

Remoción del plomo (Pb) en muestras de agua del río Tumbes utilizando un material adsorbente a base de sillar (ignimbrita)

Removal of lead (Pb) in water samples from the Tumbes river using an adsorbent material based on ignimbrite

Paul Noblecilla R.¹; Jhon Rimaycuna R.²; David Saldarriaga Y.¹; José Solís V.³; Gerardo J. F. Cruz C.^{2*}

¹ Facultad de Ingeniería Pesquera y Ciencias del Mar, Universidad Nacional de Tumbes, Campus Puerto Pizarro s/n, Tumbes, Perú.

² Departamento Académico de Ingeniería Forestal y Gestión Ambiental, Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Tumbes, Av. Universitaria s/n, Pampa Grande, Tumbes, Perú.

³ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú.

* Autor correspondiente: gacruz@untumbes.edu.pe (G. J. F. Cruz C.).

ORCID de los autores:

P. Noblecilla R.: <https://orcid.org/0000-0003-1901-7462>

D. Saldarriaga Y.: <https://orcid.org/0000-0002-4919-8607>

G. J. F. Cruz C.: <https://orcid.org/0000-0001-6096-0183>

J. Rimaycuna R.: <https://orcid.org/0000-0002-2767-9733>

J. Solís V.: <https://orcid.org/0000-0001-5560-9241>

RESUMEN

El río Tumbes es la principal fuente de agua de la ciudad del mismo nombre en el noroeste del Perú. Sin embargo, en las condiciones actuales recibe la influencia de actividades como la minera artesanal en la parte alta de la cuenca, contaminándolo con metales pesados como el plomo, el cual es potencialmente causante de enfermedades. Por otro lado, el sillar (ignimbrita) es un material de construcción extraído en la ciudad de Arequipa que en el momento de ser cortado en bloques causa un material residual que normalmente es desechado. El objetivo de esta investigación es producir y caracterizar materiales adsorbentes basados en sillar para remover directamente Pb del agua del río Tumbes. El sillar se llevó a tamaños de partícula de 150 µm y 250 µm, y fueron activados por pirólisis lenta con y sin presencia de ZnCl₂, para luego ser impregnadas con nanopartículas (NPs) de ZnO utilizando la técnica de impregnación *in situ*. El tratamiento térmico logró modificar la estructura de los materiales, aumentando la fase cristalina de los mismos, sin embargo, aparentemente la concentración de NPs de ZnO impregnada sobre las muestras de sillar pirolizado fue muy reducida para ser detectada por difracción de rayos X. En las pruebas de cinética de adsorción de Pb utilizando directamente de muestras de agua del río Tumbes, se demostró que los adsorbentes basados en sillar presentaron limitada capacidad de adsorción comparada con otros adsorbentes derivados de rocas, obteniendo valores de adsorción de entre 0,009 – 0,017 mg de Pb/g del adsorbente. Sin embargo, las concentraciones finales luego de los experimentos de adsorción se enfocaron por debajo del límite de 0,05 mg/l establecido por la OMS para el caso de agua potable. A pesar de ello es importante el estudio a mayor profundidad con diversos tipos de sillar y otros tipos de modificaciones para corroborar el potencial uso del sillar como adsorbente.

Palabras clave: ignimbrita, ZnO impregnación; Pb; Río Tumbes.

ABSTRACT

Tumbes River is the main source of water for the city of the same name in northwest Peru. However, under current conditions it is negatively affected by activities such as artisanal mining in the upper part of the basin. It causes water pollution with heavy metals such as lead, which is potentially a cause of chronic diseases. On the other hand, ignimbrite is a volcanic rock extracted in the city of Arequipa. It is used as construction material and when it is cut into blocks, produces residual material that is normally discarded. This research aimed to produce and characterize adsorbent materials based on ignimbrite to directly remove Pb from the water of the Tumbes River. The ignimbrite was used in particle sizes of 150 µm and 250 µm, and the materials were activated by slow pyrolysis with and without the presence of ZnCl₂. Then thermal treatment, the materials were impregnated with ZnO nanoparticles (NPs) using the *in-situ* impregnation technique. The thermal treatment manages to modify the structure of the materials, increasing their crystalline phase; however, apparently the concentration of ZnO NPs impregnated on the pyrolyzed ignimbrite samples was too low to be detected by X-ray diffraction. In the Pb adsorption kinetic tests using water samples directly from the Tumbes River, it is shown that adsorbents based on ignimbrite showed limited adsorption capacity compared to other adsorbents derived from rocks, obtaining adsorption values between 0.009 – 0.017 mg of Pb/g of the adsorbent. However, the final concentrations after the adsorption experiments were below the limit of 0.05 mg/l established by the WHO for drinking water. Despite this, it is important to conduct experiments using other types of ignimbrite and other types of modifications to corroborate the potential use of ignimbrite as an adsorbent.

Keywords: ignimbrite; ZnO impregnation; Pb; Tumbes river.

Recibido: 02-05-2024.

Aceptado: 08-08-2024.



Esta obra está publicada bajo la licencia [CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

INTRODUCCIÓN

El río Tumbes, ubicado en el noroeste del Perú, es la principal fuente de agua del departamento del mismo nombre. Además, se constituye como uno de los más importantes ecosistemas acuáticos de la zona. El río Tumbes tiene la particularidad de ser un río binacional que nace en Ecuador en la provincia de El Oro, área en la cual, se desarrolla una minería de oro artesanal, mucha de ella ilegal. Esta actividad genera vertimiento de elementos tóxicos como metales pesados, los cuales se transportan de Ecuador, donde el río toma el nombre de Puyango, hasta el río Tumbes (Marshall et al., 2018). Trabajos previos han podido describir los contenidos de metales pesados en las aguas del río Tumbes (Mora et al., 2018), en algunas muestras de agua potable de áreas rurales asentadas cerca del río (Cherres Seminario, 2020), en fluidos corporales de habitantes del área y en cultivos como el caso de arroz en la parte baja de la cuenca (Gavilanez, 2016).

Los metales pesados son elementos tóxicos que causan efectos nocivos sobre la salud y los ecosistemas. El Pb es uno de los metales pesados más comunes, pudiendo dañar cerebral, retraso mental y daño hepático (Jonasi et al., 2017). También produce afecciones respiratorias, cardiovasculares, gastrointestinal, renales, neurológicas, trastornos en el desarrollo, dermatitis y efectos carcinógenos (Bustamante Alcántara, 2011).

La preocupación por mitigar el potencial efecto nocivo de la carga contaminante de metales pesados en el río Tumbes ha llevado a la propuesta de plantear el uso de diferentes materiales adsorbentes tales como biochar o carbón activado derivados de distintos residuos agrícolas y agroindustriales (Cruz et al., 2020; Pirila et al., 2017; Silupú et al., 2017). Sin embargo, en otras

partes del mundo, otros materiales adsorbentes también han sido ensayados con la finalidad de remover elementos metálicos tóxicos y otros contaminantes. Materiales no convencionales (diferentes a materias primas lignocelulósicas) de naturaleza volcánica, tales como diferentes rocas volcánicas (Alemayehu & Lennartz, 2009; Esayas Alemayehu & Lennartz, 2010; Esayas Alemayehu, Thiele-Bruhn, & Lennartz, 2011; Sekomo, Rousseau, & Lens, 2012) y rocas volcánicas modificadas (Asere et al., 2017; Tsegaye Girma Asere et al., 2017; Zhu et al., 2015; Zhu et al., 2016) se han probado para remover metales pesados de agua con resultados satisfactorios.

El sillar (Ignimbrita) es un tipo de roca volcánica utilizada en la zona sur del Perú, principalmente en Arequipa (Carrasco Iglesias & Romina Rouviros, 2013). Producto de la manipulación de la ignimbrita como material de construcción, al igual que al trabajar cualquier roca, se producen residuos, generalmente trozos y partículas, que no tienen ninguna aplicación en construcción. Ello se constituye en un residuo por manejar y que genera un costo. Considerando que la ignimbrita es un material económico, de fácil accesibilidad y de estructura porosa, tendría el potencial para ser utilizada como material adsorbente puro o modificado (Velarde Apaza, 2016). Sin embargo el estado del arte respecto de esta ampliación de la ignimbrita de Arequipa para la adsorción de Pb es limitado.

El objetivo de la investigación es remover los niveles de plomo (Pb) del agua del río Tumbes utilizando materiales adsorbentes a base de excedentes de ignimbrita recolectados en canteras de Arequipa.

METODOLOGÍA

Recolección de la muestra

La extracción del Sillar (Ignimbrita) se realizó de canteras ubicadas en Arequipa (al sur del Perú), de donde se extrae la mayor cantidad de este material por los artesanos de la Región. Para este estudio, el sillar se extrajo de la quebrada Añashuayco del Distrito de Uchumayo de la región de Arequipa.

Acondicionamiento de la muestra

El acondicionamiento del sillar consistió principalmente en una reducción de tamaño para obtener el tamaño de partícula ideal para su uso como material adsorbente. 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.

El Sillar molido se pasó por una tamizadora con vibración electromagnética (Cole Pamer) de donde se obtuvo diferentes fracciones de partículas uniformes de: 2 mm, 1mm, 150 μ m, 250 μ m. Para el presente estudio solo se utilizaron las 2 fracciones más pequeñas (150 y 250 μ m)

Activación e impregnación del Sillar (Ignimbrita)

Las muestras de sillares de tamaños de partícula de 150 y 250 μ m fueron activadas en atmósfera 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 °C, luego del cual se enfriaron hasta llegar a temperatura ambiente. La activación fue hecha en presencia o no de cloruro de zinc. Luego de la activación, los materiales obtenidos fueron lavados con una solución de ácido clorhídrico al 1 N y luego con abundante agua destilada hasta alcanzar un pH cercano a 7. Luego fueron secados a 100 °C durante un periodo de 24 h hasta alcanzar un peso constante.

Los materiales obtenidos se impregnaron con nanopartículas (NPs) de óxido de zinc (ZnO) utilizando la impregnación húmeda *in situ*. 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.

Las muestras se codificaron de la siguiente manera: M1 para la muestra de sillar de tamaño de partícula de 150 µm, activada sin presencia de cloruro de zinc e impregnada con NPs de ZnO; M2 para sillar de tamaño de partícula de 150 µm activado en presencia de cloruro de zinc e impregnado con NPs de ZnO; M3 para sillar de tamaño de partícula de 250 µm, activado sin presencia de cloruro de zinc e impregnado con NPs de ZnO; y M4 para el sillar de tamaño de partícula de 250 µm y activada con presencia de cloruro de zinc.

Caracterización de los materiales

Caracterización de las NPs de ZnO

Con la finalidad de asegurar la formación de ZnO durante el proceso de impregnación húmeda *in situ*, se prepararon NPs de ZnO sin la presencia del sillar y se le realizaron análisis de difracción de rayos (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM) espectroscopia de dispersión de rayos X (EDS). Los análisis de XRD se llevaron a cabo utilizando un equipo de difracción de rayos X Siemens D5000 operado a 30 kV y 20 mA, radiación de CuKα ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). El patrón de rayos X fue colectado en un rango 2θ entre 20 y 70 °. Para el caso de SEM se utilizó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución Hitachi SU8230, mientras que los análisis de EDS, el análisis se realizó utilizando un analizador de dispersión de rayos X acoplado al microscopio electrónico mencionado anteriormente.

Caracterización del sillar activado e impregnado con ZnO

Las muestras de sillar activadas e impregnadas con ZnO fueron analizadas para estudiar su propiedades estructurales y morfológicas. Para las propiedades estructurales se utilizó un equipo de difracción de rayos X Siemens D5000 operado a 30 kV y 20 mA, radiación de CuKα ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). El patrón de rayos X fue colectado en un rango 2θ entre 5 y 80°. Mientras que la morfología de las muestras de sillar modificadas se estudió utilizando un microscopio de alta resolución Hitachi SU8230 (FESEM).

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

Para este trabajo de investigación las muestras se extrajeron de cinco puntos de muestreo a lo largo del río Tumbes, incluyendo los distritos de Tumbes, Corrales, San Juan, San Jacinto y Pampas de

Hospital. Las muestras se trasladaron en envases de plástico adecuadamente rotulados para las pruebas de adsorción respectivas.

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 Erlenmeyer para luego adicionarle 2,5 g de cada uno de los materiales de sillar producidos. Cada Erlenmeyer 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 plástica de 20 ml y cada muestra de agua era filtrada para retirar la presencia de partículas de adsorbente y se le adicionó 100 µl 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. 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. (Tran, You, Hosseini-Bandegharai, & Chao, 2017).

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

$$\% \text{Remoción (Pb)} = 100 - \left(\frac{C_f}{C_i} \times 100 \right) \quad (2)$$

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

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de NP de ZnO

Las nanopartículas de ZnO se produjeron individualmente para comprobar que el método utilizado permite la obtención de estas. En la Figura 1 se muestra la caracterización las nanopartículas de ZnO. En la parte superior de la figura se encuentra los resultados de difracción de rayos X y en la inferior los resultados de SEM y EDS. 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). Estos picos corresponden a la fase cristalina del ZnO producido, indicando la formación de este compuesto en forma de nanopartículas.

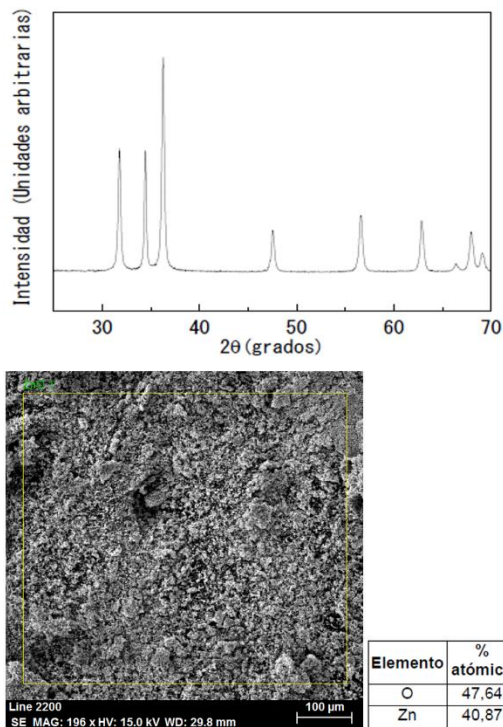


Figura 1. Difractograma de rayos X (parte superior) y resultados de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X (parte inferior) de las NPs de ZnO.

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. Mientras que, la micrografía muestra que las nanopartículas de ZnO se encuentran aglomeradas, definiendo distintas morfologías.

Caracterización de los adsorbentes basados en sillar

La Figura 2 muestra los resultados de difracción de rayos X de los materiales producidos (M1-M4), incluyéndose el patrón de difracción para la muestra de sillar inicial, sin ningún tratamiento (M0). Es posible determinar que el sillar ha sufrido cambios estructurales durante el proceso de activación los cuales podrían ser descomposición o cristalización. Para la muestra de sillar sin tratamiento (M0), de acuerdo con el análisis hecho con el software *Match3 X-ray analysis*, se identificó como principal componente a la sílice (SiO_2). Esto coincide con lo encontrado en estudios previos hechos con este material (Guzmán Ale et al., 2021). Este compuesto no se encontró como componente principal en las muestras tratadas (M1-M4).

Las muestras activadas muestran picos más intensos y espiados (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 fase amorfa. En los materiales activados estos dos picos son más agudos (cristalización). Las muestras M3 y M4 muestran la presencia de al menos dos nuevas fases (marcadas en la Figura 2 con estrella y triángulo - A y B, respectivamente) en comparación con las muestras M1 y M2. Las muestras M1 y M2 muestran idénticos patrones de

difracción. En el caso de las muestras M3 y M4 (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 2).

A pesar de que las muestras de la M1 a la M4 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.

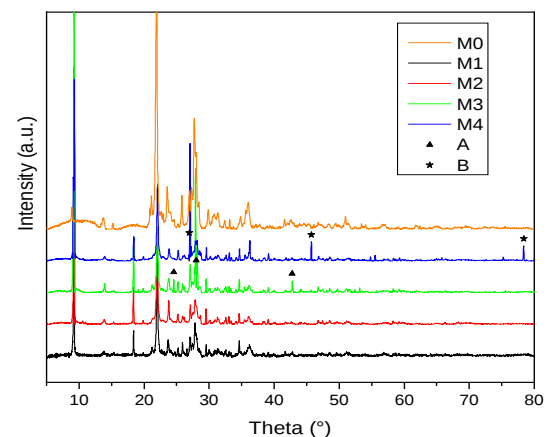


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X del sillar sin tratamiento y los sillares activados con impregnación de ZnO

En las siguientes figuras se aprecia las micrografías de las diversas muestras obtenidas en base al sillar (Figuras 3 y 4). 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 agudas, mientras que en las otras muestras no se parecían a dichas estructuras. Eso pudo haber sido derivado de la reacción del agente químico activador (cloruro de zinc) y los componentes del sillar en la atmósfera inerte creada durante la carbonización.

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 (Rezende et al., 2009; Yingsamphancharoen et al., 2016). En el resto de las muestras no fue posible apreciar este tipo de partículas encima de la superficie de los materiales.

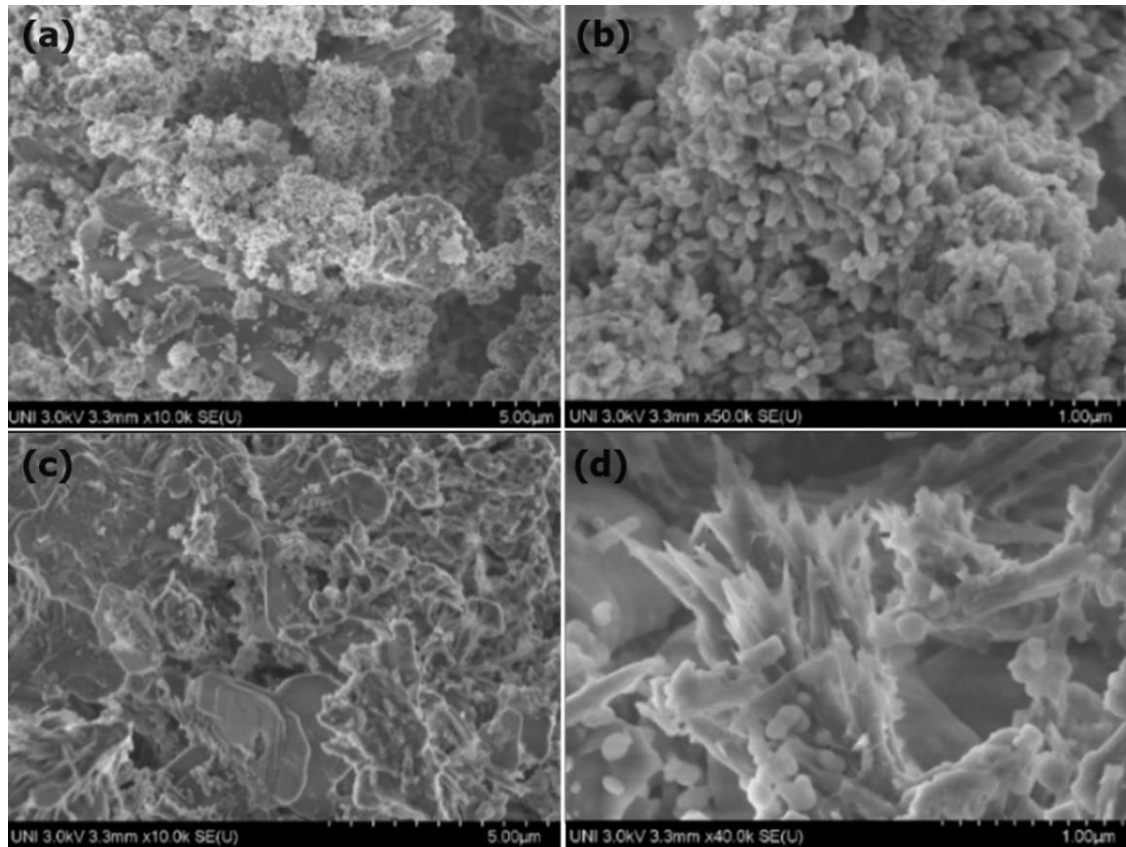


Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras M1 (a y b) y M2 (c y d).

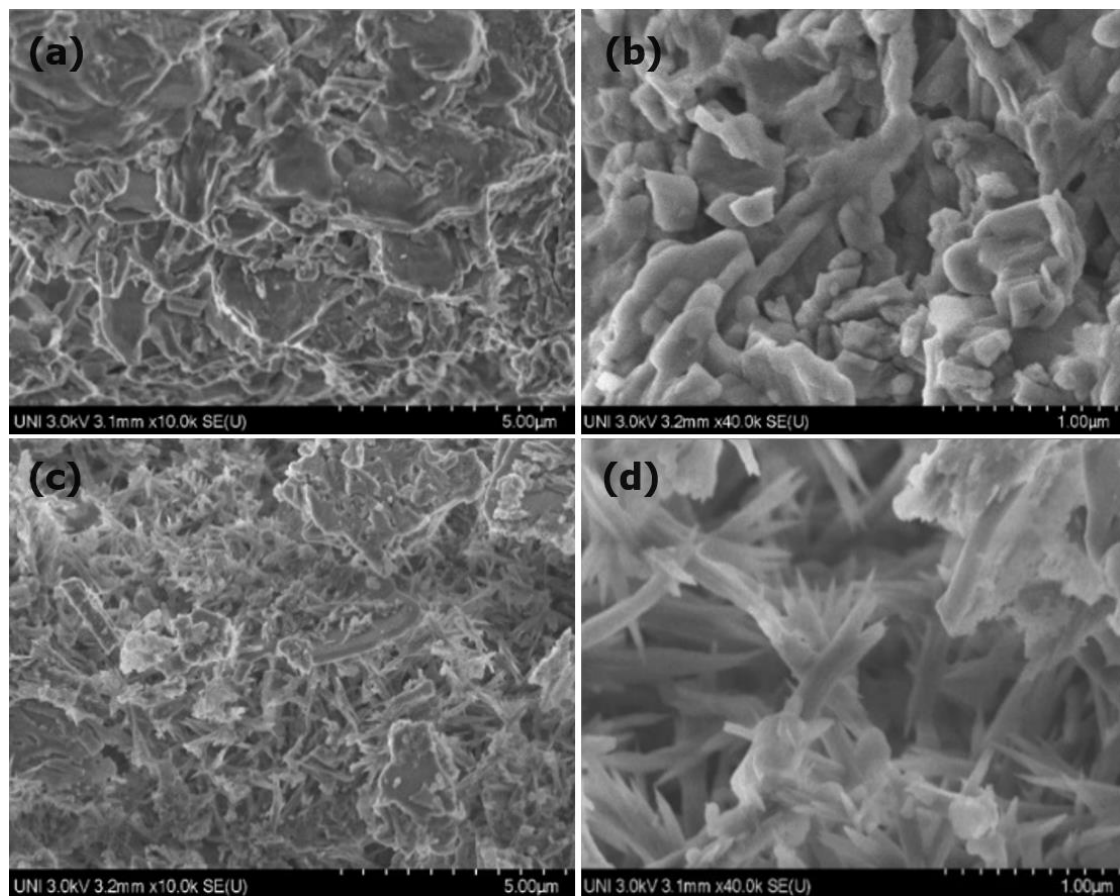


Figura 4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras M3 (a y b) y M4 (c y d).

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 la Figura 5. Los resultados se muestran como la cantidad de Pb adsorbido en relación con la masa del material adsorbente 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).

Analizando los valores de q_t (mg/g) en función del tiempo se parecía que 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) el equilibrio es, al menos, alcanzado a los 120 min del experimento con un q_t cercano a 0,010 mg/g. 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) 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.

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) indican también que se llega a un equilibrio dentro del tiempo de experimentación con valores cercanos de q_t de 0,015 mg/g.

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 .

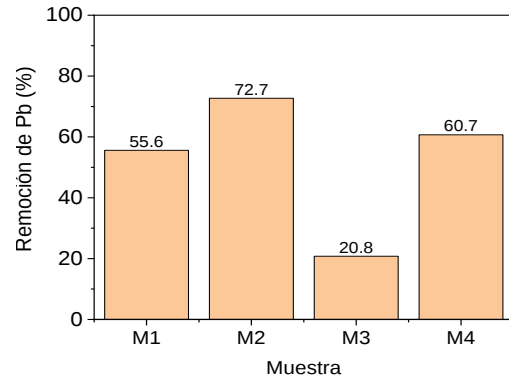


Figura 6. Porcentajes de remoción de Pb por los diferentes compósitos obtenidos.

En la figura 6 también se muestra el cálculo de los porcentajes de remoción de Pb por los diferentes materiales adsorbentes basados en sillar. Dado que este valor no es comparable 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% y 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 (concentraciones finales) 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.

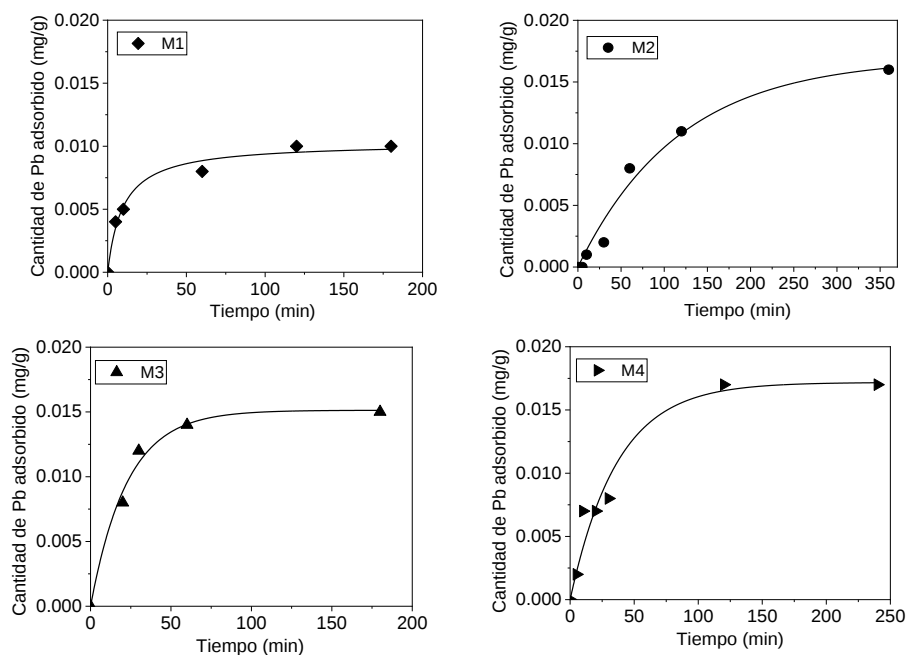


Figura 5. Adsorción de Pb utilizando las muestras de adsorbente basadas en sillar M1-M4).

En la tabla 2 se muestra un comparativo de la adsorción de Pb (mg/g) con los niveles de adsorción de algunos materiales basados en rocas. Existen otros estudios que utilizan rocas volcánicas para adsorción de Pb en medio acuoso (Németh, Mlinárik, & Török, 2016; Shinzato, Montanheiro, Janasi, Andrade, & Yamamoto, 2012), o han sido considerados en la tabla debido a que expresan la capacidad de adsorción en %, lo que no podría ser comparable con los resultados obtenidos en el presente trabajo. Evidentemente esta comparación es relativa dado que los cálculos hechos por los autores citados están hechos en base a resultados de adsorción de Pb utilizando soluciones sintéticas 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 y elementos que se encuentran incluso en mayor concentración. Algunos de estos elementos son Al y Fe, los cuales de acuerdo con los resultados de caracterización del agua del río Tumbes (Pirila et al., 2017; Silupú et al., 2017) son elementos que se encuentran en alta concentración en el agua del río (1,75, 2,92 mg/l). Sin mencionar otros elementos tóxicos como Cd, As, y micronutrientes como K que también se encuentran en las aguas naturales superficiales.

Estos elementos presentes en el agua del río competirían por los sitios activos de adsorción ubicados en la superficie los adsorbentes basados en sillar, disminuyendo las posibilidades de remoción del elemento de interés (Pb).

Tabla 2

Comparativo del valor de q_e de adsorción de plomo del presente trabajo con valores de q_e o q_{max} para otros adsorbentes basados en rocas

Material	Adsorción de Plomo (q_e o q_{max} en mg/g)	Referencia
Adsorbentes basados en sillar	0,009 – 0,017	Este estudio
Arcilla Ehandiagu	0,45	Akpomie, Ogbu, Osunkunle, Abuh, and Abonyi (2012)
Arcilla Agbani	0,82	Dawodu, Akpomie, and Ejikeme (2012)
Caolinita	7,75	Shahmohammadi-Kalalagh (2011)
Roca Volcánica Gisenyi	9,52	Sekomo et al. (2012)
Roca volcánica	13,39	Yayayürük, Erdem Yayayürük, Koçak, and Koçak (2017)
Piedra pómez	27,17	Jonasi et al. (2017)
Polvo de roca de lava roja	32,05	Nang et al. (2024)

CONCLUSIONES

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.

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.

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. Dado que los sillares tienen una composición heterogénea y que en este estudio solo se utilizó un tipo de sillar, se sugiere seguir realizando ensayos con otros tipos de sillares encontrados en las canteras de Arequipa. Adicionalmente realizar ensayos encaminados a lograr modificaciones del sillar específicas para la remoción de Pb y otros contaminantes presentes en el agua del río Tumbes.

AGRADECIMIENTOS

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). A la Universidad Nacional de Tumbes por el apoyo mediante proyectos CANON.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- Alemayehu, E., & Lennartz, B. (2009). Virgin volcanic rocks: kinetics and equilibrium studies for the adsorption of cadmium from water. *J Hazard Mater*, 169(1-3), 395-401. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.109>
- Alemayehu, E., & Lennartz, B. (2010). Adsorptiveremoval ofnickel from water using volcanic rocks. *Applied Geochemistry*, 25(10), 1596-1602. doi:10.1016/j.apgeochem.2010.08.009
- Alemayehu, E., Thiele-Bruhn, S., & Lennartz, B. (2011). Adsorption behaviour of Cr(VI) onto macro and micro-vesicular volcanic rocks from water. *Separation and Purification Technology*, 78(1), 55-61. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.01.020>
- Asere, T. G., Mincke, S., De Clercq, J., Verbeken, K., Tessema, D. A., Fufa, F., ... Du Laing, G. (2017). Removal of Arsenic (V) from Aqueous Solutions Using Chitosan-Red Scoria and Chitosan-Pumice Blends. *Int J Environ Res Public Health*, 14(8), 895. <https://doi.org/10.3390/ijerph14080895>
- Asere, T. G., Verbeken, K., Tessema, D. A., Fufa, F., Stevens, C. V., & Du Laing, G. (2017). Adsorption of As(III) versus As(V) from aqueous solutions by cerium-loaded volcanic rocks. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(25), 20446-20458. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9692-z>

- Bustamante Alcántara, E. (2011). *Adsorción de metales pesados en residuos de café modificados químicamente*. (Tesis Doctoral). Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo Leon - Mexico.
- Carrasco Iglesias, A., & Romina Rouviro, A. (2013). *Producto Turístico la Ruta del Sillar en Arequipa y el interés de los turistas nacionales y extranjeros, 2012*. (Programa Profesional de Turismo y Hotelería). Universidad Católica de Santa María, Arequipa - Peru.
- Cherres Seminario, A. P. (2020). *Determinación de la calidad físico-química y microbiológica del agua potable procedente de fuente superficial-Tumbes-2019*. (Forestry and Environmental Engineering). Universidad Nacional de Tumbes, Tumbes-Peru.
- Cruz, G. J. F., Mondal, D., Rimaycuna, J., Soukup, K., Gómez, M. M., Solis, J. L., & Lang, J. (2020). Agrowaste derived biochars impregnated with ZnO for removal of arsenic and lead in water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103800>
- 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*, 1(6), 9-17. Retrieved from <https://www.isca.me/IJES/Archive/v1/i6/2.ISCA-RJEngS-2012-080.php>
- Gavilanez, L. E. (2016). *Estudio de la concentración de plomo en el agua del río Tumbes periodo 212 - 2015 como causa de la minería aurífera artesanal* (Doctor). Universidad Nacional de Tumbes, Peru.
- Guzmán Ale, R., Churata Añasco, R. D., Lazo, L., Apaza Choquehuayta, F. E., Salas, L., Achiri, A., & Sivana, E. (2021). *Estudio de la ignimbrita de Arequipa para su uso como carga de los sistemas ignimbrita/tio*. Paper presented at the Congreso Peruano de Geología, Lima.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.095>
- Jonasi, V., Matina, K., & Guyo, U. (2017). Removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using alkaline-modified pumice stone powder (PSP): equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *Turkish Journal of Chemistry*, 41, 748-759. <https://doi.org/10.3906/kim-1701-40>
- Marshall, B. G., Veiga, M. M., Kaplan, R. J., Adler Miserendino, R., Schudel, G., Bergquist, B. A., ... Gonzalez-Mueller, C. (2018). Evidence of transboundary mercury and other pollutants in the Puyango-Tumbes River basin, Ecuador-Peru. *Environ Sci Process Impacts*, 20(4), 632-641. <https://doi.org/10.1039/c7em00504k>
- 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. doi:<https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.05.078>
- Mora, A. M., Jumbo-Flores, D., González-Merizalde, M., & Bermeo-Flores, S. A. (2016). Niveles De Metales Pesados En Sedimentos De La Cuenca Del Río Puyango, Ecuador. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 32(4), 385-397. <https://doi.org/10.20937/rica.2016.32.04.02>
- Nang, N. T., Thuy, N. K., Ly, N. T. T., Anh, N. T. L., Hoai, T. V., Phuong-Vien, P. N. T. H., & Nga, N. V. (2024). Adsorption of Pb2+ ions of natural red lava rock powder in aqueous media. *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 12(2), 55-60.
- Németh, G., Minárik, L., & Török, Á. (2016). Adsorption and chemical precipitation of lead and zinc from contaminated solutions in porous rocks: Possible application in environmental protection. *Journal of African Earth Sciences*, 122, 98-106. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2016.04.022>
- 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. <https://doi.org/10.2175/106143017X14902968254412>
- Puño, N. (2018). Plan de manejo ambiental del recurso hídrico de la cuenca del río Puyango Tumbes. *Manglar*, 13(2), 53-61.
- Rezende, C., Da Silva, J., & Mohalle, N. (2009). Influence of drying on the characteristics of zinc oxide nanoparticles. *Brazilian Journal of Physics*, 39, 248-251.
- Sekomo, C. B., Rousseau, D. P. L., & Lens, P. N. L. (2012). Use of Gisenyi Volcanic Rock for Adsorptive Removal of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) from Wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(2), 533-547. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0880-z>
- 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.
- Shinzato, M. C., Montanheiro, T. J., Janasi, V. A., Andrade, S., & Yamamoto, J. K. (2012). Removal of Pb2+ from aqueous solutions using two Brazilian rocks containing zeolites. *Environmental Earth Sciences*, 66(1), 363-370. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1245-z>
- 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.
- 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.
- Velarde Apaza, L. D. (2016). *Remoción de Arsénico (V) en Medio Acuoso Utilizando Sillar Revestido con Óxidos de Hierro*. (Maestría en Química del Ambiente). Universidad Católica de Santa María, Arequipa -Peru.
- Yayayürük, O., Erdem Yayayürük, A., Koçak, Ç., & Koçak, S. (2017). Lead and copper removal using Kula volcanics from environmental waters. *Separation Science and Technology*, 52(17), 2777-2787. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1377244>
- Yingsamphanchaoen, T., Nakarungsee, P., Herng, 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. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.025>
- Zhu, X., Song, T., Lv, Z., & Ji, G. (2015). Removal of Cu(II) and Ni(II) ions from an aqueous solution using alpha-Fe2O3 nanoparticle-coated volcanic rocks. *Water Sci Technol*, 72(12), 2154-2165. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.434>
- Zhu, X., Song, T., Lv, Z., & Ji, G. (2016). High-efficiency and low-cost α -Fe₂O₃ nanoparticles-coated volcanic rock for Cd(II) removal from wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 104, 373-381. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.019>