuentes de agua que son para consumo humano ha hecho que se realicen diferentes trabajos con diferentes materiales naturales como adsorbentes de los metales pesados. En su trabajo de investigación hecho en España donde realiza estudios de absorción para el tratamiento de la contaminación de metales pesados en ambientes acuáticos, utiliza material natural como adsorbente lo que llama a este proceso como bioadsorción ya que esta técnica que se realiza lo hace con material económico y busca que sea eficaz, ya que estos materiales pesado que encontramos en los efluentes son totalmente nocivos para las personas causando diferentes enfermedades y a la vez deterioran la salud y también para el medio ambiente. (Carro, 2012).

El crecimiento desmedido de la población y las industrias han dado como resultado, el deterioro tanto de la superficie del suelo como el agua. La eliminación de los metales pesados es de gran importancia, especialmente en los efluentes acuáticos industriales, los metales como el cadmio, plomo, El cromo y el mercurio son tóxicos para el agua, animales y humanos si superan su límite de tolerancia. La exposición a estos efluentes metálicos puede ser en forma de emisiones gaseosas, depósitos acuosos y efluentes sólidos (Dekhil et al., 2011 y Saleh et al., 2012). El Pb (II) no es biodegradable y su exposición durante mucho tiempo puede causar daño cerebral semipermanente, retraso mental, trastornos mentales y daño hepático. (Jonasi et al., 2017)

El proceso de adsorción ha sido identificado como una tecnología eficiente barata y prometedora en tratamiento de aguas residuales para la eliminación de iones metálicos (Radina, Ghoreyshi y Younesi, 2011). Varios autores han informado sobre diferentes adsorbentes. Un número de materiales adsorbentes como: las zeolitas, carbono activado, residuos de la

fábrica de té, óxido de hierro amorfo, caolinita, resina fenolada de madera, celulosa modificada, mesoporosa. sílice, cáscara de huevo, hidrogel, proteínas granuladas producidas, resina catiónica purolita, nanomateriales, bentonita y Yute modificado, se han utilizado para eliminar metales pesados de aguas residuales (Moradi et al., 2015 y Moradi et al., 2012). En Irán muchos estudios se han centrado en el uso de la piedra pómez para la adsorción de iones metálicos y otros solutos que tuvo como objetivo determinar la capacidad de adsorción de APS para remover iones de (Zn), (Pb), (Cu) y (Zn) de soluciones acuosas (Babakhani et al., 2016).

Mientras que la remoción de metales pesados de los efluentes de desecho se puede hacer por procesos convencionales tales como extracción por solventes, precipitación química, tecnología de membrana, intercambio iónico, La coagulación y la coagulación de cada proceso de tratamiento tienen sus limitaciones inherentes (Yayuz et al., 2008). Tan eficiente como estos métodos hay necesidad de la invención de métodos alternativos rentables, de estos métodos alternativos la adsorción, es uno de los métodos más rentables para la eliminación de los iones de metales pesados en medios acuosos (Samarghandi et al., 2012 y Derakhshan et al., 2013) la adsorción tiene varias ventajas sobre otros procesos como una amplia gama de contaminantes, alta capacidad de adsorción, y posiblemente adsorbente selectivo.

Existe un creciente interés entre los investigadores hacia el desarrollo de adsorbentes que pueden ser utilizados como alternativas para adsorbentes comerciales. La búsqueda de nuevos adsorbentes rentables alternativos que tengan buenas capacidades de metal ha aumentado y esto ha resultado en el descubrimiento de adsorbentes más baratos como cenizas, carbón, residuos de lana, gel de sílice, desechos agrícolas, minerales arcillosos y desechos de madera (Baghapour et al., 2013).

Se realizaron procesos de adsorción de Cd (II) y Pb (II) en soluciones acuosas sobre polvo de piedra pómez (PSP) estos materiales pueden

utilizarse como absorbentes con poco procesamiento, lo que ayuda a su valor económico y ayuda a las industrias a reducir los costos de eliminación de desechos y así proporcionar alternativas de carbón activado. La piedra pómez es uno de los materiales que se pueden emplear para eliminar contaminantes como los metales del agua (Jonasi, Matina y Guyo, 2017)

El agua contaminada con metales pesados se ha convertido en un problema ambiental global en las últimas décadas, entre los metales pesados como el cadmio que es uno de los materiales más peligrosos que afectan al medio ambiente, las principales fuentes de cadmio liberadas en las corrientes de desechos incluyen la galvanoplastia y la fundición, pigmentos de pintura, baterías, fertilizantes, y minería y aleaciones (Iqbal y Edyvean, 2005). Reconoce que el cadmio tiene un mayor riesgo potencial para el medio ambiente e incluso para los seres humanos, el cadmio puede causar trastornos renales, problemas pulmonares, lesiones óseas, cáncer e hipertensión (Yin y Blanch, 1989; Sharma, 1995).

Así mismo trabajos realizados en nuestro país, en la zona de Arequipa, se utilizó el Sillar (Ignimbrita) en diferentes tamaños: 75 μm – 150 μm , 150 μm – 425 μm y 425 μm - 850 μm , pero para estas pruebas de caracterización se utilizaron las partículas de 150 μm – 425 μm , dada que este tamaño de partículas tiene una mayor facilidad de manipuleo, entre las características más resaltantes de material en estudio se puede señalar que presenta una textura limosa-arenosa fina de color blanquecino y muy baja solubilidad, además sus características físicas presenta un pH de 8,1 lo que indica que es un material moderadamente alcalino debido principalmente por la presencia de carbonatos. (Streat, Hellgardt y Newton, 2008), (Sherman y Randall, 2003).

Actualmente existen tecnologías eficientes para la remoción de Arsénico (As) en agua subterránea y destinada para consumo humano, entre las más empleadas se encuentran la coagulación/filtración, oxidación biológica,

oxidación electroquímica, intercambio iónico, entre otras (Terracciano, Ge y Meng, 2015), (Chandra et al., 2010). Sin embargo, la necesidad de desarrollar una técnica accesible a la población y que garantice una adecuada calidad del agua ha hecho del uso de adsorbentes puros o modificados (Mohan y Pittman, 2007) una técnica eficiente para estos propósitos. En la presente investigación se estudia el potencial uso de un material mineral característico de la región como material adsorbente para la remoción de arsénico en solución acuosa, obteniendo así un método eficaz, accesible y económico para la purificación del agua destinada a consumo humano (Apaza, 2016).

En nuestra Región hay estudios realizados por el ANA (Autoridad Nacional del Agua), donde sus resultados de los monitoreos participativos de calidad de agua superficiales de las cuencas de los ríos Tumbes y Zarumilla, realizados en distintos puntos de monitoreo: Rio Puyango (RPuya1), en el Hito Cóndor Flores; Rio Tumbes; Estación hidrometeorológica (RTumb11) “El Tigre” y Rio Tumbes (RTumb5), bocatoma de la captación de la EPS- ATUSA, alcanzaron niveles de concentración de plomo (Pb) que superan los valores de 0,05 mg/l que establecen los niveles permitidos por el ECA (Estándares de Calidad Ambiental), esto se debe a las actividades mineras que arrojan sus aguas residuales que contaminan las aguas del rio Tumbes (MINAGRI-ANA, 2016).

2.1. Bases teóricas científicas.

2.2.1. Plomo (Pb)

Como ya se sabe, los efectos nocivos del plomo son muy conocidos, el consumo de este metal en cantidad que sobrepasa el límite permitido causa muchas enfermedades afectando gran parte de los órganos y sistemas del cuerpo. (Sanin, 2017).

El plomo es uno de los metales pesados que se encuentran en los ríos por los vertimientos de los relaves mineros, este es un metal con densidad relativa o gravedad específica. La vía de ingreso del plomo a nuestro organismo puede ser, en primer lugar, por la ingesta y la inhalación o también por la piel. En pacientes pediátricos su absorción es del 30 al 50 %, en cambio en adultos es 10 %. (Jiménez, 2015).

2.2.2. Metales pesados

La presencia de metales pesados y metaloides en el medio ambiente causa severos daños en la población mundial, nacional y regional, estos metales que contaminan en grandes cantidades los recursos hídricos son Mercurio (Hg), Arsénico (As), Cadmio (Cd) y plomo (Pb) (Reyes et al., 2016)

2.2.3. Contaminación del agua por metales pesados

Los metales pesados por su toxicidad son un problema que afectan al ser humano desde la antigüedad, se tiene conocimiento que los romanos sufrieron envenenamiento por plomo, por q su sistema de canalización estaba hecho de plomo, también se ha comprobado que esto produce un problema de ecosistemas, donde se produce acumulación biológica y acumulación de estos en la cadena trófica (Iran, Health & Environ, 2014)

Se han dado múltiples casos donde la contaminación del agua por metales pesados ha dejado ver sus efectos negativos tanto como en la salud humana como en los ecosistemas, como por ejemplo la enfermedad del saturnismo, producida por la exposición humana vía respiratoria del plomo (Ferrer, 2003 y Rubio et al., 2004)

2.2.4. Sillar (Ignimbrita)

2.2.4.1. Origen del Sillar (Ignimbrita)

Esta roca volcánica típica de la ciudad de Arequipa es extraída de las diferentes canteras que cuenta esta ciudad, el nombre de Sillar es típico de la ciudad de Arequipa, “siendo técnicamente conocido como Ignimbrita, Toba Volcánica y/o tufo Piroclástico” (Guzmán et al., 2007)

Presenta una coloración que comprende tonos que van desde el blanquecino hasta el gris, pasando por tonos amarillentos y tonos salmón, que dan origen al denominado Sillar rosado; no obstante, el de mayor uso como material de construcción y ornamentación es el Sillar blanco (Arias-barahona, 2006)

2.2.4.2. Composición química

La composición química del Sillar (Ignimbrita) queda detallada en el análisis de Fluorescencia de Rayos X realizado en el Laboratorio de análisis químico del Instituto Cerámica y Vidrio, CSIC-España (Guzmán et al., 2007) (tabla 1)

Tabla 1: Análisis químico por Fluorescencia de Rayos X
(%, en peso)

Composición	Sillar blanco	Sillar rosado
SiO ₂	73,6	75,5
Al ₂ O ₃	13,6	13,5
K ₂ O	4,23	4,64
Na ₂ O	3,94	3,44
Fe ₂ O ₃	1,41	1,60
CaO	1,20	1,14
TiO ₂	0,24	-
MgO	0,20	0,21
MnO	0,06	0,09
SO ₃	0,06	0,04
P ₂ O ₅	0,05	0,05
ZrO ₂	0,04	0,04
SrO	0,03	0,04
P.C.	1,02	3,20

Fuente: (Guzmán et al., 2007)

2.2.5. Obtención del sillar

La extracción del sillar por los obreros que trabajan en estas canteras lo hacen de forma artesanal utilizando herramientas simples como martillo, cinceles y palancas, obteniendo así en grandes bloques de sillar que posteriormente es comercializado “las dimensiones de estos bloques son aproximadamente de 55 cm de largo, por 30 cm de alto y 20 cm de espesor con un peso aproximado de 25 kg cada bloque” (Carrasco, 2013).

2.2.5.1. Las Canteras

Las más importantes son: La Pampa, La Pampa Chica, Los Cuicos, Yura Quishuarani y Añashuayco (Carrasco, 2013).

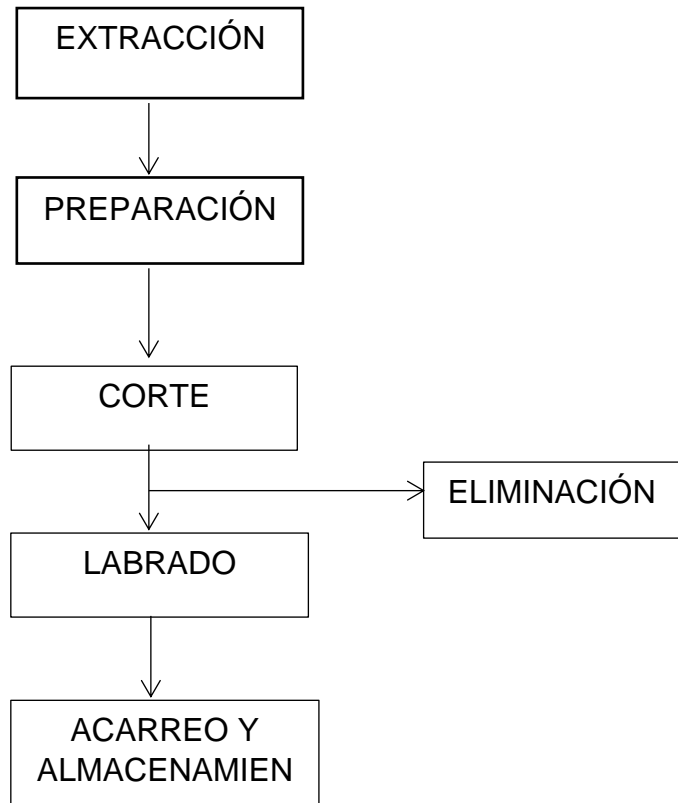


Figura 1. Etapas en el proceso de extracción.

2.3. Definición de términos básicos.

2.3.1. Aguas residuales

“Propiamente se definen como aquellas que son el residuo que queda del uso que se le ha dado al agua, sea como un medio de producción o como un insumo en las actividades humanas, son aguas usadas a las que se añaden sólidos por uno u otro medio y que luego

estas son vertidos a las cloacas y transportadas mediante un sistema de alcantarillado” (Soriano, 2015)

2.3.2. Bioadsorción

“La bioadsorción es una técnica de tratamiento de caudales contaminados con un agente a bajas concentraciones, que consigue eliminar o retener este agente mediante el uso de materiales de origen biológico inerte. Son muy útiles ya que consiguen buenos rendimientos de forma económica donde otras técnicas como la precipitación química, la separación por membranas pierden su eficacia” (Fiol et al., 2003)

2.3.3. Cadmio (Cd)

“Es un elemento químico cuya densidad es de 8.65 g-cm^3 y su peso atómico es de $112.40 \text{ g-mol}^{-1}$ Este metal pesado tiene propiedades similares al zinc y por lo tanto, generalmente coexiste con este metal en la naturaleza” (Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes, 2017)

2.3.4. Contaminantes

“Son residuos de las cosas que se usan y se desechan. Desde el punto de vista ecológico en la contaminación intervienen dos tipos de contaminantes: biodegradable y no degradables” (Villem, 2003)

2.3.5. Efluente

“Son los diversos materiales que se descargan al medio ambiente después de su paso por sus diferentes usos industriales, mineros y domésticos, se pueden encontrar contaminantes orgánicos e

inorgánicos, metales pesados, coliformes totales, pesticidas, medicamentos y otros compuestos” (Martinez, 2009).

2.3.6. pH

“Es la concentración del ion hidrogeno o más exactamente la actividad del ion hidrogeno” (Romero, 1996,)

2.3.7. Piedra pómez

“Se les encuentra en varios depósitos de nuestro planeta, son rocas Ígneas, de textura porosa, resistentes, muy livianas y de color gris claro” (Terreros, 2013)

3. MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1. Tipo y diseño de investigación:

El Proyecto de investigación es de tipo Aplicada y de acuerdo con el diseño es experimental. En la figura 2 se muestra el procedimiento general aplicado para el desarrollo del presente trabajo.

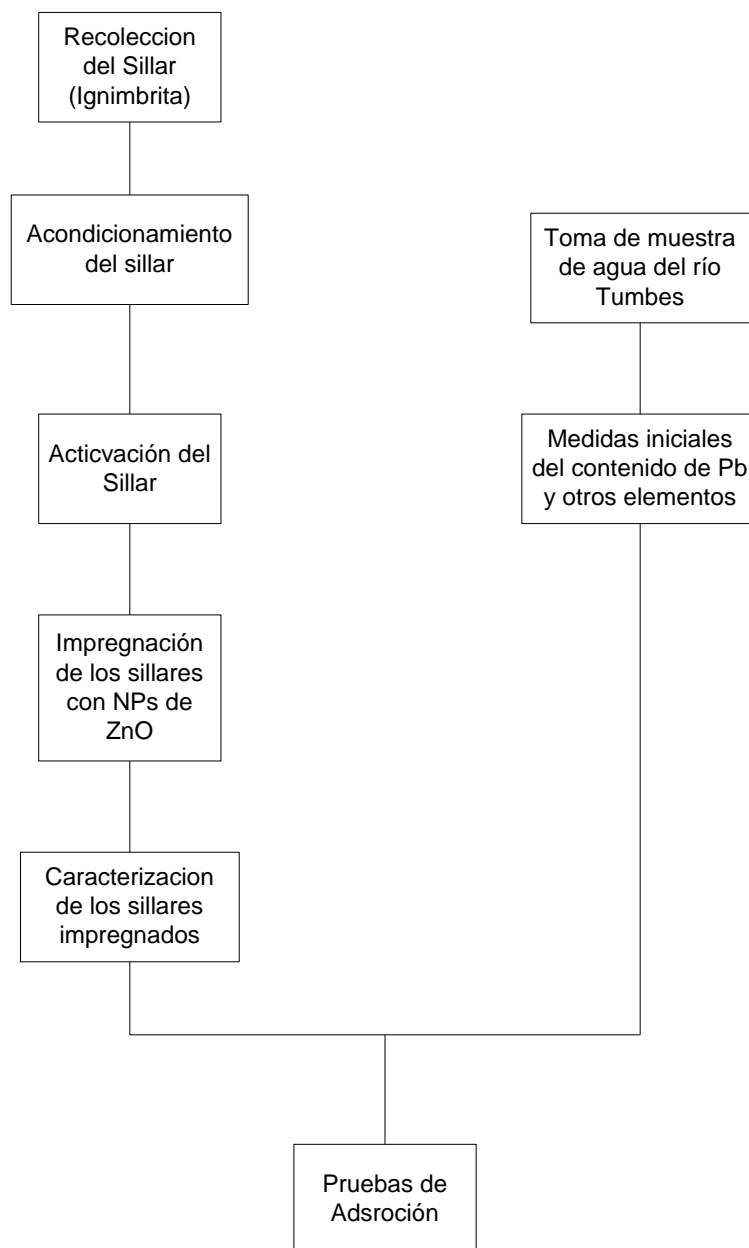


Figura 2. Secuencia metodológica aplicada

La secuencia metodológica comienza con la recolección de la materia prima sillar, el cual luego se acondicionó para su uso en la activación donde se utilizó cloruro de zinc. Los compósitos obtenidos fueron caracterizados y luego utilizados en pruebas de adsorción.

3.2. Población, muestreo y muestra.

3.2.1. Población.

En este trabajo de investigación la población en estudio es el agua del río Tumbes.

3.2.2. Muestra y muestreo

Para este trabajo de investigación las muestras se extrajeron de cinco puntos de muestreo que son: Tumbes, Corrales, San Juan, San Jacinto y Pampas de Hospital (tabla 2), distritos de la Región Tumbes que se encuentran cerca del río Tumbes, las muestras se trasladaron en envases de vidrio y/o plástico totalmente rotulados (lugar, fecha, hora, etc.) llevados al laboratorio de análisis ambientales de la UNTUMBES, para su análisis respectivo, el volumen de la muestra fue de 4,0 litros por punto de muestreo.

Tabla 2: Distribución de los Puntos de muestreo

Muestra	Localidades	Latitud	Altitud
1	Tumbes	3° 34´ 00" S	80° 27´ 05" O
2	San Juan	3° 37´ 39" S	80° 25´ 59" O
3	San Jacinto	3° 38´ 32" S	80° 26´ 56" O
4	Pampas de Hospital	3° 41´ 34" S	80° 26´ 20" O
5	Corrales	3° 36´ 04" S	80° 28´ 50" O

3.3. Métodos, técnicas e instrumentos de recolección de datos

3.3.1. Material experimental

El material experimental es el Sillar (Ignimbrita).

3.3.2. Recolección del sillar (Ignimbrita)

La extracción del Sillar (Ignimbrita) se realizó de las diferentes canteras que tiene el Departamento de Arequipa, de ahí se extrae la mayor cantidad de Sillar por los artesanales de la Región que viven cerca de las canteras, donde lo cortan en bloques de diferentes tamaños para su venta, ya que es un producto muy fácil de obtener y sirve de sustento familiar.

El Sillar que se utilizó en el trabajo de investigación, se extrajo de la quebrada Añashuayco del Distrito de Uchumayo de la región de Arequipa. (figura 3)

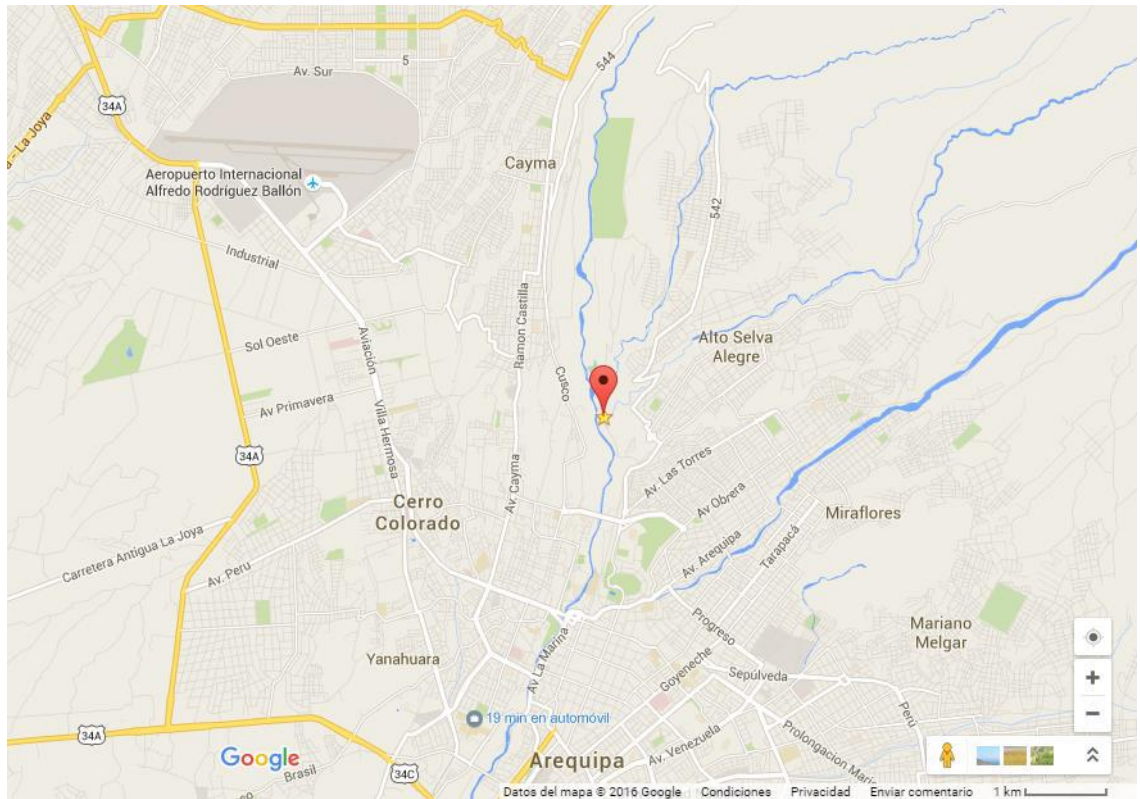


Figura 3: Vista del Google Maps, cantera Añashuayco. (Apaza, 2016)

3.3.3. Acondicionamiento de la muestra

3.3.3.1. Molienda

La molienda del sillar se realizó de forma manual con ayuda de un mortero y pilón. De este proceso se obtuvieron partículas muy pequeñas con un tamaño igual o menor de 2 mm.

3.3.3.2. Tamizado

El Sillar molido se pasó por una tamizadora con vibración electromagnética marca Cole Pamer (figura 4) de donde se obtuvo diferentes fracciones de partículas uniformes de: 2 mm, 1mm, 150 μ m, 250 μ m.



Figura 4: Tamizador eléctrico Cole Pamer.

3.3.4. Activación del Sillar (Ignimbrita)

Para el proceso de activación del Sillar y el resto de la investigación se activó como material de investigación las fracciones de sillar de 150 y 250 μm , dado que en la adsorción cuando se tiene menor tamaño de partícula el área de contacto del contaminante con la superficie del adsorbente es mayor. Las muestras de sillares de tamaños de partícula de 150 y 250 μm fueron activadas en atmosfera de nitrógeno (150 ml/min) en un horno horizontal (Thermo Scientific Lindberg Blue) dentro de un reactor de acero inoxidable durante un periodo de 2 h a una temperatura de 600 $^{\circ}\text{C}$, luego del cual se enfriaron hasta llegar a temperatura ambiente. (figura 5) La activación fue hecha o no en presencia de cloruro de zinc, teniéndose en total 4 muestras:

- ❖ muestra de tamaño de partícula de 150 μm , activada sin presencia de cloruro de zinc
- ❖ muestra de tamaño de partícula de 150 μm , activada en presencia de cloruro de zinc
- ❖ muestra de tamaño de partícula de 250 μm , activada sin presencia de cloruro de zinc

- ❖ muestra de tamaño de partícula de 250 μm , activada con presencia de cloruro de zinc

Los materiales obtenidos fueron lavados con una solución de ácido clorhídrico al 1 N y luego con agua destilada, de manera exhaustiva hasta alcanzar un pH cercano a 7. Luego los materiales fueron secados a 100 °C durante un periodo de 24 h para alcanzar peso constante. Finalmente, las muestras se almacenaron en recipientes plásticos hasta su uso posterior.



Figura 5: Horno Tubular para carbonización.

3.3.5. Impregnación de nanopartículas de Óxido de Zinc

Los 4 materiales obtenidos se impregnaron con nanopartículas de óxido de zinc (tabla 3) para lo cual se utilizó la técnica sol-gel. En este caso los materiales activados se sumergieron en una solución a 0,5 M de hidróxido de sodio. La solución se calentó a una temperatura cercana a 90 °C y se le adicionó gota a gota una solución a 0,5 M de nitrato de zinc bajo agitación constante. La

temperatura fue mantenida cercana a 80°C hasta que la reacción tuvo fin. (figura 6)

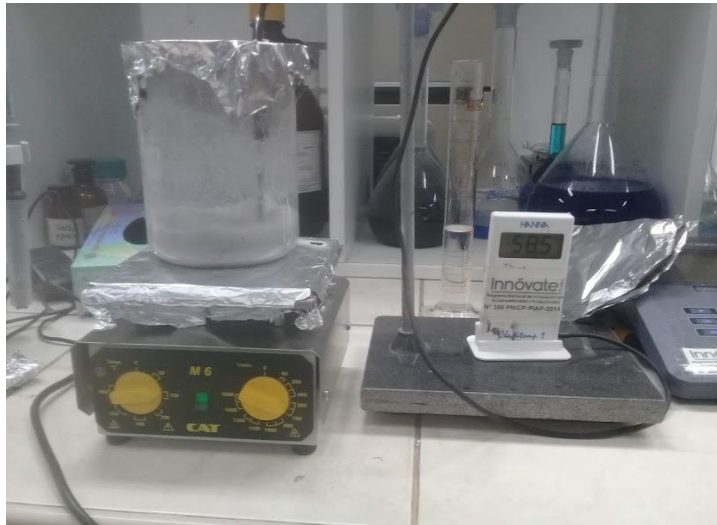


Figura 6: Impregnación del sillar con ZnO

Tabla 3. Descripción de los códigos de las muestras utilizadas

Código de muestra	Descripción
M0	Sillar sin ningún tratamiento
M1	Sillar de tamaño de partícula de 150 μm , activada sin presencia de cloruro de zinc – impregnado con ZnO
M2	Sillar de tamaño de partícula de 150 μm , activada en presencia de cloruro de zinc – impregnado con ZnO
M3	Sillar de tamaño de partícula de 250 μm , activada sin presencia de cloruro de zinc– impregnado con ZnO
M4	Sillar de tamaño de partícula de 250 μm , activada con presencia de cloruro de zinc– impregnado con ZnO

Adicionalmente para comprobar que se producen nanopartículas de ZnO, se realizó el mismo procedimiento sin la adición de las muestras de sillar activado.

3.3.6. Caracterización de los materiales

3.3.6.1. Caracterización del sillar

El sillar sin ningún tipo de tratamiento fue llevado mediante molienda a un tamaño de partícula menor de 0,25 μm con la finalidad de realizarle análisis de difracción de rayos X. Este análisis de rayos X se realizó en la Universidad de Ingeniería con un equipo de difracción de rayos X Siemens D5000 operado a 30 kV y 20 mA, radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). El patrón de rayos X fue colectado en un rango 2Θ entre 5 – 80 °.

3.3.6.2. Caracterización del sillar activado impregnado con ZnO

Las muestras de sillar activadas e impregnadas con ZnO fueron molidas hasta obtener un sillar sin polvo fino para poder realizar la medición de difracción de rayos X. Este análisis de rayos X se realizó en la Universidad de Ingeniería con un equipo de difracción de rayos X Siemens D5000 operado a 30 kV y 20 mA, radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). El patrón de rayos X fue colectado en un rango 2Θ entre 5 – 80 °.

La morfología de las muestras de sillar y los materiales producidos en base al sillar se realizó mediante microscopia electrónica de barrido, utilizando un microscopio de alta resolución Hitachi SU8230 (FESEM).

3.3.6.3. Caracterización de las NPs de ZnO

Las nanopartículas de ZnO fueron acondicionadas para el análisis de difracción de rayos X. Este análisis de rayos X se realizó en la Universidad de Ingeniería con un equipo de difracción de rayos X Siemens D5000 operado a 30 kV y 20 mA, radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). El patrón de rayos X fue colectado en un rango 2θ entre $20 - 70^\circ$.

Adicionalmente a las nanopartículas de ZnO se les realizaron análisis de espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX). Esto se realizó utilizando un equipo de marca Bruker Xflash 6.

3.3.7. Toma de muestra de agua del río Tumbes y medición de diversos elementos

Las muestras de agua del río Tumbes, se tomaron de cinco lugares distintos que son: Tumbes, San Juan de la Virgen, San Jacinto, Pampas de Hospital y Corrales, para luego ser llevados al laboratorio de Análisis Ambientales de la Universidad Nacional de Tumbes para su análisis respectivo. Con estas muestras se generó una muestra compuesta para determinar el contenido de Pb y otros metales mediante el uso de un ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, Thermo Fisher Scientific, XSeries 165 II QICP-MS) del laboratorio AHMA (Oulu Finlandia)

3.3.8. Pruebas de adsorción

Se realizaron pruebas de cinética de adsorción de Pb utilizando los 4 materiales producidos (M1-M4). Para ello el agua del río Tumbes, recién recolectada, fue filtrada a través de papel filtro Whatman N° 42 de 125 mm de diámetro, con la finalidad de simular un proceso previo de filtración y retirar los sólidos suspendidos que puedan entorpecer el proceso de adsorción. Se tomaron 250 ml de muestra de agua del río y se colocaron en

un vaso Erlenmeyer para luego adicionarle 2,5 g de cada uno de los materiales de Sillar. Cada recipiente se colocó en un agitador magnético para las pruebas de adsorción que se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Diferentes alícuotas de 10 ml fueron obtenidas desde el inicio de los experimentos hasta después de 4 h. Estas alícuotas se tomaron con ayuda de una jeringa de 20 ml y cada muestra de agua era filtrada para retirar la presencia de partículas de adsorbente y se le adicionó 100 μ l de ácido nítrico concentrado para su conservación hasta la medición correspondiente.

Las mediciones de la concentración de Pb se llevaron a cabo utilizando un fotómetro Spectroquant modelo NOVA60A y el kit de medición de plomo Merck Spectroquant HC868451. Los resultados se midieron directamente en el fotómetro en unidades de mg/l. (figura 7)

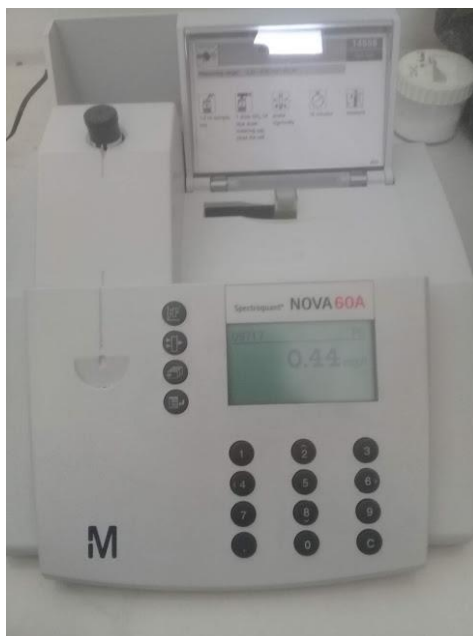


Figura 7: fotómetro para determinar la cantidad de Pb

Estos resultados fueron procesados para determinar la cantidad de Pb adsorbida en el tiempo t (mg) por unidad del adsorbente utilizado (g).

$$q_t = \frac{(C_i - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

Donde q_t es la cantidad adsorbida de Pb en el tiempo t por unidad del adsorbente, muestras M1 – M4 (mg/g), C_i y C_t son las concentraciones medidas inicialmente y en el tiempo t (mg/l), V es el volumen del agua del río utilizada en los experimentos (l) y m es la masa del adsorbente utilizada (g).

Para estudiar el ajuste de los datos cinéticos obtenidos se aplicaron tres modelos en sus versiones no lineales: pseudo-primer y pseudo-segundo orden y el modelo Elovich. En el siguiente cuadro se muestra la ecuación de cada uno de los modelos, así como una breve explicación del significado de cada uno de los parámetros de los mismos (Tran, You, Hosseini-Bandegharai, & Chao, 2017).

Tabla 4: Modelos y parámetros de los modelos cinéticos aplicados

Modelo	Ecuación	Descripción
<i>Pseudo primer orden</i>	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$ (2)	Donde q_e (mg/g) y q_t (mg/g) son las cantidades de Pb adsorbidas en el equilibrio y en el tiempo t respectivamente. k_2 (min^{-1}) es la constante de velocidad de la ecuación de pseudo primer orden.
<i>Pseudo Segundo orden</i>	$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t}$ (3)	Donde q_e (mg/g) y q_t (mg/g) son las cantidades de Pb adsorbidas en el equilibrio y en el tiempo t respectivamente. k_2 ($\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$) es la constante de velocidad de la ecuación de pseudo segundo orden.
<i>Elovich</i>	$q_t = \frac{1}{b} \cdot \ln(1 + a \cdot b \cdot t)$ (4)	donde b (mg/g) es la constante de desorción, a ($\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$) es la velocidad final de adsorción

Adicionalmente se calculó el porcentaje de remoción de Pb en los experimentos, para lo cual se aplicó la siguiente formula:

$$\% \text{Remoción (Pb)} = 100 - \left(\frac{C_f}{C_i} \times 100 \right) \quad (5)$$

Donde C_f y C_i son las concentraciones finales e iniciales de Pb en los experimentos (mg/l).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Producción y caracterización de los materiales adsorbentes

4.1.1. Producción y caracterización de sillar

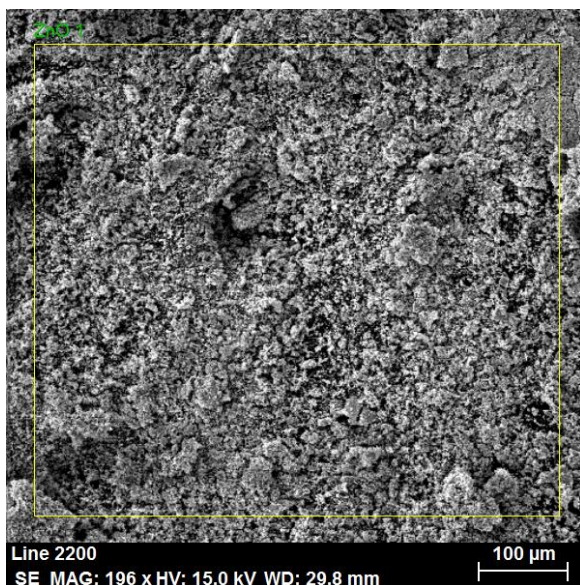
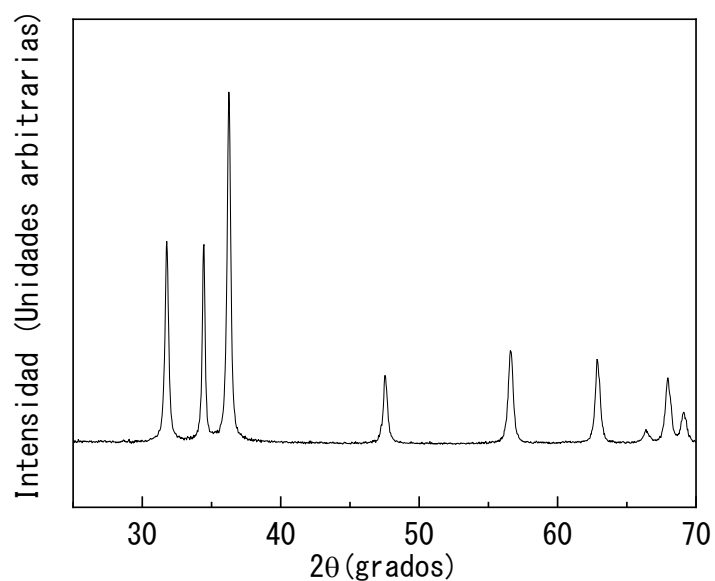
El sillar obtenido es de color blanco grisáceo con partículas pequeñas de color negro gris. En la figura 8 se observan las muestras de sillar obtenidas correspondientes a las fracciones de 150 y 250 μm .



Figura 8: Muestras de Sillar tamizados: 150 μm y 250 μm

4.1.2. Producción de ZnO y caracterización

Las nanopartículas de ZnO se produjeron individualmente para comprobar que el método utilizado permite la obtención de estas. Para tal caso se muestra la caracterización estructural y morfológica de las nanopartículas mediante difracción de rayos X y espectroscopia de dispersión de rayos X (Figura 9). Respecto de la difracción de rayos X, se identifican picos típicos del ZnO en los ángulos 31,9, 34,5, 36,3, 56,7, y 62,9 (Hasnidawani et al., 2016; Mohan & Renjanadevi, 2016)



Elemento	% atómico
O	47,64
Zn	40,87

Figura 9: Difractograma de rayos X (parte superior) y resultados de espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS) (parte inferior) de las NPs de ZnO.

Los resultados de EDS muestran claramente la presencia de los elementos Zn y O, sin embargo, no se puede apreciar la relación estequiométrica entre los dos elementos. La micro-fotografía muestra que las nanopartículas se encuentran aglomeradas, definiendo distintas morfologías.

4.1.3. Producción y caracterización de compósitos sillar/ZnO

El sillar (Ignimbrita) es una roca de origen volcánico y su composición química es muy variable. Con la finalidad de conocer las propiedades y composición química del sillar se deben aplicar otros métodos de caracterización como análisis de fluorescencia de rayos X. Sin embargo, del difractograma de rayos X es posible determinar que el sillar ha sufrido cambios estructurales durante el proceso de activación los cuales podrían ser descomposición o cristalización. La muestra de sillar sin tratamiento (M_0), de acuerdo con el análisis hecho con el software *Match3 X ray analysis*, se identificó como principal componente a la sílice (SiO_2), lo que coincide con lo encontrado en estudios previos hechos con este material (Guzmán et al, 2007). Este compuesto no se encontró como componente principal en las muestras tratadas (M_1 - M_4)

Las muestras activadas muestran picos más intensos y espigados (indicio de cristalización) y nuevos picos, no encontrados en el sillar sin tratamiento. Los 2 picos amplios en $8,9^\circ$ y $18,4^\circ$ en el sillar sin tratamiento sugieren que el material tiene una estructura amorfa. En los materiales activados hay dos picos que transformados en picos más puntiagudos (cristalización). Las muestras M_3 y M_4 muestran la presencia de al menos dos nuevas fases (marcadas en la Figura con estrella y triángulo) en comparación con las muestras M_1 y M_2 . Las muestras M_1 y M_2 muestran idénticos patrones de difracción. En el caso de las muestras M_3 y M_4 (muestras activadas con y sin la presencia de cloruro de zinc, respectivamente) se pueden apreciar cambios en los patrones de difracción, lo que parecería ser un efecto de la presencia de cloruro de zinc durante la activación. Esto también haría suponer que el tamaño de partícula del material podría tener un efecto en la activación, sin embargo, este efecto aún no es claro (figura 10).

A pesar de que las muestras de la M_1 a la M_4 fueron impregnadas con ZnO, no se aprecia patrones de difracción referentes a la presencia de este compuesto. Esto supondría que las nanopartículas de ZnO podrían estar presentes en concentraciones por debajo de 1% que es el límite de

detección de la técnica de difracción o simplemente no se logró impregnar ZnO sobre el sillar activado.

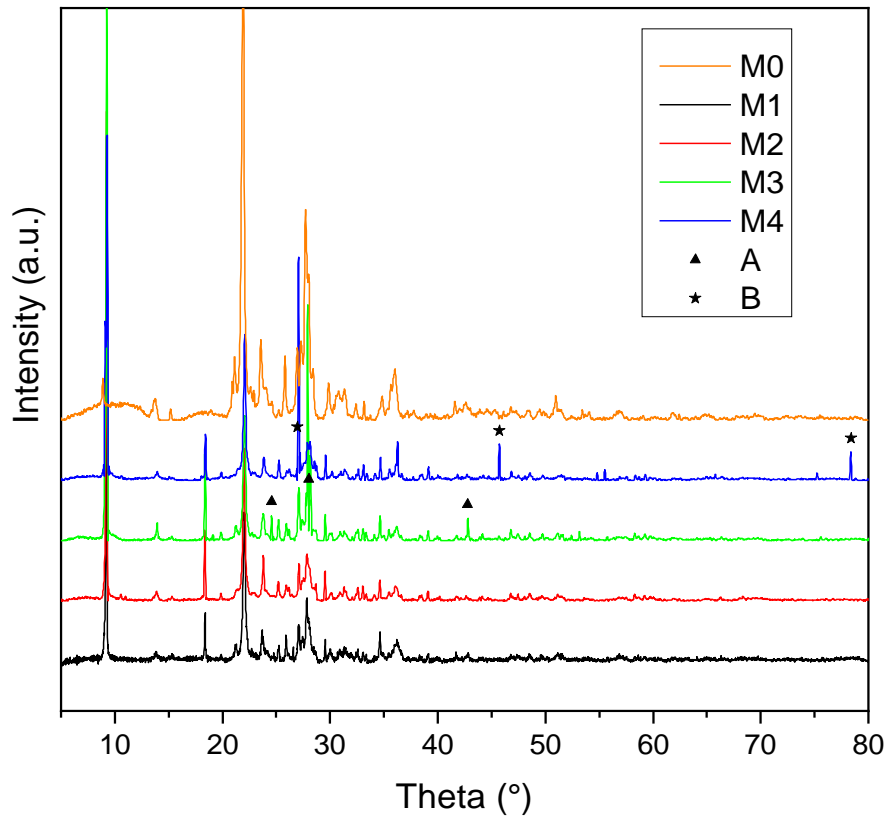


Figura 10: Patrones de difracción de rayos X del sillar sin tratamiento y los sillares activados con impregnación de ZnO

En las siguientes figuras se aprecia las micrografías de las diversas muestras obtenidas en base al sillar (figuras 12 y 13) y también del sillar sin ningún tratamiento (Figura 11). En todas las muestras, se aprecia que son materiales heterogéneos con superficie irregular, sin la presencia de porosidad (al menos meso o macroporos). Se puede apreciar la diferencia entre los materiales que fueron activados sin la presencia de cloruro de zinc y aquellos activados con la presencia de cloruro de zinc.

En el caso de estos últimos (muestras M2 y M4) se identifican formas alargadas y puntiagudas, mientras que en las otras muestras no se parecían dichas estructuras. Eso pudo haber sido derivado de la reacción del agente químico activador (cloruro de zinc) y los componentes del sillar en la atmosfera inerte creada durante la carbonización.

Comparando con las muestras de sillar sin ningún tratamiento (M0) (Figura 11), la muestra M3 activada sin la presencia de cloruro de zinc, muestra un parecido en cuenta a su morfología. En el caso de la muestra M1, no es posible notar esta misma tendencia.

En el caso de la muestra M1 se aprecian partículas encima de la superficie del sillar activado, las cuales se tratarían de las nanopartículas de ZnO. Existen diferentes autores que muestran fotografías de las nanopartículas de ZnO con morfologías muy parecida a la observada para esta muestra M1 (Yingsamphancharoen et al. 2016 y Rezende et al. 2009). En el resto de las muestras no fue posible apreciar este tipo de partículas encima de la superficie de los materiales.

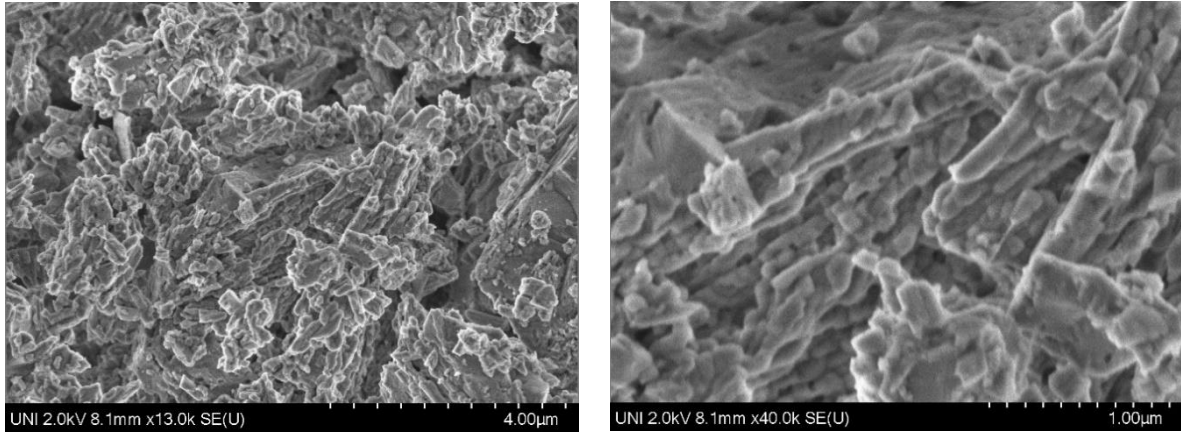


Figura 11: Imágenes de microscopia electrónica de barrido de la muestra de sillar sin ningún tratamiento (M0)

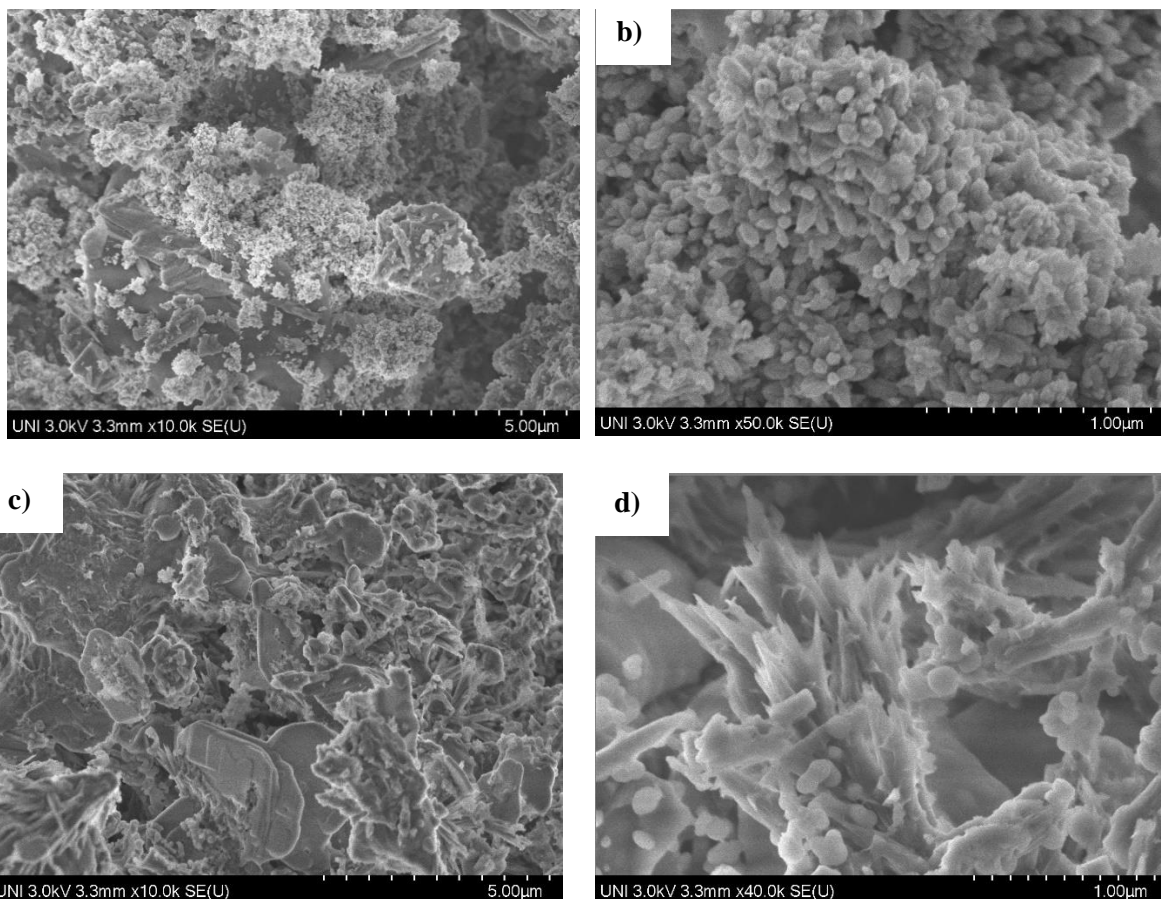


Figura 12: Imágenes de microscopia electrónica de barrido de las muestras M1 (Parte superior) y M2 (parte inferior)

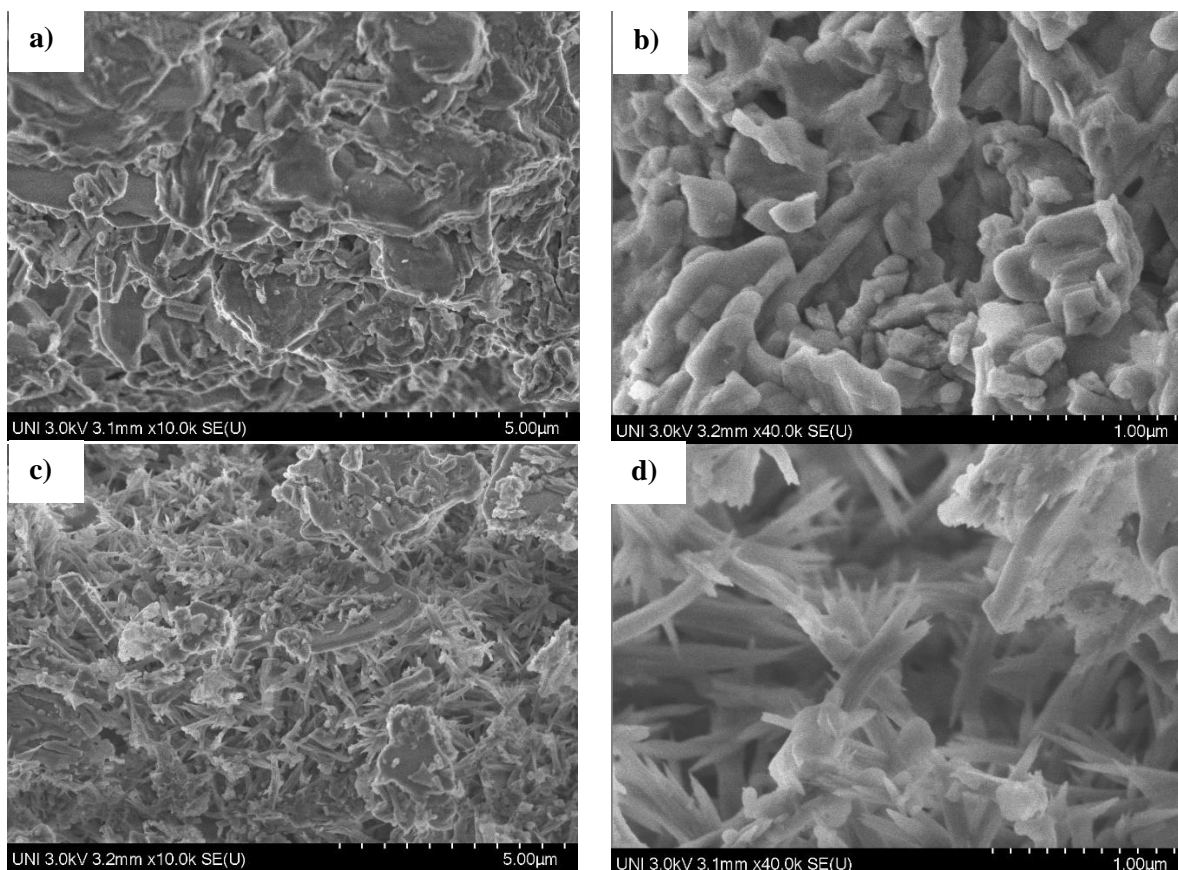


Figura 13: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras M₂ (parte superior) y M₃ (parte inferior)

4.2. Pruebas de Adsorción

4.2.1. Caracterización del agua del río Tumbes

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización del agua del río Tumbes respecto del contenido de Pb y otros elementos. Esta muestra fue tomada en un tiempo cercano a la época de avenida (mese de Enero – marzo). Evidentemente la calidad del agua del río es variable según la época del año y el sitio donde se tome. Se puede apreciar en los resultados que el contenido de Pb es de 0,204 mg/l. (tabla 5). Este valor resulta estar por encima del estándar de calidad ambiental de agua (de acuerdo con el Decreto Supremo N°004-2017 del Ministerio del Ambiente)

de 0,0025 mg/l (para el caso de la Categoría 4 subcategoría E2 ríos – ríos de la costa y la sierra). Sin embargo, se debe considerar que estos valores son referenciales para el estudio dado que nuevas muestras del agua del río serán extraídas para las pruebas de adsorción. Este valor incluso se encuentra por encima del valor máximo que establece la Organización Mundial de la Salud (OMS) para agua de consumo humano 0,05 mg/l (Wang et al., 2017).

Tabla 5. Concentración de diferentes elementos en el agua del río Tumbes

Elemento	Concentración (mg/l)
Al	1,61
As	0,102
Cd	0,0021
Co	0,0035
Cu	0,204
Fe	2,96
Hg	<0,0001
Mn	0,2
Ni	0,0022
Pb	0,204
Zn	0,237
K	1,64

4.2.2. Pruebas de adsorción de Pb utilizando los compósitos preparados

Los resultados de las pruebas de adsorción cinéticas de Pb por los compósitos de sillar preparados en el presente estudio se muestran en las figuras siguientes. Los resultados se muestran en función de la cantidad de Pb adsorbido en relación con la masa del compósitos

utilizado (q_t en mg/g). Esto debido a que en la mayoría de los casos se presente en forma de % de Pb removido, unidad que resulta ser subjetiva dado que no informa respecto de la cantidad de Pb removida por el material adsorbente (Tran et al., 2017).

En la figura 14 se puede apreciar q_t (mg/g) en función del tiempo para el caso de la muestra M1 (muestra de tamaño de partícula de 150 μm , activada sin presencia de cloruro de zinc e impregnada con ZnO). Se puede apreciar en la curva que el equilibrio es al menos alcanzado a los 120 min del experimento con un q_t cercano a 0,010 mg/g.

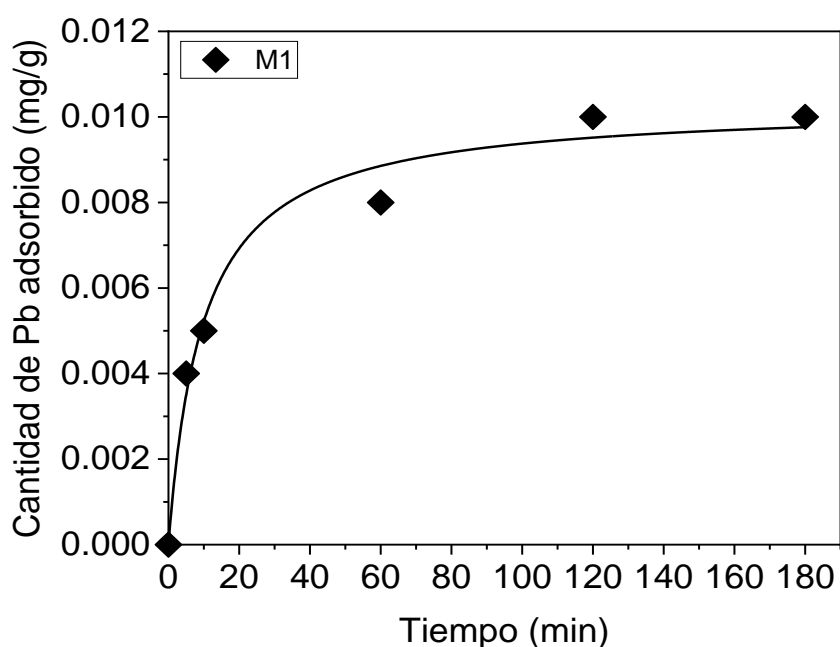


Figura 14: Efecto del Sillar-ZnO como material absorbente en la M1

Para el caso de la muestra M2 (muestra de tamaño de partícula de 150 μm , activada en presencia de cloruro de zinc e impregnada con ZnO), figura 15, se puede apreciar que el equilibrio no es alcanzado en el tiempo de experimentación, sin embargo, a los 360 min alcanza una

adsorción cercana a 0,015 mg/g, ligeramente mayor que en el caso del material sin la activación con cloruro de zinc.

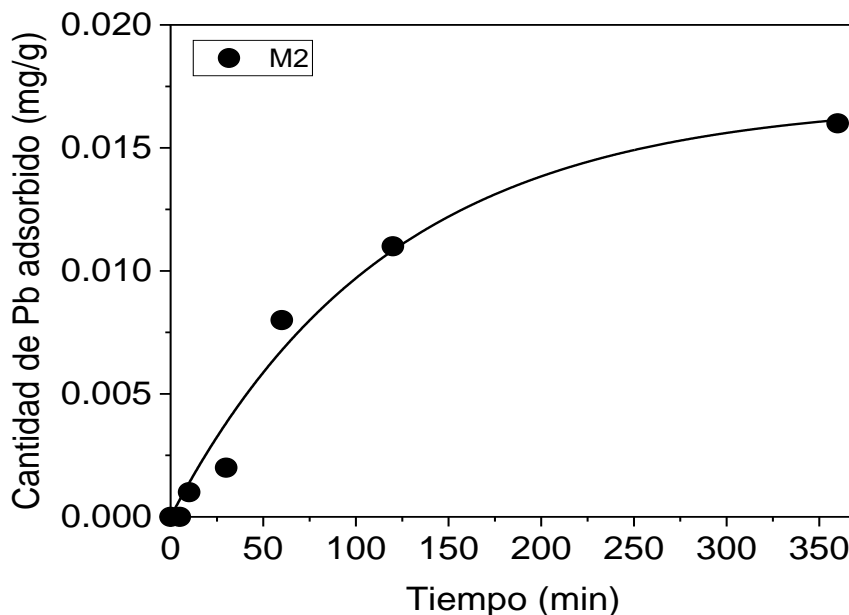


Figura 15: Efecto del Sillar-ZnO como material absorbente en la M₂

Los resultados de cinética de adsorción de la muestra M₃ (muestra de tamaño de partícula de 250 μm , activada sin presencia de cloruro de zinc e impregnada con ZnO) (Figura 16), indican también que se llega a un equilibrio dentro del tiempo de experimentación con valores cercanos de q_t de 0,015 mg/g.

(Apaza, 2016) en su trabajo de investigación utilizó Sillar de 150-425 μm revestido con óxidos de hierro para la remoción de Arsénico en medio acuoso, dándole algunos resultados favorables como material adsorbente

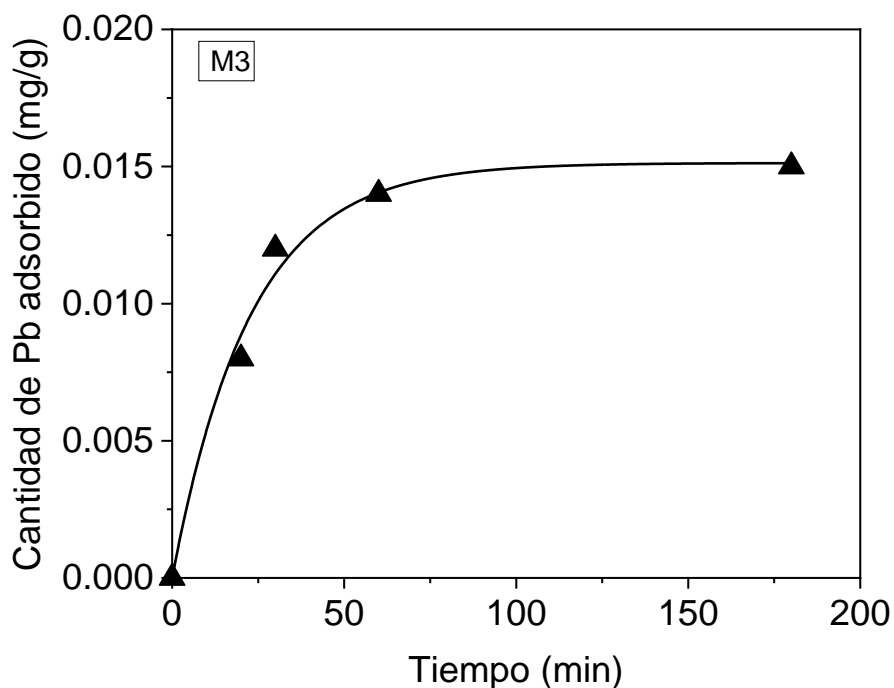


Figura 16: Efecto del Sillar-ZnO como material absorbente en la. M₃

En el caso de la muestra M₄ (muestra de tamaño de partícula de 250 μm , activada con presencia de cloruro de zinc e impregnada con ZnO) el comportamiento es similar, se alcanza el equilibrio, pero en este caso en niveles ligeramente mayores de 0,015 mg/g. Es decir, en la muestra activada con presencia de cloruro de zinc la cantidad adsorbida de Pb resulta ser mayor como en el caso de tamaño de partícula de 150 μm .

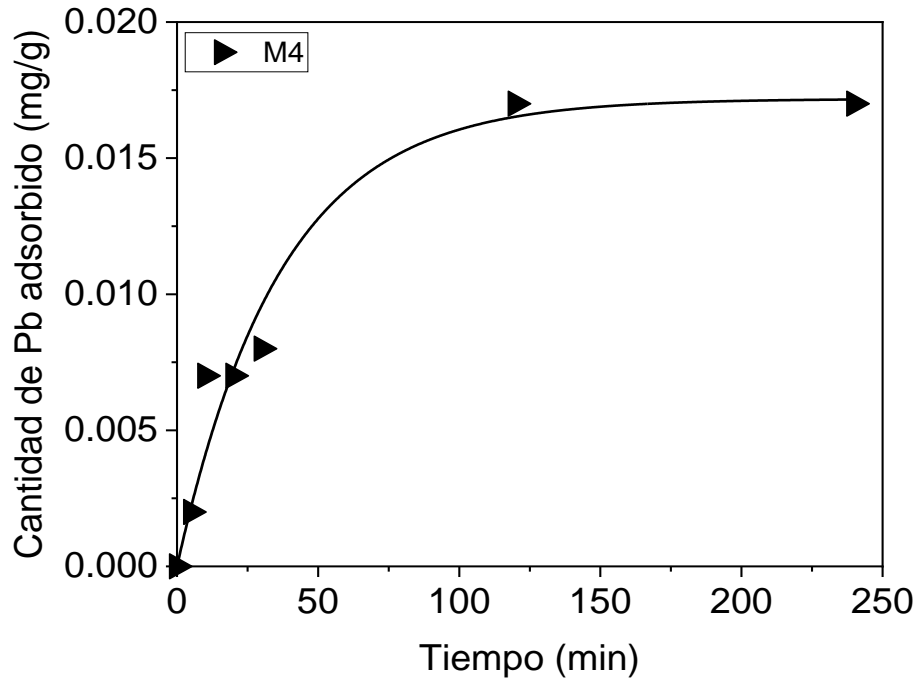


Figura 17: Efecto del Sillar-ZnO como material absorbente en la. M₄

En la figura 18, se ajusta los datos obtenidos de cinética a los modelos de pseudo-primero y pseudo-segundo orden y Elovich, a su vez en la (Tabla 6) se muestran los valores de los parámetros calculados para los modelos mencionados.

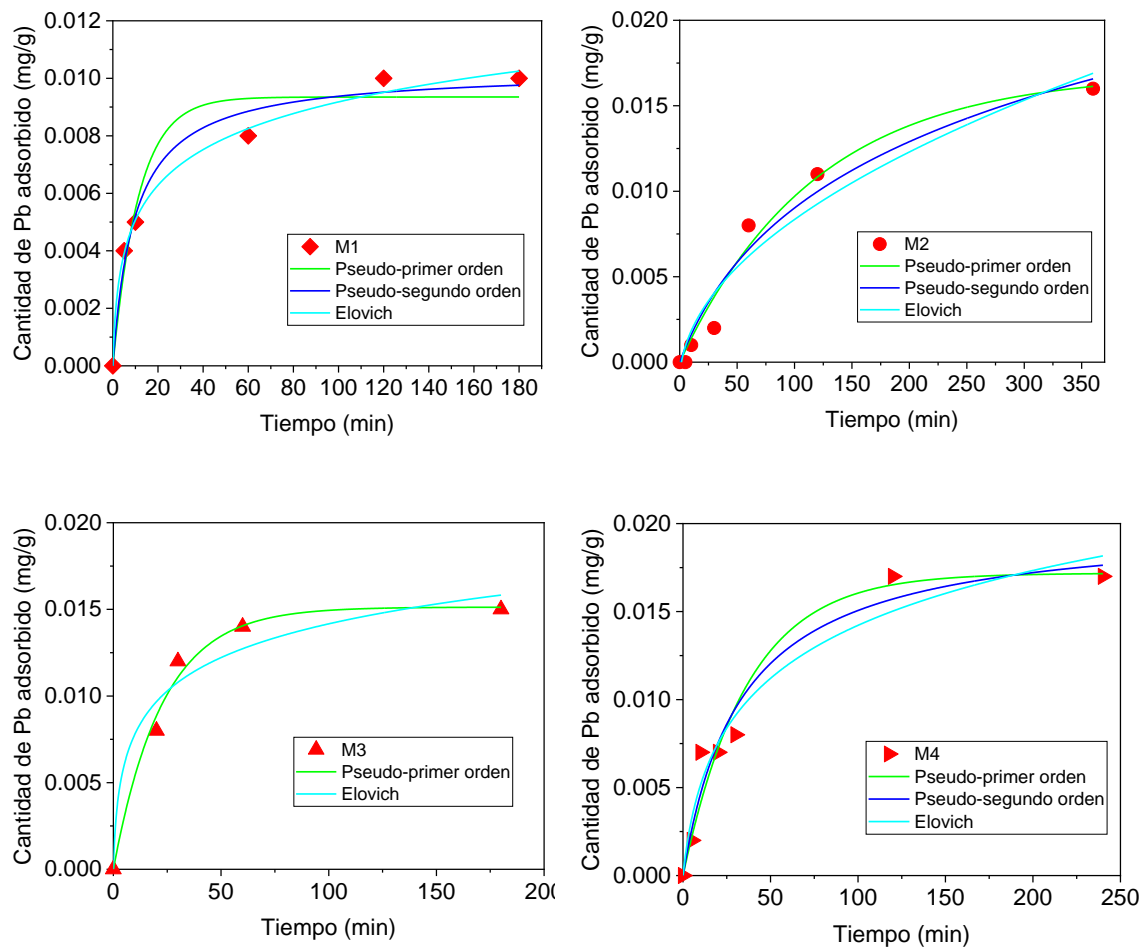


Figura 18: Ajuste de los datos de cinética de adsorción de Pb de los materiales producidos a los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden y Elovich

En general el modelo que más se ajusta a los datos de adsorción obtenidos es el modelo de pseudo-primer orden y Elovich. En el caso del modelo de pseudo-primer orden con valores de R^2 entre 0,96 – 0,99 y X^2 de ente $5,3 \times 10^{-7}$ – $2,3 \times 10^{-6}$; en el caso de Elovich con valores de R^2 de entre 0,96-0,99 y de X^2 de entre $9,4 \times 10^{-8}$ – $2,3 \times 10^{-6}$. En los casos de las muestras M1 y M4, también los datos de cinética de adsorción de Pb muestran alta correlación con el modelo de pseudo-segundo orden. Considerando el modelo de pseudo-primer orden los valores de adsorción en el equilibrio van desde 0,009 – 0,017 mg de Pb/g del adsorbente. Haciendo la comparación entre ellos se puede apreciar que las muestras de sillar que fueron activadas en presencia de cloruro de

zinc mostraron valores mayores que en el caso de aquellos sillares activados sin la presencia del químico activador. Así mismo se aprecia que esta diferencia se hace más resaltante cuando menor es el tamaño de partícula del compuesto.

Tabla 6. Valores de los parámetros de cinética de adsorción de Pb de los modelos aplicados

Modelo	Parámetro	M1	M2	M3	M4
Pseudo-primer orden	q _e (mg/g)	0,009	0,017	0,015	0,017
	K ₁ (min ⁻¹)	0,087	0,009	0,044	0,027
	R ²	0,96	0,98	0,99	0,96
	X ²	8,03x10 ⁻⁷	1,1x10 ⁻⁶	5,3x10 ⁻⁷	2,3x10 ⁻⁶
Pseudo-segundo orden	q _e (mg/g)	0,010	*	*	0,02
	K ₂ (g/(mg.min))	10,029			1,493
	R ²	0,98			0,96
	X ²	3,3x10 ⁻⁷			2,1x10 ⁻⁶
Elovich	a (mg/g)	0,003	1,8x10 ⁻⁴	0,004	9,4x10 ⁻⁴
	b (mg/(g.min))	546,2	139,1	352,3	214,8
	R ²	0,99	0,96	0,96	0,96
	X ²	9,4x10 ⁻⁸	1,7x10 ⁻⁶	2,2x10 ⁻⁶	2,3x10 ⁻⁶

(*) sin ajuste

En la figura 19, también se muestra el cálculo de los porcentajes de remoción de Pb por los diferentes compósitos. Dado que este valor no es comprable con otros estudios, solo se ha calculado de manera referencial. En este caso el % de adsorción de Pb va entre 20,8 y 72,7 %, en el caso de las muestras que no han sido activadas con cloruro de zinc, los valores llegan a entre 20,8-55,6 %, mientras en el caso de las muestras activadas sin presencia de cloruro de zinc, estos valores están entre 60,7 y 72,7 %. Los valores iniciales de Pb medidos en los diferentes experimentos con los 4 materiales producidos fueron 0,18, 0,22, 0,48 y 0,28 mg/l respectivamente para las muestras M1, M2, M3 y M4, mientras que la concentración después de los experimentos 0,01, 0,016, 0,015, 0,017 mg/l. Estos valores estarían por debajo del valor de 0,05 mg/l que establece la OMS como valor máximo para agua de consumo humano, sin embargo, está por encima del valor 0,0025 mg/l establecido por el estándar de calidad de agua peruano para conservación de aguas de ríos de la costa.

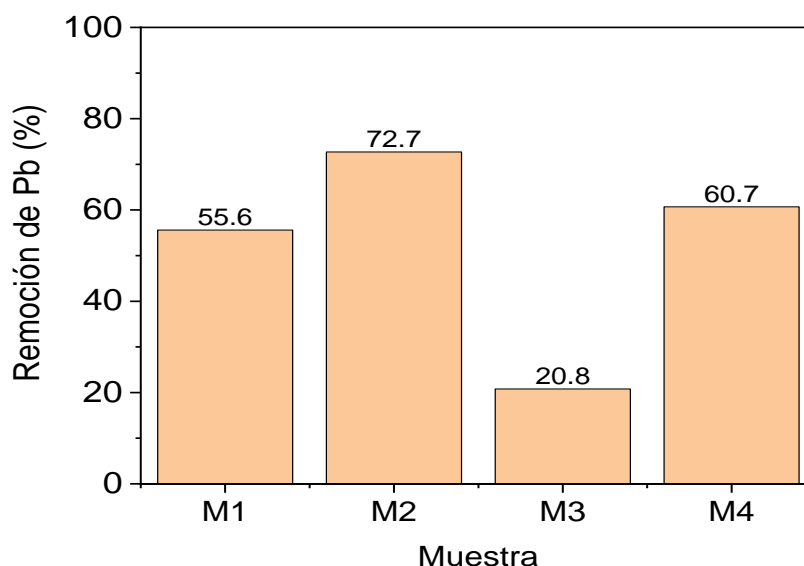


Figura 19: Porcentajes de remoción de Pb por los diferentes compósitos obtenidos

Evidentemente de acuerdo con los resultados descritos, los compósitos hechos con sillar presentan capacidad para adsorber Pb a partir de un medio acuoso. Sin embargo, las capacidades de adsorción presentados son bajos comparados con otros materiales adsorbentes investigados como rocas volcánicas y arcillas (ver tabla 7). Adicionalmente, Jonasi et al., (2017) realizaron pruebas de adsorción de Cd y Pb en soluciones acuosas utilizando polvo de piedra pómez (PSP), donde los resultados obtenidos en isoterma mostraron un alto grado de adsorción 28,09 y 27,17 mg/g, demostrando que la PSP podría utilizarse en la eliminación de iones de Cd y Pb en soluciones acuosas. Otros trabajos hechos con rocas involucran la adsorción de metales distintos a Pb, es el ejemplo del trabajo realizado por Esayas y Bernd (2008), quienes estudiaron rocas volcánicas vírgenes para la adsorción del Cd del agua donde utilizó diferentes tipos de rocas como material adsorbente, donde el tamaño de partícula fue de 0,075-0,425 mm, los resultados demostraron que el proceso de adsorción es prometedor para la eliminación del Cd en el agua.

Así mismo, Xianfang et al., (2015) en su investigación donde utiliza la roca volcánica con el recubrimiento de nanopartículas de α -Fe₂O₃ se fabricó para ser eficiente y Adsorbente de bajo costo para iones Cd (II) en agua, La máxima adsorción. Se encontró que las capacidades de los iones Cd (II) eran 127,23 mg /g, 146,41 mg /g y 158,48 mg /g, respectivamente. Por lo tanto, la roca volcánica cubierta con nanopartículas de α -Fe₂O₃ sirve como adsorbente de alta eficiencia y bajo costo

Evidentemente esta comparación es relativa dado que los cálculos hechos por los autores citados están hechos en base a resultados de científica y adsorción de Pb utilizando soluciones mono-componente, a diferencia del presente estudio donde las pruebas de adsorción se han realizado en agua directamente del río, la cual tiene como componentes no sólo el Pb, sino también otros metales (incluso en mayor concentración como el Al, Fe y K de acuerdo a los resultados de

caracterización del agua del río) que compiten por los sitios activos de adsorción, disminuyendo las posibilidades de adsorción del elemento de interés (Pirila et al., 2017; Silupú et al., 2017)

Tabla 7: Comparativo del valor de q_e del presente trabajo con valores de q_e o q_{max} para otros materiales

Tipo de material	Absorción alcanzada (mg/g)	Referencia
Sillares en el presente estudio	0,009 – 0,017	Este estudio
Roca Volcánica	13,39	(Yayayürük, Erdem Yayayürük, Koçak, & Koçak, 2017)
Arcilla Ehandiagu	0,45	(Akpomie, Ogbu, Osunkunle, Abuh, & Abonyi, 2012)
Caolinita	7,75	(Shahmohammadi-Kalalagh, 2011)
Arcilla Agbani	0,82	(Dawodu, Akpomie, & Ejikeme, 2012)
Esmectita	3,13	(MBADCAM, ANAGHO, & NSAMI, 2011)

5. CONCLUSIONES

1. La activación con o sin la presencia de cloruro de zinc originó cambios estructurales en el sillar debido a procesos de cristalización. Sin embargo, no se ha podido establecer el efecto del tamaño de partícula sobre las propiedades y la adsorción de Pb y el efecto de la activación con o sin cloruro de zinc.
2. Los materiales adsorbentes derivados de sillar (ignimbrita) activados con o sin presencia de cloruro de zinc e impregnados con ZnO mostraron limitada adsorción de Pb de agua del río Tumbes, con valores de equilibrio de adsorción en pruebas de cinéticas de entre 0,009 – 0,017 mg de Pb/g del adsorbente.
3. Los niveles de concentración final del agua del río Tumbes después de los tratamientos con los materiales basados en sillar se encuentran por debajo del límite máximo permisible de 0,05 mg/l de Pb establecido para agua potable por la Organización Mundial de la salud, sin embargo no cumple con el requerimiento para agua de conservación de ríos de la costa establecido en los estándares de calidad de agua de la normatividad peruana.

6. RECOMENDACIONES

1. Producir para próximas pruebas, Sillar junto a una materia orgánica que bien podría ser raquis de banano impregnados con otro aditivo o con Óxido de Zinc (ZnO) para poder ver la capacidad de absorción de los metales pesados en en el agua del rio Tumbes.
2. Realizar pruebas de absorción utilizando otros tamaños de partículas del Sillar y evaluar la capacidad de absorción.
3. Seguir haciendo pruebas a mayor escala con el Sillar para la absorción de Pb y otros metales pesados en el agua del rio Tumbes, ya que este material es muy económico, fácil de obtener y ayudaría a las futuras poblaciones que se alimentan de esta agua a contraer enfermedades que han llegado a causar la muerte.
4. Realizar pruebas experimentales utilizando Sillar como material adsorbente en otras soluciones como colorantes, aguas servidas, aguas marinas, etc.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abuh, Ma. et al., (2013). Aplicación de ecuaciones de velocidad cinética en la eliminación de cobre (II) y zinc (II) capa fibrosa lignocelulósica del tronco de la palmera. Estudio individual de sistemas de componentes, Revista Internacional de Básico y Ciencias Aplicadas.

Akpomie, G., Ogbu, I., Osunkunle, A., Abuh, M., & Abonyi, M. (2012). Equilibrium isotherm studies on the sorption of Pb (II) from solution by Ehandiagu clay. Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences, 3(2), 354-358.

Apaza, V. & Leslie, D. (2016). Remoción de Arsénico (V) en Medio Acuoso utilizando Sillar Revestido con Óxido de Hierro. Arequipa. Perú.

Arias-Barahona, H. et al., (2006). Entidades del geosistema de las canteras de sillar de Añashuyco. Arequipa.

Babakhani, N. et al., (2016). Estudio Cinético de la eliminación de iones de metales pesados en soluciones acuosas utilizando piedra pómez activada. Departamento de Medio Ambiente, Facultad de Conocimientos Básicos, Rama Hamedan, Universidad Azad Islámica, Hamedan, Irán.

Bustamante, E. (2011). Adsorción de metales pesados en residuos de café modificados químicamente. Universidad de Nuevo León, México.

Carrasco, A. & Arce, R. (2013). Producto turístico la ruta del Sillar en Arequipa y el interés de los turistas nacionales y extranjeros, 2012. Tesis de licenciatura. Universidad Católica de Santa María. Arequipa.

Carro de Diego, L. (2012). Eliminación de Mercurio de efluentes acuosos con materiales de bajo costo: proceso combinado de

Bioadsorción-Reducción. Tesis Doctoral. Departamento de Química Física e Enxeñaría Química I. Universidad da Coruña. España.

Dawodu, F., Akpomie, G., & Ejikeme, P. (2012). Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on the adsorption of lead (II) from solution by "Agbani clay". Research Journal of Engineering Sciences _____ ISSN, 2278, 9472.

Figuroa, D. et.al., (2013). Equilibrio, Termodinámica y modelos Cinéticos en la Adsorción de Rojo 40 sobre Tuza de Maíz. Revista de Ingenierías Universidad de Medellín. Colombia.

Fiol, N. et al., (2003). Biosorption of Cr (VI) using low cost sorbents. Environmental Chemistry Letters.

Guzmán, R. et al., (2007). Caracterización y agentes de alteración del Sillar como base de estudio para la preservación de los monumentos históricos de la ciudad de Arequipa. Acta Microsc. Arequipa.

Hasnidawani, J. N., Azlina, H. N., Norita, H., Bonnia, N. N., Ratim, S., & Ali, E. S. (2016). Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. Procedia Chemistry, 19, 211-216.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.095>

Jimenez, L. (2015). Intoxicación por plomo. Universidad de los Andes. Venezuela.

Jonasi, V. et al., (20179). Eliminación del Pb (II) Y Cd (II) de una solución acuosa utilizando un modificador alcalino polvo de piedra Pómez (PSP): estudios de equilibrio, cinéticos y termodinámicos. Departamento de Tecnología Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad Estatal de Midlands. Gweru, Zimbabwe.

Kenninsh, J. (1992). *Ecología en Estuarios: Efectos Antropogénicos*. CRC pres, INC, Boca Ratón (Florida), USA.

Martínez, R. (2009). *Efluentes camaronícolas: impactos y remediación*. En *camaronicultura sustentable. Manejo y evaluación*. México.

MBADCAM, J. K., ANAGHO, S. G., & NSAMI, J. N. (2011). Kinetic and equilibrium studies of the adsorption of lead (II) ions from aqueous solution onto two Cameroon clays: Kaolinite and smectite. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3(11), 290-297.

Ministerio del Ambiente. (2015). *Estudio de Desempeño Ambiental (ESDA) 2010-2013, Documento de Trabajo*. Perú.

Ministerio de Agricultura y Riego. (2016). *Difusión de los Resultados de los Monitoreos Participativos de calidad de Agua Superficiales de las Cuencas del Rio Tumbes y Zarumilla*. Autoridad Nacional del Agua. Tumbes.

Mohan, A. C., & Renjanadevi, B. (2016). Preparation of zinc oxide nanoparticles and its characterization using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). *Procedia Technology*, 24, 761-766.

Mousavi, Z. et al., (2012). *Estudios de la Termodinámica y cinética de la Adsorción de Cr (III) y Eliminación de Ni (II) por Poliacrilamida*.

Pirila, M., Cruz, G. J. F., Ainassaari, K., Gomez, M. M., Matejova, L., & Keiski, R. L. (2017). Adsorption of As(V), Cd(II) and Pb(II), in Multicomponent Aqueous Systems using Activated Carbons. *Water*

Environ Res, 89(9), 846-855.

doi:10.2175/106143017X14902968254412

Reyes, Y. et al., (2016). Contaminación por Metales Pesados Implicaciones en la Salud, Ambiente y Seguridad Alimentaria. Ingeniería Investigación y Desarrollo. España.

Rezende, C., Da Silva, J. & Mohallem, N. (2009). Influence of drying on the characteristics of zinc oxide nanoparticles. Brazilian Journal of Physics, 39(1A), 248-251.

Sanín Luz, H. et al., (2017) Acumulación de plomo en hueso y sus efectos en la salud. Centro de Investigación en Salud Poblacional, Instituto Nacional de Salud Pública, México.

Shahmohammadi-Kalalagh, S. (2011). Isotherm and kinetic studies on adsorption of Pb, Zn and Cu by kaolinite. Caspian Journal of Environmental Sciences, 9(2), 243-255.

Silupú, C. R., Solis, R. L., Cruz, G. J., Gómez, M. M., Solis, J. L., & Keiski, R. L. (2017). Characterization of water commercial filters based on activated carbon for water treatment of the Tumbes river-Peru. Revista Colombiana de Química, 46(3), 37-45.

Soriano, E. (2015). Diseño y construcción de una planta de tratamiento de aguas residuales de una recicladora de tanques. Tesis de Ingeniería. Universidad Estatal de Guayaquil. Ecuador.

Terreros, C. (2013). Hormigones especiales. Facultad de Ingeniería en Ciencias de la Tierra. Escuela Superior Politécnica del litoral-ESPOL. Guayaquil. Ecuador.

Tran, H. N., You, S.-J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H.-P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of

contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research*, 120, 88-116.

Universidad Pública Española de Elche. (1996). *Teoría de la Absorción Molecular*. Elche. España.

Wang, N., Xu, X., Li, H., Wang, Q., Yuan, L., & Yu, H. (2017). High performance and prospective application of xanthate-modified thiourea chitosan sponge-combined *Pseudomonas putida* and *Talaromyces amestolkiae* biomass for Pb(II) removal from wastewater. *Bioresource Technology*, 233, 58-66.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.069>

Xianfang, et al., (2015). Recubrimiento de nanopartículas α -Fe₂O₃ de alta eficiencia y bajo costo Roca volcánica para la eliminación de Cd (II) de las aguas residuales. Un laboratorio clave de agua y ciencias de sedimentos, Ministerio de Educación, Departamento de Medio Ambiente e Ingeniería, Universidad de Pekín, Beijing, China.

Yingsamphancharoen, T., Nakarungsee, P., Heng, T. S., Ding, J., Tang, I. M., & Thongmee, S. (2016). Ferromagnetic behavior due to Al³⁺ doping into ZnO nanorods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 419, 274-281.

8.- ANEXOS

Anexo 1: Datos obtenidos a las pruebas de adsorción de Pb por los Materiales producidos del Sillar.

Anexo 1.1: Datos obtenidos de la prueba de adsorción de Pb utilizando la M1 (sin ZnCl₂) tamaño 150 µm

Tiempo (min)	pH	Concentración (mg/l)	q _t (mg/g)
0	6,67	0,18	0
5	6,52	0,14	0,004
10	6,48	0,13	0,005
60	6,37	0,10	0,008
120	6,19	0,08	0,010
180	6,71	0,08	0,010

Anexo 1.2: Datos obtenidos de la prueba de adsorción de Pb utilizando la M2 (con ZnCl₂), tamaño 150 µm

Tiempo (min)	pH	Concentración (mg/l)	q _t (mg/g)
0	6,78	0,22	0
10	6,55	0,21	0,001
30	6,47	0,20	0,002
60	6,33	0,14	0,008
120	6,56	0,11	0,011
360	6,86	0,06	0,016

Anexo 1.3: Datos obtenidos de la prueba de adsorción de Pb utilizando la M3
(sin ZnCl₂), tamaño 250 µm

Tiempo (min)	pH	Concentración (mg/l)	q_t (mg/l)
0	7,20	0,48	0
5	7,04	0,40	0,008
10	6,98	0,36	0,012
60	6,78	0,34	0,014
180	6,73	0,33	0,015

Anexo 1.4: Datos obtenidos de la prueba de adsorción de Pb utilizando la M4
(con ZnCl₂), tamaño 250 µm

Tiempo (min)	pH	Concentración (mg/l)	q_t (mg/l)
0	7,09	0,28	0
5	6,89	0,26	0,002
10	6,71	0,21	0,007
20	6,68	0,21	0,007
30	6,65	0,20	0,008
120	6,56	0,11	0,017
240	6,82	0,11	0,017

Anexo 2: Anexo fotográfico.

Anexo 2.1.: Lugar de extracción del agua del río Tumbes



Anexo 2.2: Diferentes tamaños de Sillares



Anexo 2.3. Sillar activado con y sin la presencia de $ZnCl_2$



Anexo 2.4. Pruebas de cinética



Anexo 2.5. Agua filtrada con jeringa para pruebas de adsorción



Anexo 2.6. Kit de medición para Pb

