



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS PROPIEDADES DE
LOS MATERIALES CARBONOSOS PROVENIENTES DE LA
PIRÓLISIS DE LODOS RESIDUALES Y SU APLICACIÓN COMO
SORBENTES DE IONES EN SOLUCIONES BIMETÁLICAS DE
CADMIO Y CROMO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS AMBIENTALES

P R E S E N T A:

MARIA ELENA ALVARADO DIAZ

DIRIGIDA POR:

Dr. ARTURO COLÍN CRUZ

Dra. DORA ALICIA SOLÍS CASADOS

Dr. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR



TOLUCA, EDO. DE MÉXICO

AGOSTO, 2015.

RECONOCIMIENTOS

A la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México (Laboratorio de Ciencias Ambientales (3211/2012)) y al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca No. 257809 y al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología COMECYT por la beca de titulación No.13BTMO387.

CONTENIDO

Índice de figuras	VIII
Índice de tablas	X
Resumen.....	1
Introducción	3
1 Generalidades.....	7
1.1 Contaminación del agua	8
1.2 Tratamiento de aguas residuales	8
1.3. Lodos residuales	9
1.4 Pirólisis de lodos residuales	11
1.5 Materiales sorbentes	12
1.5.1 Materiales carbonosos	12
1.5.2 Tipos de materiales carbonosos.....	13
1.5.3 Carbón activado.....	14
1.5.4 Obtención de los materiales carbonosos activados a partir la pirólisis	16
1.5.5 Obtención de los materiales carbonosos a partir de la pirólisis de lodos residuales	17
1.5.6 Propiedades de los materiales sorbentes	18
1.6 Sorción.....	19
1.6.1 Mecanismos y tipos de sorción	19
1.6.2 Modelos de cinética de sorción.....	22
1.6.3 Modelos de isotermas de sorción	24
1.7 Metales pesados	26
1.7.1 Cadmio.....	27
1.7.2 Cromo	30
2 Justificación, hipótesis y objetivos	33

2.1 Justificación	34
2.2 Hipótesis.....	35
2.3 Objetivo General	35
2.4 Objetivos Específicos	35
3 Metodología.....	37
3.1 Desarrollo experimental	38
3.2 Etapa I Obtención del material carbonoso resultante de la pirólisis de los lodos residuales a diferentes temperaturas	39
3.3 Etapa II Caracterización de los materiales carbonosos.....	40
3.4 Etapa III. Evaluación de los materiales carbonosos como sorbentes	42
4 Resultados.....	44
4.1 Artículo científico	45
4.2 Resultados no publicados.....	67
4.2.1 Caracterización	68
4.2.2 Parámetros utilizados para la selección de los materiales carbonosos	78
4.2.3 Cinéticas e isothermas de sorción.....	83
4.2.3.1 Remoción de cadmio y cromo en los materiales <i>carbonoso</i> obtenidos	83
4.2.3.2 Ajuste a modelos cinéticos.....	89
4.2.3.3 Modelo de Langmuir y Freundlich.....	97
4.2.3.4 Modelo Markham-Benton.....	99
5 Conclusiones, sugerencias y referencia bibliográficas.....	103
Conclusiones.....	104
Sugerencias.....	105
Referencia bibliograficas	105

Índice de figuras

Figura 1. Modelo de microestructura porosa del carbón activado. Fuente:Rodriguez Reinoso, F.2005.....	15
Figura 2. Diagrama del mecanismo de sorción de una partícula porosa (Metcalf & Eddy, 2003).	21
Figura 3. Diagrama de equilibrio en solución acuosa de cadmio (Cortés, 2007).....	29
Figura 4. Diagrama de especies químicas en función del pH del cromo (Colín Cruz Arturo, 2007).	32
Figura 5. Micrografía del material carbonoso pirolizado a 400°C con un aumento de 1500X.....	70
Figura 6. Micrografía del material carbonoso pirolizado a 750°C con aumento de 1500X.....	71
Figura 7. Espectros infrarrojos del lodo residual y de los diferentes materiales carbonosos.....	72
Figura 8. Isoterma de adsorción y desorción del lodo residual y de los diferentes materiales pirolizados a diferentes temperaturas.....	74
Figura 9. BJH, distribución de los tamaños promedio del poro en el lodo y los materiales carbonosos.....	75
Figura 10. Micrografía del (a) carbón activado, y (b) el material carbonoso a partir de lodos residuales pirolizados.....	79
Figura 11. Micrografías del lodo residual y materiales pirolizados con diferentes condiciones: a) lodos, b) N350 con atmosfera de nitrógeno, c) C350, (d) N750 y e) C750 con atmosfera de nitrógeno.....	79
Figura 12. Gráfica del % de remoción de la solución bimetálica (cadmio y cromo) con el MC 500 a diferentes tiempos.....	85
Figura 13. Gráfica del % de remoción de la solución bimetálica (cadmio y cromo) con el MC 600 a diferentes tiempos.....	87
Figura 14. Gráfica del % de remoción de la solución bimetálica (cadmio y cromo) con el MC700 a diferentes tiempos.....	89
Figura 15. Ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden de los valores de cadmio después del contacto con MC 500.....	90
Figura 16. Ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden de los valores de cromo después del contacto con MC 500.....	92

Figura 17. Ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden de los valores de cadmio después del contacto con MC 600.....	93
Figura 18. Ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden de los valores de cromo después del contacto con MC 600.....	94
Figura 19. Ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden de los valores de cadmio después del contacto con MC 700.....	95
Figura 20. Ecuación lineal obtenida del modelo de segundo orden del cromo y el MC 700.....	96
Figura 21 Ajuste de los datos a los diferentes modelos	100
Figura 22 Ajuste de los datos al modelo de Markham-Benton	101

Índice de tablas

Tabla 1. Operaciones y procesos unitarios utilizados en el tratamiento de aguas residuales	10
Tabla 2. Relación entre la hibridación, estereoquímica y estructuras del carbono sólido	13
Tabla 3 Esquema del desarrollo experimental	38
Tabla 4 Composición elemental del lodo residual y los diferentes materiales carbonosos pirolizados a diferentes temperaturas	69
Tabla 5 Valores del pH del lodo residual seco y de los diferentes materiales carbonosos	70
Tabla 6. Áreas específicas del lodo y los materiales carbonosos	76
Tabla 7. Valores del volumen total de los poros y microporos de cada uno de los materiales	77
Tabla 8. Valores del tamaño promedio de poro de cada uno de los materiales	77
Tabla 9. Propiedades texturales de los adsorbentes que remueven cadmio y cromo en solución monometálica	81
Tabla 10. Resultados de la concentración del cadmio y cromo a diferentes tiempos de contacto con el MC 500.	83
Tabla 11. Resultados de la capacidad de sorción y % de remoción del cadmio y el cromo con el MC 500	84
Tabla 12. Resultados de la concentración del cadmio y cromo a diferentes tiempos de contacto con el MC 600	86
Tabla 13. Resultados de la capacidad de sorción y el % de remoción de cadmio y cromo con el MC 600	86
Tabla 14. Resultados de la concentración del cadmio y cromo a diferentes tiempos de contacto con el MC 700	88
Tabla 15. Resultados de la capacidad de sorción y el % de remoción de cadmio y cromo en el MC 700	88
Tabla 16. Valores del t, qt y t/qt del contacto del cadmio en la solución bimetálica y el MC 500	90
Tabla 17. Valores del t, qt y t/qt del contacto del cromo en la solución bimetálica y el MC 500	91
Tabla 18. Valores del t, qt y t/qt del contacto del cadmio en la solución bimetálica y el MC 600	92
Tabla 19. Valores del t, qt y t/qt del contacto del cromo en la solución bimetálica y el MC 600	93
Tabla 20. Valores del t, qt y t/qt del contacto del cadmio en la solución bimetálica y el MC 700	95
Tabla 21. Valores del t, qt y t/qt del contacto del cromo en la solución bimetálica y el MC 700	96
Tabla 22. Constantes de pseudo-segundo orden de la remoción bimetálica de cadmio y cromo con los tres materiales carbonosos	97
Tabla 23 Valores de Q^0 , b y R^2 obtenidos del modelo de Langmuir	98

Resumen

En este trabajo de investigación se obtuvieron 5 materiales carbonosos provenientes de la pirólisis de lodos residuales a diferentes temperaturas 400, 500, 600, 700 y 750 °C, para estudiar el efecto de la temperatura de pirólisis en los materiales carbonosos obtenidos y la remoción de cadmio (II) y cromo (VI) en una solución acuosa. Las variaciones en las propiedades se determinaron mediante las siguientes técnicas: Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS), Espectroscopia infrarroja (IR), Microscopía electrónica de barrido (MEB ó SEM por sus siglas en ingles) y Fisisorción de nitrógeno. Los resultados mostraron que cada material presenta diferente morfología, composición elemental (carbono, oxígeno, calcio, silicio entre otros), área superficial específica y química superficial, esto dependió de la temperatura de pirólisis con base en los resultados de cada material carbonoso y lo encontrado en la literatura de las propiedades, se eligieron tres materiales carbonosos pirolizados a 500°C (MC 500), 600°C (MC600) y 700°C (MC 700) para evaluar la capacidad de sorción utilizando una solución bimetálica de cadmio(II) y cromo(VI). Los tiempos de equilibrio del cadmio (II) y el cromo (VI) oscilaron entre los 60 y 180 minutos para los tres materiales. Los resultados de los experimentos de la cinética de sorción se ajustan a un modelo de pseudo-segundo orden y muestra que el mecanismo de sorción es una químisorción. La capacidad de sorción en el equilibrio del sistema bimetálico en solución acuosa fue de 22.42 mg de cadmio/g de material carbonoso pirolizado a 700°C y 8.74 mg de cromo (VI) /g de material carbonoso pirolizado a 700°C. El material carbonoso pirolizado a 600°C, es el material que remueve a ambos iones en la solución bimetálica.

Abstract

In this research carbonaceous materials were obtained five from the pyrolysis of sewage sludge at different temperatures 400, 500, 600, 700 and 750 °C for study the effect of pyrolysis temperature on the properties of the carbonaceous materials, and the removal of cadmium(II) and chromium(VI) in aqueous solution. These variations in the properties are determined from the following techniques: Energy dispersive spectroscopy (EDS), Infrared spectroscopy (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Nitrogen Physisorption. The results showed that each carbonaceous material has a different morphology, elemental composition (carbon, oxygen, calcium, silicon and other elements), surface area and surface chemistry dependent on the pyrolysis temperature. In base, to thermal analysis (TGA-DSC) and report in the literatura of properties, to were selected three carbonaceous materials pyrolzed to 500 (MC 500), 600 (MC 600), and 700 (MC 700) °C to evaluate the sorption capacity with a solution of cadmium and chromium (VI) bimetallic. The equilibrium time of cadmium and chromium (VI) was reached between 60 and 120 minutes for tree materials. The results of kinetic experiments indicated a pseudo-second order model and show that the adsorption mechanism is chemical sorption. In this system, the adsorption capacities in the equilibrium of both ions in the bimetallic solution were 22.42 mg for cadmium (II) /g of carbonaceous material was pyrolysed to 700°C and 8.74 mg for chromium (VI) /g of carbonaceous material was pyrolysed to 700°C. The system bimetallic of cadmium (II) and chromium (VI) was removal for the carbonaceous material pirolized to 600°C.

Introducción

Los recursos naturales especialmente, el agua ha sido utilizada irracionalmente por la creciente demanda industrial y poblacional, siendo hoy en día, el recurso natural que presenta mayor riesgo ya que cualquier contaminante (natural y/o antropogénico) impacta en el ciclo hidrológico y por ende en el ambiente, por ello, es necesario restaurar su calidad mediante sistemas de tratamiento empleados principalmente en las plantas tratadoras de aguas residuales.

Los sistemas de tratamiento tienen como resultado final una masa acuosa denominada lodos residuales o biosólidos, estos contienen una composición muy variada dependiendo del origen del agua y sistema de tratamiento empleado. Actualmente, en las plantas de tratamiento de aguas residuales se genera la mayor cantidad de lodos residuales en todo el mundo (Qi *et al.*, 2010). Estos lodos se han convertido en una gran problemática para cualquier planta tratadora, ya que tienen que invertir más del 50% de sus recursos económicos en disponerlos adecuadamente (incluyendo la producción, la recolección, el almacenamiento, el traslado, el tratamiento y la disposición final). Los lodos residuales tienen diferentes tipos de tratamientos, siendo los más comunes la deshidratación, estabilización, digestión e incineración. La disposición final de los lodos residuales se lleva a cabo en rellenos sanitarios, minas abandonadas, en confinamientos industriales, en el mar, en el revestimiento de carreteras, en la compresión de bloques para la construcción y además se puede reutilizar en campos de cultivo, como fuente de materia orgánica y nutrientes para acondicionar los suelos. Sin embargo, la calidad del lodo, el aumento en su producción y restricciones legislativas limitan su disposición o aplicación.

La creciente preocupación por el medio ambiente se ha traducido en el desarrollo de nuevas tecnologías ambientales, nuevos materiales y nuevas formas de transformar los residuos en materiales útiles (Fang *et al.*, 2010). Una opción para tratar a los lodos residuales es transformarlos en materiales carbonosos sorbentes con una superficie activa con alta capacidad sorción al pirolizarlos (Gutiérrez-Segura *et al.*, 2009 and

Gutiérrez-Segura *et al.*, 2012) aprovechando su alto contenido de carbono. Los otros elementos químicos presentes como el oxígeno, calcio, silicio, fósforo, sodio y potasio que le confieren propiedades de sorción tras un proceso de pirólisis para desarrollar una estructura porosa.

La presencia de metales pesados en el agua es perjudicial para una gran variedad de especies vivas incluyendo al hombre. Los metales se consideran tóxicos debido a que no son biodegradables y se acumulan en los tejidos de los seres vivos para posteriormente concentrarse conforme avanzan en la cadena alimenticia. Debe destacarse que la peligrosidad de los metales pesados radica básicamente en su toxicidad, persistencia y estabilidad química en el ambiente, ya que una vez incorporados en ello, pueden permanecer por largos periodos de tiempo (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR, 1995).

En los sistemas de tratamiento de aguas residuales está incluida la remoción de los metales pesados mediante diferentes procesos unitarios como la precipitación química, electrólisis, ósmosis inversa, intercambio iónico, coagulación / floculación y sorción. Cada uno de estos procesos tiene ventajas y desventajas, que están basadas en su simplicidad, flexibilidad, efectividad, costo, problemas técnicos y de mantenimiento. El intercambio iónico y la adsorción con carbón activado son dos de los procesos comúnmente empleados para la remoción de los metales pesados, sin embargo, los altos costos de producción y regeneración tanto de las resinas como del carbón han limitado su aplicación. Se están buscando nuevas materias primas de bajo costo, como son los lodos residuales, para preparar materiales carbonosos para tratar aguas contaminadas con metales y surgiendo la idea de modificarlos al cambiar las temperaturas de pirólisis y

“estudiar el efecto de la temperatura sobre las propiedades de los materiales carbonosos provenientes de la pirólisis de lodos residuales y su aplicación como sorbentes de iones en soluciones bimetálicas de cadmio (II) y cromo (VI)”

Las actividades realizadas en esta tesis de maestría se mencionan a continuación. Se presenta una introducción de la investigación realizada.

En el **Capítulo 1**, están los antecedentes de la investigación, donde se realizó una revisión del marco teórico-metodológico y referencial de la obtención y la caracterización de los materiales carbonosos proveniente de los lodos residuales y su aplicación como material de sorción. Los temas expuestos incluyen al proceso de pirólisis como tratamiento térmico de los lodos residuales y la teoría de los fenómenos de sorción para soluciones bimetálicas de cadmio (II) y cromo (VI).

En el **Capítulo 2**, se presentan la justificación, la hipótesis y los objetivos de la investigación.

En el **Capítulo 3**, se describe detalladamente el desarrollo metodológico para alcanzar los objetivos, iniciando con el muestreo y la caracterización de lodo residual seco, el proceso de pirólisis del lodo residual industrial a diferentes temperaturas (400, 500, 600, 700 y 750 °C) para obtener los 5 materiales carbonosos, seguida de su caracterización estructural, morfológica, superficial y textural mediante las siguientes técnicas: a) Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X para determinar la composición elemental; b) Espectroscopía infrarroja para determinar los grupos funcionales presentes; c) Microscopía electrónica de barrido de alto vacío para determinar la morfología y d) Fisisorción de nitrógeno para obtener el área específica por el método de Brunauer Emmer Teller (BET), el volumen total de poro y el diámetro promedio de poro por método de Barret-Joyner-Halenda (BJH), además, se evaluó el tamaño y la forma de los poros, usando la clasificación de isothermas de adsorción y formas de histéresis de la IUPAC (siglas en ingles International Union of Pure Applied Chemistry). Posteriormente se realizó una selección de tres materiales carbonosos en base a sus propiedades y lo encontrado en la literatura. También, se evaluaron los parámetros de sorción en batch los de los materiales carbonosos MC 500, MC600 y MC 700, determinando el tiempo de equilibrio, porcentaje de remoción y el tipo de adsorción (aplicando los modelos cinéticos linealizados de primer orden, segundo orden y pseudo-

segundo orden) que se lleva a cabo en cada uno ellos. Más tarde, se realizaron y analizaron las isotermas sorción de cada uno de ellos para determinar la capacidad de sorción utilizando los modelos de Langmuir y Freundlinch (un metal) y el de Markham-Benton para (sistemas bimetálicos).

En el **Capítulo 4**, se presenta el artículo enviado “*Effect of pyrolysis temperature on carbonaceous materials properties in bimetallic adsorption of chromium-cadmium in aqueous*” y los resultados no publicados.

Finalmente, el **Capítulo 5** tiene las conclusiones, sugerencias y referencias bibliográficas consultadas.

Capítulo

1 Generalidades

1.1 Contaminación del agua

El agua es el recurso más importante para todos los seres vivos; ya que es indispensable para llevar a cabo todas sus funciones vitales. El agua es utilizada por el hombre como medio de transporte y su destino final depende de la contaminación que contiene, provocando un grave problema ambiental.

El agua residual, desde el punto de vista de su origen, es una mezcla de líquidos y/o residuos sólidos arrastrados durante su uso; doméstico, comercial e institucional, junto con las aguas que se generan en las industrias y las aguas subterráneas, superficiales ó fluviales. La composición de las aguas residuales industriales es muy variable y compleja, esto depende del tipo de industria que las genera y son más difíciles de tratar debido a su complejidad ya que pueden contener materia biodegradable, sustancias orgánicas persistentes y metales pesados, entre otros.

La expansión de la actividad industrial (galvanoplastia, metalmecánico, química, transformadoras de plástico, cuero, pintura, farmacéuticas, del acero entre otras según Bastida *et al.*, 2010) se ha incrementado y también la presencia de los metales pesados en las aguas residuales debido a ello, tiene que ser tratada adecuadamente. La remoción de los iones metálicos en solución acuosa se lleva a cabo mediante varios procesos como la precipitación química, la extracción con un disolvente, el intercambio iónico, la osmosis inversa o sorción (Chen and Wang, 2000 y Suzuki, 1997). Siendo, la sorción con carbón activado uno de los procesos más utilizados, es necesaria la innovación de materiales sorbente a partir de la modificación física o química para mejorar su capacidad de sorción.

1.2 Tratamiento de aguas residuales

Todo tratamiento de aguas residuales tiene la finalidad de eliminar o transformar los contaminantes en compuestos más fáciles de degradar, permitiendo con ello que el

efluente pueda llegar a los diferentes cuerpos de agua, sin ser nocivo para los organismos vivos que lo habitan o bien que pueda reutilizarse como agua para servicios, riego de cultivo u otros usos (Metcalf & Eddy, 2003).

Los métodos utilizados para el tratamiento de aguas residuales se denominan operaciones y procesos unitarios. Las operaciones unitarias son empleadas con el fin de remover los contaminantes por fuerzas físicas, mientras que los procesos unitarios los remueven mediante reacciones biológicas o químicas. Un sistema de tratamiento está compuesto por la combinación de operaciones y procesos unitarios para eliminar o reducir los contaminantes del agua residual, a un nivel aceptable.

Los sistemas de tratamiento de agua residual se subdividen en subsistemas y son: a) pre tratamiento, b) tratamiento primario, c) secundario y d) terciario. Estos subsistemas están encaminados, en primer lugar, a la recolección del agua, posteriormente a la remoción de los contaminantes que son biodegradables y de mayor tamaño, seguidos de los de menor tamaño y los no biodegradables, continúa la aplicación de algún método para la eliminación de microorganismos patógenos del efluente y finalmente la separación de los lodos residuales. En la *Tabla 1* se resumen las operaciones y proceso unitario utilizados en el tratamiento de aguas residuales.

1.3. Lodos residuales

Al tratar el agua, se le retiran los contaminantes sólidos mediante procesos físicos, biológicos y/o químicos (Metcalf & Eddy, 2003). Estos sólidos se aglomeran y se sedimentan en el agua formando lodos, los cuales se clasifican como: a) *primarios* al ser generados al inicio de un tren de tratamiento de aguas; b) *biológicos* al generarse en la etapa del tratamiento biológico y c) *mixtos* al mezclarse lodos primarios y secundarios ó químicos, que provienen exclusivamente del tratamiento fisicoquímico del agua (Noyola *et al.*, 2000; Andreoli *et al.*, 2001). Los lodos residuales tienen un alto contenido de humedad, gran cantidad de nutrientes como nitrógeno y fósforo y en

ocasiones se encuentran metales pesados como cadmio (Cd), cromo (Cr), zinc (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), plomo (Pb) y mercurio (Hg) que se presentan en concentraciones bajas, sí provienen de aguas residuales domésticas y en concentraciones altas, sí proceden de las aguas residuales industriales, también pueden encontrarse agentes patógenos como bacterias, virus, protozoos (Barrios *et al.*, 2000). Además, contiene coagulantes y floculantes que provienen de la sedimentación al tratar el agua, entre otros; por ello, es muy importante el destino final de los lodos, puesto que debe dárseles un adecuado tratamiento, para que no tenga repercusiones para el hombre y el ecosistema (Colín 2007 y Sánchez, 2004).

Tabla 1. Operaciones y procesos unitarios utilizados en el tratamiento de aguas residuales

Pre tratamiento	Tratamiento Primario	Tratamiento Secundario	Tratamiento Terciario
Cribas	Sedimentación	Lodos activados	Adsorción
Desmenuzadores	Flotación	Lagunas de aireación	(Carbón activado)
Desarenadores	Neutralización	Lagunas de	Intercambio iónico
	Precipitación química	estabilización	Ósmosis inversa
	Filtros gruesos	Filtros biológicos	Electrodialisis
		Biodiscos	Desinfección

Fuente: Ramalho, 1993.

Los lodos residuales están regulados debido a que son considerados residuos peligrosos por presentar alguna de las características CRETIB (corrosivo, reactivo, explosivo, tóxico, inflamable o biológico-infeccioso) de acuerdo a la norma oficial mexicana NOM-052-SEMARNAT-2003, por ello su manejo debe ser organizado, documentado y controlado. La SEMARNAT implementó los valores límite para los contaminantes tóxicos y lixiviados mediante la NOM-004-SEMARNAT-2002, además de los procedimientos para su caracterización, transporte, almacenamiento, tratamiento y disposición final, lo cual permite realizar un manejo ambientalmente adecuado y seguro

sin que afecte la salud de la población y el ambiente. Existen varias opciones de disposición final de lodos, desde depositarlos en vertederos hasta utilizarlos en la agricultura como mejoradores de suelos (Kargi and Ozmihci, 2004; Lozano, 2006 y Méndez *et al.*, 2005), esto depende del tipo de lodo residual que sea.

Actualmente, se buscan, proponen, analizan y evalúan alternativas para minimizar la generación de residuos o para transformar un residuo en un recurso, en este caso, a partir del lodo residual se obtendrá un material carbonoso mediante un tratamiento térmico denominado pirólisis.

1.4 Pirólisis de lodos residuales

Los lodos biológicos tienen un alto contenido de carbono lo que los hace aptos como materia prima para la fabricación de un material similar al carbón activado mediante un tratamiento térmico (Fang *et al.*, 2010, Sánchez, 2004 y Bagreev *et al.*, 2001). Uno de los tratamientos térmicos de gran interés, es el proceso de la pirólisis, el cual consiste en el calentamiento indirecto (temperaturas entre 400 y 1000°C) (Sánchez, 2004) de las sustancias orgánicas, en una atmósfera libre o reducida de oxígeno para realizar una carbonización (proceso endotérmico), en donde se transforma la biomasa y se genera un producto líquido (combustible con aplicación en motores y turbinas), un producto sólido (un material carbonoso con características adsorbentes) y una fracción de gases no condensables (Campbell and Bridle, 1985;).

Algunas de las ventajas que tiene la pirólisis de lodos residuales son: a) la reducción del volumen de los lodos; b) la destrucción de patógenos y virus; c) la producción de un material adsorbente de bajo costo; d) el tratamiento de los desechos que genera mínimas emisiones a la atmósfera, entre otras. (Río *et al.*, 2005; Sánchez, 2004 y Fonts *et al.*, 2011 a).

1.5 Materiales sorbentes

Uno de los procesos unitarios ampliamente utilizado para la remoción de contaminantes en el agua es la sorción. Para llevarse a cabo, se emplean materiales que poseen una gran área superficial, está es generalmente proporcional a su capacidad de sorción, no obstante, también depende de la naturaleza del sorbente, la afinidad hacia el contaminante y pH, entre otros, los cuales determinan esa capacidad. Uno de los materiales sorbentes ampliamente usados han sido los carbones activados, debido a sus propiedades.

Actualmente se han buscado nuevos materiales sorbentes que sean de bajo costo, los cuales puedan competir con productos bien establecidos en el mercado. En general, un sorbente es considerado de bajo costo cuando: a) en la naturaleza es abundante, b) requiere pocos procesos para su fabricación, c) es un subproducto o d) es un material residual.

El material carbonoso activado que se obtiene de los lodos pirolizados tiene las propiedades adecuadas para la sorción. (Kargi and Ozmihci, 2004, Gupta *et al.*, 2004 y Rio *et al.*, 2005).

1.5.1 Materiales carbonosos

Un material carbonoso se define como aquellos materiales que se componen básicamente de carbono. Las propiedades de los materiales carbonosos dependen de la organización que presentan los átomos de carbono, por ello, hay numerosas combinaciones de dichos átomos dando lugar a la gran variedad de materiales carbonosos.

1.5.2 Tipos de materiales carbonosos

Para explicar las diferencias estructurales de los materiales carbonosos se inicia por describir la configuración electrónica del carbono $1s^2 2s^2 2p^2$, esto permite la hibridación de sus orbitales atómicos en: sp , sp^2 y sp^3 , que dan lugar a tres estructuras básicas del carbono: carbinos, grafito y diamante respectivamente, esto depende las condiciones de formación de cada carbón (presión y temperatura). En la Tabla 2 se resumen la relación existente entre tipos de enlace, estereoquímica y estructuras del carbono sólido.

Tabla 2. Relación entre la hibridación, estereoquímica y estructuras del carbono sólido

Tipo de hibridación	Estereoquímica	Estructuras alotrópicas
sp^3	Tetraédrica	<p><i>Diamante:</i> el presenta una estereoquímica tetraédrica y una estructura cúbica centrada en las caras (cada átomo de carbono que une a otros 4 formando una estructura tridimensional). Forma más habitual.</p> <p><i>Lonsdaleíta</i> está constituida por tetraedros ensamblados entre sí en una red hexagonal tipo wurtzita</p>
sp^2	Trigonal plana	<p><i>Grafito.</i> Cada átomo de carbono se une a otros 3 formando una estructura plana, que da lugar a láminas paralelas entre sí, unidas por fuerzas de van der Waals. Dependiendo del apilamiento de las láminas, existen dos formas el grafito hexagonal (LA secuencia de apilamiento de las láminas ABAB, siendo está termodinámicamente más estable) y el grafito romboédrico (es una forma inestable y su secuencia de apilamiento ABCABC) (Fitzer <i>et al.</i>, 1995 y Rodríguez-Reinoso, 1989).</p>
sp	Lineal	<p><i>Carbinos:</i> no es del todo reconocida ya que no se ha logrado probar su existencia de f orma individual del carbono, dan lugar a dos posibles estructuras lineal: poliino ($-C\equiv C-C\equiv C$) y policumuleno ($=C=C=C=C=$) (Heimann <i>et al.</i>, 1997 y Kavan and Kastner, 1994).</p>

1.5.3 Carbón activado

El carbón activado se define como un carbón preparado artificialmente mediante un proceso de pirólisis o carbonización a partir de una fuente que tiene un alto contenido de carbono fijo, este proceso desarrolla un alto grado de porosidad y gran área superficial, dicha área y estructura porosa se deben a la pérdida de material volátil y al arreglo espacial desordenado de láminas no-grafíticas del carbón.

El adsorbente universal ampliamente utilizado para remover materia orgánica e inorgánica de las aguas residuales es carbón activado (Reinoso, 2005). Desde la antigüedad hasta la actualidad se ha utilizado como precursor del carbón activado principalmente la madera, siendo este un recurso natural en peligro, por lo tanto, se ha tenido que proponer y evaluar nuevos precursores, siendo algunos de ellos desechos sólidos con alto contenido de materia orgánica. Las propiedades físicas y químicas de los carbones dependen la cantidad de carbono que contiene el precursor y el método de preparación (Abe *et al.*, 2007; Ishizuka *et al.*, 2007 y Hishiyama *et al.*, 2007).

En la Figura 1(a), se muestran las unidades básicas estructurales (BSU, siglas en inglés) del carbón, (b) se muestran las BSU ensambladas formando regiones de orientación molecular local (LMO). El conjunto de BSU ensambladas en las LMO, estas originan estructuras porosas más complejas. Las estructuras porosas del carbón están constituida por poros de diferentes tamaños, según la IUPAC las clasifican en tres grupos: microporos con un diámetro de poro de 2 nm, los mesoporos con un diámetro entre 2 y 50 nm y los macroporos que tienen un tamaño de poro mayor a 50 nm (Sing *et al.*, 1985). La distribución del tamaño de poro depende del precursor y el método de preparación, lo que influye en la accesibilidad de las especies en solución a los sitios de adsorción (Abe *et al.*, 2007; Ishizuka *et al.*, 2007 y Hishiyama *et al.*, 2007).

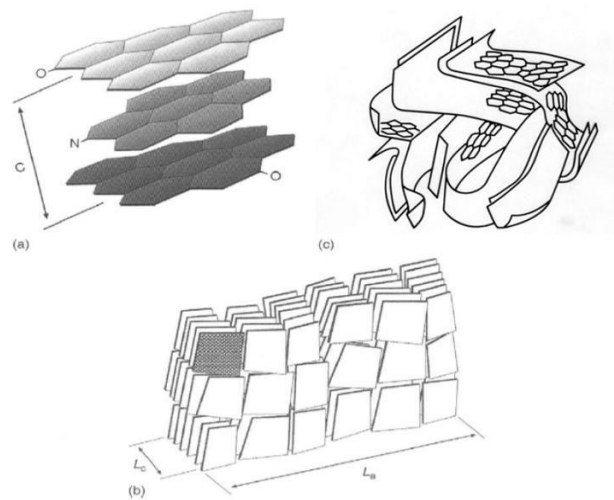


Figura 1. Modelo de microestructura porosa del carbón activado. Fuente:Rodríguez Reinoso, F.2005

El carbón activado presenta en su estructura átomos de carbono con valencia insaturada y grupos funcionales (heteroátomos como el oxígeno principalmente y en menores proporciones algunos otros elementos químicos). Es por ello, que en la superficie de los carbones es variable y la concentración de los grupos funcionales existentes es la responsables de la afinidad entre el adsorbente y la especie a remover, por ejemplo, si el carbón tiene un carácter hidrófobo adsorben preferentemente los compuestos no polares y pero la presencia de heteroátomos que forman grupos funcionales superficiales modifica las propiedades de adsorción de especies polares, como la que se hace en la remoción de iones metálicos pesados presentes en aguas (Rodríguez, 2011).

Uno de los criterios principales para determinar si se usa carbón activado en el tratamiento de aguas residuales, es normalmente, el costo del proceso de adsorción y para que sea rentable, esto depende de su capacidad de sorción asociada a la forma, el tamaño del poro y sitios activos. En general, se cree que los materiales microporos tiene mayor número de sitios activos donde se lleva a cabo el proceso de adsorción en soluciones acuosas, mientras que en los mesoporos se observa sólo una débil adsorción (Hsieh, 2000). Se ha establecido que aproximadamente el 99 % de los sitios

de adsorción en carbón activado, están localizados en el interior de la poro (Noll *et al.*, 1992).

Según su aplicación el carbón activo tiene dos presentaciones; en polvo (con un tamaño promedio de partícula de 15-20 μm) y granular (tamaño de partícula 0.3-3.0 mm) (Reinoso, 2005). Algunas de las propiedades físicas más importantes de los carbones granulares son: el tamaño de partícula y la dureza, mientras que las del carbón en polvo son la filtrabilidad (capacidad del carbón para ser separado por filtración) (Silveira *et al.*, 2001); y la densidad aparente (es la masa de carbón por unidad de volumen, a mayor densidad global, mayor capacidad para eliminar un adsorbato por unidad de volumen de adsorbente). Algunos materiales empleados para hacer carbón activado son: cáscara de coco, coque de petróleo, madera, copolímeros vinílicos, llantas recicladas, lodos residuales, entre otros.

Para la producción de carbón activado se debe partir de una materia prima con propiedades bien definidas tales como abundancia, dureza, estructura inherente de poros, alto contenido de carbono, bajo contenido de ceniza y alto rendimiento en masa durante el proceso de carbonización según lo reportado por Bastida *et al.*, en 2010, siendo estas también características importantes a considerar al producir sorbentes.

1.5.4 Obtención de los materiales carbonosos activados a partir la pirólisis

Para obtener un material sorbente, similar a un carbón activado es necesario partir de materias carbonizables que contengan una cantidad de carbono más o menos elevada. La producción de un material carbonoso involucra dos procesos: carbonización, seguida por activación. La carbonización o pirólisis del material precursor (en este caso, son los lodos residuales secos) da lugar a un material carbonoso. La activación se utiliza para obtener un sistema propiamente poroso, que consiste en esencia, en esponjar o ahuecar el esqueleto carbonoso. Los materiales carbonosos se pueden activar de dos formas, física y química. En la activación física (gasificación) se expone al material carbonizado a una atmósfera oxidante, que elimina los productos volátiles y los átomos

de carbono van aumentando su volumen de los poros así como su superficie específica (Reinoso, 2005) y en la activación química, el precursor se impregna con un agente químico y se calienta en un horno, esto hace que se incorpore a la materia volátil y alquitranes, aumentando el rendimiento del carbono.

1.5.5 Obtención de los materiales carbonosos a partir de la pirólisis de lodos residuales

Algunos investigadores han obtenido carbones a partir de desechos como: olotes, maíz deshidratado (Youssef *et al.*, 2004); residuos orgánicos por combustión (Vieira *et al.*, 2006 y Madhava *et al.*, 2008); huesos, cartílagos de res y carne de desecho (vísceras); celulosa y papel (Méndez *et al.*, 2009); fibras de coco (Kadirvelu y Namasivaya, 2003); plásticos y de lodos residuales (Méndez *et al.*, 2005; Colín, 2007; Ros *et al.*, 2006; Torres *et al.*, 2008, Gutiérrez-Segura *et al.*, 2009, Gutiérrez-Segura *et al.*, 2012).

Los lodos residuales por el alto contenido de carbono al pirolizarse se transforman en materiales carbonosos (Colín, 2007). Inguanzo *et al.*, en 2001, pirolizó los lodos residuales con aire y con dióxido de carbono reportando rendimientos desde 55 a 70%, en condiciones controladas y Torres *et al.*, (2008) trabajo con carbón activado proveniente de la pirólisis de los lodos residuales, a una temperatura de 500 °C, obteniendo un rendimiento de 41%.

El material carbonoso obtenido de la pirólisis de los lodos residuales presenta propiedades sorbentes. Por ello, es capaz de remover diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas residuales. Río *et al.*, en 2005 removió colorantes (ácidos y básicos), fenoles y cobre; Otero *et al.*, en 2003 cristal violeta, índigo carmín y fenol; Torres-Pérez *et al.*, en 2008 amarillo remazol; Gutiérrez-Segura *et al.*, en 2009 azul índigo y Cd–Pb en columnas, entre otros. Los materiales carbonosos presentan las siguientes ventajas:

- a) Se genera en abundantes cantidades.

- b) Es una alternativa eficiente y segura para el tratamiento de los lodos residuales.
- c) Se obtiene un sorbente de bajo costo.
- d) Se obtiene un sorbente con un área específica pequeñas pero remueve compuestos orgánicos como inorgánicos.

1.5.6 Propiedades de los materiales sorbentes

Los parámetros que se emplean para caracterizar a cualquier material sorbente se describen a continuación.

- ✓ *Capacidad de sorción*: es la cantidad de absorbato que se queda retenida en un material sorbente (mg de absorbato / g de material carbonosos) y se determina experimentalmente en el laboratorio.
- ✓ *Área específica*: Es el área accesible que varía según el tamaño de los poros y de las moléculas a absorber.
- ✓ *Distribución de los poros*: los tamaños promedio de poros que predominan en cada material sorbente.
- ✓ *pH*: es el pH del lixiviado o solución de lavado utilizado en la fabricación del carbón, el cual tiene un efecto sobre la disociación y solubilidad del carbón.
- ✓ *Materia extraíble*: es la cantidad de carbón que se obtiene por tonelada que se puede utilizar como sorbente.
- ✓ *% de cenizas*: está más ligado a potencial de contaminar el agua ya tratada al liberarse algunos contaminantes no deseables.
- ✓ *Tamaño de partícula*: está determinado por el diámetro efectivo (De) y el coeficiente de uniformidad (CU).
- ✓ *Dureza*: es la resistencia a la abrasión que presenta cada carbón, es decir, la cantidad de carbón se pierde cuando es sometido al proceso de regeneración.
- ✓ *Densidad*: es la mase sobre el volumen.

Todas estas propiedades tienen un efecto directo en la eficiencia, costo y modo de aplicación, siendo algunos de los parámetros más importantes.

1.6 Sorción

La sorción es uno de los procesos más utilizados en el tratamiento terciario o avanzado, el cual tiene por objetivo el aumentar la calidad de los efluentes antes de que estos sean descargados a un cuerpo receptor. Este proceso se da, cuando las moléculas llamadas adsorbatos presentes en solución se adhieren a la superficie de un sólido (sorbente), esto se da por fuerzas físicas, químicas o la combinación de ambas (Slejko, 1985 y Ramalho, 1996). La sorción implica todos los fenómenos de superficie activa, incluyendo la sorción, absorción, precipitación, intercambio iónico y tamizado molecular (Rouquerol, 1999).

1.6.1 Mecanismos y tipos de sorción

Los mecanismos de sorción comprenden 4 etapas y son ilustradas en la *Figura 2*, y descritas a continuación (Metcalf & Eddy, 2003):

1. Transferencia del soluto desde la fase líquida hacia la película líquida que rodea el sorbente, esta transferencia se lleva a cabo por difusión y/o convección.
2. Transferencia del soluto a través de la película líquida hacia la superficie del sorbente. Ésta es caracterizada por el coeficiente de transferencia de masa global externa (K_f), parámetro inversamente proporcional a la resistencia ejercida por la película externa a la transferencia de masa. El espesor de esta película externa, δ y K_f dependen de las turbulencias existentes en el interior de la fase líquida.
3. Difusión del soluto en el sorbente, bajo los efectos del gradiente de concentración. Esta difusión puede hacerse: en estado libre, en el líquido intraparticular (el coeficiente de difusión porosa, D_p caracteriza esta migración); o en estado combinado, de un sitio de sorción a otro adyacente (el coeficiente superficial, D_s , es específico de esta etapa y corresponde a la difusión a lo largo

de la superficie del poro del sorbente). Algunos autores no establecen diferencia entre éstos coeficientes y los agrupan como uno solo.

4. Sorción. Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones soluto-sorbente, que pueden ser de dos tipos: la sorción física (fisorción) que se basa en las fuerzas intermoleculares débiles (Van der Waals o electrostática), cuyos efectos son reversibles y la sorción química (quimisorción) que se basa en las fuerzas de naturaleza covalente con efectos casi siempre irreversibles. La existencia de tales enlaces supone la presencia de sitios activos. Siempre intervienen simultáneamente los dos fenómenos, pero la fisorción parece ser el mecanismo preponderante (Díaz *et al.*, 2003)

En el interior del sólido, las moléculas están rodeadas totalmente por moléculas similares y por lo tanto sujetas a fuerzas equilibradas, tal como indican las flechas de la *Figura 2*.

El proceso de sorción depende de la naturaleza y la estructura del sorbente, de las propiedades fisicoquímicas del adsorbato y del medio en el que se lleva a cabo la sorción. El medio puede intervenir en las propiedades fisicoquímicas del sorbente (solubilidad, carga superficial, carácter hidrófobo/hidrofílico, etc.), modificando la accesibilidad a los sitios de sorción por recubrimiento de la superficie externa del sorbente o introduciendo compuestos susceptibles de entrar en competencia, con el contaminante que se desea eliminar.

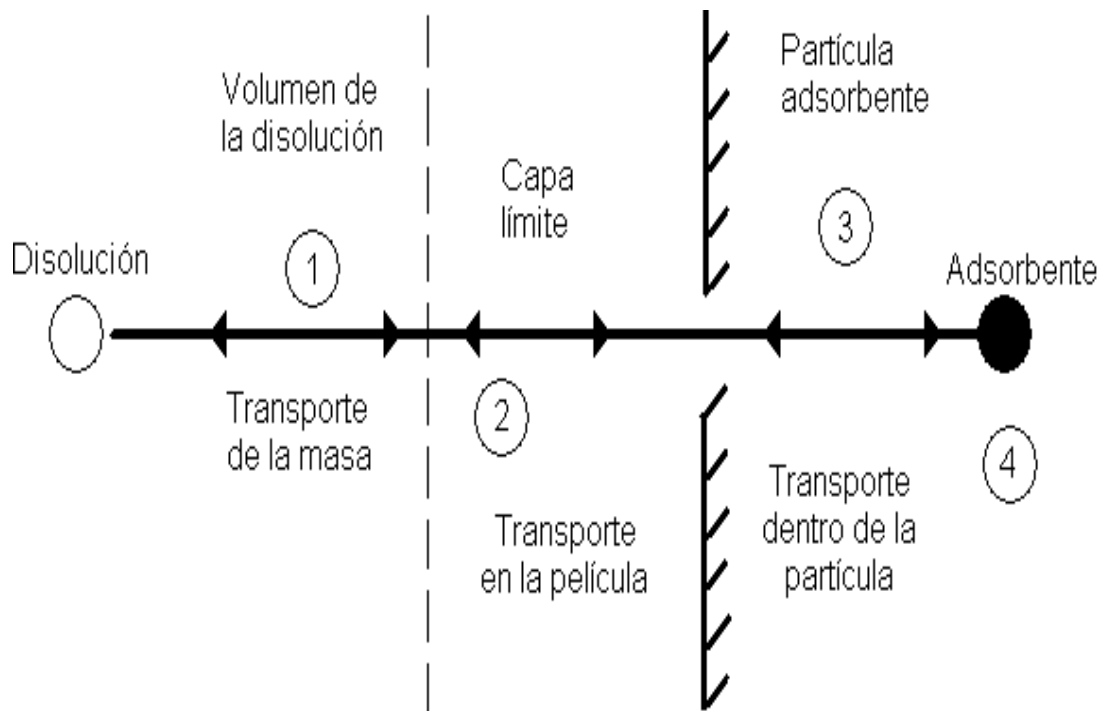


Figura 2. Diagrama del mecanismo de sorción de una partícula porosa (Metcalf & Eddy, 2003).

La cantidad de iones metálicos adsorbidos en mg / g en el momento (t) se calcula utilizando la siguiente ecuación (Thamilarasu y Karunakaran 2013)

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{M} \quad (1)$$

donde q_t es la cantidad de cadmio(II) ó cromo(VI) adsorbido (mg/g) en el momento t (min); C_o es la concentración inicial de iones (mg/L); C_t es la concentración en un momento dado t (mg/L); V es el volumen de la solución de iones (L) y M es el peso de adsorbente (gramos). El porcentaje de remoción de iones metálicos se calculó mediante el uso de la siguiente ecuación (Xi y Guo *et al.*, 2013):

$$\% \text{Remoción} = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

1.6.2 Modelos de cinética de sorción

La cinética es la velocidad de sorción de un contaminante sobre la superficie activa del sorbente. En el proceso de sorción, el sorbato penetra en las cavidades y espacios libres entre cada partícula de material sorbente, por lo tanto la cantidad que es retenida puede variar de un material a otro, hasta alcanzar el equilibrio cinético, esto va a depender principalmente de variables tales como la temperatura, la concentración y el tipo de interacciones existentes entre el material adsorbente y las moléculas de los metales pesados adsorbidas (Weber, 1985). En la mayoría de los sólidos, la superficie no es totalmente plana; en el caso de los sólidos porosos y en el caso particular de los materiales carbonosos, la sorción ocurre fundamentalmente en los poros.

Con el fin de investigar la velocidad que describe el ión metálico de sorción, los datos cinéticos obtenidos de los experimentos por lotes se analizaron utilizando tres ecuaciones cinéticas, es decir, las ecuaciones de primer orden propuesto por Lagergren, las ecuaciones de segundo orden propuesto por Elovich *et al.*, y el pseudo-ecuación de segundo orden propuesto por Ho.

La ecuación de pseudo-primer orden se puede escribir de la siguiente manera

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_L t}) \quad (3)$$

la forma linealizada es:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_L t \quad (4)$$

donde q_t y q_e son las cantidades de metal adsorbido (mg / g) en el equilibrio y en el tiempo t (min) , respectivamente, y K_L (min^{-1}) es la constante de sorción de Lagergren. La tasa de adsorción, K_L , se puede obtener una línea $\ln(q_e - q_t)$ vs t (Sanchez *et al.*, 2010).

La ecuación de segundo orden (Elovich) es

$$q_t = \frac{1}{b}(1 - abt) \quad (5)$$

Siendo su forma linealizada:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b}(t) \quad (6)$$

donde q_t es la cantidad de metal adsorbido en el tiempo t (min), a es la constante de sorción del metal (mg/g) y b es la constante de desorción (mg/g). Por lo tanto, la constante puede obtenerse a partir de la pendiente y la intersección de la línea recta al graficar el q_t vs $\ln(t)$ (Fierro *et al.*, 2008).

Y la ecuación de pseudo- segundo orden (Ho – McKay) aparece como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Siendo su forma linealizada:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (8)$$

donde q_t y q_e son la cantidad adsorbida en el tiempo t y en el equilibrio (mg/g), respectivamente, t tiempo (min) y k es la constante de velocidad de pseudo segundo orden para el proceso de absorción (g/mg min). Se grafica (t/q_t) vs t , dando una relación lineal con una pendiente de $1/q_e$ y una intercepción $1/kq_e^2$ (Chauhan, et al 2012).

1.6.3 Modelos de isothermas de sorción

Las isothermas de sorción describen la cantidad de la cantidad de sorbato que se adhiere a la superficie del sólido en función la concentración inicial del adsorbato y la concentración en el equilibrio siempre a temperatura constante (Bagreev, 2001). Las isothermas representan uno o más de los siguientes fenómenos: la formación de una monocapa o multicapas ó por condensación en poros ó capilares. Para describir el proceso de sorción, se aplican los modelos de isothermas que se apegan al comportamiento de cada sorbente.

Para caracterizar a los nuevos materiales sorbentes y aplicarlos en la remoción de contaminantes en solución acuosa, es importante determinar su comportamiento mediante sus isothermas de sorción.

Los modelos más comunes son Langmuir y Freundlich. Langmuir propone el modelo más simple, además se determina la cantidad máxima de adsorbato que se adhiere en la superficie del material. Este modelo supone lo siguiente, qué:

- 1) el adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie.
- 2) Todos los sitios de la superficie son equivalentes, por tanto el calor de adsorción es el mismo para todos.
- 3) No hay interacción entre las partículas adsorbidas.
- 4) Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.

Este modelo se expresa matemáticamente como:

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (9)$$

su forma linealizada es:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b C_e} + \frac{1}{Q^0} \quad (10)$$

donde C_e es la concentración del adsorbato en la solución en equilibrio (mg / L), q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de adsorbente (mg/g) en equilibrio, Q^0 la cantidad de soluto adsorbido en una monocapa por peso unitario de adsorbente (mg/g) la máxima cantidad de soluto adsorbido por el adsorbente y b es la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción. Para comprobar que el modelo se cumpla se gráfica $1/q_e$ vs $1/C_e$, obteniendo una línea recta con ordenada al origen $1/Q^0$ y la pendiente igual a $1/bQ^0$.

La isoterma de Freundlich, es otro modelo ampliamente usado en sistemas líquido-sólido, esta isoterma se obtuvo empíricamente y se ha establecido que aplica a adsorbentes con superficies energéticamente heterogéneas. La expresión matemática que establece este modelo es:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (11)$$

la forma linealizada es:

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}K_f + \frac{1}{n} \text{Log}C_e \quad (12)$$

donde q_e es la cantidad de materia removida por unidad de masa del adsorbente (mg/g), K_f es la constante de equilibrio que indica la capacidad de sorción y n es la constante de adsorción, cuyo recíproco indica la intensidad de la sorción y C_e es la concentración del soluto al equilibrio en medio líquido (mg/L). Se obtiene una línea recta de graficar $\log q_e$ vs $\log C_e$ donde se obtiene K_f (ordenada al origen) y $1/n$ (pendiente).

Tipicamente en los modelos binarios la adsorción existe una disminución capacidad de sorción en comparación con los compuestos puros, esto se debe a competencia entre los solutos, la cual esta relacionada con el tamaño de la molecula, afinidad y concentración. Uno de los modelos más utilizado es el Markham –Benton.

El modelo binario Markham –Benton también mejor conocido como modelo de Lagmuir extendido, el cual esta definido por la siguiente ecuación:

$$q_{e,i} = \frac{K_i Q_i^0 C_{e,i}}{1 + \sum K_j C_{e,j}} \quad (13)$$

donde q_e , es la cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de sorbente (mg/g), Q^0 , es la cantidad de soluto adsorbido que forma una monocapa por el peso unitarios del sorbente (mg/g). K es la energía de adsorción (L/mg), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L) y i, j componentes. La correlación linealizada para cada componente del sistema está representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{q_{e,A}} = \frac{K_B C_{e,B}}{K_A Q_A^0 C_{e,A}} + \frac{1}{Q_A^0} \quad (14)$$

donde q_e , es la cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de sorbente (mg/g), Q^0 , es la cantidad de soluto adsorbido que forma una monocapa por el peso unitarios del sorbente (mg/g). K es la energía de adsorción (L/mg), C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L) y A, B ; son los componentes del sistema.

1.7 Metales pesados

Los metales pesados son componentes naturales de la corteza terrestre, que no pueden ser destruidos o degradados, estos son capaces de acumularse en los organismos y en el ser humano, a través de las cadenas tróficas y son altamente tóxicos. El cadmio, cromo, mercurio, plomo, cobre, zinc y níquel son considerados los metales pesados más peligrosos para la salud del hombre y del ecosistema (ATSDR, 2000 y Hussain, 2012) por lo tanto se encuentran regulados por una de las legislaciones más severas en términos ambientales y de salud humana.

Estos metales se encuentran distribuidos en el suelo, el aire y el agua, son de gran preocupación, sobre todo debido a su toxicidad a nivel de trazas (Otero *et al.*, 2009) constituyendo un serio peligro para el ecosistema en especial cuando ingresan al agua porque afectan la vida acuática y a la salud humana al rebasar ciertos límites. Los metales pesados se encuentran en el agua como coloides, partículas minerales (sólidos en suspensión), o fases disueltas (cationes o iones complejos). La solubilidad de los metales en el agua, está controlado principalmente por el pH, la carga del metal, el tipo de ligando concentración de los ligandos, estado de oxidación de los componentes minerales y el ambiente rédox del sistema.

En consecuencia, se han empleado numerosos de métodos para la eliminación de cadmio y el cromo de las aguas residuales industriales que incluyendo la precipitación química, coagulación / floculación, intercambio iónico, la ósmosis inversa, ultrafiltración, entre otros (Cortés, 2007, Febrianto *et al.*, 2009, Otero *et al.*, 2009 y Oswald *et al.*, 2009). Sin embargo, la mayoría de estos métodos requieren de grandes inversiones de capital debido al costo operativo y a la adquisición de reactivos, además los iones contaminantes no se eliminan completamente, estos se acumulan, concentran y se quedan en los lodos residuales, es por ello, se les tiene que dar una disposición final adecuada, para no crear mayores problemas ambientales. Sin embargo, la adsorción es uno de los procesos prometedores debido a su alta eficiencia, simplicidad de diseño y facilidad de operación por conveniencias económicas Sin embargo, el costo de la absorbente y su regeneración son los factores limitantes pero se puede disminuir el costo si se utiliza un desecho (Deveci y Kar, 2013) como base para producir un material carbonoso de la pirólisis de lodos residuales.

1.7.1 Cadmio

El cadmio es un elemento químico de la tabla periódica que tiene el símbolo Cd y número atómico 48. El cadmio es un metal blanco azulado, dúctil y maleable. El cadmio es un elemento que no se encuentra de manera natural en la corteza terrestre y a menudo se encuentra combinado con el oxígeno, cloro o azufre formando compuestos.

El cadmio es subproducto del tratamiento metalúrgico del zinc y del plomo, a partir de sulfuro de cadmio; en el proceso hay formación de óxido de cadmio, compuesto muy tóxico. Además de contaminar el ambiente desde su fundición y refinación, contamina también por sus múltiples aplicaciones industriales como pigmento en pinturas, esmaltes, plásticos, textiles, vidrios, tintas de impresión, caucho, lacas, etc.; en aleación con cobre, aluminio y plata; en la producción de pilas de cadmio-níquel; como estabilizador de termoplásticos, como el PVC; en fotografía, litografía y procesos de grabado; como “endurecedor” de ruedas y llantas de automóvil; en fabricación de fotoconductores y células solares fotoeléctricas; el electroplatinado; en fabricación de “controles” de reactores nucleares, cerámica glaseada, la fabricación de fertilizantes fosfatados, la minería de metales no ferrosos (principal fuente de liberación de cadmio al medio acuático), la metalurgia del hierro y acero, la incineración de residuos de madera, carbón o “plásticos”, la combustión de aceite y gasolina, entre otras. El cadmio entra al suelo, al agua y al aire durante actividades industriales y no se degrada en el ambiente, pero sí cambia de forma además su larga vida media no permiten el reciclaje, por lo que se acumula progresivamente en el ambiente. Las partículas de cadmio en el aire pueden movilizarse largas distancias antes de depositarse en la tierra (adhieren fuertemente a partículas del suelo) o el agua (las formas iónicas son altamente solubles a excepción de CdS).

El cadmio puede ingresar a los organismos por dos vías inhalación (trabajadores expuestos y fumadores) e ingestión (agua ó alimentos contaminados). Ingerir alimentos o tomar agua con niveles de cadmio produce irritación grave del estómago causando vómitos, dolor abdominal, diarrea y cefalea. El inhalar cadmio produce irritación de la mucosa nasal y a niveles altos puede dañar a los pulmones (enfisema, fibrosis pulmonar progresiva). La exposición prolongada a niveles más bajos de cadmio en el aire, los alimentos o el agua produce alteraciones renales con proteinuria (eliminación de proteínas en la orina) que se agravan con las exposiciones. Otro efecto de la exposición que nos muy directa es la hematopoyesis debido que el cadmio interfiere en la adsorción de hierro manifestándose por una disminución de los niveles de hemoglobina en la sangre. Otros daños son la osteomalacia (reblandecimiento de

sistema óseo por interferencia en la fijación del calcio), osteoporosis (disminución del tejido que lo forma, consecuencia de ello, el hueso es menos resistente y más frágil de lo normal, tiene menos resistencia a las caídas y se rompe con relativa facilidad tras un traumatismo, produciéndose fracturas o microfracturas) y la enfermedad que dio a conocer la peligrosidad del cadmio en el mundo es conocida como “Tai – Tai” (la sustitución del calcio por el cadmio en los huesos haciéndolos quebradizos después de acumularse en el organismo, durante un tiempo) por los dolores tan intensos que provoca. Además presenta efectos cancerígenos (próstata y aparato respiratorio) mutagénicos y teratogénicos (alteraciones cromosómicas en personas expuestas crónicamente)

La remoción de cadmio en el agua puede llevarse a cabo por precipitación química, electrólisis, ósmosis inversa, intercambio iónico, coagulación/floculación y sorción. En general, estos tratamientos toman en consideración la carga del ión cadmio en relación con el pH, (Figura 3), el estado de oxidación 2^+ se presenta regularmente en agua superficial como ión libre. Este ión forma complejos acuosos relativamente estables con el amonio, el cianuro, los haluros y los hidroxilos.

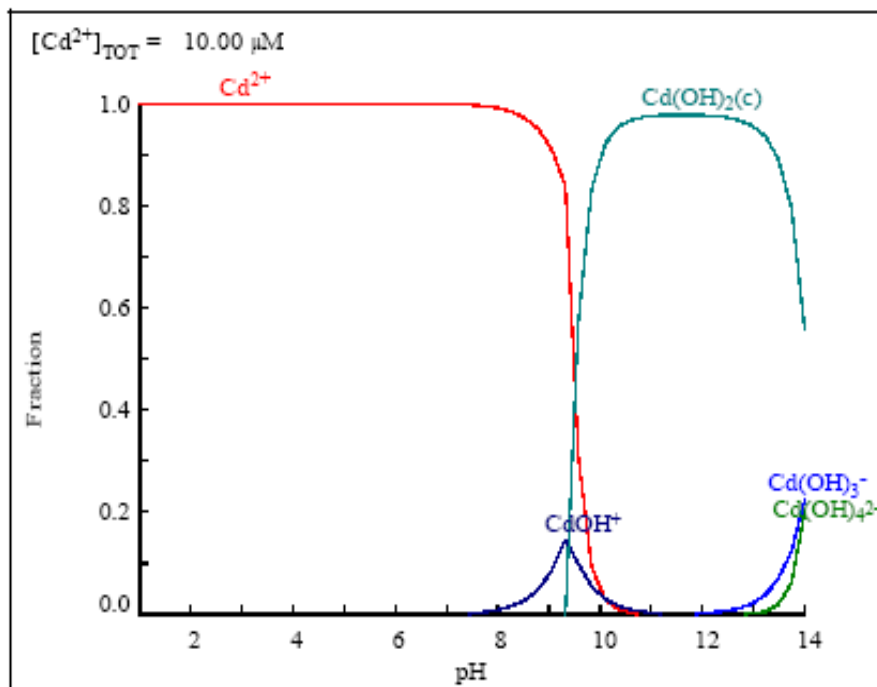


Figura 3. Diagrama de equilibrio en solución acuosa de cadmio (Cortés, 2007)

En el proceso de sorción, la tendencia general es que el ión captado por el sorbente no es muy significativo a valores de pH alrededor de 1 a 2; aumenta su sorción con el incremento del pH entre 3 a 5 y un pH óptimo es aquel, en el cual, el sorbato se sorbe al máximo. En ese sentido, la hidrólisis de cadmio se presenta a valores de pH mayores a 7, pero la baja solubilidad del hidróxido limita la concentración de cadmio a concentraciones $<10^{-5}$ M hasta que se alcanza el pH 13.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) establece que el contenido máximo de cadmio en agua potable sea de 5 $\mu\text{g/L}$ (EPA, 1999). En México, se establece como límite máximo permisible de cadmio en agua para consumo humano sea 5 $\mu\text{g/L}$ de acuerdo a la NOM-127-SSA1- 1994, y en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales para uso agrícola, una concentración de cadmio total de 400 $\mu\text{g/L}$ como promedio diario en base a la NOM-001-SEMARNAT-1996. También, se establecido como límite máximo de concentración de cadmio total en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal de 1 mg/L en una muestra instantánea y 750 $\mu\text{g/L}$ como promedio diario (NOM-002-SEMARNAT-1996).

1.7.2 Cromo

El cromo es un elemento químico de la tabla periódica que tiene el símbolo Cr y número atómico 24. Es un metal, brillante, duro de color gris acero que tiene un alto brillo y alto punto de fusión. El cromo está presente en el medio ambiente en diferentes formas. Las formas más comunes son el cromo metálico (0), cromo (III) y cromo (VI). El cromo (III) se produce de forma natural en el medio ambiente y es un nutriente esencial. El cromo (VI) y cromo (0) se produce generalmente por industriales procesos. Se puede encontrar cromo en el aire (no permanece en la atmósfera), el suelo y el agua (cambiar de una forma dependiendo de las condiciones presentes) después de ser liberado durante la producción de cromo o durante la manufactura, uso y disposición de productos a base de cromo.

La ATSDR en el 2000, clasificó al cromo como uno de los contaminantes principales más tóxicos, debido a su amplia utilidad en diferentes procesos industriales tales como el curtido de piel, la fabricación de telas, papel, pigmentos, pinturas, plásticos, acero, soldadura, galvanoplastia, acabado de metales, así como la preservación de la madera y la inhibición de la corrosión (Hussain *et al.*, 2012).

El cromo y sus compuestos son agentes oxidantes fuertes, solubles en el agua. El cromo (VI) entra a los cuerpos por inhalación, ingestión y por absorción cutánea, siendo la inhalación y por la piel las vías por donde entra más fácilmente a las células vivas para formar complejos causando varios trastornos dependiendo de la dosis, tiempo de exposición, número de exposiciones, la forma física (sólida, líquida o gaseosa), salud total de un individuo y entre otros factores, produciendo una irritación en la membrana de las mucosas nasales y piel o ulceración en el estómago cuando es una exposición leve o aguda, dermatitis, daño en hígado, circulación renal, tejido nervioso en una exposición subcrónica y cáncer (pulmonar, pancreático y de estómago) y efectos genotóxicos (mutaciones en el ADN) cuando las exposiciones son severas o prolongadas (Owal *et al.*, 2009).

La forma química de cromo predominante en el agua depende del pH, concentración total (Rivero *et al.*, 2004) y de la presencia de materia orgánica. Es necesario por tanto, conocer dichas condiciones con el fin de evaluar cuál es la especie predominante del cromo presente en la solución (Rao y Sastri, 1980). El diagrama de especiación para cromo (Colín, 2007) se muestran en las *Figura 4*.

De acuerdo a la *Figura 4*, se puede decir que a pH básico la única especie presente es el cromato (CrO_4^{2-}), mientras que a pH ácido coexisten tres especies: bicromato (HCrO_4^-), dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y ácido crómico (H_2CrO_4). La abundancia de cada una de estas especies dependerá del rango de pH y concentración de cromo en el que se esté trabajando (Rivero *et al.*, 2004).

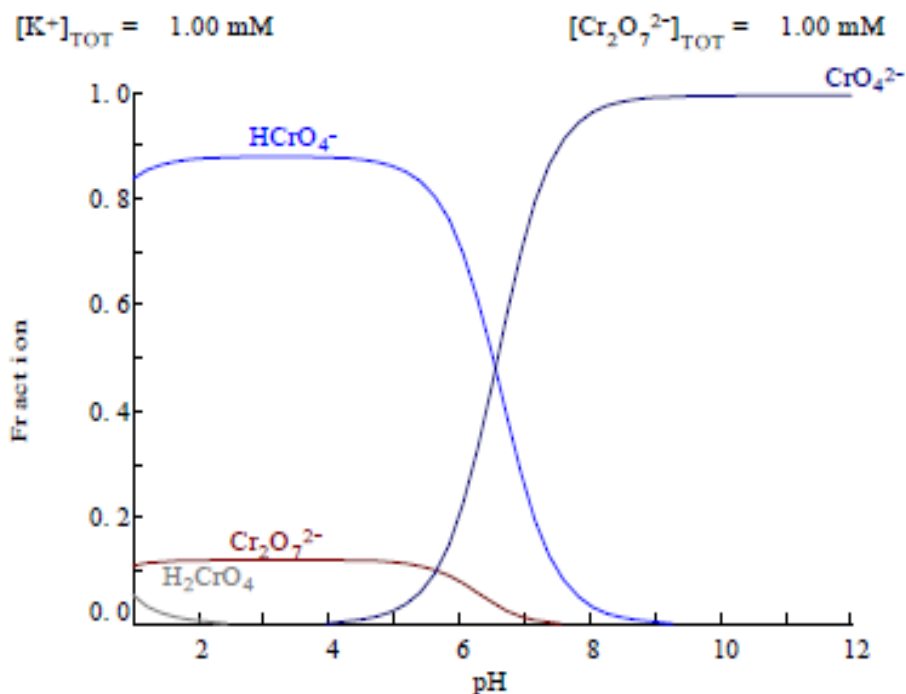


Figura 4. Diagrama de especies químicas en función del pH del cromo (Colín Cruz Arturo, 2007).

El cromo en el agua se puede encontrar como un ion metálico en su primera esfera de solvatación llamado ion libre, también como ión complejo, siendo una especie soluble del ion metálico y el ligando además de las moléculas de agua unidas directamente llamado complejo de esfera interna y como pares iónicos denominados complejos de esfera externa (Cotton, F. Albert)

Si se presentan en grandes cantidades de materia orgánica, el cromo (VI) se reducirá a cromo (III), que se podrá sorber en las partículas o formar complejos insolubles. El cromo (VI) puede permanecer en este estado en aguas, con bajo contenido de materia orgánica.

Según las directrices de la OMS para la calidad del agua potable (Organización Mundial de la Salud 2006), el límite aceptable de cromo (IV) en el agua potable es de 0,05 mg/L. La presencia del cromo (IV) más allá de este límite puede causar problemas de salud mencionados anteriormente

Capítulo

2 Justificación, hipótesis y objetivos

2.1 Justificación

La contaminación del agua, es el resultado de la expansión de las actividades industriales y la sobrepoblación, lo cual afecta a los seres humanos y su ambiente. Ante la escasez del vital líquido, se han buscado alternativas tecnológicas para restaurar su calidad, teniendo en cuenta que sean eficientes, de bajo costo y amigable con el ambiente.

Las actividades industriales necesitan importantes volúmenes de agua para el desarrollo de sus procesos y finalmente los residuos líquidos son vertidos al medio ambiente con innumerables contaminantes.

Las características de los residuos varían ampliamente dependiendo de la naturaleza de la materia prima y de los productos elaborados. Por todo esto, se ha degradado la calidad de las aguas utilizadas, por ello se tiene la necesidad de tratarlas para mejorar su calidad (ósmosis inversas, desinfección, precipitación química, intercambio iónico, sorción, etcétera) para ser rehusadas.

La sorción es uno de los métodos más eficientes en la remoción de metales pesados de los efluentes industriales; tradicionalmente se ha empleado carbón activado debido a su alta capacidad de sorción y versatilidad; sin embargo, su elevado costo limita su aplicación.

Los lodos residuales impactan negativamente ya que su manejo y disposición final no es fácil, debido a su elevado volumen, contenido de agentes patógenos y sustancias tóxicas que dañan la salud humana y el ambiente.

En esta investigación, se transformó el lodo residual en un sorbente, por medio de su pirólisis, la cual brinda un triple beneficio: a) el primero, es la reducción de su volumen; b) el segundo, es la eliminación de los agentes patógenos y c) el tercero, la producción

de un material carbonoso resultante revalorizado y económico que se aplicara para mejorar la calidad de las aguas residuales industriales.

En este caso, la pirólisis se realizó a diferentes temperaturas 400, 500, 600, 700 y 800 °C, esto le dio diferentes propiedades estructurales, morfológicas y texturales a cada material carbonoso. Estos materiales se aplicaron como sorbentes para la eliminación de metales pesados de cadmio y cromo en soluciones acuosas bimetálicas para mejorar la calidad de las aguas residuales industriales.

2.2 Hipótesis

Los materiales carbonosos resultantes que se obtendrán de la pirólisis de lodos residuales a diferentes temperaturas (400, 500, 600, 700 y 800 °C), tienen diferentes propiedades estructurales, morfológicas y texturales, que favorecen la sorción de metales pesados de cadmio y cromo en soluciones bimetálicas para el tratamiento de aguas industriales.

2.3 Objetivo General

Determinar el efecto de la temperatura de la pirólisis de los lodos residuales sobre las propiedades estructurales, morfológicas y texturales de los materiales carbonosos y su utilidad como sorbentes de iones en soluciones bimetálicas de cadmio y cromo que servirá para mejorar la calidad de las aguas residuales industriales.

2.4 Objetivos Específicos

1. Obtener materiales carbonosos a partir de la pirólisis de lodos residuales a 400, 500, 600, 700 y 750° C, manteniendo un tiempo constante de una hora.

2. Caracterizar los materiales carbonosos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de dispersión de energía de rayos-X (EDS), Espectroscopia infrarroja (IR) y Fisisorción de nitrógeno.
3. Evaluar la sorción de los materiales carbonosos obtenidos usando soluciones acuosas de cadmio y cromo.
4. Evaluar los resultados obtenidos para comprobar la veracidad de la hipótesis, establecer conclusiones y realizar tanto el trabajo de tesis como el artículo de investigación.

Capítulo

3 Metodología

3.1 Desarrollo experimental

Este proyecto de investigación se llevó a cabo en tres etapas. En la primera etapa, se obtuvieron los materiales carbonosos provenientes de la pirólisis de los lodos residuales a las diferentes temperaturas. En la segunda etapa, se caracterizaron los materiales carbonosos obtenidos y se seleccionaron los materiales a los cuales se le evaluó su capacidad en función de sus propiedades. En la tercera etapa, se evaluó la capacidad de sorción de cada material elegido en solución bimetálica de cadmio y cromo y se eligió el mejor material carbonoso en base a su capacidad de sorción y se hizo una asociación entre las propiedades y el efecto que tiene la temperatura de pirólisis como se muestra en la *Tabla 3*.

Tabla 3 Esquema del desarrollo experimental

Etapa I Obtención de los materiales carbonosos	Muestreo y caracterización del lodo residual Secado de los lodos residuales Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) Pirólisis de los lodos residuales Lavado y secado de los materiales carbonosos Homogenización del grano
Etapa II Caracterización de los materiales carbonosos	Caracterización de los materiales carbonosos a) Morfológica b) Textural c) Estructural Selección de los materiales para la evaluación de la capacidad de sorción en función de sus propiedades
Etapa III Evaluación de la capacidad de sorción en los materiales carbonosos con la solución bimetálica de cadmio y cromo	Preparación de las soluciones Elaboración de curvas de calibración Cinética de sorción Isotermas de sorción Evaluación de la capacidad de sorción de cada materia Elección de mejor material carbonoso para la remoción del cadmio y el cromo considerando su capacidad de sorción.

3.2 Etapa I Obtención del material carbonoso resultante de la pirólisis de los lodos residuales a diferentes temperaturas

1.-Obtención y caracterización de lodos residuales. El lodo residual se obtuvo del sistema de tratamiento de aguas residuales industriales RECICLAGUA S.A. de C.V. (Parque Industrial Toluca-Lerma, localizada en la antigua carretera Toluca-Lerma, en el margen izquierdo del río Lerma en el municipio de Lerma, Estado de México), del área de incineración, en la salida del filtro prensa en donde se procesan los lodos, para su posterior incineración. La toma de la muestra de lodo fue aleatoria de 20 kg, está se encontraba húmeda y se colocó en un recipiente de plástico para su transportación.

2.-Secado de los lodos residuales. A los lodos residuales se les eliminó el exceso de agua, dejándose secar a temperatura ambiente. El lodo húmedo se colocó y esparció en una plataforma de concreto recubierta de plástico, este se quedó ahí durante varios días hasta que se secó. Posteriormente se colocó en un recipiente de plástico para su almacenamiento.

3.-Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA). Al lodo seco se le realizó un TGA y en DTA para conocer al comportamiento del lodo ante el incremento de la temperatura. Este análisis se llevó a cabo en utilizando Analizador Térmico 51 (New Castle, DE, EE.UU.), que se hizo funcionar en una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 10°C / min, desde 20 a 1000° C. Un tamaño de la muestra fue de aproximadamente 20 mg. En base a este análisis se eligieron las temperaturas de pirólisis que fueron 400, 500, 600, 700 y se ajustó la temperatura de 800 °C de la propuesta a 750 °C por las razones que se darán más adelante en los resultados.

4.-Pirólisis de lodos residuales. El lodo seco se colocó en un reactor construido con lámina de acero inoxidable AISI 310, calibre de 1/16” que por su mayor contenido de cromo y níquel posee una gran resistencia a la corrosión a temperaturas de hasta 1100 °C. La capacidad del reactor es de 1050 cm³, con dimensiones de 10 cm de ancho x 15

cm de largo x 7 cm de alto; a este sistema se acopla un tubo (d=1/2") de acero inoxidable y una salida para gases de 25 cm de largo junto con un codo a un refrigerante lineal de 50 cm de longitud y de entrada 24/40, este refrigerante se conecta a un sistema de enfriamiento manteniendo la temperatura a $10^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ (H.W. Campbell, 1998). Así, para la pirólisis de los lodos residuales, el reactor se coloca dentro de una mufla (Thermolyne, SYBRON Modelo 48000) que cuenta con 6 ciclos de calentamiento, la cual se eleva hasta alcanzar una temperatura de 400, 500, 600, 700, $750^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ por una hora aproximadamente. Durante el tratamiento térmico se producen gases, los cuales se condensan y deben ser retenidos en un matraz a la salida del refrigerante; sin embargo, a este matraz se le conectan otros dos matraces más mediante una manguera de látex, los cuales deben contener soluciones 1 M ácida y alcalina respectivamente para tratar a los gases no condensables.

5.- Lavado y secado de los materiales carbonosos. Después de salir del reactor, cada uno de los materiales fue lavado con agua deionizada hasta que el pH sea constante. Además se deja secar a 60°C por 4 horas.

6.-Homogenización del grano. Cada uno de los materiales carbonosos secos tienen diferente granulométrica, por lo que se tamizó y trituró cuidadosamente en un mortero de cerámica para obtener un tamaño de partícula homogéneo, es decir, que la fracción sólida paso por un tamaño de malla de 20 mesh y fue retenida por una malla de 40 mesh para obtener un tamaño de grano entre los 0.84 y 0.42 mm.

3.3 Etapa II Caracterización de los materiales carbonosos

a) Los materiales carbonosos resultantes se **caracterizaron** empleando las siguientes técnicas:

- 1) Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), estos análisis se realizó para conocer la composición elemental de los diferentes materiales

carbonosos. Todos los análisis se llevaron a cabo a 20 kV en un microscopio JEOL JSM 6510.

2) Espectroscopia Infrarroja (IR), estos análisis se realizaron en un equipo de Infrarrojo de la marca “FTIR Prestige -21Shimadzu” que opera bajo las siguientes condiciones: una reflectancia especular a 30°, FIR-MIR, CSI beam splitter, HART- diamante y una celda de gases. Estos análisis se realizaron para determinar los grupos funcionales presentes.

3) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), estos análisis se realizaron para conocer la morfología de los materiales carbonosos. Todos estos análisis se llevaron a cabo a 20 kV en un microscopio JEOL JSM 6510.

4) Fisisorción de Nitrógeno, los análisis se llevaron a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb-1, donde se obtuvieron las isotermas de adsorción de N₂, a partir de los datos generados en el equipo, se determinó el área específica mediante la ecuación de Langmuir y Brunauer Emmer Teller (BET) en un punto simple y multipuntos, así como el volumen total de poro, el diámetro promedio de poro (método de Barret-Joyner-Halenda, BJH a partir de la rama de desorción de nitrógeno). El tamaño y la forma de los poros se evaluó, usando la clasificación de isotermas de adsorción y formas de histéresis de la IUPAC. Las muestras se desgasificaron previamente a 200°C durante 3 horas, con el fin de eliminar el agua y el CO₂ del medio ambiente que podría ser ocluido dentro de los poros y posteriormente se analizó.

El lodo seco también se caracterizó mediante EDS, IR, MEB, Fisisorción de nitrógeno para realizar las comparaciones respectivas.

b) *Selección de los materiales para la evaluación de la capacidad de sorción.* En base a sus propiedades se eligieron los materiales carbonosos que van a ser evaluados como sorbentes de la solución bimetálica de cadmio y cromo.

3.4 Etapa III. Evaluación de los materiales carbonosos como sorbentes

Se evaluó la capacidad de sorción de los materiales carbonosos como sorbentes en una solución bimetálica de cadmio y cromo. Inicialmente se prepararon las soluciones de cadmio y cromo, posteriormente se realizó la cinética de sorción variando el tiempo de contacto con el fin de obtener el tiempo en que se alcanza el equilibrio de sorción y finalmente se obtuvieron las isotermas de sorción, con base en los datos obtenidos de tiempo de equilibrio de sorción. Elige el mejor material carbonoso que presenta un buen sorbente de la solución bimetálica y para cada metal.

1) Preparación de las soluciones: Las soluciones bimetálicas de cadmio y cromo se prepararon con agua deionizada y usando $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (de grado analítico), respectivamente.

2) Elaboración de curvas de calibración. Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones: 0,1, 5, 10, 15, 20 y 25 mg/L con los estándares de cada metal. El cadmio y el cromo total se analizaron mediante el uso de un SOLAAR AA, S GE710751 espectrómetro de absorción atómica en longitudes de onda 228,8 y 357,9 nm de cadmio y cromo, respectivamente.

3) Cinética de sorción: estas se llevaron a cabo de la siguiente manera: se preparó una solución bimetálica de cadmio y cromo de 20 mg/L y se pesaron 10 mg de cada uno de adsorbentes (MC500, MC600 y MC700) en 12 tubos y se agregan alícuotas de 10 ml de una se colocaron 20 mg/L de solución (pH 4.4), los tubos se agitaron durante diferentes periodos de tiempo (0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 90 y 120 min) a 50 rpm a 25 °C. Después las muestras se centrifugaron y se decantaron para separar el sólido (material carbonosos) de la fase líquida (sobrenadante), los experimentos se realizaron por triplicado. Las concentraciones de cadmio y cromo en las soluciones se determinaron utilizando un espectrómetro de absorción atómica (SOLAAR A. A., S GE710751). Se midió el pH de cada solución antes y después de los tratamientos. En el caso del

MC700 se agregaron 3 tiempos de contacto (140, 160 y 180 min). Los datos experimentales obtenidos de cada material se ajustaron a los modelos cinéticos linealizados de primer orden propuesto por Lagergren (Panda *et al.*, 2011), de segundo orden propuesto por Elovich (Fierro *et al.*, 2008) y el pseudo- segundo orden propuesto por Ho (Chauhan *et al.*, 2012).

4) Isotermas de sorción, se pesaron 10 mg de cada material carbonoso en 10 tubos y se puso en contacto con soluciones a diferentes concentraciones de la solución bimetálica de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mg/L por 60, 90 y 120 minutos para los materiales carbonosos pirolizados a 500, 600 y 700°C, respectivamente. Los tubos se agitaron durante los diferentes periodos de tiempo a 50 rpm a 25 °C y después las muestras se centrifugaron y se decantaron para separar el sólido de la fase líquida, los experimentos se realizaron por triplicado. Las soluciones preparadas y los sobrenadantes se analizaron en un espectrómetro de absorción atómica (SOLAAR AA, S GE710751) para determinar la concentración del cadmio (II) y el cromo (VI). Los datos obtenidos se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich (un metal) y el de Markham –Benton (sistema bimetálico).

Capítulo

4 Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de esta investigación realizada, esta se divide en dos secciones, en la primera sección esta el artículo científico titulado “Effect of pyrolysis temperature on carbonaceous materials properties in bimetallic adsorption of chromium-cadmium in aqueous solution”, el cual fue enviado a una revista indizada y abarca el 75% de los resultados. En la segunda sección se presentan los resultados generados (25%) y no publicados.

4.1 Artículo científico

En la siguiente sección se muestra la carta de envío y el artículo científico.

Submission Confirmation

em.wate.0.454e6e.eb79a730@editorialmanager.com [em.wate.0.454e6e.eb79a730@editorialmanager.com] en nombre de WATE [em@editorialmanager.com]

Enviado el: viernes, 21 de agosto de 2015 13:31

Para: [Arturo Colin Cruz](#)

Dear Dr. Colín-Cruz,

Thank you for submitting your manuscript, "Effect of pyrolysis temperature on carbonaceous materials properties in bimetallic adsorption of chromium-cadmium in aqueous solution", to Water, Air, & Soil Pollution

During the review process, you can keep track of the status of your manuscript by accessing the following web site:

<http://wate.edmgr.com/>

If your manuscript is accepted for publication in Water, Air, & Soil Pollution, you may elect to submit it to the Open Choice program. For information about the Open Choice program, please access the following URL: <http://www.springer.com/openchoice>

Alternatively, please call us at 001-630-468-7784 (outside the US)/(630)-468-7784 (within the US) anytime from Monday to Friday.

Thank you very much.

With kind regards,

Journals Editorial Office WATE

Springer
P.O. Box 990
3300 AZ DORDRECHT
The Netherlands
Fax: +31 78 657 6555

“Effect of pyrolysis temperature on carbonaceous materials properties in bimetallic adsorption of chromium-cadmium in aqueous

Alvarado-Díaz M. E.^{1,2}, Colín-Cruz A.^{1*}, Gutiérrez-Segura E.¹, Solís-Casados D.A.², and Vilchis-Néstor A. R.².

¹ Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Tolloca s/n. C.P. 50180 Toluca, Estado de México, México. aldi_male3@hotmail.com

² Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Km 14.5 Carretera Toluca, Atlacomulco C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México.

Abstract

This paper reports the adsorption performance of carbonaceous materials for cadmium and chromium removal. These adsorbent materials were obtained from pyrolysis of sewage sludge collected from a wastewater treatment plant. The effect of pyrolysis temperature on the properties of the carbonaceous materials, including the bimetallic removal of cadmium (II) and chromium (VI) contained in aqueous solution, was investigated. The dried sewage sludge was subjected to thermal analysis (TGA-DSC) to determine the effect of the pyrolysis temperature (500, 600 and 700°C). The three carbonaceous materials were then characterised using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), infrared spectroscopy (IR) and physisorption analysis. The results showed that each carbonaceous material has a different morphology, elemental composition (carbon, oxygen, calcium, silicon and other elements), surface area and surface chemistry dependent on the pyrolysis temperature. The results of kinetic experiments indicated a pseudo-second order model and show that the adsorption mechanism is chemical sorption. In this system, the maximum

* Corresponding author. Tel - fax: +52 722-2173890.

E-mail address: acolinc@uaemex.mx (A. Colín-Cruz).

adsorption capacities of both ions in the bimetallic solution were 22.42 mg/g for cadmium and 8.74 mg/g for chromium when the carbonaceous material was pyrolysed to 700°C.

Keywords: Pyrolysis, sewage sludge, cadmium-chromium removal, carbonaceous materials.

1. Introduction

Sludge is the result of wastewater treatment and represents a serious environmental problem (Metcalf & Eddy, 2003). The composition and properties of sewage sludge are dependent on several factors involved in the wastewater treatment, such as, the origin of the wastewater, stabilisation, time and storage conditions as well as coagulant-flocculants used (Fonts *et al.*, 2009). Sewage sludge can be disposed of in landfilling, soil cultivation, abandoned mines, dumping at sea, controlled landfills, and sometimes it may be incinerated or composted. Uncontrolled disposal of sewage sludge may cause pollution of air, water and vegetation (Qi *et al.*, 2011). Methane is a pollutant generated by anaerobic sludge digestion which contributes more to the greenhouse effect than carbon dioxide (Fonts *et al.*, 2012). Disposal of sewage sludge by landfilling requires considerable space and poses a potential environmental hazard. Incineration can reduce the material volume by 90% and recover the energy. However, it may cause secondary air pollutants, including dioxin, SO_x, and NO_x, and heavy metals (Chun *et al.*, 2012). Although several sewage sludge disposal methods exist, it is preferable to use these waste materials as resources. Pyrolysis of sewage sludge involves the thermal decomposition of organic substances under oxygen-deficient conditions, where the volume of the solid residue is drastically reduced to obtain a carbonaceous material and the heavy metals present in the carbonaceous matrix are relatively resistant to natural lixiviation (Pokorna *et al.*, 2009). It has significant advantages over other methods, producing gas, oil, and solid residue that can be used as fuel, feedstock for petrochemicals and adsorbents (Hossain *et al.*, 2009). During the incineration process, the sludge is heated to temperatures in the range of 500–800°C (Smith *et al.*, 2009) which generates contaminants but not hazardous components, such as dioxin (Chun *et al.*, 2012). For review of the production, characteristics and potential application of sewage sludge-based adsorbents obtained by pyrolysis, see Fytili & Zabaniotou (2007) and Smith *et al.* (2009). The carbonaceous material produced from sewage sludge is of considerable interest as it possesses properties similar to granular activated carbon, such as high carbon content, surface area and porosity (Smith *et al.*, 2009; Monsalvo *et al.*, 2011). Kante *et al.* (2008) reported that during pyrolysis, gases are liberated and the mainly mesoporous structure is formed. The porosity, particularly of the surface, is important for the storage of the species to be removed. Studies of cadmium removal with carbonaceous material from pyrolysed sewage

sludge, using fixed-bed columns and equilibrium adsorption data, have demonstrated that the carbon content and the elemental composition play an important role in the sorption process (Gutierrez-Segura *et al.*, 2009; Gutierrez-Segura *et al.*, 2012). Otero *et al.* (2009) demonstrated the removal of single and binary mixed metals ions [Hg(II), Pb(II), Cu(II) and Cr(III)] from an aqueous solution using carbonaceous materials obtained from pyrolysed sewage sludge. To our knowledge, the use of the carbonaceous material produced from the pyrolysis of sewage sludge for the bimetallic removal of cadmium and chromium ions has not been reported. In this study, the effects of pyrolysis temperature on the properties of carbonaceous materials obtained from sewage sludge and their application for the removal of cadmium-chromium in a bimetallic system were investigated. The pyrolysis temperatures selected were 500, 600 and 700°C. The dried sewage sludge was analysed by thermal analysis (TGA-DSC) and the carbonaceous materials characterised using scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), infrared spectroscopy (IR) and physisorption analysis (pore diameter, total pore volume and specific surface area).

2. Materials and methods

2.1 Precursors of carbonaceous materials

Carbonaceous material (CM) was obtained from industrial sewage sludge (Lerma, Mexico). To facilitate the analytical procedures the sludge feedstock, which was collected as cake after dewatering by filter press, was ground and sieved to ensure a homogeneous sample. Samples of dried sludge (approximately 500 g) were placed in an AISI 310 stainless steel reactor (1050 cm³) connected to a condenser for the separation of water, condensable and non-condensable organic vapours, which were recovered and neutralised through acid and basic solutions (1 M HCl and NaOH). The reactor-containing sample was positioned in the electrical furnace (SYBRON 48000, Thermolyne) and heated to 500, 600 and 700°C ± 10°C for 60 min. The samples were then milled and sieved, and grains with a diameter between 0.42 and 0.84 mm selected. They were washed several times with deionised water to achieve a constant pH before drying (60°C for 4 h).

Stock cadmium and chromium solutions (100 mg/L) were prepared with deionized water using 3CdSO₄·8H₂O and K₂Cr₂O₇ (analytical grade), respectively. Cadmium and chromium were analysed using a SOLAAR AA, S GE710751 atomic adsorption spectrometer at 228.8 and 357.9 nm for cadmium and chromium, respectively.

2.2 Selection of the pyrolysis temperature by thermal analysis

Thermogravimetry (TGA) and differential thermal analysis (DTA) were conducted using a TA Instruments Thermal Analyzer TGA 51 (New Castle, DE, USA), which was operated in N₂ atmosphere with a heating rate of 10°C/min. Heating from 20 to 1000°C was performed in order to detect weight changes during the pyrolysis process and any related exo- or endo-thermal processes. Samples (approximately 20 mg) of sewage sludge were used for the calorimetric test to select pyrolysis temperatures.

2.3 Characterisation of carbonaceous materials

2.3.1 SEM-EDS measurements

SEM studies were performed on a JSM 6510 microscope, using a secondary electron detector, operated at 20 kV. The carbonaceous materials were attached to the aluminium stub using a conductive double-sticky tape without coating. Elemental characterisation was performed using an energy-dispersive X-ray spectroscope attached to the JSM microscope.

2.3.2 IR analysis

IR analysis was used to identify any changes in the chemical moieties of the samples. IR spectra of the sewage sludge and the adsorbent materials before sorption were collected, from 400 to 400 cm⁻¹ range at room temperature, using a Shimadzu Prestige-21 FTIR spectrometer.

2.3.3 N₂ physisorption measurements

The textural properties were evaluated using the N₂ physisorption technique with a liquid nitrogen temperature of 195.8°C in a Quantachrome Autosorb-C. Samples were degassed (350°C in a vacuum for 1 h), in order to eliminate adsorbed water and gases before cleaning by helium flux. The volume of adsorbed N₂ was normalised to a standard temperature and pressure. The specific surface area (S_{BET}) was calculated using the BET equation applied to the range of relative pressures $0.05 < P/P_0 < 0.30$.

2.4 Sorption kinetics

Kinetic removal of cadmium and chromium by the carbonaceous materials was performed as follows: 10 mg of each adsorbent and 10 mL aliquots of a 20 mg/L solution (pH 4.4) were placed in centrifuge tubes and shaken (50 rpm at 25°C) for different times (0, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 90,

120, 140, 160 and 180 min). The samples were then centrifuged and decanted prior to determination of cadmium and chromium concentrations using a SOLAAR AA, S GE710751 atomic absorption spectrometer analyser. The experiments were performed in triplicate and the pH of each solution measured before and after treatment.

3. Results and Discussion

3.1 Selection of the pyrolysis temperature by thermal analysis

The thermal analysis provides preliminary information about the weight changes and heat flow when a thermal treatment is applied. It also provides information about the initial, optimal and final temperatures for thermal degradation of sewage sludge (Tsai *et al.*, 2009). The results of TGA/DTG profiles for sewage sludge samples are shown in Fig. 1. The thermal decomposition involved three stages of dehydration, volatilisation and fixed carbon burning. The DTG curve showed that the first stage, which corresponds to the dehydration or drying process, ranged from 20°C to 200°C and the first peak occurred at 105°C as a result of the removal of water (around 5%). The dehydration temperature is similar to that reported by Tsai *et al.* (2009). The weight loss (39.9%) during the volatilisation of organic compounds ranged from 200 to 600°C, with two peaks observed at 310°C and 403°C in the DTG curve. This volatilisation of the organic compounds is responsible for the strong unpleasant odour during carbonisation (Thipkhunthod *et al.*, 2006; Bargrev *et al.*, 2001). The weight loss that occurs during this stage is mainly due to the breaking of the C-C bond in carbon-containing compounds to produce tar, CO₂ and CO (Xiaohua and Jiancheng, 2012). The first exothermic peak is due to the decomposition of aliphatic compounds, whereas the second peak is as a result of carbohydrate and protein decomposition. The majority of the volatile components present at this stage account for the observed high gas generation and weight loss. Scott *et al.* (2006) indicate that volatilization of CH₄ can continue until the tar. This stage has the most biodegradable weight loss, representing a loss of up to 50% (Mendez *et al.*, 2005). The third stage (600°C to 1000°C) represents the phase of fixed carbon burning and corresponds to the non-degradable material. The weight loss was 14.4% and the DTG curve showed a peak at 725°C, which relates to the decomposition of carbonates that occurs between 600°C and 700°C (García *et al.* 2009). According to Xiaohua and Jiancheng (2012), the fourth weak weight loss phase of the DTG curve is also fixed carbon burning where high boiling compounds in the sludge decompose to produce char and ash.

The thermogravimetric analysis of the sewage sludge pyrolysis is shown in Fig. 1. These results are similar to those reported by Mendez *et al.* (2005), Rio *et al.* (2005) and Tsai *et al.* (2009) and

show that the carbon content of the carbonaceous material decreases significantly with the reaction temperature from 450 to 950°C. Indeed, lower pyrolysis temperatures are recommended for economical and manufacturing reasons. At low temperatures (<500°C) organic compounds contaminate the carbonaceous material, and at high temperatures more ash is produced, so the pyrolysis temperatures of 500, 600 and 700°C were selected.

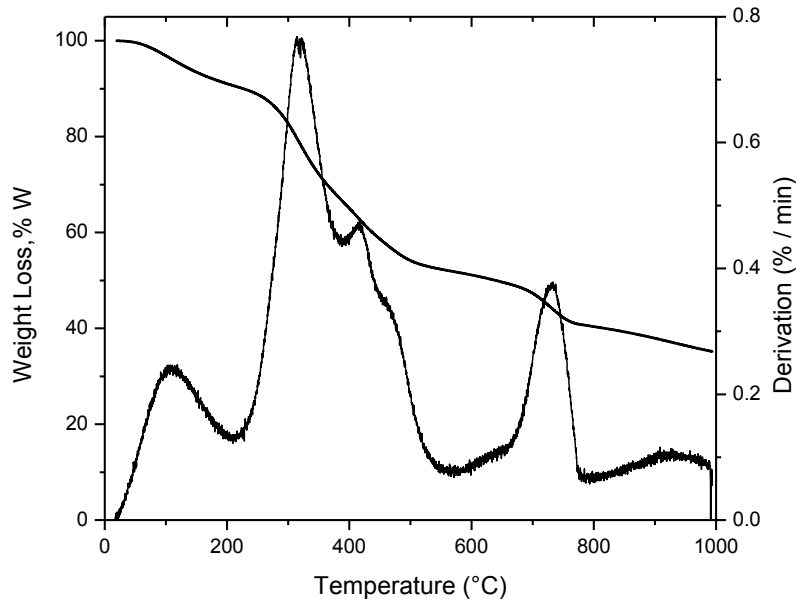


Fig. 1. TGA-DTG curves of sewage sludge.

3.2. Pyrolysis

Samples of sewage sludge were pyrolysed at 500, 600 and 700°C with carbonaceous material yields of 54, 49 and 47% respectively. The average yields of the carbonaceous materials decreased when the pyrolysis temperature increased, however in this study there were no significant differences between the 600°C and 700°C samples.

3.3 Characterisation

3.3.1 Scanning Electron Microscopy and EDS

The SEM images of sewage sludge and carbonaceous materials obtained at different temperatures are shown in Fig. 2. The morphology of sewage sludge is compact, amorphous

and non-porous (Fig. 2a). After pyrolysis, the surface morphology of carbonaceous materials changed in comparison to the original material, as can be observed in Fig. 2b-d. Cavities of different sizes can be seen on the surface, which confer porosity to the material, improving their adsorption capacity. Chun *et al.* (2012) showed that during the pyrolysis, steam activation of sewage sludge produced hydrogen gas and carbonaceous material, and that pores developed when the residual moisture and volatile material evaporated.

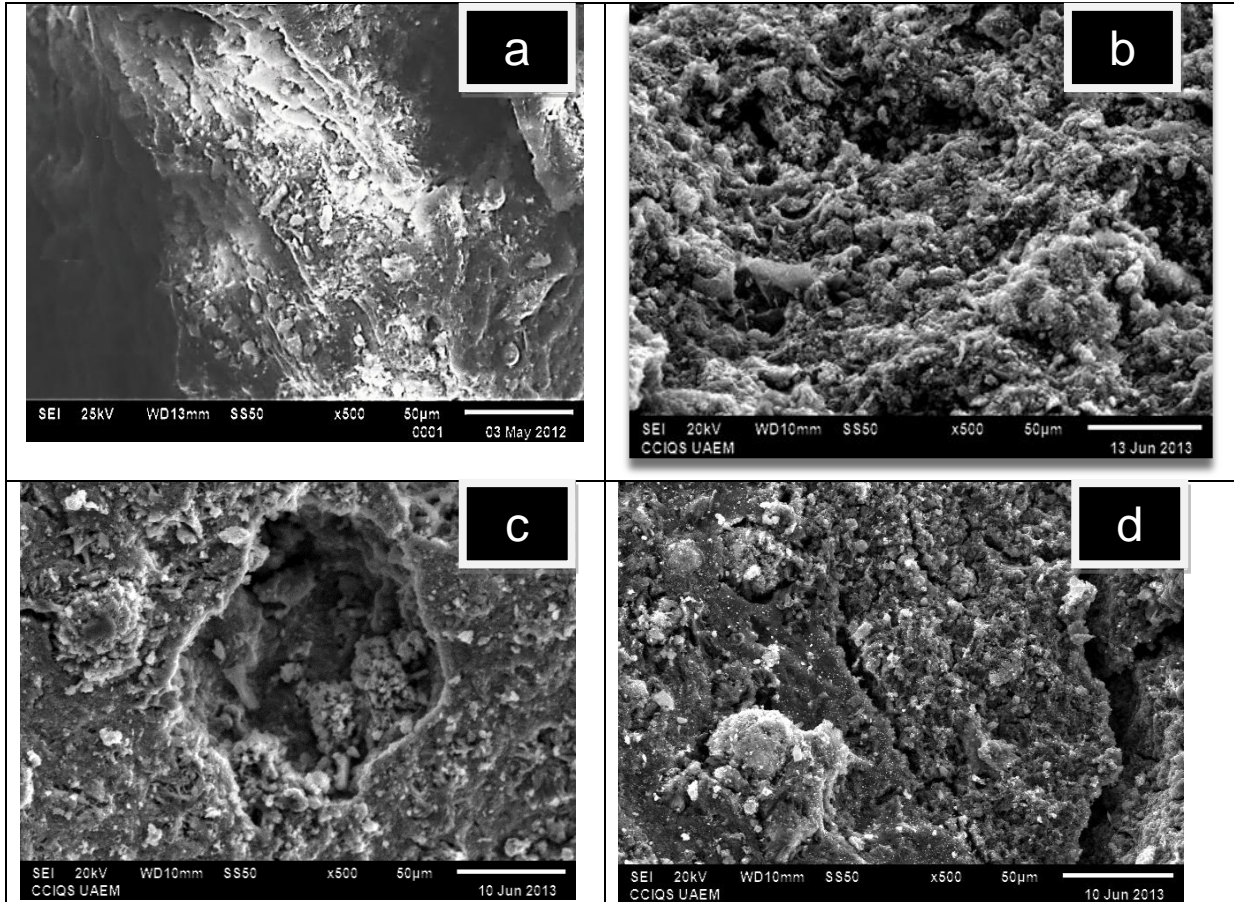


Fig. 2 SEM of sewage sludge (a) and carbonaceous materials obtained at b) 500°C, c) 600°C and d) 700°C. Magnification 500X.

Table 1 shows the elemental composition of sewage sludge and the three carbonaceous materials studied (MC-500, MC-600 and MC-700). Carbon was the most abundant element, followed by oxygen, calcium and silicon. The carbon content of sewage sludge was higher than the amount reported by Fonts *et al.* (2009). The carbon content increased in MC-500 and MC-600 samples but decreased in MC-700 samples (Table 1). The presence of calcium in sewage sludge is related to the addition of lime during the wastewater treatment. Silicon is present due to sand in the samples. The wastewater originated from an industrial source, hence the

presence of copper, phosphorus, potassium, sodium, magnesium, aluminium and iron. Lillo-Ródenas *et al.* (2008) studied different samples of sewage sludge as precursors of activated carbonaceous materials and showed differences in the chemical composition between the samples, with some producing material with a more complex chemical composition. Significant amounts of inorganic material remaining in the activated samples may have an additional positive contribution, acting as catalysts.

It has also been reported that calcium, magnesium and iron act as exchange cations during the adsorption and that calcium and magnesium contribute to the basic pH of the system (Bandosz & Block, 2006). In this study, the high pH of sewage sludge and carbonaceous materials (10.94–12.30) may be attributable to the high calcium content of the sewage sludge before pyrolysis (Samarás *et al.*, 2008). The addition of lime to sewage sludge plays a significant role in reducing the microbial content of sludge (pathogens), as well as the availability of heavy metals. The addition of alkaline agents may have resulted in the increased pH, total solids and the reduction of the organic fraction of the solids. Relatively high quantities of heteroatoms, especially oxygen and hydrogen, which are cellular components of microorganisms, have been demonstrated in carbonised residues (Rio *et al.*, 2006). Furthermore, the percentage of oxygen seems to decrease when the pyrolysis temperature increases, that is, the amount of acidic surface functional groups decreases in the organic fraction and the sample surface becomes more basic.

3.3.2 Infrared spectra (IR)

The IR spectra of the sewage sludge and carbonaceous materials (MC-500, MC-600 and MC-700) were obtained, in order to understand the nature of the functional groups present on the surface of the material. Sludge composition is varied so the interpretation of the IR spectra was based on previously reported data (Pietrzak & Bandosz, 2008; Jindarom *et al.* 2007; Fonts, 2009; Fang, 2010). The qualitative changes in the chemistry of sewage sludge and carbonaceous materials are presented in the FTIR spectra in Fig. 3. The sewage sludge absorption band at 3700 cm^{-1} was attributed to the O-H stretching from phenol, alcohol and carboxylic groups, 2920 cm^{-1} to C-H stretching vibration from aliphatic structures and 3280 cm^{-1} to N-H groups linked to the inorganic matter (amino and amide groups). The absorption band of the sewage sludge at 1630 cm^{-1} can be assigned to N-H stretching vibrations (amide groups), and alkenes and aromatic groups (C=C) from denatured proteins (Fonts *et al.* 2009). These

bands disappeared in the carbonaceous materials, indicating that the water, hydrogen element, amide, alkenes and aromatic groups were removed by pyrolysis (Gutierrez-Segura *et al.*, 2012).

Table 1 Elemental analysis of sewage sludge (SS) and carbonaceous material (MC) pyrolysis at 500, 600 and 700°C by EDS.

Element	% Weight SS	% Weight MC-500	% Weight MC-600	% Weight MC-700
C	42.14±10.9	45.96 ±11.64	53.41 ±6.04	45.69±4.06
O	39.34±9.7	39.30±6.54	37.41±2.44	30.13±1.56
Ca	11.22±7.39	10.02±6.99	4.57±1.79	11.45±3.32
Si	3.37±2.21	2.28±1.49	3.11±1.02	4.73±0.53
S	1.64±1.40	0.75±0.30	0.616±0.20	0.99±0.33
P	1.06±1.59	0.28±0		0.90±0.19
Cu	0.33±0.22			1.09±0.03
Mg	0.32±0.18			0.18±0
Na	0.31±0.06	0.27±0	0.27±0	1.13±0.32
Al	0.17±0.22	0.44±0.25	0.186±0	0.95±0.27
Fe	0.05±0	0.66±	0.41±0	0.82±0.39
K	0.04±0			1.49±0.13
Cl				0.46±0.17

All materials possessed absorption bands at 1400 cm⁻¹ and 860 cm⁻¹ which were attributed to carbonates [CO₃]²⁻ and CaCO₃, respectively. Similar results were found by Pokorna *et al.*, (2009) and Jindarom *et al.* (2007), where they explain that the band at 1040 cm⁻¹ coincides with Si-O-Si or Si-O-C structures, which is associated with the silicon content in sewage sludge and chars.

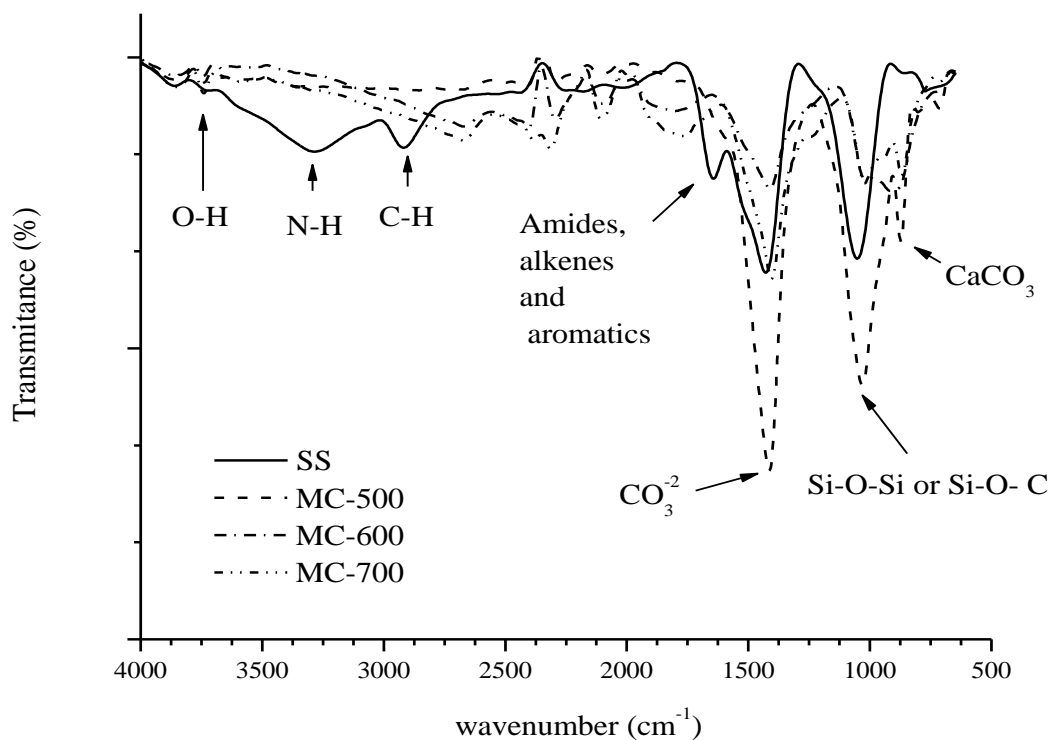


Fig. 3. IR of sewage sludge and carbonaceous materials.

3.3.3 N₂ physisorption measurements (size distribution, pore volume and specific surface area).

The adsorption/desorption isotherms of N₂ at 350°C for the sewage sludge and carbonaceous materials are shown in Fig. 4. According to IUPAC classification (Leofanti *et al.*, 1998), there are six types of isotherms and four types of hysteresis loops. Each type of isotherm indicates the presence of particular pore sizes in the material. The experimental data obtained show that the total sorption uptake increases with increased pyrolysis temperature for all materials. Furthermore, the adsorption-desorption process is not reversible, as evidenced by the presence of hysteresis loops for MC-600 and MC-700. All isotherms are characteristic of predominantly mesoporous solids (type IV). Some microporous solid within the mesoporous leads to the multilayer formation associated with capillary condensation. The isotherm of the carbonaceous material MC-700 is considered a combination of type I at low relative pressures (P/P_0) and type IV at intermediate and high relative pressures. Hysteresis loops are caused by blocking effects (Schmitt *et al.*, 2013). According to the Kelvin equation, such ink-bottle pores have a large pore diameter since hysteresis occurs at high relative pressures ($P/P_0 > 0.5$), as found for the

carbonaceous materials, MC-600 and MC-700 (Juang *et al.*, 2002; Passe-Coutrin *et al.*, 2008; Schmitt *et al.*, 2013). The shape of the hysteresis loops suggests that the sewage sludge and carbonaceous materials analysed are type H₂ and a combination of type H₂ and H₃. In the type H₂ samples, pores with narrow necks and wider bodies (ink-bottles) are observed while type H₃ is associated with aggregates of plate-like particles giving rise to slit-shaped pores with no uniform size or shape (Leofanti *et al.*, 1998; Schmitt *et al.*, 2013). The first takes place by capillary condensation while the second does not occur.

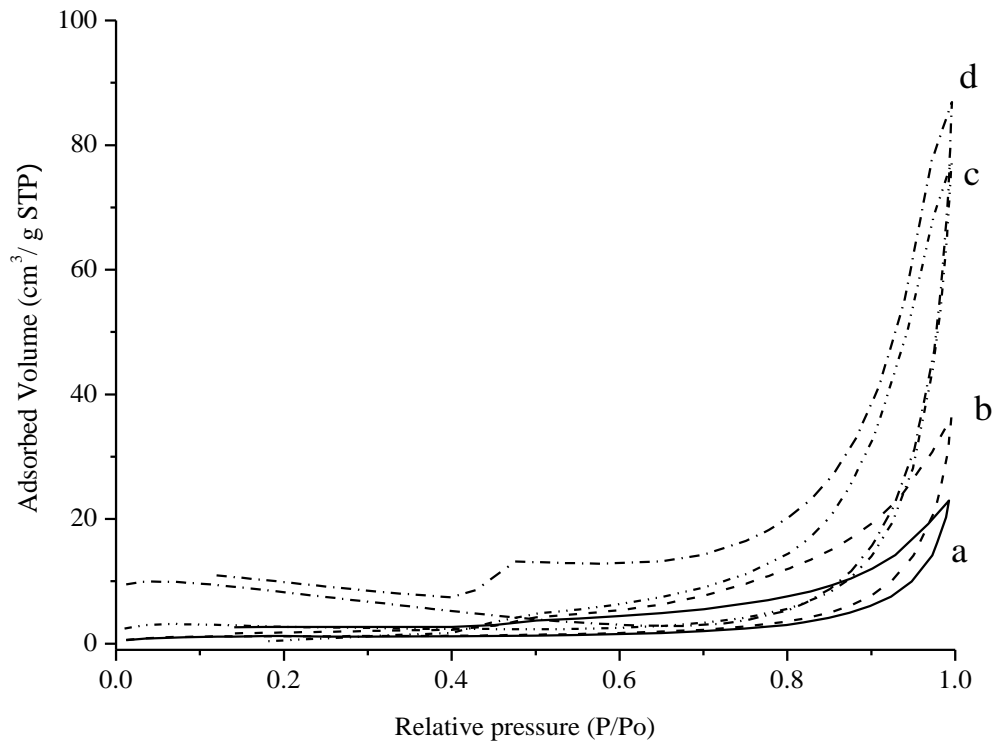


Fig. 4. Isotherms of adsorption and desorption by the a) sewage sludge and pyrolysed materials b) MC- 500, c) MC-600 and d) MC-700.

Some studies with nitrogen adsorption on kudzu and sweet potato starches show that an increase in the volume of pores was accompanied by an increase in the range and area of hysteresis (Włodarczyk-Stasiak and Jamroz, 2009). The hysteresis loops in commercial activated carbons have been shown to enlarge according to an increasing mesopore volume (Fierr *et al.*, 2008). Bagreev *et al.* (2001) studied the pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived from fertiliser at various

temperatures between 400 and 950°C. They found that the isotherms of nitrogen are characteristic of predominantly mesoporous solids with some contribution by the microporous. Inorganic matter consists mainly of silica, alumina, iron oxides, and chemical changes in the inorganic matter and the carbon-inorganic matter interface, which occur during pyrolysis, may account for the mesoporosity of the adsorbents obtained.

The pores of adsorbents are generally classified into three groups, micropore (pore size < 2 nm), mesopore (2–50 nm), and macropore (>50 nm) (Leofanti *et al.*, 1998). In this study, the pores were mainly mesoporous and it was observed that this mesoporous portion increased with increasing pyrolysis temperature. The sewage sludge and carbonaceous material MC-500 show a pore volume of 0.04 cm³/g, whereas the carbonaceous materials MC-600 and MC-700 show considerably larger pore volumes with a maximum of 0.1 cm³/g, indicating more developed porosity. All materials show a pore diameter of approximately 50 nm, within meso- and macroporous range. In contrast, Durán-Valle *et al.* (2006) studied the characteristics of the chars from the pyrolysis of cherry stones and found that the mesopore volume was low with a maximum of 0.006 cm³/g.

The specific surface area was determined by the equation of Brunnauer-Emmet-Teller (BET). The adsorption-desorption isotherms were obtained by plotting the adsorbed volume of nitrogen, under standard conditions of temperature and pressure (STP), versus the relative pressure P/P₀ to determine the pore size and estimate the shape of the pores (Leofanti *et al.*, 1998). The BET surface areas are shown in Table 2. The increase in pyrolysis temperature from 500 to 700°C was accompanied by an increase in surface area by a factor of six. Bagreev *et al.* (2001) showed that the BET surface area of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer reached a maximum value at 700°C and decreased at temperatures between 200 and 500°C; removal of volatile matter made many pore openings in the rough and irregular surface.

Table 2. BET surface area of sewage sludge and carbonaceous materials

Sample	BET surface area (m ² /g)	Pore Volume (m ³ /g)
SS	4.4	0.021869
MC-500	4.0	0.032478
MC-600	8.5	0.067876
MC-700	25.8	0.071494

These results indicate that the synthesis conditions of the carbonaceous material MC-700 are the most effective to obtain mesoporous carbonaceous materials which exhibit a high specific surface area and considerable pore volume.

4.4. Sorption kinetics

The amount of metal ions adsorbed in mg/g at time (t) was computed using the following equation (Thamilarasu & Karunakaran, 2013).

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{M} \quad \text{Eq.(1)}$$

Where q_t is the amount of cadmium or chromium adsorbed in mg/g at time t min; C_o is the initial concentration of ions, mg/L; C_t is the concentration in mg/L a given time t ; V is the volume of ion solution in L and M is the weight of adsorbent in g. The percentage of removal ions solution was calculated using the following equation:

$$\text{Removal (\%)} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad \text{Eq.(2)}$$

The sorption kinetics, as expressed in terms of the rate of uptake of solute (which governs the residence time), is one of the important considerations for economical wastewater treatment applications (Wang *et al.*, 2006). The sorption dependence of cadmium and chromium on the carbonaceous materials (MC-500, MC-600 and MC-700) at different contact times for the binary solution is shown in Fig. 6. As shown, the adsorbed amount of cadmium in all materials is higher than the adsorbed amount of chromium. The initial pH of the solutions was 4.4 and in the remaining solutions, the equilibrium pH values were around 6.0 and 7.0 for all the carbonaceous materials. According to the results, the equilibrium time for cadmium was reached at 60, 90 and 120 minutes and for chromium was 60, 60 and 100 minutes for MC-500, MC-600 and MC-700, respectively.

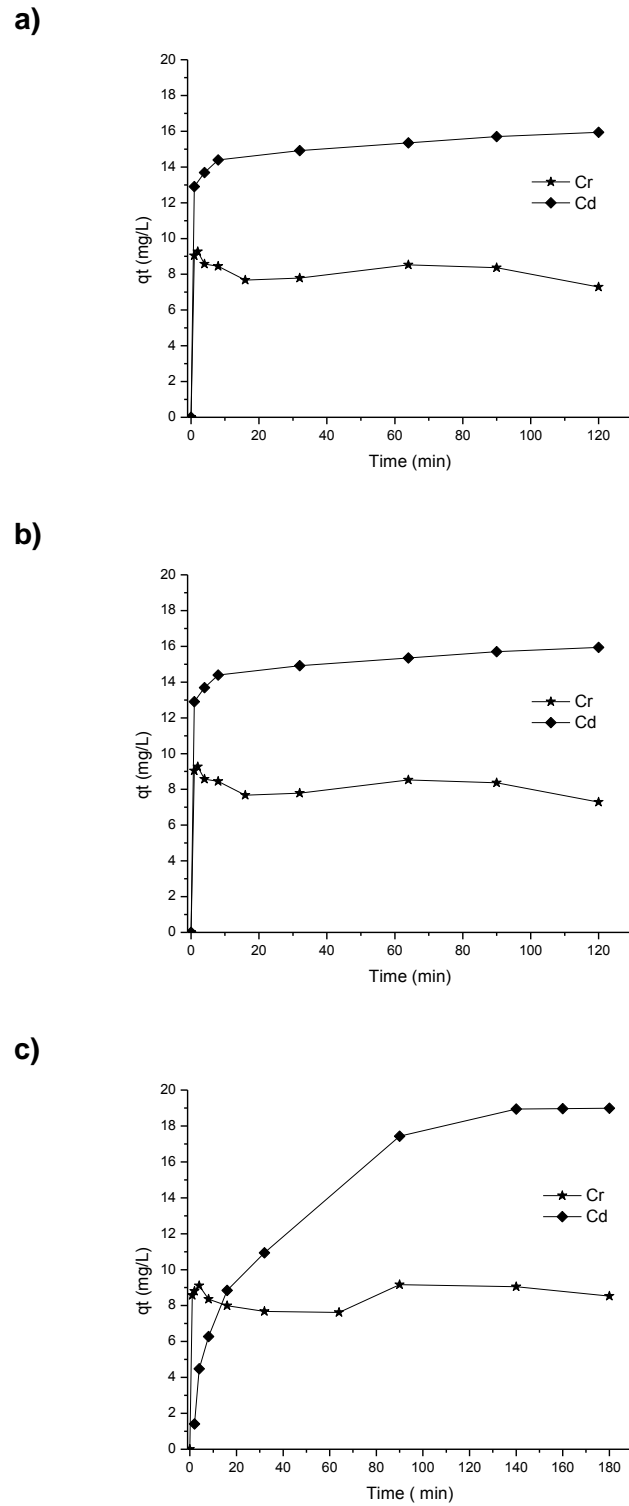


Fig. 6. Effect of contact time on the binary sorption of cadmium (Cd) and chromium (Cr) using carbonaceous materials a) MC-500 b) MC-600 and c) MC-700.

Initially, there was a rapid increase in cadmium adsorption observed in samples MC-500 and MC-600, which reached equilibrium after 20 minutes. Similar results were observed in the removal of cadmium and chromium by dolochar (Panda *et al.*, 2011). The adsorption of cadmium onto MC-700 material was slow until 100 minutes, reaching equilibrium at 180 minutes, which could be attributed to different adsorption mechanisms. Chromium adsorption for the carbonaceous materials was rapid, as a result of diffusion from the solution to the surface of the sorbent, with equilibrium quickly reached at 5 minutes. The percentage removal for both metal ions increased when the pyrolysis temperature increased; for cadmium the percentage removal was 76, 72 and 95% and for chromium 37, 45 and 43%, respectively.

4.5 Adsorption kinetic models

In order to investigate the rate law describing the metal ion sorption, the kinetic data obtained from the experiments was analysed using three kinetic equations, namely, the first order equations proposed by Lagergren (Panda *et al.*, 2011), the second order equations proposed by Elovich *et al.* (Fierro *et al.*, 2008) and the pseudo-second order equation proposed by Ho *et al.* (Chauhan, *et al.* 2012).

The pseudo-first order equation can be written as follows:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_L t}) \quad \text{Eq.(3)}$$

with the linear form being:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_L t \quad \text{Eq.(4)}$$

where q_e and q_t are the amounts of adsorbed metal (mg/g) in the equilibrium and at time t (min), respectively, and K_L (min^{-1}) is the sorption constant of Lagergren. The adsorption rate constant, K_L , can be obtained from plotting $\log(q_e - q_t)$ vs t (Panda *et al.*, 2011).

The second order equation is listed as

$$q_t = \frac{1}{b}(1 - abt) \quad \text{Eq.(5)}$$

with the linear form being:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b}(t) \quad \text{Eq.(6)}$$

where q_t is the amount of adsorbed metal at time t , a is the sorption constant of the metal (mg/g) and b is the desorption constant (mg/g). Thus, the constant can be obtained from the slope and intercept of the linear plot of q_t vs $\ln(t)$ (Fierro *et al.*, 2008).

The pseudo-second order equation can be represented in the following form:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq.(7)}$$

with linear form being:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad \text{Eq.(8)}$$

where q_t and q_e are the amount adsorbed at time t and at equilibrium (mg/g), respectively, and k is the pseudo-second order rate constant for the sorption process (g/mg min). Thus, a plot of t/q_t vs. t should give a linear relationship with a slope of $1/q_e$ and an intercept $1/kq_e^2$ (Chauhan *et al.*, 2012).

The experimental results were fitted to the three kinetic models to obtain the parameters that describe the adsorption processes. The removal of cadmium and chromium by the carbonaceous materials best fitted the pseudo-second order kinetic plot (Eq.(3)), therefore, the other kinetic models were disregarded for showing low correlation coefficients. This behaviour may indicate that the cadmium and chromium adsorption involves a chemical process. The plots of t/q_t vs. t are shown in Fig. 7.

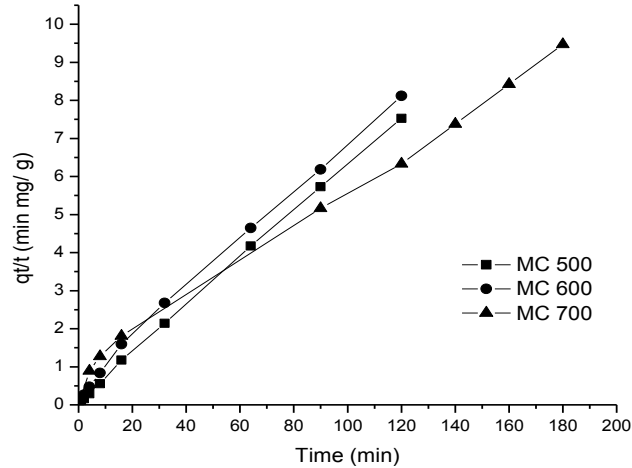
The kinetic parameters for cadmium and chromium are shown in Table 3. The major determination coefficient is 0.99 for all materials. Each material shows a different adsorption capacity to remove the bimetallic solution (Cd-Cr). According to the kinetic results (q_e), the adsorption capacities for chromium were similar for all three carbonaceous materials.

The carbonaceous material MC-700 has a higher sorption capacity for both metal ions when compared to other carbonaceous materials. In addition, it requires a longer contact time and shows a slower rate constant of adsorption.

The fast adsorbent for cadmium removal was carbonaceous material MC-500 and for chromium was MC-600, as evidenced by rate constants of 0.0499 and 0.5432 g/mg min, respectively, which are higher than the other materials. MC-500 and MC-600 are considered good adsorbents

with regard to their adsorption properties of mesoporosity, surface area, functional groups and elemental composition. Moreover, both materials provide a potentially inexpensive alternative.

a)



b)

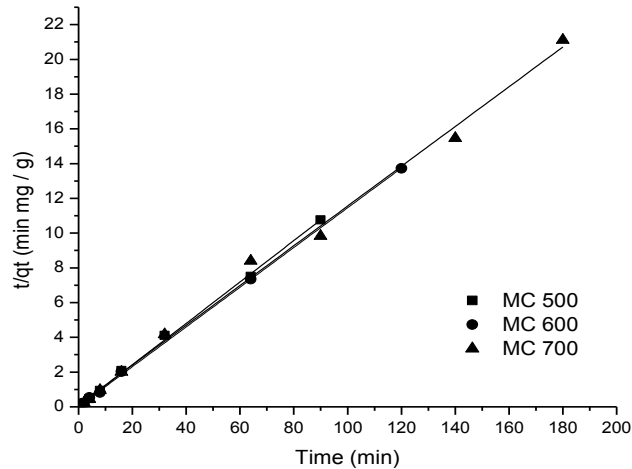


Fig. 7. Pseudo-second order kinetics plot for the removal of a) cadmium and b) chromium by the carbonaceous materials

Chauhan *et al.* (2012) studied the removal of cadmium and hexavalent chromium from electroplating waste water using thiocarbamoyl chitosan, and showed an equilibrium time of 4 hours for both metal ions. The data was adequately modelled by the pseudo-second order equation and the adsorption capacities for Cd (II) and Cr (VI) were found to be 22.52 and 135.13

mg/g, and rate constants were 0.028 and 0.0498 g/mg/h, respectively. Panda, *et al.* (2011) studied the kinetics of adsorption of Cd (II) and Cr(VI) ions on dolochar and found that the results were well adjusted to pseudo-second order reaction with 80% removal for both metal ions.

Table 3. Pseudo-second order constants for removal of cadmium and chromium by the carbonaceous materials.

Adsorbent	Cadmium			Chromium		
	q_e (mg /g)	K (g /mg min)	R^2	q_e (mg /g)	K (g /mg min)	R^2
MC-500	15.94	0.0499	0.9995	8.40	0.2947	0.9989
MC-600	14.99	0.0180	0.9958	8.75	0.5432	0.9997
MC-700	22.42	0.0018	0.9934	8.74	0.1127	0.9959

The adsorption capacity of carbonaceous material for both cadmium and chromium were compared with the reported values in the literature for waste materials and shown in Table 4. From the results, it is evident that carbonaceous material MC-700 is comparable to many adsorbents for treating wastewater containing cadmium and chromium metal ions.

Table 4: Second order kinetics constants for various materials

Adsorbent	Metal	q_e (mg/g)	K (g/mg min)	Reference
Dolochar	Cd(II)	0.69	0.30000	Panda <i>et al.</i> , 2012
	Cr(VI)	1.13	0.04490	
Thiocarbamoyl chitosan	Cd (II)	22.52	0.00045	Chauhuan <i>et al.</i> , 2012
	Cr(VI)	135.13	0.00082	
Carbonaceous material MC-700	Cd (II)	22.42	0.00182	<i>This work</i>
	Cr (VI)	8.74	0.11270	

4. Conclusions

The carbonaceous materials obtained from the pyrolysis of sewage sludge have different morphological, structural and textural properties that determine their adsorption performance. They enhanced the adsorption of cadmium and chromium from an aqueous solution therefore they may be applied in the treatment of wastewater polluted with these heavy metals. The yield of carbonaceous materials decreased when the pyrolysis temperature increased. The carbonaceous materials show a mesoporous structure, with a high specific surface area compared with sewage sludge. The carbonaceous materials are mainly carbon and inorganic compounds such as oxygen, calcium and silicon. Infrared analyses show that the carbonaceous material surfaces have many high-activity oxygen-containing groups, such as hydroxyl and carboxyl. The kinetic adsorption of cadmium increased with MC-500 carbonaceous material. However, the kinetic adsorption of chromium was the same with all of the carbonaceous materials tested. Thus, MC-700 is an efficient adsorbent for the removal of both cadmium and chromium from aqueous solutions. The carbonaceous materials tested in the present study were all shown to be efficient for adsorption. Furthermore, their removal of cadmium and chromium from aqueous solution best fitted a pseudo-second order model.

Acknowledgements

We acknowledge financial support from Autonomus University of Mexico State, Project No.3211/2012-UAEM. Also, Maria Elena Alvarado Diaz wishes to thank CONACYT for the fellowship No. 257809. We would also like to thank Alejandra Núñez-Pineda from CCIQS for performing FTIR measurements.

References

- Bagreev A., Bandosz T.J. and Locke D.C. 2001. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon*. Vol. 39(13). 1971–1979.
- Bandosz T.J. and Block K. 2006. Effect of pyrolysis temperature and time on catalytic performance of sewage sludge/industrial sludge-base composite adsorbents. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 67(1-2). 77–85.
- Chauhan D., Jaiswal M. and Sankararamkrishnan N. 2012. Removal of cadmium and hexavalent chromium from electroplating wastewater using thiocarbamoyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 88(2). 670–675.

Chun Y.N., Kim S.C. and Yoshikawa K. 2012. System development and analysis for producing high quality gas and activated sludge char. *Journal of Mechanical Science and Technology*. Vol. 26 (1). 241–250.

Durán-Valle, C. J., 2006. Geometrical relationship between elemental composition and molecular size in carbonaceous materials. *Applied Surface Science*, 252(17), 6097-6101.

Fang P., Cen C., Chen D. and Tang Z. 2010. Carbonaceous adsorbents prepared from sewage sludge and its application for Hg⁰ adsorption in simulated flue gas. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. Vol. 18 (2). 231–238.

Fierro V., Torne´-Fernández V., Montané D. and Celzard A. 2008. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 111(1-3). 276–284.

Fonts I., Azuara M., Gea G. and Murillo M.B. 2009. Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 85(1-2). 184–191.

Fonts I., Gea G., Azuara M., Ábrego J. and Arauzo J. 2012. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 16(5). 2781–2805.

Fytili, D. and Zabaniotou, A. 2007. Utilisation of sewage sludge in EU application of old and new methods – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 12 (1). 116–140.

García B.A., Ariza C.J., Martín A.J.E. and Díaz B.J. 2009. Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 86(1). 108–114.

Gutiérrez-Segura E., Colín-Cruz A., Fall C., Solache-Ríos M. and Balderas-Hernández P. 2009. Comparison of Cd–Pb adsorption on commercial activated carbon and carbonaceous material from pyrolysed sewage sludge in column system. *Environmental Technology*. Vol. 30 (5). 455–461.

Gutiérrez-Segura E., Solache-Ríos M., Colín-Cruz A. and Fall C. 2012. Adsorption of cadmium by Na and Fe modified zeolitic tuffs and carbonaceous material from pyrolysed sewage sludge. *Journal of Environmental Management*. Vol. 97(1). 6–13.

Hossain M.K., Strezov V. and Nelson P.F. 2009. Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 88(1-2). 442–446.

Jindarom C., Meeyoo V., Kitiyanan B., Rirksomboon T. and Rangsunvigit P. 2007. Surface characterisation and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 133(1-3). 239–246.

Juang R-S., Wu F.-Ch. and Tseng R-L. 2002. Characterisation and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 201(1-3). 191–199.

Kante K., Qiu J., Zhao Z., Chang Y. and Bandosz T.J. 2008. Role of oil derived carbonaceous phase in the performance of sewage sludge-based materials as media for desulphurisation of digester gas. *Applied Surface Science*. Vol. 254(8). 2385–2395.

Leofanti G., Padovan M., Tozzola G. and Venturelli B. 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*. Vol. 41(1-3). 207–219.

Lillo-Ródenas M.A., Ros A., Fuente E., Montes-Morán M.A., Martín M.J. and Linares-Solano A. 2008. Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 142(2). 168–174.

Metcalf and Eddy 2003. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4th Ed. Mc-Graw-Hill, Inc. U. S. A. pp. 1138–1162.

Méndez A., Gascó G., Freitas M.M.A., Siebielec G., Stuczynski T. and Figueiredo J.L. 2005. Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 108(1-2). 169–177.

Monsalvo V.M., Fernández M.Á. and Rodríguez J.J. 2011. Activated carbons from sewage sludge. Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. *Desalination*. Vol. 277(1-3). 377–382.

Otero M., Rozada F., Morán A., Calvo L.F. and García A.I. 2009. Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects. *Desalination*. Vol. 239(1-3). 46–57.

Panda L., Das B., Rao D.S. and Mishra B.K. 2011. Application of dolochar in the removal of cadmium and hexavalent chromium ions from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 192(2). 822–831.

Passe-Coutrin N., Altenor S., Cossement D., Jean-Marius C. and Gaspard S. 2008. Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 111(1-3). 517–522.

Peng F., Song H., Lushi S., Jun X., Tao Y., Anchao Z. and Junying Z. 2009. Structural evolution of maize stalk/char particles during pyrolysis. *Bioresource Technology*. Vol. 100. 4877–4883.

Pietrzak R. and Bandosz T.J. 2008. Interactions of NO₂ with sewage sludge based composite adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 154(1-3). 946–953.

Pokorna E., Postelmans N., Jenicek P., Schreurs S., Carleer R. and Yperman J. 2009. Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. *Fuel*. Vol. 88(8). 1344–1350.

Qi Y., Szendrak D., Yuen R.T.W., Hoadley A.F.A and Mudd G. 2011. Application of sludge dewatered products to soil and its effects on the leaching behaviour of heavy metals. *Chemical Engineering Journal* Vol. 166(2). 586–595.

Rio S., Faur-Brasquet C., Le Coq L. and Le Cloirec P. 2005. Production and characterisation of adsorbent materials from an industrial waste adsorption. Vol. 11. 793–798.

Rio S., Le Coq L., Faur C., Lecomte D. and Le Cloirec P. 2006. Preparation of adsorbents from sewage sludge by steam activation for industrial emission treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. Vol. 84. No. B4. 258–264.

Samarás P., Papadimitriou C.A., Haritou I. and Zouboulis A.I. 2008. Investigation of sewage sludge stabilisation potential by the addition of fly ash and lime. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 154(1-3). 1052–1059.

- Scott S.A., Dennis J.S., Davidson J.F and Hayhurst A.N. 2006. Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge. *Fuel*. Vol. 85(9). 1248–1253.
- Schmitt M., Fernandes., C.P, da Cunha Neto J.A.B., Wolf F.G, and dos Santos V.S.S. 2013. Characterisation of pore systems in seal rocks using nitrogen gas adsorption combined with mercury injection capillary pressure techniques. *Marine and Petroleum. Geology*. Vol. 39(1) 138–149.
- Smith K.M., Fowler G.D., Pullket S. and Graham N.J.D. 2009. Review. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*. Vol. 43(10). 2569–2594.
- Thamilarasu P. and Karunakaran K. 2013. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on removal of Cr (VI) by activated carbon prepared from *Ricinus communis* seed shell. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 91(1). 9–18.
- Thipkhumthod P., Meeyoo V., Rangsunvigit P., Kitiyanan B., Siemanond K. and Rirksomboon T. 2006. Pyrolytic characteristics of sewage sludge. *Chemosphere*. Vol. 64(6). 955–962.
- Tsai W.-T., Chang J.-H., Hsien K.-J. and Chang Y.-M. 2009. Production of pyrolytic liquids from industrial sewage sludges in an induction-heating reactor. *Bioresource Technology*. Vol. 100(1). 406–412.
- Wang X.-J., Xia S.-Q., Chen L., Zhao J.-F., Chovelon J.-M. and Nicole J.-R. 2006. Biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous dried activated sludge. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 18 (5). 840–844.
- Włodarczyk-Stasiak M. and Jamroz J. 2009. Specific surface area and porosity of starch extrudates determined from nitrogen adsorption data. *Journal of Food Engineering*, 93(4), 379-385.
- Xiaohua W. and Jiancheng J. 2012. Effect of heating rate on the municipal sewage sludge pyrolysis character. *Energy Procedia*. Vol. 14. 1648–1652.

4.2 Resultados no publicados

En esta sección se presentan los resultados no publicados obtenidos de la caracterización (MC-400 y MC-750), los parámetros utilizados para la selección de los materiales carbonosos y las cinéticas e isothermas de sorción aplicados a sistemas monometálicos y un sistema bimetálico con los diferentes materiales carbonosos (MC-500, MC-600 y MC-700).

4.2.1 Caracterización

4.2.1.1 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X de los materiales carbonosos.

En la *Tabla 4*, se muestra la composición elemental del lodo y los diferentes materiales carbonosos pirolizados incluyendo al material pirolizado a 400°C y 750°C. Todos los materiales mostraron diferente composición química, siendo el carbono el elemento más abundante, seguido del oxígeno, calcio y silicio, entre otros. La presencia de calcio en todos los materiales está relacionada con la adición de cal al lodo durante el tratamiento biológico que es utilizado para reducir el contenido microbiano de los lodos (patógenos) principalmente. La presencia de silicio se debe a la arena o tierra que es arrastra por el agua. La presencia de los otros elementos se asocia al origen industrial del agua. Antes y después del proceso de pirólisis la composición química de los materiales se mantiene heterogénea.

Observándose que el contenido de carbono se incrementó notablemente cuando la muestra de lodo residual fue pirolizada a 600°C llegando a un máximo de 53 ± 6 y a partir de esta temperatura descendió hasta llegar aproximadamente a los 46 y 47 % en peso para los materiales de MC 700 y MC750, respectivamente. También, existió un descenso en la cantidad de oxígeno conforme aumenta la temperatura, esto se asocia al oxígeno que fue gastado durante el proceso de pirólisis. La cantidad de calcio es casi constante tanto en el lodo residual como los materiales carbonosos a excepción del MC 600. La presencia de calcio y magnesio son elementos se asociados a mantener el carácter básico de los materiales en un proceso de sorción según lo reportado por Bandosz y Block en 2006. La cantidad de silicio es muy similar en todos los materiales. Río *et al.*, en 2005, encontraron que hay influencia de la temperatura de pirólisis al activar lodos residuales con la cantidad de cenizas generadas, estas cenizas pueden interferir en el proceso de sorción, ellos seleccionaron un material para activar con una temperatura de carbonización de 600° C.

Tabla 4 Composición elemental del lodo residual y los diferentes materiales carbonosos pirolizados a diferentes temperaturas

Elemento	% Peso LS	% Peso MC 400	% Peso MC 500	% Peso MC 600	% Peso MC 700	% Peso MC 750
C	42.14±10.9	46.01±10.9	45.96 ±11.64	53.41 ±6.04	45.69 ±4.06	47.33± 7.18
O	39.34±9.7	36.21± 8.2	39.30±6.54	37.41±2.44	30.13 ±1.56	32.04± 0.31
Ca	11.22±7.39	11.63± 6.9	10.02±6.99	4.57 ±1.79	11.45±3.32	11.11± 4.68
Si	3.37±2.21	3.65± 0.95	2.28±1.49	3.11 ± 1.02	4.73±0.53	3.335± 0.89
S	1.64±1.40	0.28± 0.2	0.75±0.30	0.67 ± 0.20	0.99±0.33	0.41± 0.13
P	1.06±1.59	0.25± 0.18	0.28±		0.90±0.19	1.71± 0.53
Cu	0.33±0.22				1.09±0.03	
Mg	0.32±0.18				0.18	0.895±0.18
Na	0.31±0.06		0.27	0.27	1.13±0.32	0.915±0.16
Al	0.17±0.22	0.5± 0.17	0.44±0.25	0.186	0.95±0.27	
Fe	0.05±0		0.66	0.41	0.82±0.39	0.225±0.13
K	0.04±0	0.05± 0.22			1.49±0.13	1.255± 0.52
Cl		1.42± 0.61			0.46±0.17	0.78± 0.29

En la Tabla 5 se presentan los valores del pH del lodo residual seco y de los diferentes materiales carbonosos, el intervalo es de 8.2 a 12.30, considerándose de naturaleza básica (sin lavar), esto concuerda con lo reportado por Samarás *et al.*, en 2008, él atribuye el pH alto de materiales carbonosos al alto contenido de calcio, presente en forma de óxidos de calcio y sulfato de calcio antes de la pirólisis de lodos residuales. La determinación del pH corrobora que el calcio afecta la naturaleza de los materiales carbonosos obtenidos.

4.2.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido

En la *Figura 5* se muestra la morfología del material carbono proveniente de la pirólisis de lodos residuales a 400°C con aumento de 1500X, en esta imagen se aprecia un

material carbonoso altamente rugosos, con aglomerados y/o acumulaciones en toda la superficie con distintas geometrías y la formación de algunos huecos visibles.

Tabla 5 Valores del pH del lodo residual seco y de los diferentes materiales carbonosos

Muestra	pH
LS	12.30 ± 0.50
MC 400	8.20 ± 0.53
MC 500	10.94 ± 0.6
MC 600	11.08 ± 0.23
MC 700	11.56 ± 0.19
MC750	11.88 ± 0.3

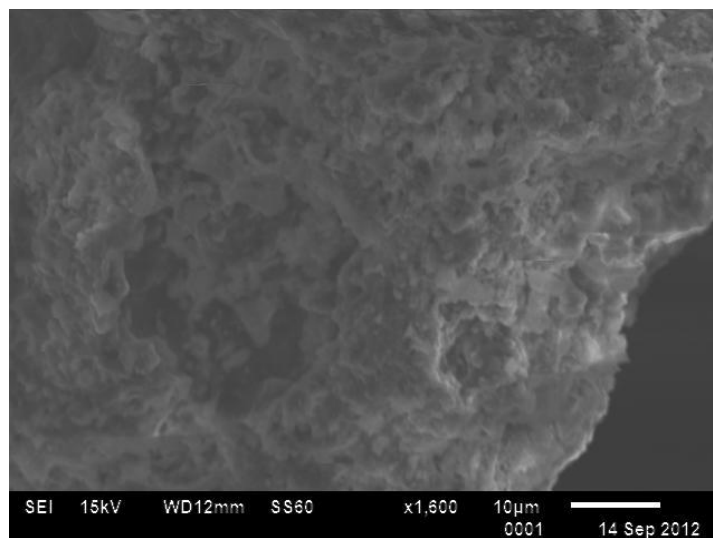


Figura 5. Micrografía del material carbonoso pirolizado a 400°C con un aumento de 1500X

En la siguiente micrografía se observa la superficie del material carbonoso pirolizado a 750°C (*Figura 6*). El incremento de la temperatura de pirólisis, le confirió al material carbonoso una estructura superficial con poros, acumulaciones visibles y sinuosidad, el incremento de la temperatura permite el ahuecamiento del carbón debido al desprendimiento de compuestos gaseosos, permitiendo la formación de mayor cantidad

de poros de diversas formas y tamaños en comparación los otros materiales carbonosos obtenidos.

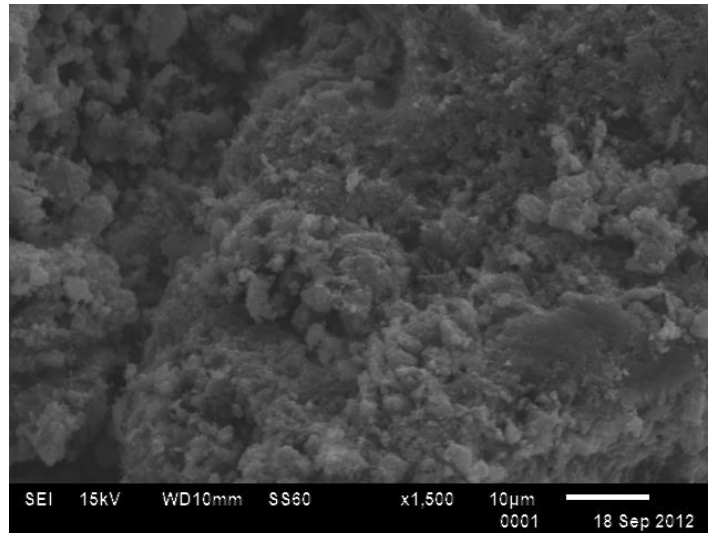


Figura 6. Micrografía del material carbonoso pirolizado a 750°C con aumento de 1500X

Chun *et al.*, en 2012 encontraron que durante la pirólisis de los lodos residuales, la humedad residual y el material volátil se evapora permitiendo que se desarrollen los poros, lo cual coincide y confirma los resultados obtenidos de los materiales carbonosos pirolizados a las diferentes temperaturas.

4.2.1.3 Espectroscopia Infrarroja

Los espectros de IR del lodo residual y los diferentes materiales carbonosos se presentan en la *Figura 7*, observándose los cambios durante el proceso de pirólisis a las diferentes temperaturas. En los espectros se observan algunas bandas de interés y en base a lo encontrado por Pietrzak y Bandosz, 2008, Jindarom *et al.*, 2007, Fonts, 2009, Fang, 2010 se realizó la interpretación de las bandas. Los espectros IR de los materiales carbonosos cambiaron en comparación al precursor en cuanto la ubicación de los bandas y con respecto a la intensidad, algunas bandas características presentaron un incremento en su intensidad, lo que se asocia al incremento de los grupos funcionales en la superficie de cada material, es decir, que conforme aumenta la

temperatura de pirólisis aumenta la intensidad de las bandas y por tanto, la concentración de dichos grupos. Todas las muestras tienen una banda absorción en la región entre 4000-3500 cm^{-1} , se puede asignar a los grupos, agua, fenol, alcohol y grupos carboxílicos, en 2910 cm^{-1} hay grupos estructuras alifáticas. La banda de absorción de los lodos residuales a 1630 cm^{-1} puede ser asignado a vibraciones NH estiramiento (grupos de amida), y alquenos y grupos aromáticos (C=C) de proteínas desnaturalizadas (Fuentes et al., 2009). Estas bandas desaparecieron en los materiales carbonosos, lo que indica que el agua, elemento de hidrógeno, amida, alquenos y grupos aromáticos se eliminaron. Todos los materiales poseían bandas de absorción a 1400 cm^{-1} y 860 cm^{-1} que se atribuyeron a carbonatos $[\text{CO}_3]^{2-}$ y CaCO_3 , respectivamente. Resultados similares fueron encontrados por Pokorna *et al.*, (2009) y Jindarom et al. (2007), donde explican que la banda a 1040 cm^{-1} coincide con estructuras de Si-O-C Si-O-Si o, lo que está asociado con el contenido de silicio en los lodos residuales y en los materiales carbonosos.

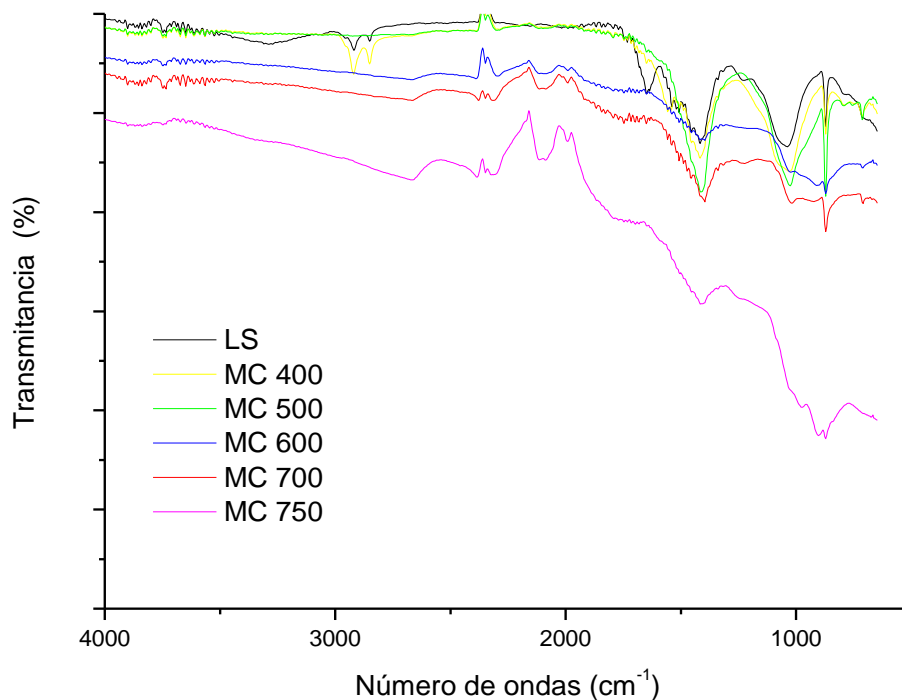


Figura 7. Espectros infrarrojos del lodo residual y de los diferentes materiales carbonosos

4.2.1.4 Fisisorción de Nitrógeno

En la *Figura 8* se muestran las isotermas de adsorción/desorción de N₂ para el lodo residual y todos los materiales carbonosos obtenidos a partir de la pirólisis de lodos residuales. De acuerdo con la clasificación IUPAC, cada tipo de isoterma da evidencia de la presencia de cierto tipo los poros en los materiales. Los datos experimentales obtenidos muestran que la sorción de nitrógeno aumenta conforme aumenta la temperatura de pirólisis de todos los materiales, también se observó que el proceso de adsorción y desorción no coinciden, básicamente, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a cierta presión que corresponde al tamaño del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión al valor del tamaño de la garganta. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro, genera la histéresis como se observan en la *Figura 8*. Todas las isotermas se clasifican como tipo IV, características de los sólidos mesoporosos donde se produce adsorción en multicapas. Las isotermas de los materiales carbonosos MC700 y MC 750 presentan una combinación de dos tipos de isotermas (tipo I y IV) donde hay evidencia de que conforme aumenta la temperatura de pirólisis ambos materiales carbonosos presentan la formación de microporos en su estructura. Los bucles de histéresis se deben principalmente la presencia de materiales heterogéneos con poros en forma de cuello de botella y en forma de rendija ò ranura. La presencia de poros de cuello de botella se explica por el bloqueo de los poros según Schmitt *et al.*, en 2013, este tipo de poro produce efectos en el tipo histéresis a presiones relativamente altas ($P/P_0 > 0.5$) y en base a la ecuación de Kelvin, los poros con cuello de botella tienen un gran diámetro de poro y cuello estrecho haciendo que se dificulte la entrada del nitrógeno al poro pero conforme aumenta la temperatura de pirólisis se abre el cuello de los poros formando poro en forma de rendija y algunos de tipo cono.

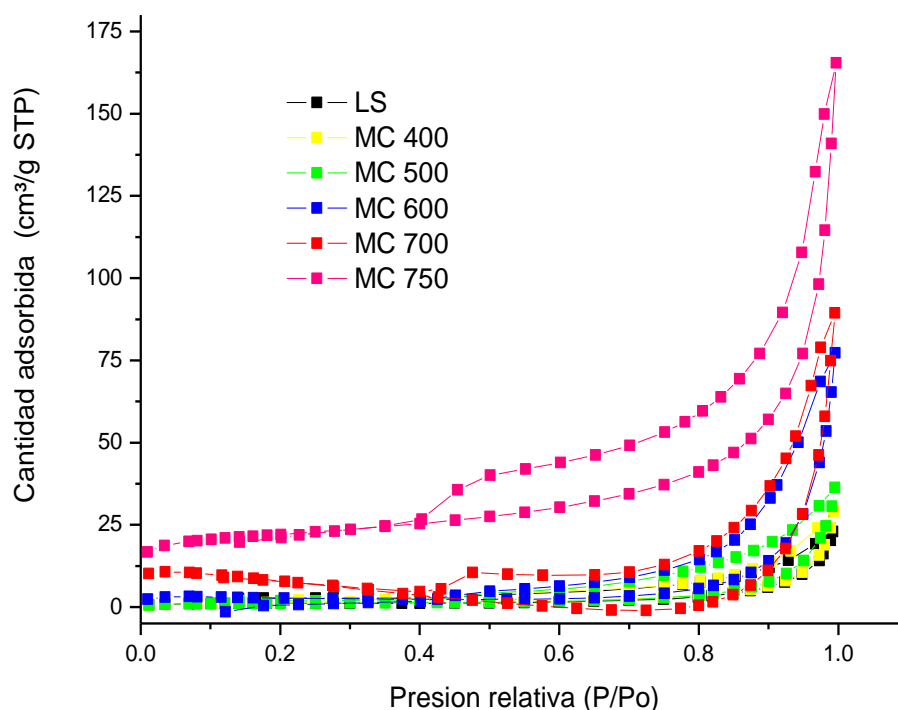


Figura 8. Isotherma de adsorción y desorción del lodo residual y de los diferentes materiales pirolizados a diferentes temperaturas.

En general, se puede afirmar que temperatura de la pirólisis del lodo seco influye en la forma de los bucles de histéresis de los diferentes materiales carbonosos obtenidos, ésta variación se acentúa cuando la temperatura de pirólisis asciende a los 750 °C. Resultados similares los obtuvo Peng Fu *et al.*, (2009) al pirólizar el tallo del maíz en un rango de temperaturas de 600-1000°C. La distribución promedio del tamaño de poro se calculó para cada uno de los materiales a partir de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, como se muestran en la *Figura 9*, en ella se observan los cambios que sufren las distribuciones promedio de los diámetros de poros de los materiales carbonosos al ser sometidos a diferentes temperaturas de pirólisis, en este caso, todos materiales carbonosos presentan mesoporos predominantemente, pero los MC 400 y MC 500 tiene mayor tendencia a macroporos y los MC 700 y MC750 presentan la formación de microporos por efecto de la temperatura.

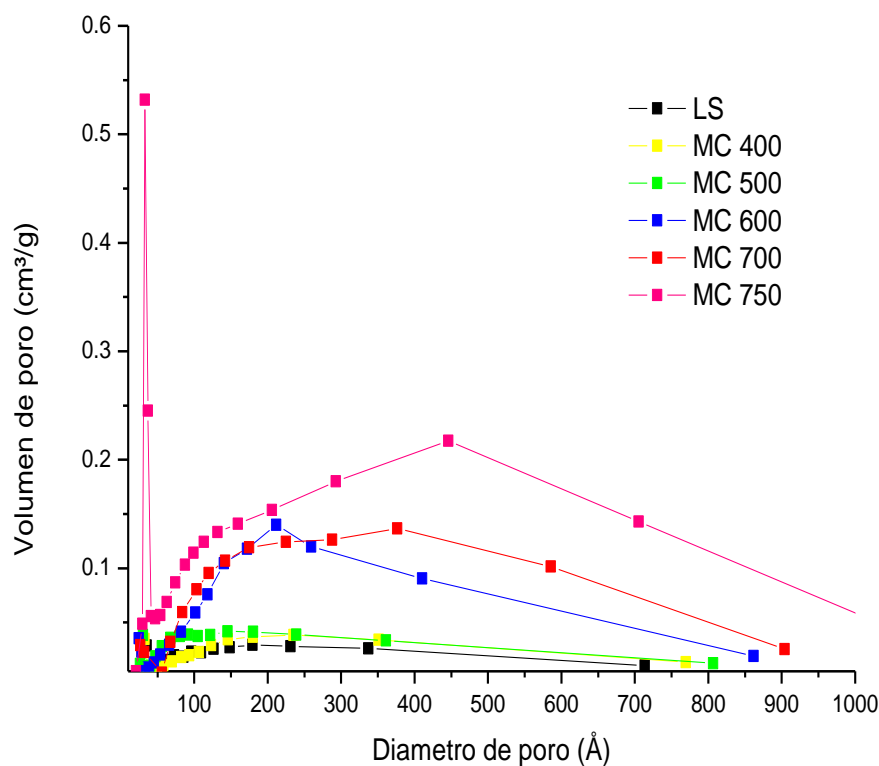


Figura 9. BJH, distribución de los tamaños promedio del poro en el lodo y los materiales carbonosos

Los resultados obtenidos del área superficial específica del lodo seco y los materiales carbonosos se muestran en la *Tabla 6*, las áreas se obtuvieron a partir de las isothermas de adsorción aplicando las ecuaciones de Langmuir y BET (en un solo punto y multipuntos). Los valores obtenidos con las diferentes ecuaciones presentaron una tendencia similar, al aumentar la temperatura de pirólisis, las áreas también aumentan. El área superficial específica (BET) más baja la presentaron, el lodo residual seco y el MC 500 con un valor de $4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ aproximadamente. El área mayor fue de $75.5 \text{ m}^2/\text{g}$ y la presentó el MC 750. Estos materiales carbonosos no fueron activados, es por ello, que las áreas son bajas en comparación con los carbones activados. Las diferencias existentes entre los valores obtenidos dependen de las ecuaciones utilizadas pero relativamente tienen cierta proximidad entre ellas. Las áreas obtenidas fueron muy

bajas en comparación con otros materiales (Río *et al.*, en 2005), el área no es el único parámetro que define el proceso de sorción.

Tabla 6. Áreas específicas del lodo y los materiales carbonosos

Muestra	Área en un punto (m ² /g)	Área BET (m ² /g)	Área Langmuir (m ² /g)
LS	4	4	6
MC 400	5	5	6
MC 500	4	4	5
MC 600	9	9	11
MC 700	28	26	33
MC 750	77	76	102

En la *Tabla 7* se presentan los valores obtenidos del volumen total de los poros y el volumen de los microporos para cada uno de los materiales. En dicha tabla se observa que el lodo presenta el menor volumen de microporos (0.0009 cm³/g) y total (0.0218 cm³/g). El MC 750 tiene el mayor volumen de poros (0.1518 cm³/g) y el MC 700 tiene el mayor volumen de microporos (0.0268 cm³/g). En general, los materiales carbonosos presentan una tendencia ascendente bien definida, conforme aumenta la temperatura de pirólisis se incrementa el volumen total de poros, estos materiales carbonosos no fueron activados, el cambio de sus propiedades se debe solo al incremento de temperatura de pirólisis. En la literatura se encontró que los materiales adsorbentes como el carbón activado son aquellos que presentan la mayor área superficial específica y volumen de microporos (Owlad, 2009).

Según Fierro *et al.*, en 2008 estudiaron tres carbones activados comerciales y encontró los materiales que muestran un bucle de histéresis más alto son los que presentan mayor volumen de mesoporos y también se observó que si aumenta la rodilla en la isoterma aumenta el volumen de microporos. En este caso, los materiales carbonos

obtenidos presentaron un comportamiento similar cuando se incrementa la temperatura de pirólisis. (Ver tabla 7).

Tabla 7. Valores del volumen total de los poros y microporos de cada uno de los materiales

Muestra	Volumen de poro total (cm ³ /g)	t-Plot volumen de los microporos (cm ³ /g)
LS	0.0218	0.0009
MC 400	0.0243	0.0009
MC 500	0.0324	0.0013
MC 600	0.0678	0.0068
MC 700	0.0714	0.0268
MC 750	0.1518	0.0192

Los resultados de los valores del tamaño promedio de poro se muestran en la *Tabla 8* observándose que están en el orden de los macroporos según lo obtenido por la ecuación de BET. El tamaño promedio del poro presenta un comportamiento ascendente conforme aumenta la temperatura de pirólisis hasta un tamaño máximo cuando llega a la temperatura de 500°C perteneciente a los macroporos y de ahí decae nuevamente.

Tabla 8. Valores del tamaño promedio de poro de cada uno de los materiales

Muestra	Tamaño promedio de poro (4V/A por BET) Å
LS	199
MC 400	209
MC 500	324
MC 600	318
MC 700	113
MC 750	80

4.2.2 Parámetros utilizados para la selección de los materiales carbonosos

El objetivo principal de un carbón activado o material sorbente es remover y no contaminar más, aprovechando las propiedades que tiene cada material. Fue difícil seleccionar los materiales carbonosos debido a que no existe un antecedente de remoción de esta mezcla binaria (cadmio-cromo) en carbones activados ni en materiales carbonosos provenientes de la pirólisis de lodos residuales. Por ello, se partió de condiciones reportadas en la literatura, analizando: a) las condiciones de pirólisis y activación de los lodos residuales y b) las condiciones de remoción del cadmio y el cromo en soluciones monometálicas. Ramírez en 2002, Colín en 2007 y Gutiérrez en 2011, ellos realizaron pruebas de sorción de cromo en un lodo residual pirolizado a 550°C y activado con ácido sulfúrico por una hora a 150°C y lavado con agua deionizada; y cadmio en cenizas de lodo residual pirolizado a 550°C, estos estuvieron en contacto con HCl al 10% por 24 horas para eliminar cenizas. En esta investigación se modificó únicamente la temperatura de pirólisis para evaluar el efecto de esta variable en las propiedades de los diferentes materiales obtenidos y los cambios que sufre la capacidad de sorción por este efecto. Se eligieron 3 de los 5 materiales carbonosos y en base a las siguientes propiedades: a) morfología, b) estructura, c) textura y d) otras, las cuales se describen a continuación:

a) Propiedades morfológicas:

La presencia de poros en la superficie de los materiales carbonosos provenientes de la pirólisis de los lodos residuales con diferentes condiciones como las reportado por Gutiérrez–Segura *et al.*, en 2009 y Jindarom *et al.*, 2007 se observan en las *Figuras 10 y 11*, respectivamente.

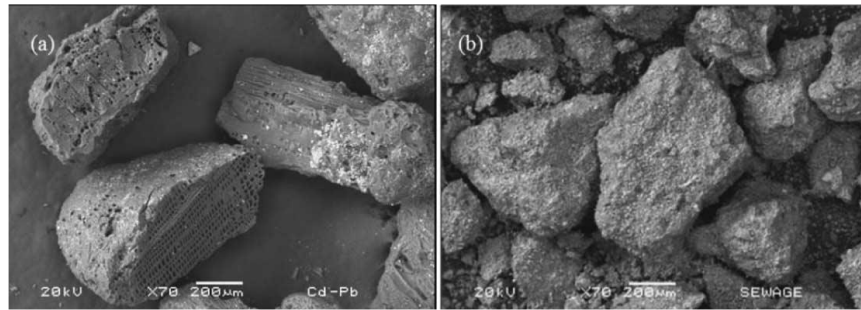


Figura 10. Micrografía del (a) carbón activado, y (b) el material carbonoso a partir de lodos residuales pirolizados.

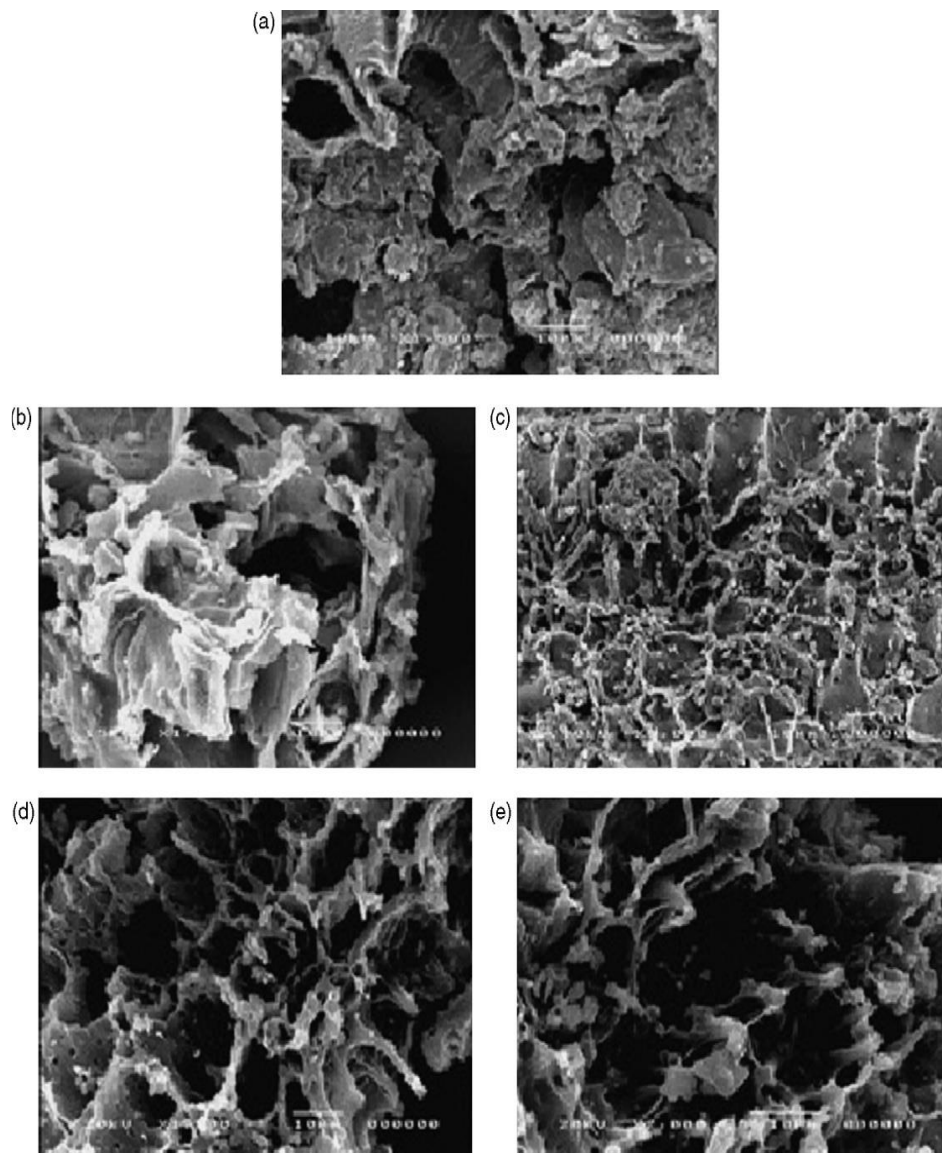


Figura 11. Micrografías del lodo residual y materiales pirolizados con diferentes condiciones: a) lodos, b) N350 con atmosfera de nitrógeno, c) C350, (d) N750 y e) C750 con atmosfera de nitrógeno

b) Propiedades estructurales:

La presencia de heteroátomos (S, H, N y O) y grupos funcionales como ácidos carboxílicos, hidroxilos, sulfatos, aminas y algunos elementos como Ca, Mg, Si, Al y halógenos, para remover cadmio y cromo en soluciones monometalicas. Gutierrez–Segura *et al.*, 2009 encontraron que la presencia de algunos heteroátomo (S, N, H y O) en la superficies del carbón activado y el material carbonoso (lodo pirolizado a 500°C) proporcionan una idea de la química superficial de cada material. El carbón ácido, proporciona una red de carga negativa, por lo tanto la promoción de la adsorción de estos iones metálicos positivos y hidroximetal-complejo. Machida *et al.*, 2012 funcionalizó sílices mesoporosas y carbón activado (con grupo carboxílico). El carbón activado comercial se oxidó con amonio peroxidisulfato en solución acuosa durante 1 semana para funcionalizarlo con grupos carboxílicos, después del contacto con la solución de cadmio, se observó en una micrografía los cristales de hidróxido de cadmio precipitado en la superficie del carbón por el carácter básico, además de presentar una baja absorción de cadmio, pero estos experimentos revelan que hay una fuerte adsorción de cadmio en la superficie del carbón activado funcionalizado en los con grupos funcionales con heteroátomos aunque tengan un pH por encima del neutro. Thamilarasu y Karunakaran, en 2013, dicen que la presencia de grupos funcionales como las aminas y halógenos, están bien identificadas como los sitios de unión dentro de los carbones activados para remover cromo.

c) Propiedades texturales

En la *Tabla 9* se muestran algunas propiedades de los sorbentes utilizados para remover cadmio y cromo en solución monometálica.

Tabla 9. Propiedades texturales de los adsorbentes que remueven cadmio y cromo en solución monometálica

Área BET (m ² / g)	Volumen total de poros	Distribución	Metal a remover y material adsorbente	Autor
500 a 1,500		Microporosidad	Cromo en carbón activado	Owlad <i>et al.</i> , 2009
1330	0.62 mL/g	Mesoporosidad	Cadmio en carbón activado	Machida <i>et al.</i> , 2012
1220	0.58 mL / g	Mesoporosidad	Cadmio en carbón activado funcionalizado con grupos carboxílicos	
1219	0.59 (cm ³ /g)	1.95 (nm) Diámetro promedio de poros	Adsorción de cromo(VI) en solución acuosa sobre fibra de carbón activado	Leyva <i>et al.</i> , 2008
904			Adsorción de cadmio en solución acuosa con un material carbonoso	Gutiérrez – Segura <i>et al.</i> , 2009
4- 75	0.021- 0.152 (cm ³ /g)	Macro-mesoporoso	Adsorción de cadmio y cromo	Este trabajo

d) Otras consideraciones

En la literatura se encontró que la descomposición de la materia orgánica del lodo no se ha llevado a cabo en su totalidad, ésta se da después de los 450 °C, según Méndez *et al.*, 2005, interfiere con la remoción de cromo la presencia de materia orgánica. Tsai *et al.*, 2009 indican que la reacción de pirólisis de los lodos podría ser terminada completamente en un rango de temperaturas de 450 a 750°C. Esta materia organica podría interaccionar con el cloro y cromo, oxidándolo de cromo (VI) a cromo (III) y formar complejos.

Los materiales seleccionados fueron los pirolizados a 500, 600 y 700 °C por las siguientes razones: en base al TGA y DTA (Figura 1 del artículo) se consideró que el primer material seleccionado para remover la solución bimetálica de cadmio y cromo fue el de 600 °C al presentar una pérdida de peso del 50%, una estructura mesoporosa con una amplia distribución de tamaños de poros y área de aproximadamente de 10 m²/g y un 10% de microporos de su volumen total de poro, presentar el mayor contenido de carbono y una reducción de los grupos funcionales hidroxilo y carboxilo presentando un pH básico y coincidir con lo encontrado por Río *et al.*, en 2005 al obtener una temperatura de carbonización óptima del lodo residual de 600°C. El MC 700 presentará la mayor cantidad de microporos en comparación a los otros materiales, además es un material mesoporoso con tendencia microporos y con área mayor de 25.5 m²/g que favorece la remoción de metales y colorantes (Torres, 2007, Xi *et al.*, 2012 y Gutierrez – Segura *et al.*, 2009).

Los materiales descartados fueron MC400 y MC750 por las siguientes razones: a) el MC400 se descartó debido a su baja área superficial específica (ver Tabla 6) y distribución con tendencia macroporos o volúmenes altos entre partículas alto (ver Tabla 7 y 8), además no se tiene la certeza de que se halla llevado a cabo la transformación de materia orgánica que puede interferir en el estudio de capacidad de sorción, y b) el MC750 tiene las mejores características de microporosidad y área específica pero presentará un pH muy básico según lo reportado Owlad *et al.*, 2009, ya que el rango pH recomendado para carbones activados es de 1-3. Además, en base a los resultados de Río *et al.*, (2005), ellos realizaron pruebas para conocer la mejor temperatura de pirólisis lodos residuales con respecto a la cantidad de cenizas generadas después de ser activarlos, encontrando como resultado que a mayor temperatura mayor cantidad de cenizas se generan, esto es importante porque interferir en los proceso de sorción. Además se consideró un sorbente debe tener un menor costo para su producción, si se piroliza a temperatura más alta de los 700°C genera gastos en energía y de ser competitivo y rentable ya material compite con el proceso combustión.

4.2.3 Cinéticas e isotermas de sorción

A continuación se presentan los resultados de la investigación que no han sido publicados y los valores utilizados en el artículo en forma detallada, comenzaremos por mostrar el porcentaje de remoción de cadmio y cromo en cada uno de los materiales, seguidos de las cinéticas con sus ajustes respectivos a los modelos de Lagergren, Ho y Elovich. Finalmente se muestran las isotermas con sus ajustes a los modelos de Langmuir, Freundlich y el sistema bimetálico de Barkham –Benton.

4.2.3.1 Remoción de cadmio y cromo en los materiales carbonoso obtenidos

Los valores de la la concentración residual del cadmio y el cromo se determinó después de estar en contacto el MC 500 y una solución bimetálica ($C_0 = 20$ mg/L) en diferentes tiempos, los resultados obtenidos se muestran en la *Tabla 10*. La concentración del cadmio presentó una disminución al transcurrir el tiempo, esta variación osciló desde los 7.09 hasta 4.06 mg/L. La concentración del cromo comenzó con 10.6 mg/L y fue incrementado.

Tabla 10. Resultados de la concentración del cadmio y cromo a diferentes tiempos de contacto con el MC 500.

tiempo (min)	C_t de cadmio (mg/L)	C_t de cromo (mg/L)
1	7.09±0.30	10.63±1.43
2	7.28±0.52	10.41±1.87
4	6.31±0.07	11.09±1.65
8	5.61±0.22	11.22±1.28
16	6.41±0.94	11.99±0.50
32	5.08 ± 0.51	11.88±0.69
64	4.65 ±0.81	11.14±1.04
90	4.30 ±0.87	12.71±0.57
120	4.06 ±0.52	12.38±0.55

En la *Tabla 11*, se muestran los resultados obtenidos de la cantidad de soluto adsorbido por peso unitario de adsorbente MC 500 y el porcentaje de remoción del cadmio y de cromo en los diferentes tiempos de contacto. El cadmio presenta una tendencia ascendente, es decir, que conforme aumenta el tiempo de contacto aumenta la la sorción en el MC 500, que va de los 12.91 mg/g en el primer minuto y llega hasta los 15.94 mg/g al transcurrir 120 minutos. El porcentaje de remoción asciende de 64.5 hasta 79.70. El cromo se comportó de manera distinta, la capacidad de sorción disminuyo de 9.04 a 7.29 mg/g de MC 500 conforme pasa más tiempo. El porcentaje de remoción del cromo fue de 37% al transcurrir 120 minutos.

Tabla 11. Resultados de la capacidad de sorción y % de remoción del cadmio y el cromo con el MC 500

tiempo(min)	Cadmio		Cromo	
	qt (mg / g)	% de remoción	qt (mg / g)	% de remoción
1	12.91	64.55	9.04	45.95
2	12.72	63.61	9.26	47.07
4	13.69	68.44	8.58	43.60
8	14.39	71.95	8.45	42.95
16	13.59	67.97	7.68	39.02
32	14.92	74.60	7.79	39.58
64	15.30	76.50	8.53	43.36
90	15.70	78.50	8.36	35.38
120	15.94	79.70	7.29	37.07

En la *Figura 12* se observa la grafica que describe el comportamiento del porcentaje de remoción para cada uno de los metales al estar en contacto con el MC500 a los diferentes tiempos de contacto. El material MC500 remueve al cadmio en un 63% en los primeros minutos y llega a remover hasta un 80% aproximadamente, después de que transcurren 120 minutos de contacto. El cromo en el MC 500 presentó una remoción

máxima en los primeros minutos y después descendiendo hasta casi ser constante removiendo aproximadamente un 37%.

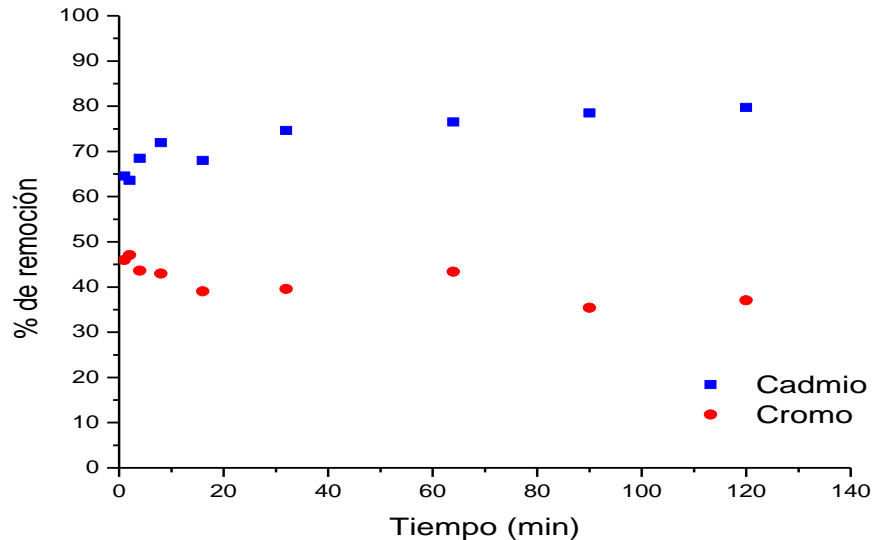


Figura 12. Gráfica del % de remoción de la solución bimetálica (cadmio y cromo) con el MC 500 a diferentes tiempos

En la *Tabla 12* se muestra los resultados obtenidos de la concentración del cadmio y el cromo al estar en contacto con el material carbonoso pirolizado a 600°C con la solución acuosa bimetálica a diferentes tiempos de contacto. En dicha tabla se observa que conforme transcurre el tiempo, la concentración del cadmio disminuye de 13.53 a 5.22 mg/L. El cromo tiene un comportamiento irregular variando de 9.89 a los 14.55 mg/L.

En la *Tabla 13* se muestran los valores de la capacidad de sorción y el porcentaje de remoción del cadmio y el cromo al estar en contacto con el material MC 600 en diferentes tiempo de contacto, este material carbonoso presenta una capacidad de sorción de 6.47 hasta 14.78 mg/g y un porcentaje de remoción de 32.35 hasta un 73.9, por lo tanto, conforme aumenta el tiempo de contacto se remueve mayor cantidad de cadmio. El cromo presentó comportamiento similar al cadmio en la capacidad de sorción pero de menor magnitud (5.12 - 9.49 mg/L) y un porcentaje de remoción promedio de 42.8.

Tabla 12. Resultados de la concentración del cadmio y cromo a diferentes tiempos de contacto con el MC 600

tiempo (min)	C_t de Cadmio (mg/L)	C_t de Cromo (mg/L)
1	13.53 ± 0.66	10.57 ± 0.52
2	12.49 ± 0.51	10.18 ± 1.01
4	11.55 ± 0.29	12.17 ± 0.91
8	10.42 ± 0.10	9.89 ± 1.71
16	9.98 ± 0.05	11.77 ± 0.8.2
32	8.05 ± 0.31	10.27 ± 0.34
64	6.23 ± 0.12	10.97 ± 2.04
90	5.44 ± 0.70	14.55 ± 0.38
120	5.22 ± 0.13	10.73 ± 0.87

Tabla 13. Resultados de la capacidad de sorción y el % de remoción de cadmio y cromo con el MC 600

tiempo (min)	Cadmio		Cromo	
	qt (mg / g)	% de remoción	qt (mg/g)	% de remoción
1	6.47	32.35	9.10	46.25
2	7.51	37.57	9.49	48.26
4	8.45	42.23	7.50	38.13
8	9.58	47.90	9.78	49.70
16	10.03	50.13	7.90	40.15
32	11.95	59.76	9.40	47.77
64	13.77	68.83	8.70	44.25
90	14.56	72.78	5.12	26.03
120	14.78	73.90	8.95	45.47

En la *Figura 13*, se observa la gráfica obtenida del % de remoción de cadmio y cromo a diferentes tiempos en el MC600. El porcentaje de remoción del cadmio con este material aumenta al transcurrir el tiempo de contacto rebasando el 70% de remoción a los 120

minutos. El porcentaje de remoción de cromo llega al máximo en los primeros minutos y su comportamiento es muy irregular, ascendiendo y descendiendo, hasta que llega a un 45.47% después de 120 minutos de contacto.

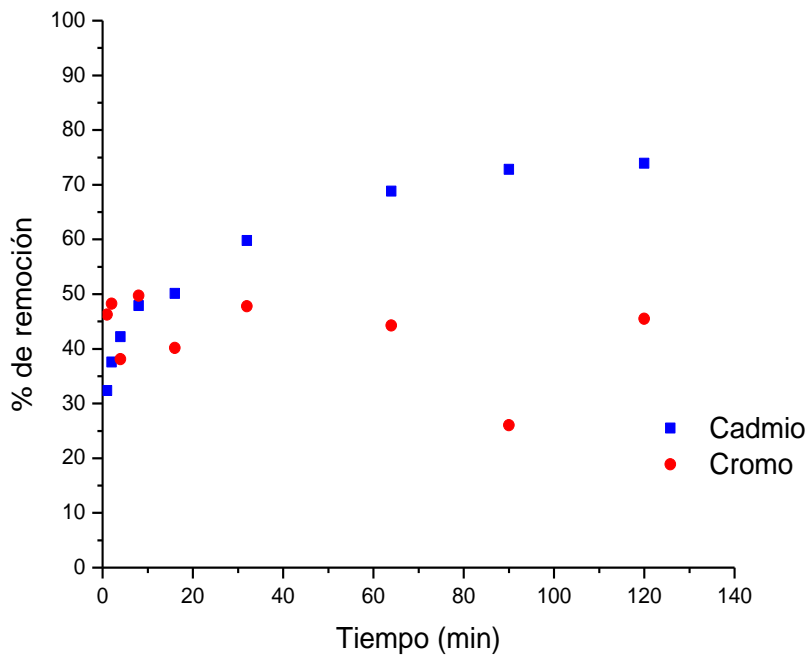


Figura 13. Gráfica del % de remoción de la solución bimetálica (cadmio y cromo) con el MC 600 a diferentes tiempos

En la *Tabla 14* se muestran los valores de la concentración del cadmio y cromo después de estar en contacto con el material carbonoso MC700. El cadmio tiene un comportamiento descendente, similar a los otros dos materiales, pero en mayor magnitud de 18.59 hasta los 0.96 mg/L. La concentración del cromo primero desciende y después asciende (10.51 – 12.26 mg/L), es decir, el material remueve rápidamente al cromo hasta saturarse y lo desorbe.

En la *Tabla 15* se presentan los valores de la capacidad de sorción del cadmio y el cromo con diferentes tiempos utilizando al material carbonoso MC 700. El cadmio presenta una capacidad de sorción de 19.01 mg/g y un 43.3 % de remoción. El cromo es removido y desorbido rápidamente por el MC 700.

Tabla 14. Resultados de la concentración del cadmio y cromo a diferentes tiempos de contacto con el MC 700

tiempo (min)	C _t de Cadmio (mg/L)	C _t de Cromo (mg/L)
2	18.59±1.67	10.87±0.97
4	15.52±0.58	10.56±1.87
8	13.72±0.82	11.32±0.26
16	11.16±0.59	11.68±1.55
32	9.06±0.41	12.00±1.13
64	6.68±0.42	12.05±2.25
90	2.57±0.39	10.51±1.59
120	2.49±0.68	11.00±0.70
140	1.40±1.10	10.62±1.40
160	1.05±0.05	12.26±0.89
180	0.96±0.14	11.15±1.13

Tabla 15. Resultados de la capacidad de sorción y el % de remoción de cadmio y cromo en el MC 700

tiempo (min)	Cadmio		Cromo	
	qt (mg/g)	% de remoción	qt (mg /g)	% de remoción
2	1.41	7.07	8.80	44.74
4	4.48	22.42	9.11	46.31
8	6.28	31.39	8.35	42.47
16	8.85	44.23	7.99	40.62
32	10.94	54.68	7.67	39.01
64	13.32	66.62	7.62	38.74
90	17.43	87.14	9.16	46.59
120	17.51	87.57	8.67	30.67
140	18.60	93.00	9.05	46.01
160	18.95	94.75	7.41	37.67
180	19.01	95.05	8.52	43.33

Los tres materiales carbonosos remueven a la solución bimetálica de cadmio y cromo, pero el material carbonoso MC 700 remueve hasta un 95% de cadmio y 41% promedio de cromo como se observa en la *Figura 13*.

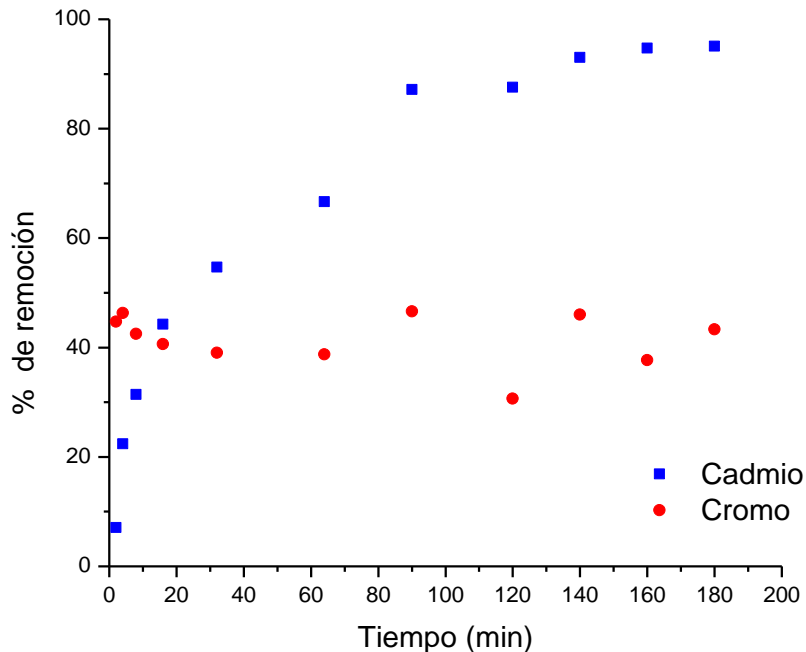


Figura 14. Gráfica del % de remoción de la solución bimetálica (cadmio y cromo) con el MC700 a diferentes tiempos

4.2.3.2 Ajuste a modelos cinéticos

A continuación se presentan los valores y las gráficas que obtuvieron al aplicar los modelos cinéticos linealizados (Lagergren, Ho y Elovich) a los tres materiales carbonosos (MC 500, MC600 y MC 700) en la solución bimetálica de cadmio y cromo.

En la *Tabla 16*, se muestra los valores de tiempo, q_t y t/q_t , los cuales describen el comportamiento del contacto entre la solución bimetálica y el MC500. En la *Figura 15* se mostrará, el ajuste lineal de los datos de cadmio al modelo de pseudo-segundo orden. El cadmio se comporta bajo la siguiente ecuación $y = 0.0627x + 0.0783$ con un coeficiente

de correlación de 0.9995. Los datos también se ajustaron a los modelos de Lagergren y Elovich obteniendo como coeficiente de correlación de 0.926 y 0.9887, respectivamente pero ambos fueron descartados, ya que el modelo de Ho, es más aproximado a 1.

Tabla 16. Valores del t , q_t y t/q_t del contacto del cadmio en la solución bimetálica y el MC 500

tiempo (min)	q_t (mg/g)	t/q_t (min g/ mg)
1	12.907	0.077
2	12.722	0.157
4	13.688	0.292
8	14.390	0.556
16	13.593	1.177
32	14.920	2.145
64	15.347	4.170
90	15.702	5.732
120	15.943	7.527

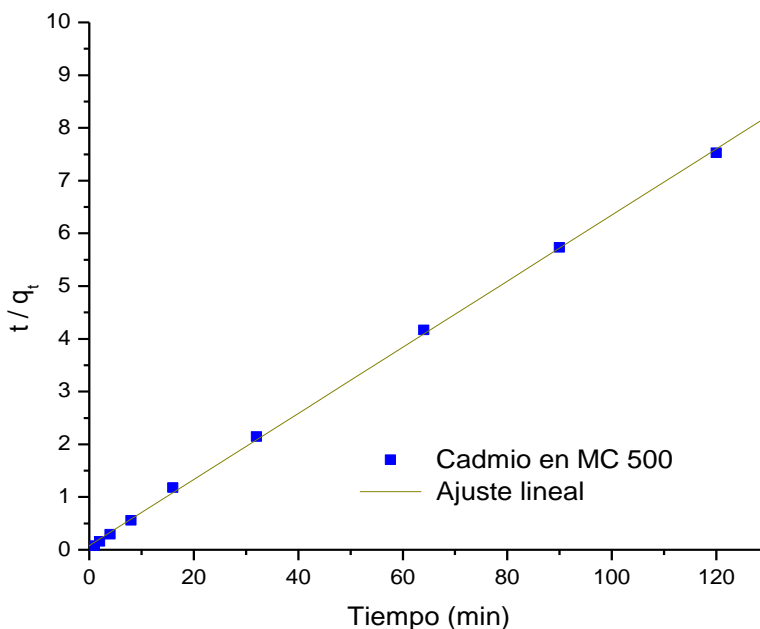


Figura 15. Ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden de los valores de cadmio después del contacto con MC 500

En la *Tabla 17* se observan los datos del contacto entre el cromo en la solución bimetálica y el MC500, estos se analizaron con los tres modelos cinéticos obteniendo como resultado la siguiente ecuación lineal $y = 0.119x + 0.0481$, con $R^2 = 0.9989$ perteneciente al modelo de pseudo-segundo orden como se puede observar en la *Figura 16*. Los resultados del ajuste al modelo de primero y segundo orden, ambos modelos no se ajustaron a una linealidad, por lo tanto, ambos modelos fueron descartados.

Tabla 17. Valores del t, qt y t/qt del contacto del cromo en la solución bimetálica y el MC 500

Tiempo (min)	qt (mg/g)	t/qt (min g/ mg)
1	9.04	0.1107
2	9.26	0.2159
4	8.58	0.4664
8	8.45	0.9464
16	7.68	2.0842
32	7.79	4.1096
64	8.53	7.5029
90	8.36	10.7613
120	7.29	16.4534

En la *Tabla 18* se muestran los valores del tiempo, qt y t/qt resultado del contacto del cadmio en la solución bimetálica con el MC 600. Los datos del cadmio residual se ajustaron a los tres modelos cinéticos, en este caso, el cadmio se ajustó al modelo cinético de pseudo segundo orden obteniendo la siguiente ecuación lineal $y = 0.0667x + 0.247$ y con un coeficiente de correlación de 0.9958 (ver *Figura 17*). El modelo de Lagergren presentó una $R^2 = 0.9808$ y el modelo de Elovich una $R^2 = 0.9788$, ambos modelos fueron descartados.

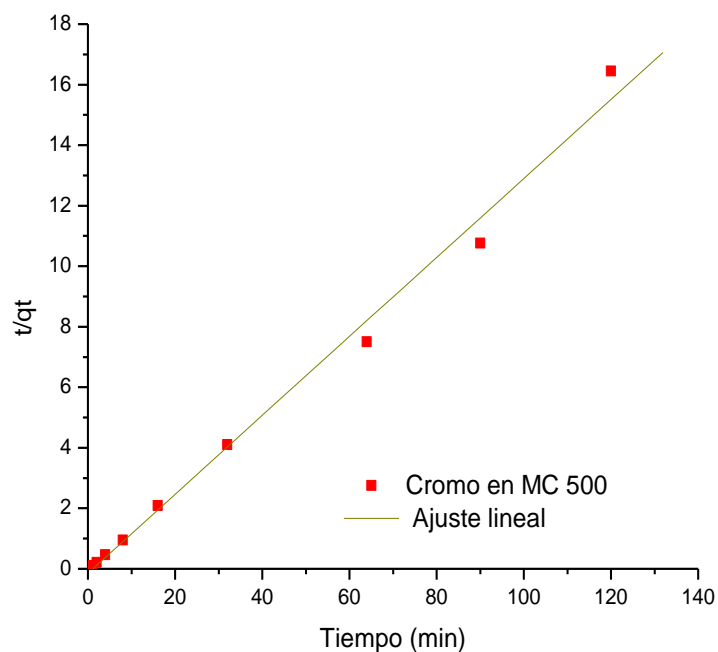


Figura 16. Ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden de los valores de cromo después del contacto con MC 500

Tabla 18. Valores del t, qt y t/qt del contacto del cadmio en la solución bimetálica y el MC 600

tiempo (min)	qt (mg/g)	t/qt (min g/ mg)
1	6.47	0.1546
2	7.51	0.2662
4	8.45	0.4736
8	9.58	0.8350
16	10.03	1.5960
32	11.95	2.6775
64	13.77	4.6491
90	14.56	6.1829
120	14.78	8.1187

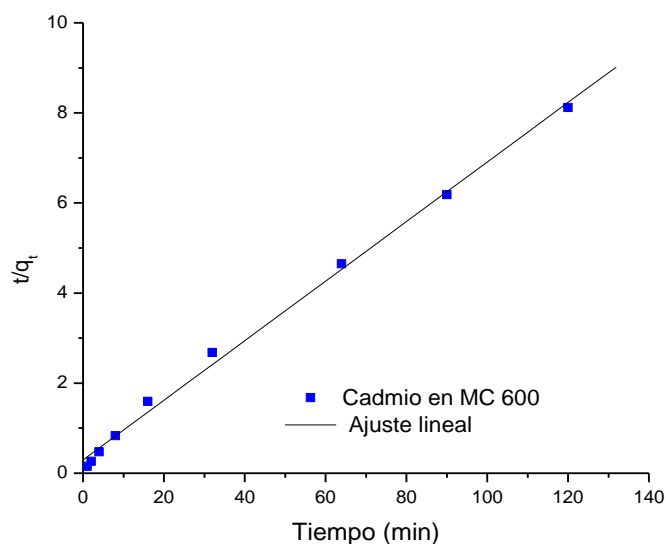


Figura 17. Ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden de los valores de cadmio después del contacto con MC 600

En la *Tabla 19*, se muestran los valores de t , q_t y t/q_t del contacto del cromo en la solución bimetálica y el MC600. El cromo presentó el mejor ajuste al modelo cinético pseudo segundo orden, obteniendo la siguiente ecuación $y = 0.1121x + 0.0215$ y una R^2 de 0.9992 (ver *Figura 18*). El modelo de primero y segundo orden no se ajustaron a la linealidad por ello, fueron descartados.

Tabla 19. Valores del t , q_t y t/q_t del contacto del cromo en la solución bimetálica y el MC 600

tiempo (min)	q_t (mg/g)	t/q_t (min g/ mg)
1	9.097	0.1099
2	9.493	0.2107
4	7.500	0.5333
8	9.777	0.8183
16	7.897	2.0262
32	9.397	3.4055
64	8.703	7.3535
120	8.947	13.4128

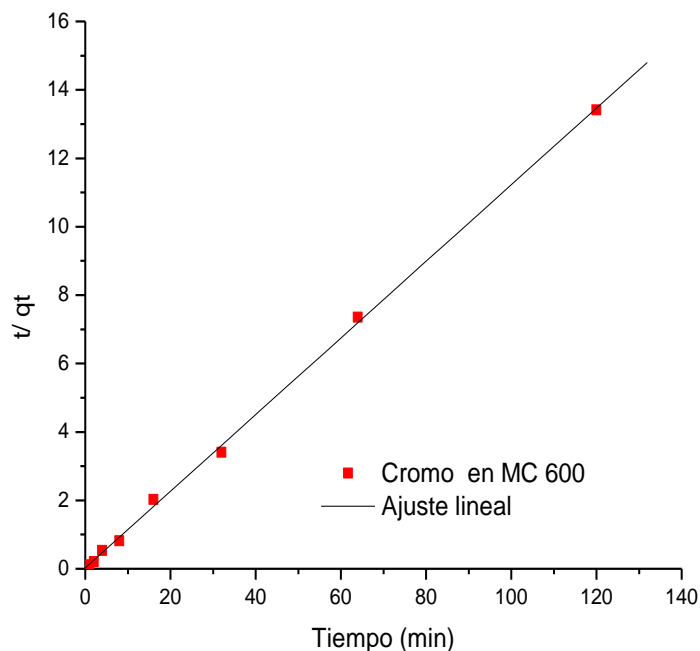


Figura 18. Ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden de los valores de cromo después del contacto con MC 600

En la *Tabla 20* se observan los datos de la cantidad adsorbida del cadmio al estar en contacto con el material carbonoso MC700 en distintos tiempos, estos se analizaron con los tres modelos cinéticos obteniendo una $R^2 = 0.6115$ para el modelo de primer orden, $R^2 = 0.9902$ con el segundo orden y una $R^2 = 0.9902$ con el modelo de pseudo-segundo orden. La ecuación que modela el comportamiento es $y = 0.0462x + 1.1515$ (ver *Figura 19*), que corresponde al modelo de pseudo- segundo, los otros dos modelos fueron descartados.

Los valores de t , qt y t/qt del cromo en contacto con el MC700 (*Tabla 21*) se analizaron con los tres modelos cinéticos, el mejor ajuste lo presentó el modelo de pseudo segundo orden con una R^2 de 0.9964 (*Figura 20*) y los describe la siguiente ecuación $y=0.1144x + 0.1161$. Los otros modelos no se ajustan a la linealidad correspondiente y por ello, fueron descartados.

Tabla 20. Valores del t , q_t y t/q_t del contacto del cadmio en la solución bimetálica y el MC 700

Tiempo (min)	q_t (mg/g)	t/q_t (min g/ mg)
2	1.414	1.415
4	4.485	0.892
8	6.277	1.274
16	8.845	1.809
32	10.936	2.926
64	13.324	4.803
90	17.428	5.164
120	17.514	6.852
140	18.600	7.527
160	18.990	8.425
180	19.010	9.469

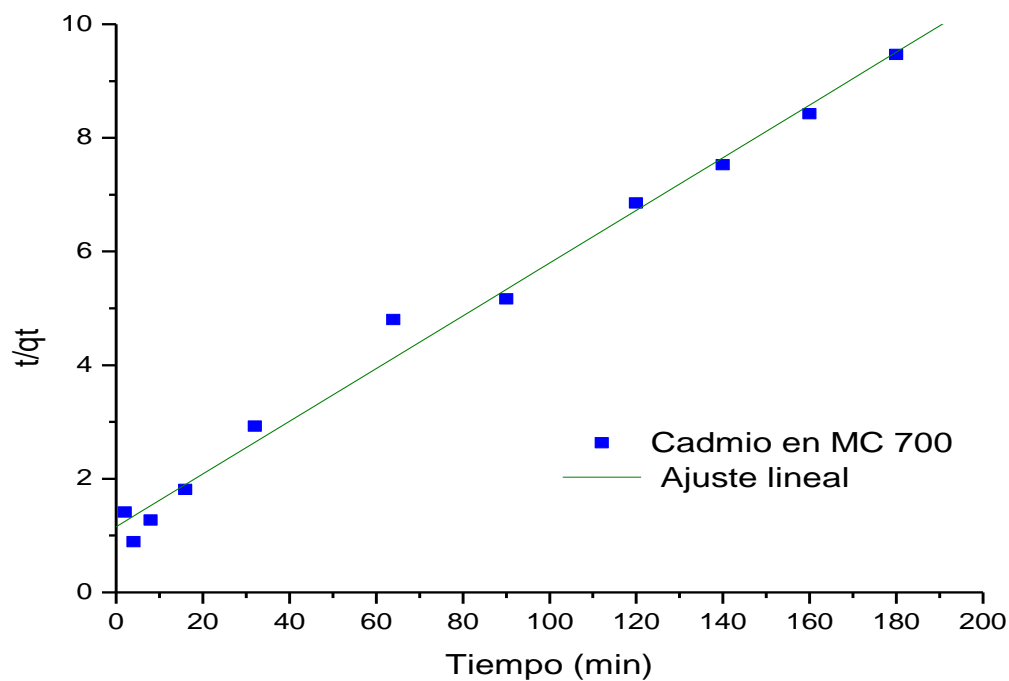


Figura 19. Ajuste lineal al modelo de pseudo segundo orden de los valores de cadmio después del contacto con MC 700

Tabla 21. Valores del t, qt y t/qt del contacto del cromo en la solución bimetálica y el MC 700

Tiempo (min)	qt (mg/g)	t/qt (min g/ mg)
1	8.573	0.12
2	8.800	0.23
4	9.110	0.44
8	8.353	0.96
16	7.990	2.00
32	7.673	4.17
64	7.620	8.40
90	9.163	9.82
120	8.671	13.84
140	9.050	15.47
180	8.523	21.12

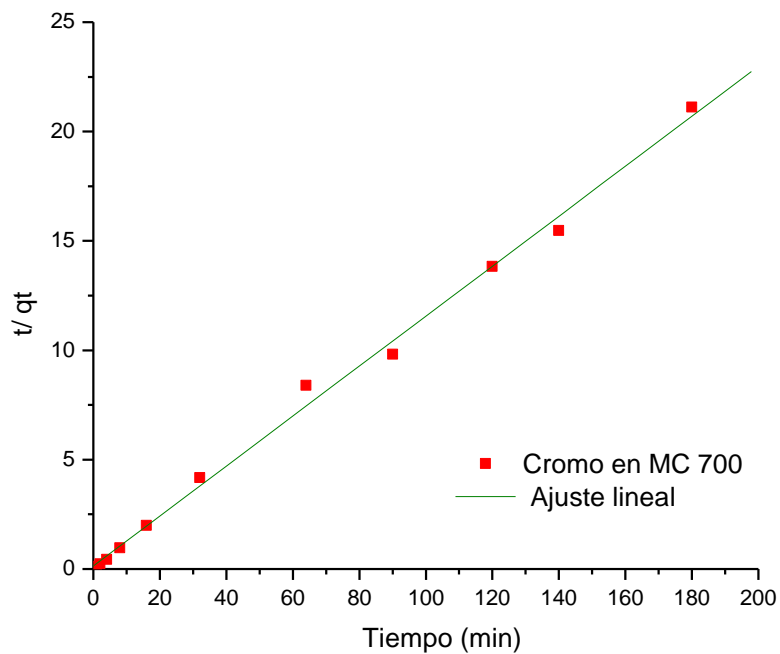


Figura 20. Ecuación lineal obtenida del modelo de segundo orden del cromo y el MC 700

Los materiales MC 500, MC 600 y MC 700, se ajustan mejor al modelo de pseudo segundo orden, es decir, se realiza una quimisorción donde los iones metálicos del cadmio y el cromo se adhieren a la superficie sobre ciertos tipos de sitios activos en la superficie de los materiales.

En la tabla 22 se observan los valores de las q_e , k y R^2 , tanto para el cadmio como para el cromo en los materiales MC 500, MC 600 y MC 700, obteniendo un máximo de q_e 22.46 mg de cadmio/g de MC 700 y 8.75 mg de cromo /g de MC 600.

Tabla 22. Constantes de pseudo-segundo orden de la remoción bimetálica de cadmio y cromo con los tres materiales carbonosos

Adsorbente	Cadmio			Cromo		
	q_e (mg /g)	K (g /mg min)	R^2	q_e (mg /g)	K (g /mg min)	R^2
MC-500	15.94	0.0499	0.9995	8.40	0.2947	0.9989
MC-600	14.99	0.0180	0.9958	8.75	0.5432	0.9997
MC-700	22.42	0.0018	0.9934	8.74	0.1127	0.9959

4.2.3.3 Modelo de Langmuir y Freundlich

En la Tabla 23 se muestran los valores de Q^0 , b y R^2 obtenidos de las isothermas de sorción utilizando el modelo de Langmuir a partir de los datos de C_e y q_e , con los tres materiales carbonosos obtenidos de la pirólisis de los lodos residuales a 500, 600 y 700°C mediante su modelación en el programa **Simulard 1.0** (Brunett Zarza Karilyn, Colín Cruz Arturo y Trujillo Reyes Jessica) para cada metal en la solución bimetálica. En esta tabla se observa que el valor de R^2 más alto, lo presentó el cadmio y el MC 500, al compararse con el cromo y los otros dos materiales carbonosos. En general estos coeficientes de correlación obtenidos son relativamente bajos por ello, los datos fueron modelados con Freundlich.

Tabla 23 Valores de Q^0 , b y R^2 obtenidos del modelo de Langmuir

Adsorbente	Absorbato	Q^0	Langmuir b	R^2
MC 500	Cd	20.19	0.084	0.828
	Cr	5.32	-0.721	0.056
MC 600	Cd	13.96	0.183	0.797
	Cr	15.16	-2.79	0.034
MC 700	Cd	15.51	6.81	0.055
	Cr	15.39	-6.35	0.024

En la Tabla 24 se observan los valores de K_F , n y R^2 obtenidos de las isotermas de sorción utilizando el modelo de Freundlich a partir de los datos de C_e y q_e , con los tres materiales carbonosos obtenidos de la pirólisis de los lodos residuales a 500, 600 y 700°C mediante su modelación en el programa Simulard con cada metal en la solución bimetálica. Observándose, el material carbonoso MC 600 presenta el coeficiente de correlación más alto que es de 0.81 para el cadmio, mientras el cromo en los tres materiales presenta coeficientes de correlación muy bajos, por lo tanto, estos datos también se analizarán en un sistema bimetálico.

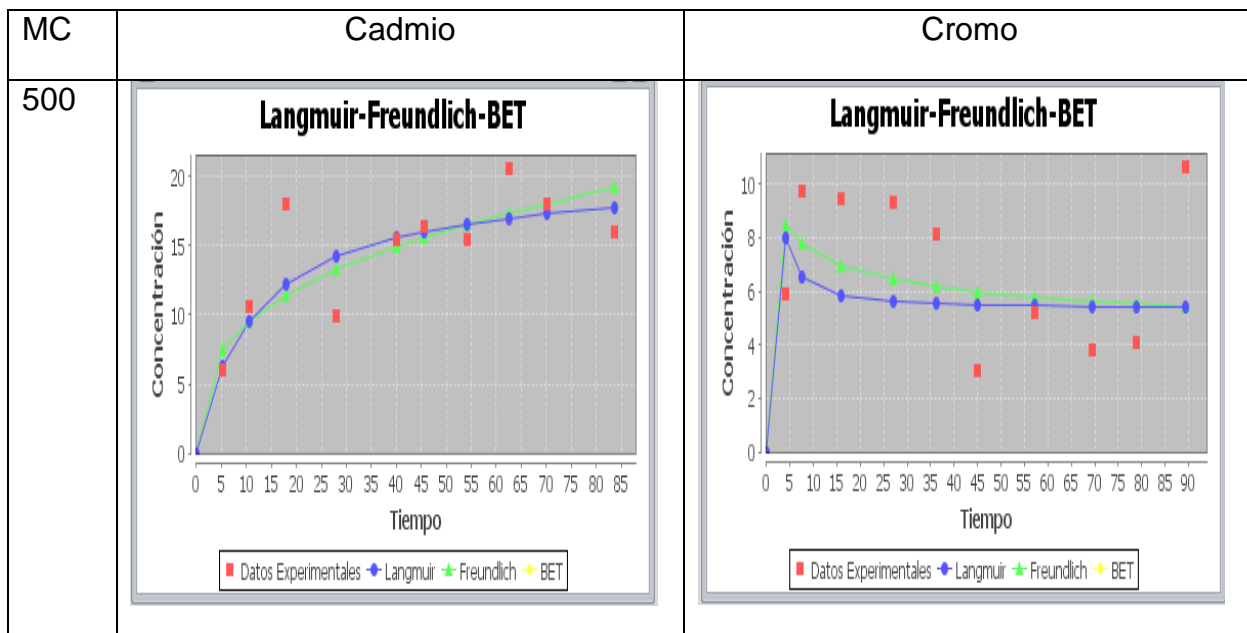
Tabla 24 Valores de K_F , n y R^2 obtenidos del modelo de Freundlich

Adsorbente	Absorbato	k_F (mg/g)	Freundlich n	R^2
MC 500	Cd	4.31	2.96	0.658
	Cr	10.43	-6.89	0.110
MC 600	Cd	4.00	3.31	0.817
	Cr	18.89	-18.58	0.101
MC 700	Cd	16.68	-113.4	0.001
	Cr	16.03	-234.45	0.001

En la figura 21, se muestran los ajustes realizados a los datos experimentales con los modelos de Langmuir y Freundlich en la solución bimetálica (cadmio-cromo) con cada uno de los materiales carbonosos. En base a lo que se observa en la figura 21 y a los coeficientes de correlación del modelo de de Langmuir, el cadmio en los tres materiales carbonosos presenta un tendencia a este modelo, esto permite realizar el análisis de los datos con el modelo de Markham-Benton que es mejor conocido como Langmuir extendido, ya que los experimentos se realizaron en solución bimetálica por lo tanto el tamaño de los iones en solución, el radio ionico de cada metal, la fuerza ionica del medio, la humedad del adsorbente, el tamaño de los poros, la temperatura, entre otros, afectan la sorción de ambos metales (Metcalf & Eddy 2003).

4.2.3.4 Modelo Markham-Benton

En la teoría encontramos diversos modelos de adsorcion de multicomponentes, pero en este caso, se utilizó el modelo bimetálico de Markham-Benton debido a que el cadmio en los tres materiales presentó una cierta tendencia a Langmuir como se muestra en la *Figura 21*.



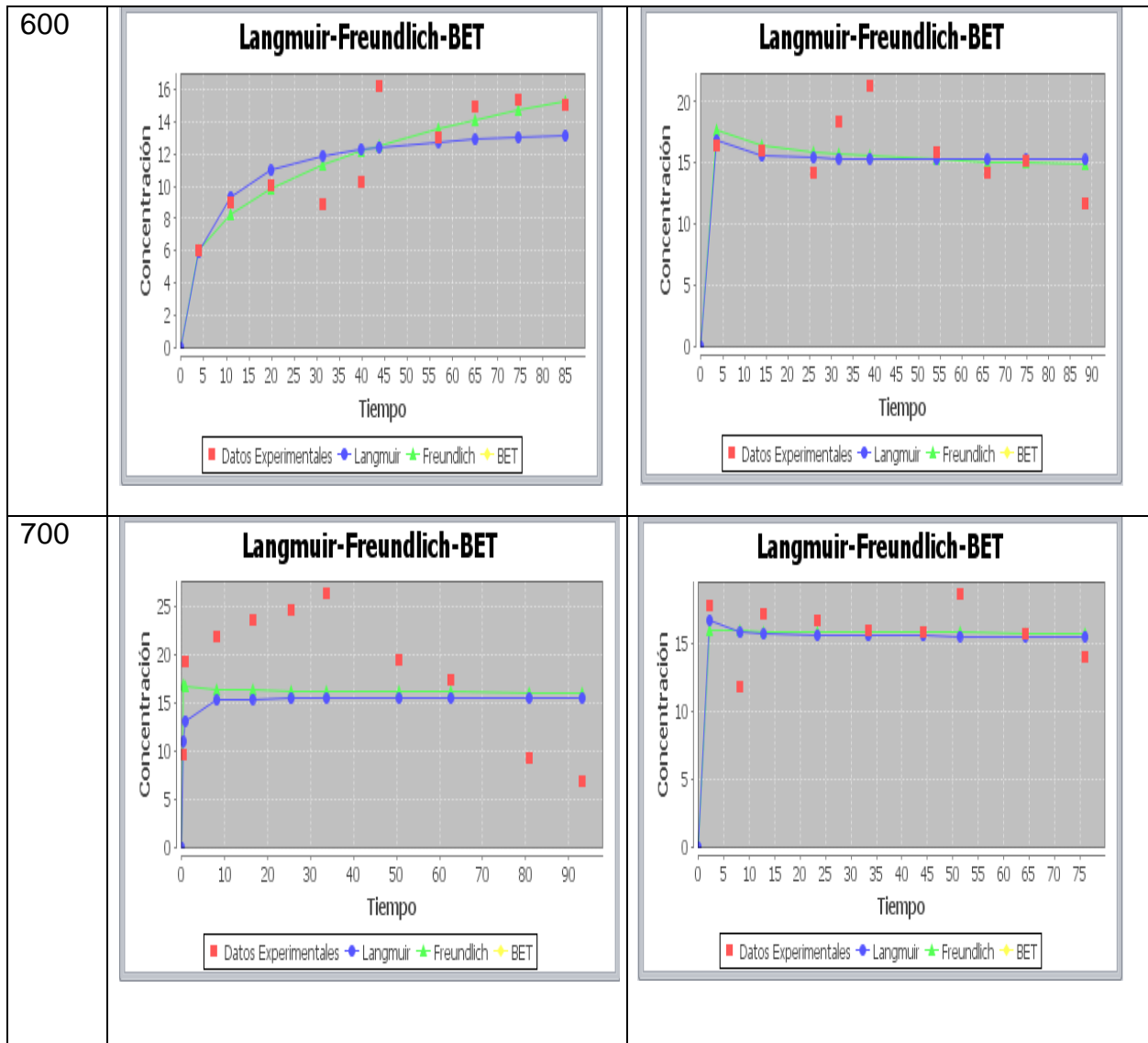


Figura 21 Ajuste de los datos a los diferentes modelos

En la figura 22 se muestran los ajustes realizados a los datos obtenidos de las isotermas de sorción de la solución bimetálica de cadmio y cromo con los tres materiales pirolizados. Observado que los coeficientes de correlación son bajos pero se sigue mostrando, la misma tendencia de afinidad para remover el cadmio más que el cromo, una de las posibilidades podría ser a la diferencia de radios iónicos entre el cadmio y el cromo.

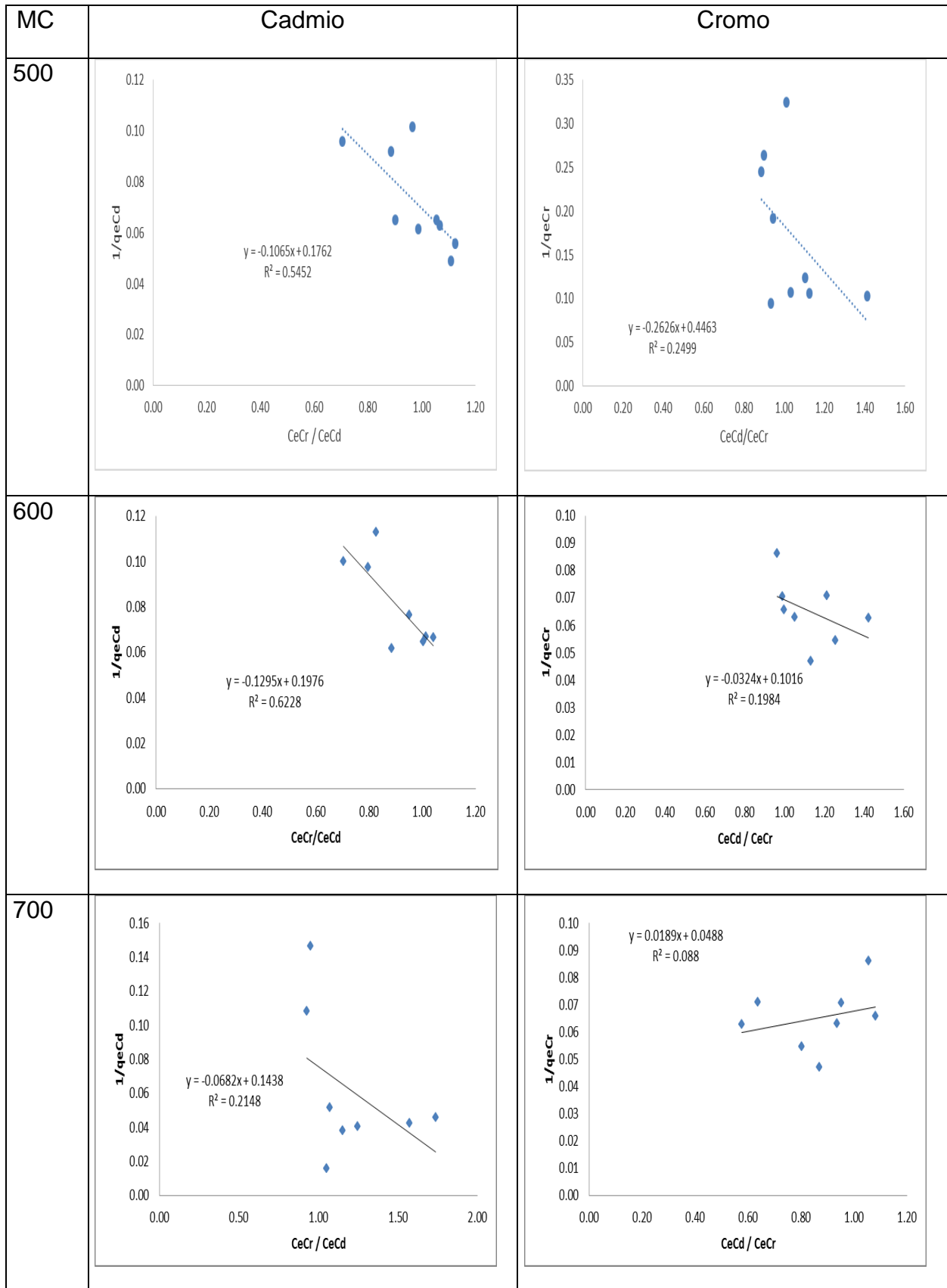


Figura 22 Ajuste de los datos al modelo de Markham-Benton

En base a las gráficas y tabla anteriores se puede observar, que la solución bimetálica puede ser removida por los tres materiales carbonosos en diferentes proporciones, mientras que el material MC 500 presenta mayor afinidad por el cadmio. El MC700 presenta menor remoción de cadmio. El cromo fue adsorbido de manera similar por los tres materiales. El material carbonoso pirolizado a 600°C, es el material que remueve en general ambos metales en un mayor porcentaje en comparación con los otros dos materiales. Esto puede deberse a las características fisicoquímicas de los adsorbatos, las fuerzas iónicas de la solución y las fuerzas de enlace que presentan los adsorbatos con los diferentes grupos funcionales que tiene los materiales, además la adsorción puede verse afectada por la morfología, el tamaño, forma y distribución de los poros, que limita o favorece la sorción.

Capítulo

5 Conclusiones, sugerencias y referencia bibliográficas

Conclusiones

- ✓ La morfología de lodo residual cambió de ser una superficie en formas de capas de cera derretida a materiales con una superficie con poros de diferentes formas y tamaños hasta que llegó a los 750 °C, donde se observó fisuras en el material.
- ✓ La textura de material pirolizado a 400°C se modificó; de ser un material macro-mesoporoso a ser un material meso-microporoso al ser pirolizado a 750°C, estos cambios se observaron en el incremento del área superficial de 4 a 75 m²/g; la forma de los poros cambiaron de tener poros con cuello de botella a poros en forma de ranura al incrementar la temperatura de pirólisis permitiendo el desarrollo una estructura microporosa.
- ✓ El lodo residual y los materiales carbonosos están compuesto principalmente por carbono, oxígeno, hidrógeno, silicio, entre otros. Estos elementos se asocian a la presencia de agua, fenoles, alcoholes, ácidos carboxílicos, estructuras alifáticas, aminas y amidas, alquenos y grupos aromáticos, carbonatos, carbonatos de calcio y estructuras Si-O-Si ó Si-O-C. En el caso de los materiales carbonosos algunos grupos funciones fueron eliminados (agua, las amidas, los alquenos y los grupos aromáticos) por efecto de la temperatura de pirólisis, especialmente los grupos oxigenados.
- ✓ Los materiales MC 500, MC 600 y MC 700, se ajustan mejor al modelo de segundo orden, es decir, se realiza una quimisorción donde los iones metálicos del cadmio y el cromo se adhieren a la superficie sobre ciertos sitios activos en la superficie de los materiales.
- ✓ El material MC 600 fue el adsorbente la solución bimetálica de cadmio y cromo.
- ✓ En esta investigación se comprueba que la temperatura de pirólisis le confirió a los materiales carbonosos propiedades físicas, químicas, estructurales y texturales diferentes y estas afectan su capacidad de sorción, en especial en la solución bimetálica de cadmio y cromo.

Sugerencias

- ✓ Probar la modificación de los materiales carbonosos provenientes de la pirólisis de los lodos residuales activándolos químicamente con ácido fosfórico para mejorar su capacidad adsorptiva.
- ✓ Realizar pruebas con soluciones que contengan 3,4, o más especies químicas
- ✓ Probar el modelo interpartícula
- ✓ Probar el modelo de Freundlich extendido
- ✓ Realizar las pruebas con difenilcarbazida
- ✓ Variar el pH y la temperatura para la adsorción.

Referencia bibliográficas

1. Abe T., Amagasa Y., Yoshihara S., (2007). The effect of temperature and metal contents on the removal of NO₂ by activated carbons. *Carbon*, Vol. 45. pp 1717-1718.
2. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR, 1995.
3. Almaráz, C., (2004). Comparación entre la eficiencia de remoción de Cadmio (II) y Plomo (II) en solución acuosa por Ectodermis de opuntia y Clinoptilolita natural. Tesis de maestría. Facultad de Química, UAEMEX, Toluca, México.
4. Andreoli, C. V., Von-Sperling M. e Fernández, F., (2001). Principios do tratamento biológico se águas residuárias, lodos de esgotos: tratamento e disposição final. Departamento do Engenharia Sanitaria e Ambiental – DESA – UFMG, Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR. Belo Horizonte, Brazil. Vol. 6.
5. ATSDR (2000) Toxicological profile for chromium. U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry
6. Bagreev Andrey, Bandosz Teresa J. and Locke David C. (2001). Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon*. Vol. 39. 1971-1979.

7. Badosz Teresa J. and Block Karin. (2006). Effect of pyrolysis temperature and time on catalytic performance of sewage sludge/industrial sludge-base composite adsorbents. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 67. 77-85.
8. Barrios J.A., Rodriguez A., González A., Jiménez B., y Maya C. (2000). Destrucción de coniformes y huevos de helmintos en lodos fisicoquímicos por vía ácida. *Memorias XII Congreso Nacional 2000.FEMISCA.AIDIS.Morelia, Michoacán México. Año 1.No.1. Tomo1. pp 913.*
9. Brunett Zarza Karilyn, Colín Cruz Arturo y Trujillo Reyes Jessica. 2012. Simulard 1.0, programa de computación. No. de registro 03-2012-070513190700-01. Regsitro Publico del derecho de autor. Gobierno Federal (SEP).
10. Campbell H. W. and Bridle, T. R., (1985). Sludge Management by Thermal Conversion to Fuels. Conference on "New Directions and Research in Waste Treatment and Residuals Management", Vancouver, B. C. June.
11. Chauhan Divya, Jaiswal Meha and Sankararamakrishnan Nalini. (2012). Removal of cadmium and hexavalent chromium from electroplating waste water using thiocarbamoyl chitosan. *Carbohydrate Polymers*. Vol.88. 670– 675.
12. Chen J.L. and Wang L., (2000). Removing copper, zinc and lead ion by granular activated carbon in pretreated fixed bed columns. *Separation and Purification Technology*, Vol. 19 (3), pp 157-167.
13. Chun Young Nam, Kim Seong Cheon and Yoshikawa Kunio. (2012). System development and analysis for producing high quality gas and activated sludge char. *Journal of Mechanical Science and Technology*. Vol. 26 (1). 241-250.
14. Colín Cruz Arturo. (1994). Estudio integral de lodos residuales. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, Estado de México. pp 12-45

15. Colín Cruz Arturo. (2007). Obtención de un carbón activado proveniente de la pirólisis de lodos residuales y su evaluación como material de sorción. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería. UAEM, Toluca, México.
16. Colín-Cruz, A; López-Castañares, R; Olea-Cardoso, O; Barrera-Díaz, C. y Valdez-Flores, C., (2001). Products generated from the thermal treatment of sewage sludge. Specialized conference on Sludge management: regulation, treatment, utilization and disposal. México, International Water Association, pp 164-171.
17. Cortés, Raúl. (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-clorofenol. Tesis doctoral. Facultad de Ingeniería. UAEM, Toluca, México, mayo, 2007.
18. Deveci Huseyin y Kar Yakup. (2013). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pirólisis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 19 190–196.
19. Díaz C., Fall Ch., Quentin E., Jiménez M., Esteller M., Garrido S., López C. y García D. (2003). Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas. RIPDA-CYTED y CIRA-UAEM. pp 68-85.
20. Fang Ping, Cen Chaoping, Chen Dingsheng and Tang Zhixiong. (2010) Carbonaceous Adsorbents Prepared from Sewage Sludge and Its Application for Hg⁰ Adsorption in Simulated Flue Gas. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. Vol. 18 No. 2. 231-238.
21. Febrianto, J., Kosasih, A.N., Sunarso, J., Ju, Y-H, Indraswati, N., Ismadji, S. 2009 Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *J. Hazard. Mater.* 162, 616–645.
22. Fierro V., Torne´-Fernández V., Montané D. and Celzard A.. (2008). Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol.111. 276–284.
23. Fitzer E., Köchling K. H., Boehm H. P. and Marsh H., (1995). Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995), *Pure Applied Chemistry*, Vol. 67 (3), pp 473-506.

24. Fytili, D. and Zabaniotou, A. (2007). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (1), 116–140.
25. Fonts I., Azuara M., Gea G. and Murillo M.B. . (2009). Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 85. 184–191.
26. Fonts Isabel, Gea Gloria, Azuara Manuel, Ábrego Javier and Arauzo Jesús. (2012). Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol.16. 2781– 2805.
27. García Barneto Agustín, Ariza Carmona José, Martín Alfonso José Enrique and Díaz Blanco Jesús. (2009). Kinetic models based in biomass components for the combustion and pyrolysis of sewage sludge and its compost. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 86. 108.
28. Graham N., Chen X.G. and Jayaseelan, S., (2001). The potential application of activated carbon from sewage sludge to organic dyes removal. *Water Science and Technology*, Vol. 43, pp 245-252.
29. Gupta V. K., Suhas I. A. and Saini, V. K., (2004). Removal of Rhodamine B, fast green, and Methylene Blue from Wastewater Using Red Mud, an Aluminum Industry Waste, India, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 43 (7), pp 1740 -1747.
30. Gutiérrez-Segura E., Colín-Cruz A., Fall C., Solache-Ríos M. and Balderas-Hernández P., (2009) Comparison of Cd–Pb adsorption on commercial activated carbon and carbonaceous material from pyrolysed sewage sludge in column system. *Environmental Technology*. Vol. 30. No. 5. 455-461.
31. Gutiérrez-Segura E., Solache-Ríos M., Colín-Cruz A. and Fall C., (2012). Adsorption of cadmium by Na and Fe modified zeolitic tuffs and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *Journal of Environmental Management*. Vol. 97. 6-13.
32. González M.T., Rodríguez Reinoso F., García A. N. and Marcilla A., (1997). CO₂ activation of olive stones carbonized under different experimental conditions. *Carbon*, Vol. 35, pp 159-165.

33. Heimann R.B., Evsyukov S.E. and Koga Y., (1997). Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon*, Vol. 35, pp 1654-1658.
34. Hishiyama Y., Kaburagi Y., Yoshida A., (2007). Absorption factor for carbon materials in an X-ray diffractometer. *Carbon*, Vol.45 (8), pp 1717-1718.
35. Hsieh C. and Teng H., (2000). Influence of Mesopore volume and Adsorbate Size on Adsorption Capacities of Activated Carbons in Aqueous Solutions. *Carbon*, Vol. 38, pp 863-869.
36. Hossain Mustafa K., Strezov Vladimir and Nelson Peter F., (2009). Thermal characterisation of the products of wastewater sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol.88. 442-446.
37. Inguanzo M., Méndez J. A., Fuentes E. and Pis J. J., (2001). Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 58 (59), pp 943-954.
38. Ishizuka A., Machida M. and Tatsumoto H., (2007). Comparison of various por structure analysis methods for activated carbons using nitrogen adsorption and desorption; *Carbon*, Vol. 45. pp 1717-1718.
39. Jindarom Charothon, Meeyoo Vissanu, Kitiyanan Boonyarach, Rirksomboon Thirasak and Rangsunvigit Pramoch. (2007). Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 133. 239–246.
40. Juang R-S., Wu F.-Ch. and Tseng R-L. . (2002). Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Vol. 201. 191–199.
41. Kadirvelu K. and Namasivayam C. (2003). Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research*, Vol. 7 (2), pp 471-478.

42. Kante Karifala, Qiu Jieshan, Zhao Zongbin, Chang Yu and Teresa J. Bandosz. (2008). Role of oil derived carbonaceous phase in the performance of sewage sludge-based materials as media for desulfurization of digester gas. *Applied Surface Science*. Vol. 254. 2385–2395.
43. Kargi F. and Ozmihci S., (2005). Comparison of adsorption performances of powdered activated sludge and powdered activated carbon for removal of turquoise blue dyestuff. *Process Biochemistry*, Vol. 40, pp 2539-2544.
44. Kavan L. and Kastner J., (1994). Carbyne forms of carbon: continuation of the story. *Carbon*, Vol. 32, pp 1533-1536.
45. Leofanti G., Padovan M., Tozzola G. and Venturelli B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*. Vol. 41. 207-219.
46. Leyva Roberto, V. Flores José, E. Díaz Paola y S. Berber. María (2008). Adsorción de Cromo(VI) en Solución Acuosa sobre Fibra de Carbón Activado. *Información Tecnológica*. Vol. 19(5), 27-36
47. Lillo- Ródenas M. Angeles, Ros Anna, Fuente Enrique, Montes-Morán Miguel A., Martín María J. and Linares-Solano Angel. (2008). Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 142. 168-174.
48. Lozano Y.A., (2006). Aprovechamiento agrícola de los lodos (biosólidos) de las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas., <http://www.quimica.unal.edu.co/investigaciones/agricola.html>.
49. Machida Motoi, Fotoohi Babak, Amamo Yoshimasa, Ohba Tomonori, Kanoh Hirofumi y Mercier Louis. 2012. Cadmium (II) adsorption using functional mesoporous silica and activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 221– 222 . 220– 227
50. Madhava M., Chandra Rao G.P., Seshaiyan K., Choudary N.V. and Wang M.C., (2008). Activated carbon from Ceiba pentandra hulls, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions. *Waste Management*, Vol. 28, pp 849-858.
51. Mathialagan T. and Viraraghavan T., (2003). Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions by Vermiculite. *Separation Science Technology*, Vol. 38 (1), pp 57-76.
52. Méndez A., Gascó G., Freitas M. M. A., Siebielec G., Stuczynski T. and Figueiredo J. L., (2005). Preparation of carbon-based adsorbents from pirólisis and air activation of sewage sludges. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 108 (1-2), pp 169-177.

53. Metcalf & Eddy (2003). Wastewater engineering: treatment and reuse. 4^a Ed. McGraw-Hill, Inc. U. S. A. pp. 1138-1162.
54. Monsalvo Victor Manuel, Fernandez Mohedano Angel and Rodriguez Juan Jose. (2011). Activated carbons from sewage sludge. Application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. Desalination. Vol. 277. 377–382.
55. Noll, Kenneth E., Gounaris, Vassilios and Wain-Sun Hou. (1992) Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control. Lewis Pub ISBN: 0873713400/ 087371-340-0. pp 420.
56. Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección Ambiental.- Lodos y biosólidos.- Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de agosto de 2003.
57. NOM-001-SEMARNAT-1996, SEMARNAT, Norma Oficial Mexicana, Diario Oficial de la Federación, 23 de abril de 2003.
58. NOM-002-SEMARNAT-1996, SEMARNAT, Norma Oficial Mexicana, Diario Oficial de la Federación, 23 de abril de 2003
59. NOM-127-SSA1-2000, SSA, (modificación) Norma Oficial Mexicana, Diario Oficial de la Federación, 22 de noviembre de 2000.
60. Norma oficial mexicana NOM-052-SEMARNAT,2003, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente, publicada en el Diario Oficial de la Federación.
61. Noyola R. A., Vega G. E., Ramos H. J. G. y Calderón, M. C. G., (2000) Alternativas de tratamiento de aguas residuales. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA). 3^a Ed. México
62. Owlad Mojdeh, Kheireddine Aroua Mohamed, Wan Daud Wan Ashri y Baroutian Saeid. (2009). Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Water and Wastewater: A Review. Water Air Soil Pollut. Vol. 200.59–77.
63. Otero M., Rozada F., Morán A., Calvo L.F. and García A. I. . (2009): Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects. Desalination. Vol. 239. 46–57.
64. Panda L., Das B., Rao D.S. and B.K. Mishra. (2011). Application of dolochar in the removal of cadmium and hexavalent chromium ions from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials. Vol. 192. 822– 831.
65. Passe-Coutrin N., Altenor S., Cossement D., Jean-Marius C. and Gaspard S. . (2008) .Comparison of parameters calculated from the BET and Freundlich isotherms

obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 111. 517–522.

66. Peng Fu, Song Hu, Lushi Sun, Jun Xiang, Tao Yang, Anchao Zhang and Junying Zhan. (2009). Structural evolution of maize stalk/char particles during pyrolysis. *Bioresource Technology*. Vol. 100 4877–4883.

67. Pietrzak Robert and Bandosz Teresa J. . (2008). Interactions of NO₂ with sewage sludge based composite adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 154. 946–953

68. Pokorna E., Postelmans N., Jenicek P., Schreurs S., Carleer R. and Yperman J.. (2009). Study of bio-oils and solids from flash pyrolysis of sewage sludges. *Fuel*. Vol. 88. 1344–1350.

69. Qi Ying, Szendrak Daniel, Yuen Ronny Tsee Woon., Hoadley Andrew F.A and Mudd Gavin. (2011). Application of sludge dewatered products to soil and its effects on the leaching behaviour of heavy metals. *Chemical Engineering Journal* Vol.166. 586–595.

70. Ramalho R.S., (1993). *Tratamiento de aguas residuales*. Editorial Reverté S.A., España.

71. Rao, V.M., Sastri, M.N. (1980), “Solvent-Extraction of Chromium-A Review”, *Talanta*, 27(10), 771-777.

72. Reinoso Francisco, (2005). Carbón activado: estructura, preparación y aplicaciones. *Revista Uniandes*. Colombia. pp 66-69.

73. Rivero, M.J., Primo, O., Ortiz, M.I. (2004), “Modelling of Cr (VI) Removal from Polluted Groundwaters by Ion Exchange”, *J. Chem. Technol. Biot.*, 79(8), 822-829.

74. Rio S., Faur-Brasquet C., Le Coq L. and Le Cloirec P. (2005). Production and Characterization of Adsorbent Materials from an Industrial Waste. *Adsorption*. Vol. 11. 793–798.

75. Rio S., Le Coq L., Faur C., Lecomte D. and Le Cloirec P. (2006). Preparation of adsorbents from sewage sludge by steam activation for industrial emission treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. Vol. 84. No. B4: 258–264.

76. Rio S., Faur B.C., Lecoq L. and Le Cloirec P., (2005). Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge. *Environmental Science & Technology*, Vol.39 (11), pp 4249 – 4257.

77. Rodríguez-Reinoso F., (1989). Comité internacional para la caracterización y la terminología del carbón, *Carbon*, Vol. 27, pp 305-312

78. Rodríguez-Reinoso, F .2005. Porosity in Carbons: Modeling. *Activated Carbon Marsh*.

79. Rodríguez Estupiñán Jenny Paola. (2011). Modificación y Caracterización Calorimétrica de Carbón Activado Granular, para la Remoción de Cd (II) y Ni (II) en

Adsorción Simple y Competitiva. Universidad Nacional de Colombia .Facultad de Ciencias, Departamento Química Bogotá, Colombia.

80. Ros A., Lillo-Ródenas M.A., Fuente E., Montes-Morán M.A., Martín M.J. and Linares-Solano A., (2006). High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere*, Vol.65 (1), pp 132-140.

81. Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Sing, K. (1999). *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. Ed. Academic Press.

82. Samarás P., Papadimitriou C.A., Haritou I. and Zouboulis A. I. . (2008). Investigation of sewage sludge stabilization potential by the addition of fly ash and lime. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 154. 1052–1059.

83. Salazar, E., Ortiz, M.I., Urtiaga, A.M., Irabien, J.A. (1992a), “Equilibrium and Kinetics of Cr (VI) Extraction with Aliquat 336”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1516-1522.

84. Sánchez S.C., (2004). Remoción de tricloroetileno, fenol, metilterbutiléter y remazol amarillo de soluciones acuosas, por cenizas provenientes de la pirólisis de lodos residuales. Tesis de maestría, Facultad de Química, Toluca, México.

85. Seredych Mykola and Bandosz Teresa J., (2007). Sewages sludge as single precursor of development of composite adsorbents/catalysts. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 128 (1), pp 59-67.

86. Silveira I. C. T., Rosa D., Monteggia L. O., Romeiro G. A., Bayer E. and Kutubuddin M., (2001). Recycle of wet blue leather shavings by low temperature conversion. Specialized. Conference on Sludge Management: regulation, treatment, utilization and disposal. International Water Association. October 25-27. México. pp 180-184.

87. Sing, K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, (1985). *Pure Applications Chemistry*, Vol. 57, 603.

88. Scott Stuart A., Dennis John S., Davidson John F and Hayhurst Allan N. . (2006). Thermogravimetric measurements of the kinetics of pyrolysis of dried sewage sludge. *Fuel*. Vol. 85. 1248–1253.

89. Schmitt M. Fernandes., C. P, da Cunha Neto J. A. B., Wolf F. G, dos Santos. V. S. S. . (2013) Characterization of pore systems in seal rocks using Nitrogen Gas Adsorption combined with Mercury Injection Capillary Pressure techniques. *Marine and Petroleum. Geology*. Vol. 39 138-149.

90. Slejko Frank L., (1985). *Adsorption Technology: a step-by-step, Approach to Process Evaluation and Application*, Ed. Marcel Dekker, Inc., U.S.A.

91. Smith K.M., Fowler G.D., Pullket S. and Graham N. J. D. . (2009). Review. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research*. Vol.43. 2569 – 2594.

92. Suzuki M., (1997). Role of adsorption in water environment processes. *Water Science and Technology*. Vol. 35 (7), 1-11.
93. Torres-Pérez J., Solache-Ríos M., Colín-Cruz A., (2008). Sorption and desorption of dye remazol yellow onto a Mexican surfactant-modified clinoptilolite-rich tuff and a carbonaceous material from pyrolysis of sewage sludge *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 187 (1-4), pp 303-313.
94. Thamilarasu P. and Karunakaran K. (2013). Kinetic, equilibrium and Thermodynamyc studies on removal of Cr (VI). By activated carbon prepared from *Ricinus Communis* seed shell. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 91. 9-18.
95. Thipkhunthod Puchong, Meeyoo Vissanu, Rangsunvigit Pramoch, Kitiyanan Boonyarach, Siemanond Kitipat and Rirksomboon Thirasak. (2006). Pyrolytic characteristics of sewage sludge. *Chemosphere*. Vol 64. 955–962.
96. Tsai Wen-Tien, Chang Jeng-Hung, Hsien Kuo-Jung and Chang Yuan-Ming. (2009) Production of pyrolytic liquids from industrial sewage sludges in an induction-heating reactor. *Bioresource Technology*. Vol. 100. 406–412.
97. Vieira F., Cisneros I., Rosa N.G., Trindade G.M. and Mohallem N.D.S., (2006); Influence of the natural flake graphite particle size on the textural characteristic of exfoliated graphite used for heavy oil sorption. *Carbon*, Vol. 44 (12), pp 2590-2592.
98. Wang Xue-Jiang, Xia Si-qing, Chen Ling, Zhao Jian-fu, Chovelon Jean-marc, Nicole Jaffirezic-renault. (2006). Biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous dried activated sludge. *Journal of Environmental Sciences*. Vol 18, No 5. 840-844.
99. Weber W. and Liu K., (1985). Determination of mass transport parameters for fixed-bed adsorbers. *Chemical Engineering Communications*, Vol. 6, pp 49-54.
100. Youssef A.M., El-Nabarawy Th. and Samra S.E., (2004). Colloids and surfaces A: Physicochemical Engineerin Aspects Vol. 235, pp 153-163.
101. Xiaohua Wang and Jiancheng Jia. (2012) .Effect of Heating Rate on the Municipal Sewage Sludge Pyrolysis Character. *Energy Procedia*. Vol. 14. 1648 – 1652.
102. Xi Xiaoli y Guo Xiali.2013. Preparation of bio-charcoal from sewage sludge and its performance on removal of Cr (VI) from aqueous solutions *Journal of Molecular Liquids*. Vol. 183. 26–30