

Carbón activado derivado de cáscara de zapallo (*Cucurbita sp.*) para la remoción de cloro total y residual de agua potable

Activated carbon based on squash (*Cucurbita sp.*) peel for removal of total and free chloride in drinking water

José Silva Ch.¹; John Rimaycuna R.¹;
Eber L. Herrera P.¹; Dorian Y. Aguirre C.²;
Miguel Puescas Ch.¹; Riitta L. Keiski³; Gerardo J. F. Cruz C.^{1*}

Resumen

La presente investigación tuvo como objetivo producir carbón activado mediante activación química de un material no convencional, residuos de cáscara de zapallo "hueso" (*Cucurbita sp.*), con la finalidad de remover el cloro total y residual del agua potable que llega a viviendas de la ciudad de Tumbes. La activación de la biomasa residual se realizó con cloruro de zinc a 600 °C durante un periodo de 2 h en atmósfera de nitrógeno. El carbón activado preparado a partir de cáscara de zapallo muestra una buena estructura micro-mesoporosa alcanzando un área superficial de 774,6 m²/g, volumen total de poros de 0,50 cm³/g y un volumen microporoso de 0,34 cm³/g. El adsorbente producido se utilizó para remover satisfactoriamente el cloro total y residual de agua potable que llega a cinco zonas de la ciudad de Tumbes. Los datos de cinética de adsorción de cloro residual y total por parte del carbón activado producido se ajustan mejor al modelo de *pseudo*-segundo orden con valores máximos de capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) de cloro residual y total de hasta 3,6 y 3,1 mg/g respectivamente. Adicionalmente el hecho de que los datos de cinética de adsorción se ajusten al modelo de difusión intraparticular supone que este es el mecanismo que limita el proceso de adsorción. Los porcentajes de remoción de cloro total y residual del agua potable llegan a valores de hasta 100%. El carbón activado producido de cáscara de zapallo es un adsorbente promisorio para su uso en el tratamiento de agua.

Palabras clave: adsorbente; biomasa residual; cloro total; cloro residual; agua potable.

Abstract

This research aimed to produce activated carbon by chemical activation of an unconventional material, squash (*Cucurbita sp.*) peel residues, with the purpose of removing total and free chlorine from drinking water in Tumbes city. Activation of the residual biomass was carried out with zinc chloride at 600 °C for of 2 h in inert conditions (nitrogen flux). Prepared activated carbon depicted a good micro-mesoporous structure reaching a surface area of 774.6 m²/g, total pore volume of 0.50 cm³/g and a microporous volume of 0.34 cm³/g. The produced adsorbent was used to satisfactorily remove of total and free chlorine of drinking water in Tumbes city. The free and total chlorine adsorption kinetics data from the produced activated carbon are adjusted the best to the pseudo-second order model with maximum values of equilibrium adsorption capacity (q_e) of free and total chlorine of up to 3.6 and 3.1 mg/g respectively. Additionally, the fact that the adsorption kinetic data are adjusted to the intraparticle diffusion model assumes that this is the mechanism that limits the adsorption process. The percentages of removal of total and residual chlorine from drinking water reach values of up to 100%. Produced activated carbon from squash peel is a promising adsorbent for using in water treatment.

Keywords: Adsorbent; residual biomass; total chloride; free chloride; drinking water.

¹ Departamento Académico de Ingeniería Forestal y Gestión Ambiental, Universidad Nacional de Tumbes, Ciudad Universitaria, Pampa Grande, Tumbes.

² Departamento Académico de Agroindustria, Universidad Nacional de Tumbes, Ciudad Universitaria, Pampa Grande, Tumbes.

³ Environmental and Chemical Engineering, University of Oulu, P.O.Box 4300, FI-90014 University of Oulu, Finland.

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

Introducción

En el Perú existen una amplia variedad de productos agrícolas que no son aprovechados eficientemente. Esto genera problemas importantes a los productores, el primero, relacionado con las pérdidas económicas que resultan de la ineficiencia en el aprovechamiento de las materias primas. En muchos casos las partes como la cáscara, semillas, representan tanto o más de la mitad del peso de las mismas. Estos materiales no tienen un uso actual y tiene que ser gestionados, generando una serie de costos. El otro problema se deriva de la mala disposición de estos residuos, que son eliminados bajo condiciones insalubres, generando contaminación ambiental como malos olores, problemas de lixiviación y contaminación de suelos y posiblemente de aguas subterráneas y superficiales aledañas (Cruz *et al.*, 2015). Muchos son los productos de índole agrícola y agroindustrial que debido a sus características (alto contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina) tienen un potencial de uso como producción de material adsorbente carbón activado. Así pues, se tienen productos de desecho como las cáscaras de coco, cacao, cáscara de arroz, desechos orgánicos de banano, semillas de mango, entre otros (Cruz *et al.* 2015; Adekola y Adegoke, 2005; Yahaya *et al.*, 2010; Ramakrishnan y Namasivayam 2009). En la mayoría de países en vías de desarrollo, si bien se cuenta con plantas de tratamiento para la producción de agua potable, esta no es la

más eficiente. Siendo necesario contar con filtros que permitan purificar el agua de consumo y eliminar compuestos remanentes que generan malos olores, sabores y que también podrían contener compuestos que no son eliminados por tratamientos convencionales, tales como contaminantes emergentes. Algunos de estos compuestos formados por la adición de cloro en la desinfección del agua pueden producir compuestos con potencial riesgo para la salud al combinarse con materia orgánica presente de manera natural en el agua. Varios estudios epidemiológicos han demostrado que el consumo de agua clorada sin el adecuado manejo y tratamiento está asociado con un incremento en el riesgo de cáncer gástrico, vejiga y de recto (Nieuwenhuijsen *et al.*, 2009).

Uno de los métodos más utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas tanto residuales como de origen natural es la utilización de filtro de carbón activado, el cual es un material de alta área superficie (de entre 900 y 1200 m²/g o más) que adhiere contaminantes de diversa naturaleza sea inorgánica como metales pesados o de naturaleza orgánica como compuestos fenólicos, clorados, etc.

En la presente investigación se produjo carbón activado de un material no convencional, residuos de cáscara de zapallo "hueso" (*Cucurbita sp.*), con la finalidad de remover el cloro total y residual del agua potable que llega a viviendas de la ciudad de Tumbes.

Material y Métodos

Producción de los carbones activados

Se recolectó cáscara de zapallo "hueso" del mercado modelo de Tumbes, la cual fue secada, molida y tamizada a un tamaño de partícula entre 0,5 y 1,0 mm. La materia prima tamizada fue sometida a un proceso de activación química utilizando cloruro de zinc de acuerdo al procedimiento seguido en estudios previos realizados por los autores (Cruz *et al.* 2015, Cruz *et al.*, 2018b). Se mezcló

la materia prima con el agente activador en una proporción de 1/1 (masa/masa). La mezcla se colocó en un reactor con inyección de nitrógeno, el mismo que se introdujo en un horno tubular a 600 °C, durante un tiempo de 2 h. Luego el reactor con el material se enfrió con aire frío, para luego ser lavado secuencialmente con una solución de HCl (0,5 N). Finalmente, el material se secó durante 12 h a 100 °C.

Caracterización de la materia prima y carbón activado

La caracterización morfológica de la materia prima se realizó mediante el uso de microscopía electrónica barrido de alta definición (FESEM Zeiss Ultra plus). Se determinó el contenido de material extraíble con hexano-etanol por el método *Soxhlet*. Los contenidos de lignina, α -celulosa y β -celulosa fueron determinados a través de hidrólisis ácida y ebullición a reflujo para el primer caso, mientras que para los otros dos parámetros fue por hidrólisis ácido-básica acompañado de titulación.

Para la muestra de carbón activado obtenido se determinaron sus diferentes características texturales, morfológicas, composición química superficial. Las características morfológicas se determinaron un microscopio electrónico barrido de alta definición (FESEM Zeiss Ultra plus), el cual tenía acoplado un analizador EDS (Oxford Instrument INCA-X-act) para determinar el contenido elemental superficial de los

carbones. Para las características texturales se realizaron mediante la medición de adsorción con nitrógeno a 77K utilizando un analizador de área superficial Gemini VII 2390 (Micromeritics, USA). De esta medición se construyó una isoterma de adsorción de nitrógeno y en base a la misma se calculó el área superficial específica (m^2/g) utilizando el modelo de *Brenauer-Emmett y Teller* (BET). Se determinó también el volumen total adsorbido (cm^3/g) en base al dato de adsorción correspondiente a la presión relativa más cercana al valor 1. También se calculó el área mesoporosa y el volumen de microporos utilizando el modelo *t-plot* (Cruz *et al.*, 2018c).

Pruebas de adsorción

Se realizaron pruebas de adsorción cinética en *batch* a pH 7 y a 25 °C. Para las pruebas de adsorción se utilizó agua potable tomada de 5 puntos distintos de la red de agua potable ubicados dentro de la ciudad de Tumbes (M1, M2, M3, M4 y M5) (Figura 1).

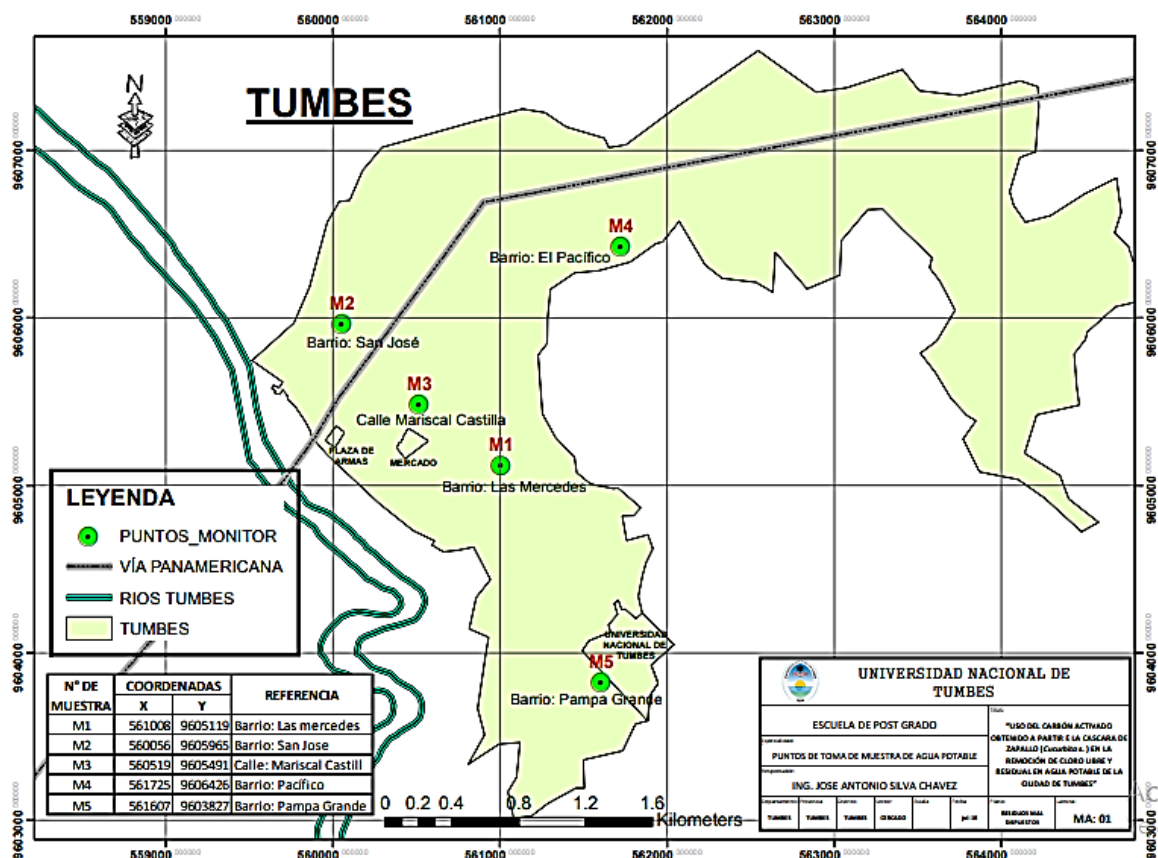


Figura 1. Ubicación de los puntos de muestreo de agua.

Los contenidos de cloro total y residual (mg/L) inicial y durante las pruebas de adsorción se midieron utilizando un medidor de cloro total y residual Hanna Instruments HI9671.

200 mL de las muestras de agua se colocaron en Erlenmeyer de 250 mL y se adicionaron 3 dosis iniciales de carbón activado 0,5, 1,0 y 2,0 g/L. Diferentes alícuotas de 10 mL fueron tomadas al inicio de los experimentos y después a los 5, 10, 15, 20, 30, 50, 60, 90, 120 y 180 minutos. Estas alícuotas fueron filtradas en papel filtro Whatman N° 41 para remover el carbón activado remanente y luego se midieron las concentraciones de cloro total y residual. Se calculó la cantidad de cloro total y residual absorbido por unidad de carbón activado utilizado, aplicando la siguiente fórmula:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{AC} \dots\dots\dots (1)$$

Donde q_t es la cantidad de cloro total o

residual absorbidos por unidad de carbón activado utilizado en el tiempo t (mg/g), C_0 y C_t son las concentraciones iniciales y en el tiempo t de cloro total o residual (mg/L), V es el volumen de solución utilizado (L) y AC es la masa de carbón activado utilizada (g).

Para evaluar de los datos de cinética de adsorción se utilizaron los modelos en sus formas no lineales de *pseudo*-primer y *pseudo*-segundo orden. A su vez se aplicaron a los datos de cinética, el modelo de difusión intraparticular en su forma lineal. Una amplia descripción de los modelos puede ser encontrada en Tran *et al.* (2017). Para resolver las ecuaciones no lineales de los mismos se utilizó el software *Origin Pro 2018b*.

También se determinó el porcentaje de remoción de cloro total y residual a través de la siguiente fórmula:

$$\text{remoción}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_i} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

Resultados y Discusión

Características de la materia prima y carbón activado

De acuerdo a las fotografías de microscopía electrónica de la materia prima (Figura 2), la cáscara de zapallo "hueso" no muestra poros (macro poros) visibles, solamente una estructura con una serie de capas y subestructuras a modo de bastones.

A su vez la cantidad de compuesto extraíbles de la cascara de zapallo fue de 19,12%, la cantidad de lignina de 28,07%, α -celulosa 44,32% y β -celulosa 4,37. En la Figura 3 se aprecia las fotografías de microscopía electrónica de las muestras de carbón activado producido de cascara de zapallo.

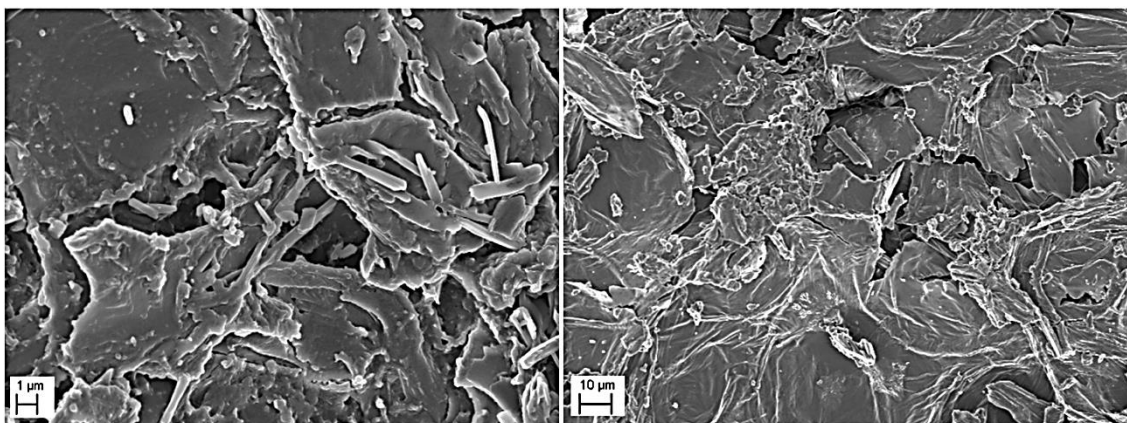


Figura 2. Fotografía de microscopía electrónica de la materia prima (cáscara de zapallo).

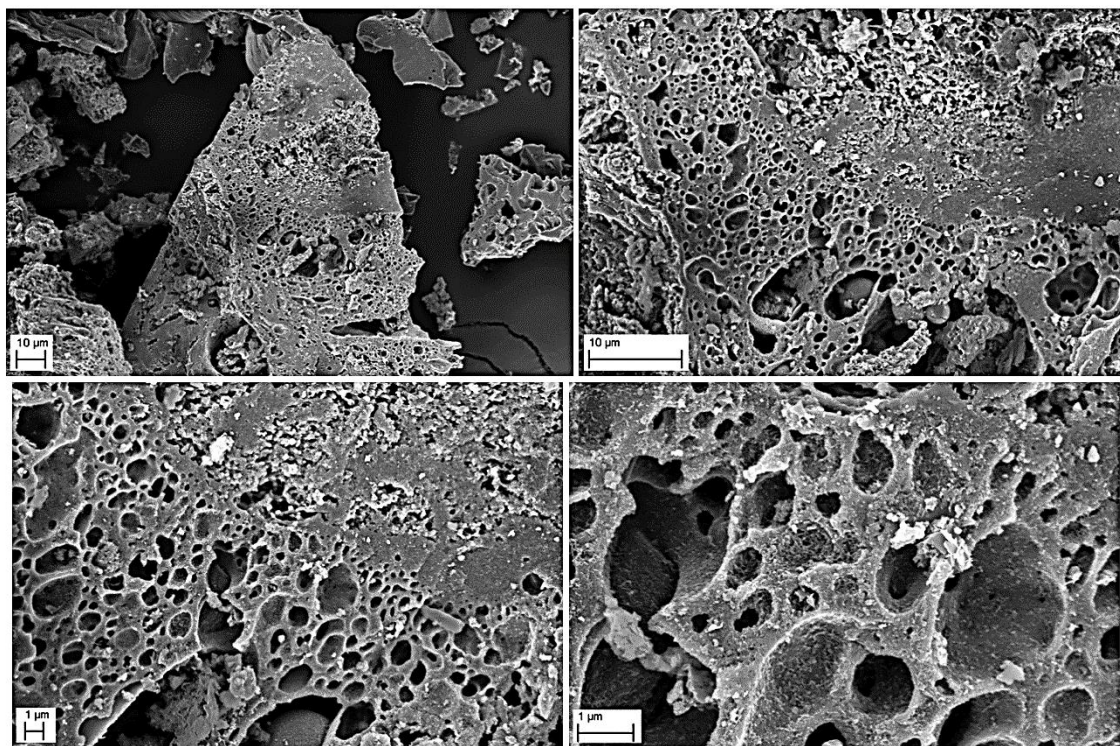


Figura 3. Fotografía de microscopía electrónica del carbón activado producido a partir de la cascara de zapallo.

A diferencia de las fotografías de la materia prima, en el carbón es posible observar poros de diverso tamaño y dentro de los mismos poros más pequeños. Estos poros son mayormente de formas irregulares. Asimismo, se observa que algunos poros no se han formado del todo y han quedado prácticamente cerrados, y a simple vista, no permitirían acceso a la región microporosa.

En la Figura 4 se muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno del carbon activado producido en base a la cascara de zapallo, la cual muestra una forma que corresponde al tipo Ib, la cual, de acuerdo a la IUPAC se trataría de un material que estan constituidos principalmente por microporos y tiene una cantidad de mesoporos cercanos a 2 nm. Adicionalmente se puede deducir que el material también contiene mesoporos, debido a la presencia del fenómeno de histeresis (tipo H4), lo cual se presenta en carbones activados que contiene una estructura meso-microporsosa (Thommes *et al.*, 2015).

De los datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno y basado en diferentes modelos descritos en la metodología se

han calculado las diferentes propiedades estructurales de los carbones activados. El área superficial específica (S_{BET}) alcanza un valor de 774,6 m²/g, teniéndose un valor de área superficial mesoporosa de 86,1 m²/g, lo cual representa el 11% del área superficial total. En cuanto a volumen de poros, la mayor proporción está representada por microporos (68% del total), siendo el volumen total de poros de 0,50 cm³/g. Esto corrobora el análisis inicial hecho en base a la forma de la isoterma de adsorción de nitrógeno, tratándose de un carbón con una estructura microporosa que contiene también mesoporos.

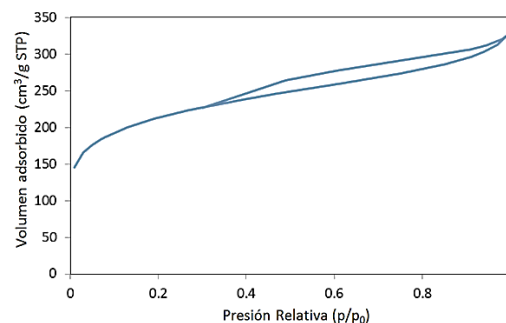


Figura 4. Isooterma de adsorción de nitrógeno (77 K) del carbón activado obtenido de cascara de zapallo.

En la Figura 5 es posible observar los resultados del análisis de EDS realizado a las muestras, de los cuales se puede evidenciar que dentro del análisis elemental superficial de las muestras se encuentra como principales elementos C, O, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Fe, Zn. Evidentemente al ser un compuesto de naturaleza carbonosa el compuesto de mayor abundancia es el carbono seguido del oxígeno. Sin embargo los otros elementos se encuentran en forma de trazas a excepción del Zn. Muchos de los cuales provienen de la composición natural de la materia prima y el Zn en particular provendría principalmente de las impurezas aun presentes en la superficie del carbono producto del uso de cloruro de zinc como agente químico activador (Cruz *et al.*, 2018a).

Adsorción de cloro total y residual utilizando carbón de cascara de zapallo

La Figura 6 muestra los resultados de las pruebas de cinética de adsorción de cloro residual por el carbón de cascara de zapalla en diferentes dosis (0,5, 1,5 y 2,0 g/L). Es preciso mencionar que para el caso de la dosis de carbón 0,5 g/L en la mayoría de muestras tomadas de diversas zonas no se llega al equilibrio a excepción de la muestra M4. Evidentemente esto se debe a que en el caso de la repetición M4 la concentración inicial de cloro residual es menor en el resto de los casos (0,14 mg/L) y el tiempo del

experimento es suficiente para que se llegue al equilibrio, por el contrario, en el resto de muestras las concentraciones iniciales de cloro residual son mayores, de tal manera que el tiempo del experimento no es suficiente para alcanzar el equilibrio dados los limitados sitios activos en la superficie del carbón. Para las dosis 1,5 y 2,0 g/L de carbón activado se alcanza el equilibrio en todas las repeticiones (M1-M5). Al aumentar la dosis de carbón activado, también se aumenta el área superficial y con ello la cantidad de sitios activos para la adsorción del contaminante (Kumar Y Jena, 2017), por lo que el equilibrio se alcanzó dentro de los primeros minutos del experimento. Nuevamente la repetición M4 muestra menores cantidades de cloro residual adsorbidos por cada unidad de masa (g) de carbón activado. Esta repetición M4 corresponde a la muestra tomada en la zona de El Pacifico, donde a primera impresión la concentración de cloro residual que contiene el agua potable es menor que en el resto de zonas donde se tomaron las muestras de agua.

La Figura 7 muestra los resultados de las pruebas de cinética de adsorción de cloro total por el carbón de cascara de zapalla en diferentes dosis (0,5, 1,5 y 2,0 g/L). Igual que para el caso del cloro residual, con la dosis de carbón 0,5 g/L en la mayoría de repeticiones no se llega al equilibrio a excepción de la repetición M4.

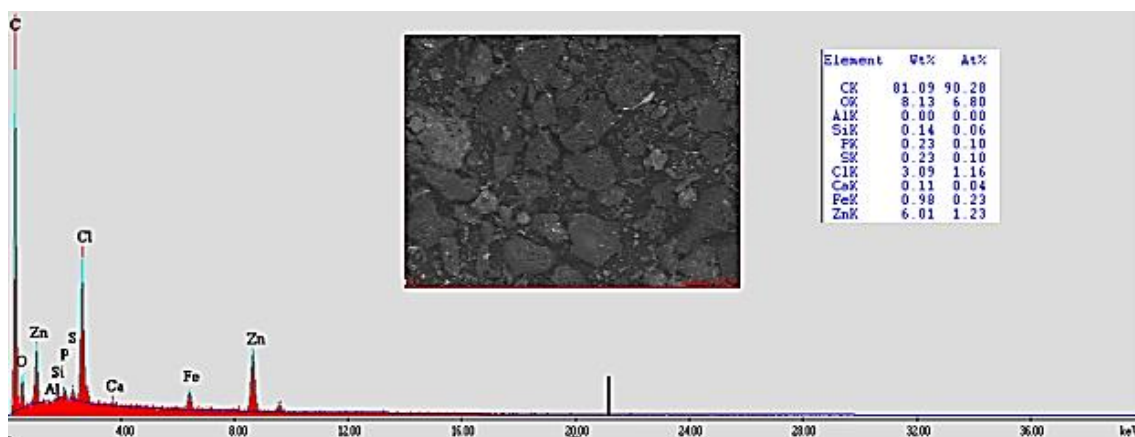


Figura 5. Análisis de EDS de la muestra de carbón activado producido de cascara de zapallo.

Esto se debe también a que en el caso de la repetición M4 la concentración inicial de cloro total es menor en el resto de los casos (0,18 mg/L) y el tiempo del experimento es suficiente para que se llegue al equilibrio, por el contrario en el resto de muestras las concentraciones iniciales de cloro residual son mayores, de tal manera que el tiempo del experimento no es suficiente para alcanzar el equilibrio dados los limitados sitios activos en la superficie del carbón.

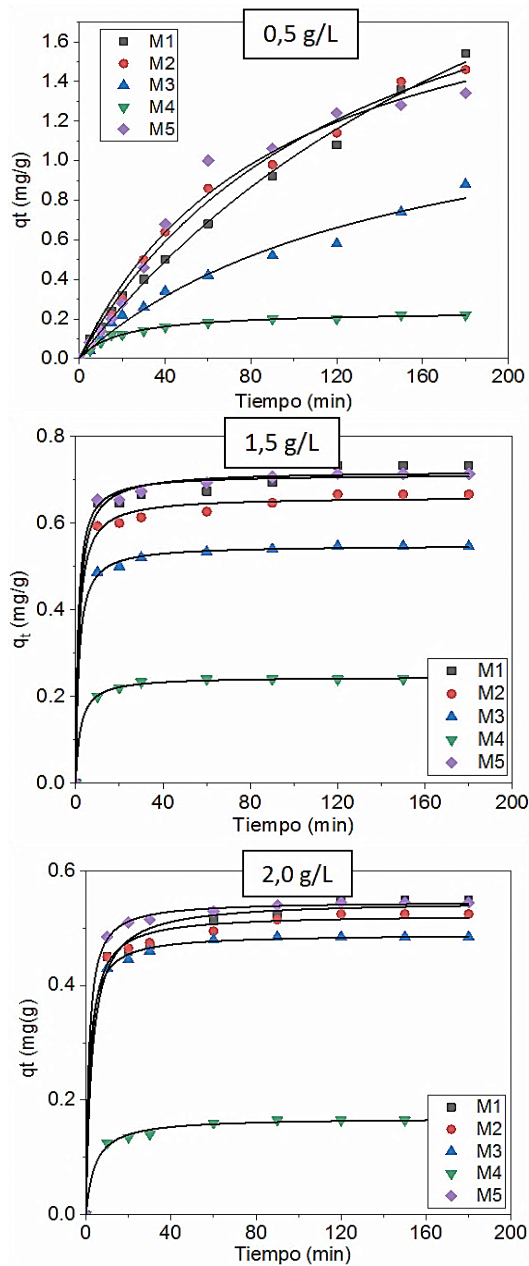


Figura 6. Cantidad de cloro residual adsorbido (mg/g) en las diferentes muestras de agua potable utilizando diferentes dosis iniciales de carbón activado.

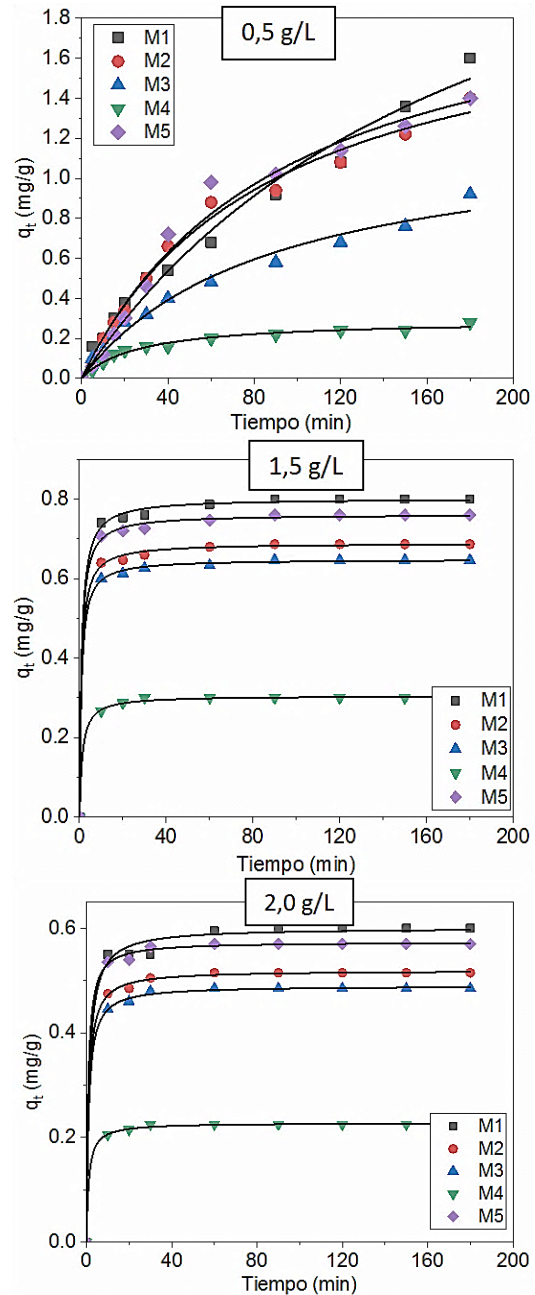


Figura 7. Cantidad de cloro total adsorbido (mg/g) en las diferentes muestras de agua potable con diferentes dosis iniciales de carbón activado.

De la misma manera que en el caso del cloro residual, para las dosis 1,5 y 2,0 /l de carbón activado el equilibrio se alcanza en los primeros minutos del experimento dado un incremento sustancial de la cantidad de sitios activos de adsorción producto del aumento de la cantidad de carbón activado.

En las tablas 1 y 2 se muestran los resultados de los parámetros de los dos modelos de ajuste utilizados (*pseudo-*

primer y *pseudo*-segundo orden) para los datos de adsorción cinética de cloro residual y total. Todos los datos de cinética (en las tres dosis de carbón activado probadas y todas las repeticiones) se ajustan mejor al modelo de *pseudo*-segundo orden dado que los valores de los coeficientes de determinación del modelo se acercan a 1 y los valores de X^2 son menores comparado con los valores de estos parámetros para el modelo de *pseudo*-primer orden. Esto es más perceptible cuando la dosis del carbón activado es

1,5 y 2,0 g/L, es decir cuando se alcanza el equilibrio.

La capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) de cloro residual de acuerdo al modelo de *pseudo*-segundo orden presenta un valor máximo de hasta 3,6 mg/g cuando la dosis inicial de carbón activado es de 0,5 g/L. Para el caso de cloro total y de acuerdo al modelo de *pseudo*-segundo orden presenta un valor máximo de hasta 3,1 mg/g cuando la dosis inicial de carbón activado es de 0,5 g/L.

Tabla 1. Evaluación de la cinética de adsorción de cloro residual por el carbón

<i>Pseudo-primer orden</i>					
Dosis de carbón 0,5 g/L					
Parámetros	M1	M2	M3	M4	M5
q_1 (mg/g)	2,3	1,7	1,0	0,2	1,5
k_1 (min ⁻¹)	0,006	0,011	0,009	0,043	0,014
R^2	0,9934	0,9918	0,9747	0,9779	0,9837
X^2	1,86 x10 ⁻³	2,45 x10 ⁻³	2,16 x10 ⁻⁴	1,24x10 ⁻⁴	4,73 x10 ⁻⁴
Dosis de carbón 1.5 g/L					
Parameter	M1	M2	M3	M4	M5
q_1 (mg/g)	0,7	0,6	0,5	0,2	0,7
K_1 (min ⁻¹)	0,243	0,242	0,227	0,173	0,265
R^2	0,9826	0,9882	0,9938	0,9968	0,9928
X^2	1,08x10 ⁻³	6,15x10 ⁻⁴	2,21x10 ⁻⁴	2,27x10 ⁻⁵	4,43x10 ⁻⁴
Dosis de carbón 2.0 g/L					
Parameter	M1	M2	M3	M4	M5
q_1 (mg/g)	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5
K_1 (min ⁻¹)	0,17151	0,20312	0,2194	0,12452	0,22988
R^2	0,96986	0,98527	0,99373	0,97245	0,99551
X^2	1,05x10 ⁻³	4,75x10 ⁻⁴	1,78x10 ⁻⁴	8,88x10 ⁻⁵	1,60x10 ⁻⁴
<i>Pseudo-segundo orden</i>					
Dosis de carbón 0,5 g/L					
Parameter	M1	M2	M3	M4	M5
q_e (mg/g)	3,6	2,5	1,5	0,2	2,1
K_2 (g/mg.min)	0,001	0,003	0,005	0,207	0,005
R^2	0,9946	0,9923	0,9792	0,9916	0,9782
X^2	1,56x10 ⁻³	2,27 x10 ⁻³	1,78x10 ⁻⁴	4,73x10 ⁻⁵	6,31x10 ⁻³
Dosis de carbón 1,5 g/L					
Parameter	M1	M2	M3	M4	M5
q_e (mg/g)	0,7	0,6	0,5	0,2	0,7
K_2 (g/mg.min)	0,243	0,248	0,228	0,174	0,265
R^2	0,9946	0,9924	0,9792	0,9916	0,9782
X^2	1,56x10 ⁻³	2,27 x10 ⁻³	1,78x10 ⁻³	4,72x10 ⁻⁵	6,31x10 ⁻³
Dosis de carbón 2,0 g/L					
Parameter	M1	M2	M3	M4	M5
q_e (mg/g)	0,5	0,5	0,5	0,2	0,6
K_2 (g/mg.min)	0,636	0,949	1,318	1,406	1,328
R^2	0,9899	0,9959	0,9991	0,9935	0,9994
X^2	3,49x10 ⁻⁴	1,31x10 ⁻⁴	2,57x10 ⁻⁵	2,08x10 ⁻⁵	1,99x10 ⁻⁵

q_1 cantidad de cloro total y residual absorbido por masa de carbón activado en el equilibrio (mg/g) para el modelo de *pseudo*-primer orden; q_e cantidad de cloro total y residual absorbido por masa de carbón activado en el equilibrio (mg/g) para el modelo de *pseudo*-segundo orden; k_1 constante del modelo de *pseudo*-primer orden (1/min); K_2 constante del modelo de *pseudo*-segundo orden (g/mg.min); R^2 coeficiente de determinación; X^2 chi-cuadrado.

El modelo de difusión intraparticular fue utilizado para analizar los datos de cinética (Figuras 8 y 9). Sin embargo solo se ha aplicado el modelo para los datos de cinética donde la dosis inicial de carbón activado fue 1,5 y 2,0 g/L, dado que en estos dos casos se llega al equilibrio. Se identificaron las tres secciones del proceso de adsorción: difusión externa, difusión intraparticular y equilibrio de adsorción y se aplicó la forma lineal del modelo para cada una de las secciones (Tran *et al.*, 2017). En la Figura 8 donde se grafica $t^{0.5}$ vs q_t se puede ver claramente las tres fases del

fenomeno de adsorción para la adsorción de cloro residual. Las líneas negras corresponden al ajuste del modelo de difusión intraparticular para la fase de difusión externa, las líneas rojas para el de difusión intraparticular propiamente dicha y las líneas azules para el equilibrio de adsorción. En la Figura 9 se puede ver claramente las tres fases del fenomeno de adsorción para la adsorción de cloro total. De la misma manera como para el caso del cloro residual las líneas negras corresponden a la difusión externa, las rojas a la difusión intraparticular y la azul al equilibrio de adsorción.

Tabla 2. Evaluación de la cinética de adsorción de cloro total por el carbón

<i>Pseudo-primer orden</i>					
Dosis de carbón 0,5 g/l					
Parameter	M1	M2	M3	M4	M5
q_1 (mg/g)	2,0	1,4	0,9	0,2	1,5
K_1 (min ⁻¹)	0,007	0,014	0,013	0,034	0,014
R^2	0,9751	0,9876	0,9710	0,9623	0,9816
X^2	6,88x10 ⁻³	2,98x10 ⁻³	2,57x10 ⁻³	3,04x10 ⁻⁴	5,19x10 ⁻³
Dosis de carbón 1,5 g/l					
Parameter	M1	M2	M3	M4	M5
q_1 (mg/g)	0,8	0,7	0,6	0,3	0,7
K_1 (min ⁻¹)	0,273	0,281	0,274	0,216	0,280
R^2	0,9957	0,9964	0,9974	0,9999	0,9966
X^2	3,30x10 ⁻⁴	2,08x10 ⁻⁴	1,34x10 ⁻⁴	1,16x10 ⁻⁵	2,39x10 ⁻⁴
Dosis de carbón 2,0 g/l					
Parameter	M1	M2	M3	M4	M5
q_1 (mg/g)	0,6	0,5	0,5	0,2	0,6
K_1 (min ⁻¹)	0,265	0,258	0,249	0,240	0,282
R^2	0,9893	0,9972	0,9980	0,9987	0,9976
X^2	4,67x10 ⁻⁴	9,25x10 ⁻⁵	5,78x10 ⁻⁵	8,47x10 ⁻⁶	9,47x10 ⁻⁵
<i>Pseudo-segundo orden</i>					
Dosis de carbón 0,5 g/l					
Parameter	M1	M2	M3	M4	M5
q_e (mg/g)	3,1	2,0	1,2	0,3	2,1
K_2 (g/mg.min)	0,002	0,006	0,009	0,129	0,005
R^2	0,9784	0,9907	0,9803	0,9822	0,9794
X^2	5,95 x10 ⁻³	2,25x10 ⁻³	1,75x10 ⁻³	1,43x10 ⁻⁴	5,81x10 ⁻³
Dosis de carbón 1,5 g/l					
Parameter	M1	M2	M3	M4	M5
q_e (mg/g)	0,8	0,7	0,6	0,3	0,8
K_2 (g/mg.min)	1,264	1,600	1,712	2,520	1,455
R^2	0,9990	0,9992	0,9996	0,9989	0,9992
X^2	8,25x10 ⁻⁵	4,78x10 ⁻⁵	2,19x10 ⁻⁵	1,26x10 ⁻⁵	5,45x10 ⁻⁵
Dosis de carbón 2,0 g/l					
Parameter	M1	M2	M3	M4	M5
q_e (mg/g)	0,6	0,5	0,5	0,2	0,6
K_2 (g/mg.min)	1,338	1,901	1,990	4,156	2,181
R^2	0,9955	0,9994	0,9995	0,9993	0,9992
X^2	1,94x10 ⁻⁴	1,83x10 ⁻⁵	1,35x10 ⁻⁵	4,72x10 ⁻⁶	2,94x10 ⁻⁵

q_1 cantidad de cloro total y residual absorbido por masa de carbón activado en el equilibrio (mg/g) para el modelo de *pseudo*-primer orden; q_e cantidad de cloro total y residual absorbido por masa de carbón activado en el equilibrio (mg/g) para el modelo de *pseudo*-segundo orden; k_1 constante del modelo de *pseudo*-primer orden (1/min); K_2 constante del modelo de *pseudo*-segundo orden (g/mg.min); R^2 coeficiente de determinación; X^2 chi-cuadrado.

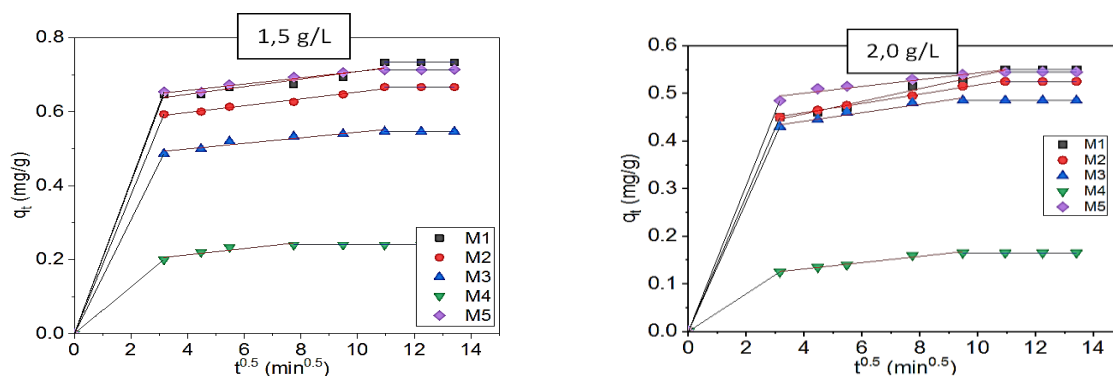


Figura 8. Modelo de difusión Intraparticular para la adsorción de cloro residual en las diferentes fases.

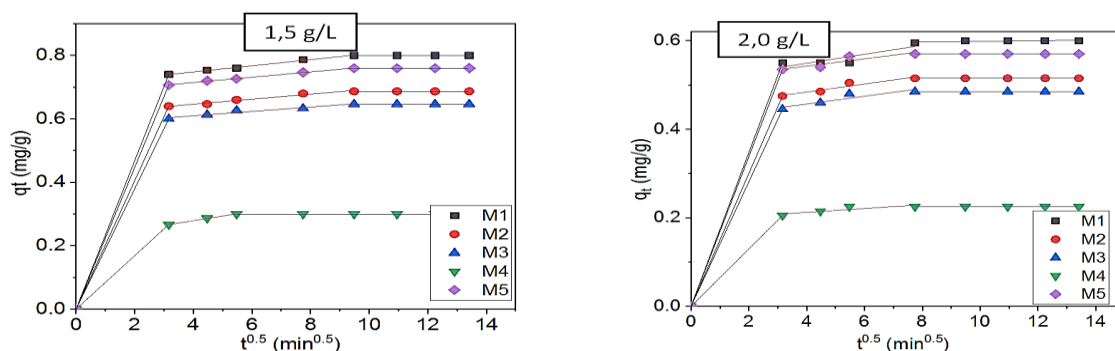


Figura 9. Modelo de difusión intraparticular para la adsorción de cloro total en las diferentes fases.

Tabla 3. Modelo de difusión Intraparticular para la adsorción de cloro residual en las diferentes fases de adsorción

Dosis de carbón 1,5 g/l					
Parámetro	M1	M2	M3	M4	M5
k_{Diff1} (mg/g.min ^{-0.5})	0,204	0,188	0,154	0,063	0,207
C_1 (mg/g)	$3,92 \times 10^{-17}$	$3,92 \times 10^{-17}$	$3,9 \times 10^{-17}$	$1,9 \times 10^{-17}$	0
R_1^2	1	1	1	1	1
k_{Diff2} (mg/g.min ^{-0.5})	0,010	0,009	0,008	0,008	0,009
C_2 (mg/g)	0,606	0,560	0,469	0,179	0,623
R_2^2	0,8915	0,9807	0,9286	0,8635	0,9653
k_{Diff3} (mg/g.min ^{-0.5})	0	$-7,94 \times 10^{-17}$	0	0	$-7,94 \times 10^{-17}$
C_3 (mg/g)	0,733	0,667	0,547	0,240	0,713
R_3^2	1	1	1	1	1
Dosis de carbón 2,0 g/l					
Parámetro	M1	M2	M3	M4	M5
k_{Diff1} (mg/g.min ^{-0.5})	0,142	0,142	0,136	0,040	0,153
C_1 (mg/g)	$3,92 \times 10^{-17}$	$3,92 \times 10^{-17}$	$3,92 \times 10^{-17}$	$9,81 \times 10^{-18}$	$3,92 \times 10^{-17}$
R_1^2	1	1	1	1	1
k_{Diff2} (mg/g.min ^{-0.5})	0,013	0,010	0,009	0,007	0,007
C_2 (mg/g)	0,404	0,421	0,406	0,105	0,472
R_2^2	0,9801	0,9968	0,9532	0,9799	0,9282
k_{Diff3} (mg/g.min ^{-0.5})	0	$-7,93 \times 10^{-17}$	$-5,27 \times 10^{-17}$	0	$-7,93 \times 10^{-17}$
C_3 (mg/g)	0,550	0,525	0,485	0,165	0,545
R_3^2	1	1	1	1	1

Los parámetros con el número 1 corresponden a la etapa de difusión superficial, con el número 2 a la etapa de difusión intraparticular y con el número 3 a la de equilibrio de adsorción. k_{diff} constante del modelo de difusión intraparticular (mg/g.min^{1/2}); C constante asociada al espesor de la capa límite (mg/g); R² coeficiente de determinación; X² chi-cuadrado.

Las Tablas 3 y 4 muestran los valores de los parámetros de la aplicación del modelo de difusión intraparticular para cada fase del fenómeno de adsorción. Los valores de K_{diff} son mayores en la fase de adsorción externa y se reducen para las otras dos fases de la adsorción, por lo que la velocidad de adsorción es mayor en la primera fase del proceso y luego se reduce. El hecho de que los datos de cinética de adsorción de cloro residual y total por el carbón activado producido se ajusten al modelo de difusión intraparticular significa que la difusión es un fenómeno clave en el fenómeno de adsorción y uno de los mecanismos limitantes del mismo (Asuquo *et al.*, 2017).

Rendimiento de remoción

La remoción para el cloro residual después de 180 min de contacto llega a estar entre 74,58 – 90,54 % cuando la cantidad de carbón utilizada es 0,5 g/L. Mientras que es del 100% cuando se incrementa la cantidad de carbón inicial a 1,5 o 2,0 g/L. En el caso de cloro total la remoción llega a 71,87 – 86,96 % cuando la dosis inicial de carbón activado es de 0,5 g/L y llega hasta 100% cuando las dosis son de 1,5 y 2,0 g/L. Esta tendencia está relacionada a la cantidad de carbón activado, ya que al tener mayor cantidad de adsorbente la cantidad de sitios activos de adsorción también es mayor aumentando la eficiencia de adsorción.

Tabla 4. Modelo de difusión Intraparticular para la adsorción de cloro total en las diferentes fases

Dosis de carbón 1,5 g/l					
Parámetro	M1	M2	M3	M4	M5
$k_{D_{diff1}}$ (mg/g.min ^{-0.5})	0,174	0,150	0,141	0,065	0,169
C_1 (mg/g)	3,93x10 ⁻¹⁷	0	0	3,92x10 ⁻¹⁷	0
R_1^2	1	1	1	1	1
$k_{D_{diff2}}$ (mg/g.min ^{-0.5})	0,0101	0,009	0,009	0,004	0,008
C_2 (mg/g)	0,508	0,448	0,421	0,195	0,509
R_2^2	0,760	0,921	0,856	0,760	0,828
$k_{D_{diff3}}$ (mg/g.min ^{-0.5})	7,56x10 ⁻⁴	-3,75x10 ⁻¹⁷	-1,87x10 ⁻¹⁷	-9,37x10 ⁻¹⁸	-3,75x10 ⁻¹⁷
C_3 (mg/g)	0,591	0,515	0,485	0,225	0,570
R_3^2	0,5713	1	1	1	1
Dosis de carbón 2,0 g/l					
Parámetro	M1	M2	M3	M4	M5
$k_{D_{diff1}}$ (mg/g.min ^{-0.5})	0,173	0,150	0,141	0,065	0,169
C_1 (mg/g)	3,92x10 ⁻¹⁷	0	0	3,92x10 ⁻¹⁷	0
R_1^2	1	1	1	1	1
$k_{D_{diff2}}$ (mg/g.min ^{-0.5})	0,010	0,009	0,009	0,004	0,008
C_2 (mg/g)	0,508	0,448	0,421	0,195	0,509
R_2^2	0,7602	0,9206	0,8563	0,7599	0,8279
$k_{D_{diff3}}$ (mg/g.min ^{-0.5})	7,55x10 ⁻⁴	-3,75x10 ⁻¹⁷	-1,87x10 ⁻¹⁷	-9,37x10 ⁻¹⁸	-3,75x10 ⁻¹⁷
C_3 (mg/g)	0,591	0,515	0,485	0,225	0,570
R_3^2	0,5713	1	1	1	1

Los parámetros con el número 1 corresponden a la etapa de difusión superficial, con el número 2 a la etapa de difusión intraparticular y con el número 3 a la de equilibrio de adsorción. k_{diff} constante del modelo de difusión intraparticular (mg/g.min^{1/2}); C constante asociada al espesor de la capa límite (mg/g); R² coeficiente de determinación; X² chi-cuadrado.

Conclusiones

El carbón activado preparado a partir de cascara de zapallo mostro una buena estructura micro-mesoporosa alcan-

zando un área superficial de 774,6 m²/g, volumen total de poros de 0,50 cm³/g y un volumen microporoso de 0,34 cm³/g.

El carbón activado preparado a partir de cascara de zapallo es un adsorbente eficiente en la remoción de cloro total y residual del agua potable que llega a las casas en la ciudad de Tumbes.

Los datos de cinética de adsorción de cloro residual y total por parte del carbón activado producido a partir de cascara de zapallo se ajustan mejor al modelo de *pseudo*-segundo orden con valores máximos de capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) de cloro residual de hasta 3,6 mg/g y de cloro total de hasta 3,1 mg/g cuando la dosis

inicial de carbón activado es de 0,5 g/L. Adicionalmente el hecho de que los datos de cinética de adsorción se ajusten al modelo de difusión intraparticular supone que este es el mecanismo que limita el proceso de adsorción. Los porcentajes de remoción de cloro total y residual del agua potable llegan a valores de 100% cuando las dosis de carbón activado son de 1,5 y 2,0 g/L. El carbón activado producido de cáscara de zapallo es un adsorbente promisorio para su uso en el tratamiento de agua.

Agradecimientos

El agradecimiento al Proyecto financiado por el fondo CANON de la Universidad Nacional de Tumbes denominado "Producción y caracterización de pellets de biocarbón obtenidos de residuos

agroindustriales de la región Tumbes para la remoción de colorante en aguas residuales de la industria textil" por el soporte económico.

Referencias Bibliográficas

- Adekola, F.A.; Adegoke, H.I. 2005. Adsorption of blue-dye on activated carbons produced from rice husk, coconut shell and coconut coirpith. *Ife Journal of Science* 7(1): 151-157.
- Asuquo, E.; Alastair, M.; Petrus, N.; Flor S.; Xiaolei, F. 2017. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(1): 679-698.
- Cruz, G.J.F.; Gomez, M.M.; Solis, J.L.; Rimaucuna, J.; Solis, R.L.; Cruz, J.F.; Rathnayake, B.; Keiski, V. 2018a. Composites of ZnO nanoparticles and biomass based activated carbon: adsorption, photocatalytic and antibacterial capacities. *Water Sci Technol* 2017(2): 492-508.
- Cruz, G., Minna Pirilä, Matějová, L.; Ainassaari, K.; Solis, J.; Fajgar, R.; Šolcová, O.; Liisa, R. 2018b. Two Unconventional Precursors to Produce ZnCl₂-Based Activated Carbon for Water Treatment Applications. *Chemical Engineering & Technology* 41(8): 1649-1659.
- Cruz, J.F.; Cruz, G.J.F.; Ainassaari, K.; Gómez, M.M.; Solís, J.L.; Keiski, R.L. 2018c. Microporous activation carbon made of sawdust from two forestry specie for adsorption of methylene blue and heavy metals in aqueous system-case of real polluted water. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 17(3): 847-861.
- Cruz, G.J.F.; Matějová, L.; Pirilä, M.; Ainassaari, K.; Canepa, C.A.; Solis, J.; Cruz, F.; Šolcová, O.; Keiski, R.L. 2015. A Comparative Study on Activated Carbons Derived from a Broad Range of Agro-industrial Wastes in Removal of Large-Molecular-Size Organic Pollutants in Aqueous Phase. *Water, Air, & Soil Pollution* 226: 214.
- Cruz, G.J.F.; Cenepa, C.; Aguirre, D. 2015. Producción y caracterización de carbones activados a partir de residuos agroindustriales. *Manglar* 10(2):17-25.
- Kumar, A.; Jena, H. 2017. Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H₃PO₄. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(2): 2032-2041.
- Nieuwenhuijsen, M.; Smith, R.; Golfinopoulos, S.; Best, N.; Bennett, J.; Aggazzotti, G.; Righi, E.; Fantuzzi, G.; Bucchini, L.; Cordier, S. 2009. Health impacts of long-term exposure to disinfection by-products in drinking water in Europe: HIWATE. *Journal of water and health* 7(2): 185-207.
- Ramakrishnan, K.; Namasivayam, C. 2009. Development and characteristics of activated carbons from Jatropha husk, an

- agro industrial solid waste, by chemical activation methods. *J. Environ. Eng. Manage* 19(3): 173-178.
- Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.; Olivier, J.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 87(9-10):1051-1069.
- Tran, H.N.; Sheng-Jie Y.; Hosseini-Bandegharai, A.; Huan-Ping, C. 2017. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research* 120: 88-116.
- Yahaya, N.; Latiff, M.; Abustan, I.; Ahmad, M.A. 2010. Effect of preparation conditions of activated carbon prepared from rice husk by ZnCl₂ activation for removal of Cu (II) from aqueous solution. *Int. J. Eng. Technol* 10: 27-31.