



# **Preparación y caracterización de carbón activado a partir de ripio de billetes y aplicación al tratamiento de efluentes del proceso de impresión de papel moneda**

**María Paula Franco Cadena**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería Departamento de Ingeniería Química y Ambiental  
Bogotá D.C., Colombia  
2013



# **Preparación y caracterización de carbón activado a partir de ripio de billetes y aplicación al tratamiento de efluentes del proceso de impresión de papel moneda**

**María Paula Franco Cadena**

Trabajo final presentado como requisito parcial para optar al título de:  
**Magíster en Ingeniería - Ingeniería Ambiental**

Director:  
Ph. D Hugo Ricardo Zea Ramírez

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería Departamento de Ingeniería Química y Ambiental  
Bogotá D.C., Colombia  
2013



## Resumen

Se estudió la preparación de carbón activado a partir de ripio de billetes mediante un tratamiento térmico, y su aplicación en el tratamiento de efluentes del proceso de impresión de papel moneda. Se determinaron las temperaturas experimentales para la preparación del carbón de ripio a través de un análisis termo gravimétrico y se preparó el carbón variando factores de temperatura, tiempo de pirólisis y mezcla con urea.

Se caracterizó el producto obtenido por área superficial mediante sortometría de adsorción de nitrógeno, y se evaluó su capacidad de remoción de materia orgánica en términos del cambio en la demanda química de oxígeno de un efluente industrial generado en el proceso de impresión de billetes, parámetro medido antes y después de ser tratado el efluente con el carbón de ripio.

Se encontró que los factores que afectan de manera positiva la generación de mayores áreas superficiales son la mezcla del ripio con urea y la temperatura de pirólisis; El área superficial más alta obtenida fue  $365\text{m}^2/\text{g}$  en las condiciones de  $800^\circ\text{C}$ , tiempo de pirólisis de 1 hora y mezcla de ripio con urea en relación de 1:4.5 en peso correspondientemente. El tratamiento del efluente industrial de imprenta con el carbón de mayor área superficial, mostró que el carbón consiguió una capacidad de remoción del 69% de materia orgánica en términos de la reducción de la demanda química de oxígeno, deduciéndose que el ripio de billetes es un residuo que puede reaprovecharse dentro del mismo proceso industrial que lo genera.

**Palabras clave:** papel moneda, DQO, carbón activado, vertimiento impresión.

## Abstract

The preparation of activated carbon from the residue of deteriorated banknotes was studied, as well as its application in the treatment of effluents originated in the process of paper money printing. During implementation, the experimental temperatures for obtaining activated carbon from banknotes were determined through a thermo gravimetric analysis, and carbon was produced by varying factors of temperature, pyrolysis time and ratio of mixture of banknote's residue with urea.

The specific surface area of the carbon was characterized, by using nitrogen gas adsorption, and its ability to remove organic matter was evaluated, in terms of the change in the chemical oxygen demand of an industrial effluent from the banknote printing process, a parameter measured before and after having treated the effluent with the carbon.

It was found that the factors that positively affect the generation of higher surface areas are the mixing of banknote's residue with urea and the pyrolysis temperature; the highest surface area obtained was  $365\text{m}^2/\text{g}$  under the conditions of  $800^\circ\text{C}$ , pyrolysis time of 1 hour and banknotes residue mixing ratio with urea of 1:4.5 by weight correspondingly. The treatment of the industrial effluent with banknotes carbon showed that the carbon had a removal capacity of 69% of organic matter, in terms of reduction of the chemical oxygen demand, suggesting that the banknotes residue can be reused within the same industrial process that produces it.

**Keywords:** Banknotes, activated carbon, cod, printing wastewater.

## Contenido

	<b>Pág.</b>
Resumen.....	V
Abstract .....	VI
Contenido.....	VII
Lista de figuras .....	IX
Lista de tablas.....	X
Lista de símbolos y abreviaturas .....	XI
Introducción.....	1
1. Marco teórico.....	3
1.1 Carbón activado .....	3
1.1.1 Obtención.....	3
1.2 Fenómeno de adsorción.....	4
1.2.1 Isotermas de adsorción .....	4
1.2.2 Modelo Langmuir .....	5
1.2.3 Modelo BET .....	6
1.3 Ripio de billetes.....	6
1.3.1 Proceso de impresión de billetes .....	7
1.3.2 Tratamiento del efluente industrial .....	9
2. Metodología experimental .....	11
2.1 Caracterización ripio de billetes.....	12
2.1.1 Análisis próximo .....	12
2.1.2 Análisis termo gravimétrico .....	12
2.2 Preparación carbón activado .....	12
2.3 Caracterización carbón activado.....	14
2.3.1 Área superficial .....	14
2.3.2 Capacidad de remoción materia orgánica .....	14
3. Resultados y análisis.....	16
3.1 Ripio de billetes.....	16
3.1.1 Microscopía de barrido electrónico .....	16
3.1.2 Termo gravimetría y análisis próximo.....	17
3.2 Carbón activado de ripio .....	19
3.2.1 Área superficial .....	19
3.2.2 Estructura microscópica y composición.....	23
3.3 Capacidad remoción de materia orgánica .....	26
4. Conclusiones y recomendaciones .....	29
4.1 Conclusiones .....	29

VIII Preparación y caracterización de carbón activado a partir de ripio de billetes y aplicación al tratamiento de efluentes del proceso de impresión de papel moneda

---

4.2	Recomendaciones .....	30
	Bibliografía .....	31
Anexo A.	Tasa de pérdida de masa de ripio .....	33
Anexo B.	Regresión lineal datos isoterma carbón de ripio.....	35
Anexo C.	Análisis DQO.....	43
C.1	Descripción procedimiento AWWA 5220D.....	43
C.2	Resultados DQO .....	44
Anexo D.	Resultados fluorescencia rayos X.....	46

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1:</b> Clasificación IUPAC para isotermas de adsorción (Carmody, Frost, & Xi, 2007). .....	4
<b>Figura 1-2:</b> Ripio de billetes suelto y en presentación compacta (briquetas). .....	7
<b>Figura 1-3:</b> Proceso de impresión (Banco de la República Colombia, 2012). .....	8
<b>Figura 1-4:</b> Residuos generados en la impresión de billetes y tipo de disposición. ....	8
<b>Figura 1-5:</b> Diagrama del tratamiento de agua residual resultado de un proceso de impresión de papel moneda (Zumin, Wen-tian, & Zong-jian, 2009). .....	9
<b>Figura 2-6:</b> Metodología de trabajo .....	11
<b>Figura 2-7:</b> Equipo para pirólisis Mini-mite™ Thermo Scientific Lindberg/Blue M .....	14
<b>Figura 3-8:</b> Imagen SEM de fibra de algodón (Carmody, Frost, & Xi, 2007). .....	16
<b>Figura 3-9:</b> Imagen SEM de ripio de billete.....	17
<b>Figura 3-10:</b> Termo gravimetría ripio: Variación de peso de la muestra en función de la temperatura.....	18
<b>Figura 3-11:</b> Isotermas de adsorción y desorción para CA con alta $A_{BET}$ .....	21
<b>Figura 3-12:</b> Isotermas de adsorción para CA preparados a 700°C. ....	22
<b>Figura 3-13:</b> Isotermas de adsorción para CA preparados a 800°C. ....	22
<b>Figura 3-14:</b> Imagen SEM carbón de ripio.....	23
<b>Figura 3-15:</b> Detalle de porosidades en el carbón de ripio.....	24
<b>Figura 3-16:</b> Detalle de partículas soportadas en el carbón de ripio.....	24
<b>Figura 3-17:</b> Mapeo de elementos.....	25
<b>Figura C-18:</b> Escala colorimétrica titulación para DQO.....	43

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 2-1:</b> Diseño experimental para preparación del CA.....	13
<b>Tabla 2-2:</b> Parámetros caracterización efluente de imprenta (APHA, AWWA, & WPCF, 2005).....	15
<b>Tabla 3-3:</b> Resultados análisis próximo ripio (NTC 4467, EPA 1684).....	18
<b>Tabla 3-4:</b> Resultados área superficial CA de ripio preparados.....	19
<b>Tabla 3-5:</b> ANOVA de factores individuales.....	20
<b>Tabla 3-6:</b> ANOVA de interacción entre factores. ....	20
<b>Tabla 3-7:</b> ANOVA de interacciones entre factores para CA preparados con urea.....	20
<b>Tabla 3-8:</b> Volumen de microporos para CA producidos.....	23
<b>Tabla 3-9:</b> Resultados fluorescencia de rayos X del CA. ....	25
<b>Tabla 3-10:</b> Caracterización efluente de proceso imprenta. ....	26
<b>Tabla 3-11:</b> Resultados DQO de muestras de efluente tratadas con CA de ripio e industrial.....	26
<b>Tabla 3-12:</b> Resultados absorción atómica de muestras de efluente tratadas con CA de ripio.....	27

## Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolo	Término	Unidad
A	Área	m <sup>2</sup>
A <sub>BET</sub>	Área superficial específica BET	m <sup>2</sup> /g
a <sub>m</sub>	Área molecular	nm <sup>2</sup> /molécula
α	Nivel de significación análisis de varianza	Adimensional
CA	Carbón activado	
CO	Monóxido de carbono	
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono	
DQO	Demanda química de oxígeno	mg O <sub>2</sub> /L
FAS	Sulfato ferroso amónico Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	
gl	galón	
N <sub>2</sub>	Nitrógeno	
nd	Dato no disponible	
P/P <sub>o</sub>	Presión de vapor relativa	Adimensional
P <sub>o</sub>	Presión de vapor saturado	Adimensional
R	réplica	
r:u	Relación en peso ripio a urea	Adimensional
SEM	Microscopia de barrido electrónico ( <i>Scanning electron microscope</i> )	
T	Temperatura	°C
t	Tiempo	minutos
TGA	Termo gravimétrico	

XII Preparación y caracterización de carbón activado a partir de ripio de billetes y aplicación al tratamiento de efluentes del proceso de impresión de papel moneda

---

## Introducción

La importancia del uso extensivo del carbón activado en el tratamiento final de emisiones gaseosas y efluentes industriales contaminados, radica en su gran área superficial, su alta capacidad de adsorción y que puede ser diseñado para funciones específicas. Entre muchas de sus aplicaciones se encuentran la purificación de aguas en industria alimenticia, la decoloración de vertimientos del sector gráfico y textil, la remoción de compuestos tóxicos en la industria metalúrgica y el sector agroquímico, entre otros.

Los procesos de activación del carbón pueden ser del tipo físico o químico, ambos partiendo de materia prima carbonácea como madera, cáscaras o pepas de frutos. La activación física o térmica, la cual será objeto de estudio en este trabajo, se basa en la pirólisis del material en una atmósfera inerte u oxidante (aire, vapor de agua y dióxido de carbono entre otros) a temperaturas entre los 800°C y 1000°C. La activación química se realiza mezclando la materia prima con agentes deshidratantes como ácidos y bases, seguida de una pirólisis a menor temperatura que la activación térmica, para que el agente químico aumente el área superficial del carbón. Otra forma que puede usarse para generar porosidad en la materia prima es la mezcla de esta con aditivos que durante el tratamiento térmico se descompongan en forma de gas, dejando vacíos en la estructura; siguiendo esa idea, se reporta en trabajos recientes, que materiales metálicos mezclados con urea y sometidos a temperaturas mayores a 500°C, muestran un efecto de fragmentación *-shattering-* cuando la urea se descompone en gases de rápida expansión, produciendo nano partículas metálicas altamente dispersas y dejando el material base como una matriz porosa (Soliman, Phillips, & Zea, 2010) y (Zea, Luhrs, & Phillips, 2011).

El carbón activado no se utiliza en todo tipo de industria debido a su alto costo, la dificultad para su regeneración y el valor de su disposición final. El precio del carbón activado depende de su calidad y función específica, en Colombia su valor se encuentra entre 0.5 USD/kg para carbones industriales y 3.0 USD/kg para carbones especiales (Klose, Rincón, & Gómez, 2010). Por estas razones es comercialmente interesante la investigación sobre producción de carbones de alto rendimiento mediante procesos de conversión económicos, a partir de materias primas disponibles a bajo costo y con alto contenido de materia orgánica, como pueden ser los residuos agrícolas y lodos residuales no peligrosos.

En este punto de explorar materias primas de bajo costo para producir carbón activado, es donde el residuo de billetes deteriorados se convierte en objeto de estudio. Los billetes fabricados en fibra de algodón son producidos mundialmente por bancas centrales y empresas especializadas, y

tienen una vida útil que va de los 13.8 meses hasta más de los 27.6 meses en el caso de los billetes de alta denominación en circulación en Colombia (Uribe Escobar, 2010). Al terminar su función monetaria, el billete deteriorado es destruido, siendo picado finamente hasta volverlo un confeti llamado ripio que posteriormente se descarta. Anualmente en Colombia al menos 169 millones de piezas de billetes son destruidas lo que equivale a cerca de 172.4 toneladas de ripio; el método de disposición final varía según el país, siendo común la disposición en relleno sanitario y en horno de incineración, aunque la tendencia es reciclar el ripio mediante compostaje como abono (Marincovic, Pritchard, Binder, & da Silva, 2011).

Las tintas de seguridad y otros productos empleados en el proceso de impresión de billetes, contaminan el vertimiento final de este tipo de industria, que se caracteriza por presencia de color, alta demanda química de oxígeno y alta concentración de sólidos disueltos (Zumin, Wentian, & Zong-jian, 2009). El tratamiento de estas aguas residuales se realiza tradicionalmente con tierras filtrantes y otros procesos de floculación y coagulación, teniéndose un control final mediante adsorción con carbón activado para eliminar trazas de contaminantes.

Basado en lo anterior, este trabajo estudia la preparación de carbón activado a partir de ripio y su aplicación en el tratamiento de efluentes del proceso de impresión de papel moneda, con el fin de reaprovechar este residuo dentro del mismo proceso industrial que lo genera. El objetivo general del proyecto es determinar si el ripio de billetes puede usarse para producir carbón activado bajo diferentes condiciones de temperatura, de tiempo de pirólisis y de mezcla con urea. Siguiendo el mismo concepto los objetivos específicos son:

- Determinar las temperaturas experimentales para preparación del carbón de ripio a través de un análisis termo gravimétrico.
- Preparar carbón activado variando condiciones de temperatura, tiempo de pirólisis y relación en peso de urea a ripio.
- Caracterizar el ripio y el carbón obtenido por área superficial mediante sortometría de adsorción de nitrógeno.
- Evaluar la capacidad de remoción de materia orgánica en los carbones obtenidos, en términos del cambio en la demanda química de oxígeno (DQO) de un efluente industrial del proceso de impresión de billetes, antes y después de ser tratado con el carbón de ripio (porcentaje de reducción de DQO).

El alcance del trabajo es explorar una nueva alternativa de aprovechamiento para el ripio de billetes, alternativa limitada a un proceso de conversión térmico y a la aplicación en el tratamiento específico de un vertimiento industrial; posteriormente este alcance puede extenderse a la optimización de las condiciones para producción del carbón y a la aplicación de este producto en la remoción de otros contaminantes en efluentes líquidos o emisiones gaseosas.

# 1. Marco teórico

## 1.1 Carbón activado

El carbón activado (CA) es un material que presenta una estructura porosa polidispersa con diferentes tamaños y formas. Las porosidades, de acuerdo al tamaño, se definen como microporos (diámetro menor a 2nm), mesoporos (diámetro entre 2nm y 50nm) y macroporos (diámetros superiores a 50nm). Se asume que los microporos ocupan en 95% de la superficie del CA y son los que determinan la capacidad de adsorción dependiendo que la molécula del adsorbato sea lo suficientemente pequeña para entrar en ellos; CA microporosos se caracterizan por áreas superficiales entre los 800 y 1500m<sup>2</sup>/g. Los mesoporos pueden corresponder al 5% de la superficie y pueden ser de interés al emplearse en adsorción de moléculas de mayor tamaño; finalmente los macroporos son estructuras que existen en el carbón y actúan como conductos de pasaje entre el adsorbato y los microporos y mesoporos.

### 1.1.1 Obtención

La producción de CA se puede realizar mediante activación física o química. En la activación física o térmica se presentan dos etapas, la primera corresponde a la pirólisis o degradación térmica del material orgánico a temperaturas menores a los 800°C, durante la cual se eliminan compuestos volátiles y se aumenta la concentración de carbono fijo, el cual inicialmente se arregla irregularmente en placas entrelazadas que dan origen a orificios. En la segunda etapa ocurre la activación, en la cual el material carbonizado es sometido a temperaturas superiores a los 800°C y a atmósferas oxidantes (aire, vapor de agua, dióxido de carbono, etc.), con el fin de eliminar completamente compuestos volátiles y desarrollar porosidades de diferente tamaño y forma, las cuales generan el aumento del área superficial específica del CA (Bansal & Goyal, 2005).

La activación química se realiza en una sola etapa a bajas temperaturas (400°C a 700°C) en presencia de agentes deshidratantes como ácido fosfórico, ácido sulfúrico e hidróxido de potasio entre otros. El uso de estos agentes reduce la pérdida de compuestos volátiles favoreciendo la producción de sólido carbonizado, por lo tanto aumenta el rendimiento en conversión de la materia prima a CA (Marsh, Heintz, & Rodríguez-Reinoso, 1997).

## 1.2 Fenómeno de adsorción

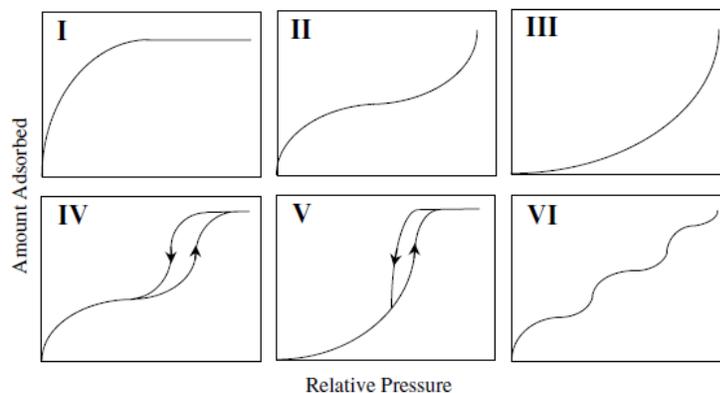
La superficie de los sólidos tiende a atraer y retener algunas sustancias que entran en contacto con ella. Cuando el sólido entra en contacto con un líquido o gas, puede ocurrir que la concentración de la sustancia sea mayor en la superficie del sólido que en la fase líquida o gaseosa. El fenómeno que produce esta mayor concentración superficial se denomina adsorción, es un proceso espontáneo, selectivo y casi siempre exotérmico. Dependiendo de la reactividad de la superficie, la naturaleza propia del adsorbente y el adsorbato y la temperatura de adsorción, el fenómeno puede ser del tipo físico (fisisorción) o químico (quimisorción).

La fisisorción consiste en que el adsorbato es atraído al adsorbente por fuerzas débiles de van der Waals, se caracteriza por un calor de adsorción del mismo orden que el calor de condensación (no excede los  $-20$  KJ/mol) y por la formación de capas de espesor variable en la superficie del adsorbente. Al contrario, en la quimisorción se presenta un enlace químico fuerte, el calor de adsorción puede estar entre los  $-40$  a  $-400$  KJ/mol y dada la especificidad de su enlace, tiende a formar capas del espesor de una molécula sobre el adsorbente (Bansal & Goyal, 2005).

### 1.2.1 Isotermas de adsorción

Si en un sistema de adsorbato-adsorbente se mantiene constante la temperatura, la cantidad en el equilibrio adsorbida por el adsorbente es función de la presión, por lo tanto los datos experimentales del sistema pueden presentarse en una isoterma de adsorción; para el caso de adsorción en fase gaseosa, la isoterma se grafica como cantidad de sustancia adsorbida en función de las presiones parciales ( $P/P_0$ ) del adsorbato. Dependiendo el tipo de adsorbato-adsorbente y las interacciones intermoleculares, se identifican 6 formas diferentes de isotermas (Figura 1-1) clasificadas por la IUPAC como:

**Figura 1-1:** Clasificación IUPAC para isotermas de adsorción (Carmody, Frost, & Xi, 2007).



- Tipo I: adsorción monocapa para adsorbentes microporosos con área superficial pequeña, común en la quimisorción.

- Tipo II: adsorción multicapa para adsorbentes macroporosos o no porosos que presentan fuertes interacciones adsorbato-adsorbente, común en la fisisorción.
- Tipo III: adsorción en adsorbentes macroporosos o no porosos que presentan débil interacción adsorbato-adsorbente y fuerte adsorbato-adsorbato.
- Tipo IV: presenta histéresis asociada a la condensación capilar en mesoporos.
- Tipo V: presenta débil interacción adsorbato-adsorbente en adsorbentes con mesoporos.
- Tipo VI: adsorción multicapa en superficies uniformes.

Existen diferentes modelos derivados de las isothermas, que intentan explicar el fenómeno de adsorción, siendo los más importantes los de Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Freundlich, Temkin, y Dubinin.

### 1.2.2 Modelo Langmuir

La ecuación de Langmuir se basa en un modelo cinético que considera que la adsorción está restringida a la formación de una capa de espesor mono-molecular y que el equilibrio dinámico del sistema se obtiene cuando la tasa de adsorción y desorción es igual (Gómez S. & González M., 2001). Empleado para explicar isothermas tipo I, el modelo de Langmuir se define con la Ecuación 1-1 así:

**Ecuación 1-1:**

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bP}{1 + bP}$$

Donde la fracción  $V/V_m$  corresponde al volumen de gas adsorbido sobre el volumen de adsorbato requerido para formar una capa mono-molecular, a una presión absoluta en equilibrio  $P$  y cuyo adsorbato tiene una constante  $b$  dependiente de su naturaleza. Dependiendo de la presión, pueden deducirse dos expresiones limitantes: la primera cuando la presión es baja y el término  $bP$  es menor a la unidad, lo que indica una proporción directa entre la cantidad adsorbida y la presión en equilibrio ya que  $V = V_m bP$ ; la segunda cuando la presión es alta, que indica que la adsorción es independiente de la presión ya que el máximo volumen adsorbido corresponde al volumen que forma la monocapa  $V = V_m$ .

La Ecuación 1-1 puede modificarse para obtener una relación lineal entre el volumen de gas adsorbido y la presión en equilibrio (Ecuación 1-2), de donde se puede obtener el valor de  $b$  y  $V_m$  por el intercepto con el eje Y, a su vez se puede calcular el área superficial del adsorbente:

**Ecuación 1-2:**

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m}$$

### 1.2.3 Modelo BET

El comportamiento de sólidos mesoporosos y no porosos que generan isothermas del tipo II y IV, puede explicarse con la ecuación Brunauer-Emmett-Teller (BET) derivado de la ecuación de Langmuir (Ecuación 1-3).

**Ecuación 1-3:**

$$V = \frac{V_m c P}{(P_0 - P) \left( 1 + \frac{[c - 1]P}{P_0} \right)}$$

Este modelo considera exclusivamente casos de fisiorción, donde solo la primera capa de moléculas adsorbidas y en directo contacto con el adsorbato queda unida, y esa capa actúa como una nueva superficie donde más moléculas se posan sucesivamente. La linealidad del modelo está limitada a valores de  $P/P_0$  entre los 0.05 y 0.35, cuando se obtiene una forma lineal manipulando la Ecuación 1-3:

**Ecuación 1-4:**

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} P/P_0$$

La gráfica de  $P/V(P_0 - P)$  contra  $P/P_0$  muestra una línea recta, cuyo valor de pendiente es igual a  $c-1/V_m c$  y el intercepto con el eje Y equivale a  $1/V_m c$ . Si la capacidad de la monocapa se expresa en volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente (como generalmente es reportada en equipos experimentales), el área específica del adsorbente se calcula como:

**Ecuación 1-5:**

$$A_{BET} = \frac{V_m}{22400} \times N \times a_m \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{g}$$

Donde  $N$  es el número de Avogadro y  $a_m$  el área de la molécula del gas empleado en el experimento, típicamente nitrógeno a 77 K (Bansal & Goyal, 2005).

## 1.3 Ripio de billetes

El papel moneda con el cual se fabrican los billetes, esta hecho generalmente de fibra de algodón dentro de la cual están inmersos elementos de seguridad como hilos y fibrillas multicolores de polímero metalizado, barnices de protección y tintas especiales. Para fabricar el papel moneda se tritura el algodón y se mezcla con material de relleno como adhesivos y colorantes, mezcla a la cual posteriormente se le integra un hilo metálico de seguridad y se le aplica una capa de almidón

para mejorar sus propiedades superficiales. Las tintas de seguridad empleadas en su impresión contienen sustancias orgánicas y metálicas que resisten el ataque de hasta 18 químicos diferentes, el desgaste por luz visible, el lavado con agua y las altas temperaturas. El uso de algodón como base de impresión le brinda resistencia y durabilidad al billete ante el desgaste natural que sufre en circulación, el uso de las tintas de seguridad le confieren protección ante el ataque de los elementos y ante falsificaciones, y los barnices de protección incrementan su vida útil aproximadamente en un 74%, de acuerdo con estudios recientes realizados sobre billetes colombianos (Uribe Escobar, 2010).

Cuando los billetes salen de circulación son picados finamente como procedimiento de seguridad y son dispuestos como ripio o briquetas (Figura 1-2). Países que utilizan papel moneda como Estados Unidos y Canadá tienen la práctica generalizada de disponer el ripio en relleno sanitario como residuo convencional, mientras Suiza lo dispone mediante incineración, métodos que tienen un impacto directo sobre costos de producción y en los componentes ambientales de suelo y aire (Wettstein & Lieb, 2000).

Otros países como Inglaterra y desde el año 2012 Colombia, han implementado el reciclaje del ripio como abono mediante tratamientos de compostaje (Cetina, 2012), ya que es un residuo considerado como no peligroso al no exceder las concentraciones máximas de contaminantes permitidas por la normatividad vigente en materia de residuos, concentraciones obtenidas a partir de una prueba de lixiviación para determinar características de toxicidad más conocida como *TCLP- toxicity characteristic leaching procedure* (Ministerio de Ambiente, 2005).

**Figura 1-2:** Ripio de billetes suelto y en presentación compacta (briquetas).

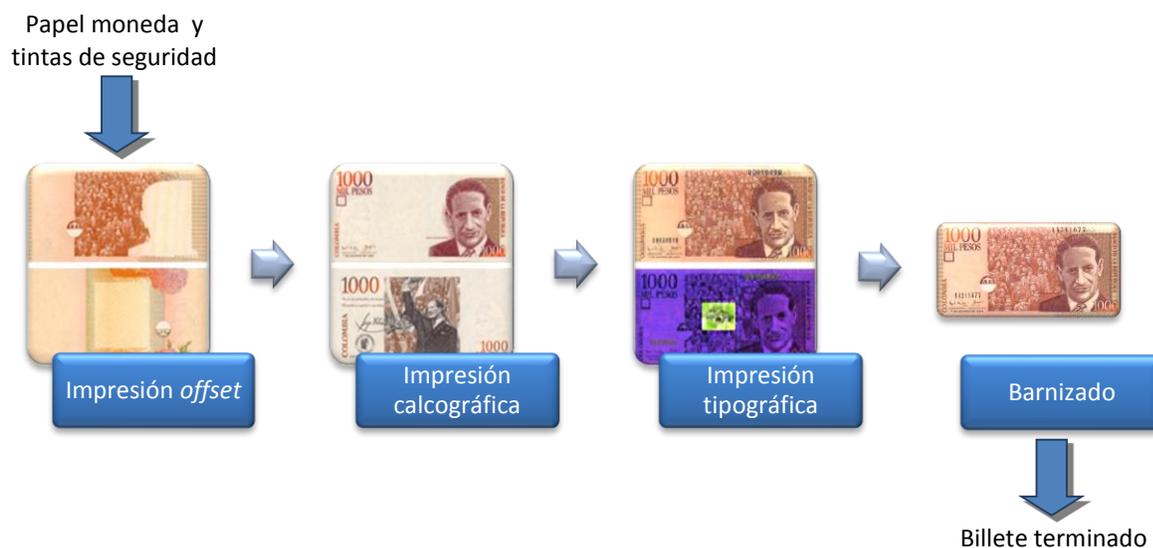


### 1.3.1 Proceso de impresión de billetes

Existen diferentes procesos de producción de billetes, pero algunas actividades son genéricas al tratar con billetes en base algodón (Figura 1-3). Inicialmente el papel y las tintas de seguridad ingresan a una máquina *offset*, que imprime imágenes multicolor en ambas caras las cuales harán parte del fondo. Posteriormente el papel pasa a una máquina calcográfica o *intaglio*, la cual

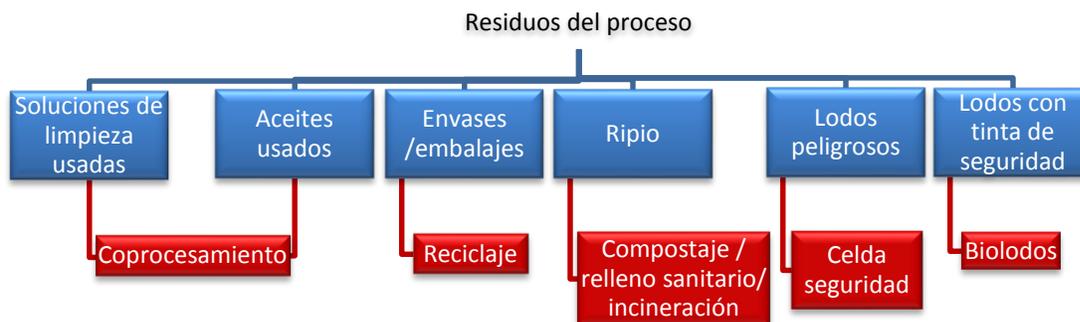
imprime textos, denominación e imágenes con tintas especiales que generan alto relieve en el papel. El último paso de impresión corresponde a la numeración de billetes mediante tipografía y a la impresión de diseños de seguridad en tinta invisible al ojo humano pero visible a la luz ultravioleta. Algunas denominaciones pasan por un proceso de barnizado donde se aplica una capa protectora transparente, la cual sirve para retardar el ensuciamiento del billete como efecto de la circulación (Banco de la República Colombia, 2012).

**Figura 1-3:** Proceso de impresión (Banco de la República Colombia, 2012).



En el proceso de impresión de papel moneda, incluyendo actividades paralelas como la producción de planchas metálicas y el embalaje de billetes, se generan residuos convencionales y especiales los cuales se disponen adecuadamente de acuerdo con sus características físico-químicas y con la normatividad ambiental vigente (Figura 1-4).

**Figura 1-4:** Residuos generados en la impresión de billetes y tipo de disposición.



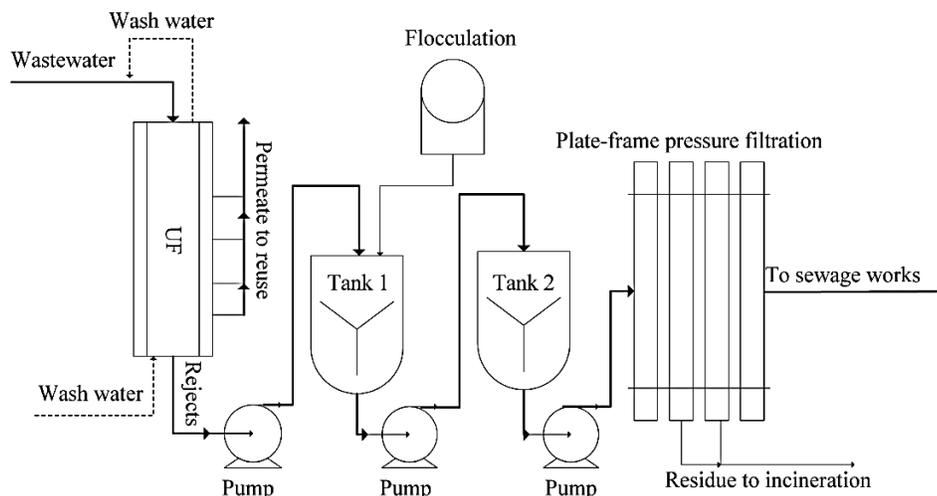
### 1.3.2 Tratamiento del efluente industrial

Para limpiar las máquinas de impresión se usa una solución compuesta principalmente por agua de-ionizada, hidróxido de sodio ( $\approx 10$  g/L) y surfactantes como aceite de ricino sulfonado ( $\approx 5$  g/L). Al usarse esta solución se genera un efluente coloreado con alta concentración de sólidos disueltos (SD) y suspendidos (SS), alta concentración de materia orgánica oxidable y de pH alcalino.

Se reporta en trabajos previos que el efluente industrial inicialmente se trata mediante ultrafiltración para reutilizar al máximo la solución de limpieza y retornarla al proceso de limpieza. El efluente no permeado pasa a una etapa de clarificación, donde se agregan coagulantes inorgánicos como silicatos de sodio y sulfatos de hierro y aluminio, para facilitar la floculación y precipitación del material suspendido. El precipitado y material floculado se retienen posteriormente en un filtro prensa, los cuales salen en fase sólida y son dispuestos como residuo no peligroso (Zhang, Liu, & Song, 2004), como se muestra en la Figura 1-5.

El efluente filtrado puede entonces descargarse, no sin antes ser caracterizado para avalar su cumplimiento con los parámetros mínimos requeridos en la normatividad ambiental correspondiente. Para el caso de vertimientos fuera de norma, pueden aplicarse tratamientos biológicos o secundarios como lo es la adsorción con CA, para obtener la calidad de vertimiento requerida y retener con el CA las trazas de partículas de color y materia orgánica.

**Figura 1-5:** Diagrama del tratamiento de agua residual resultado de un proceso de impresión de papel moneda (Zumin, Wen-tian, & Zong-jian, 2009).

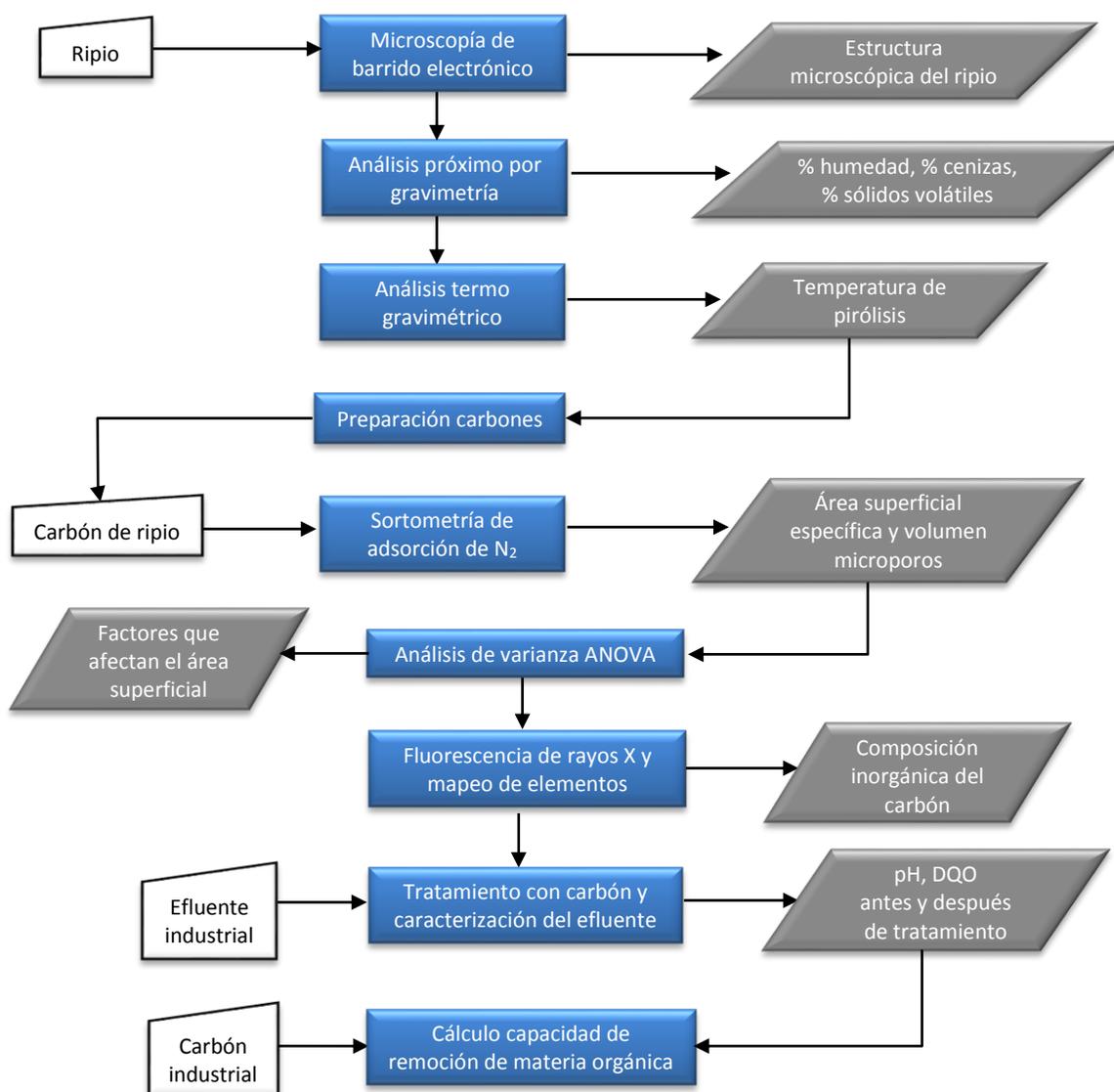




## 2. Metodología experimental

A continuación se describen las actividades realizadas para desarrollar los objetivos planteados.

Figura 2-6: Metodología de trabajo



## 2.1 Caracterización ripio de billetes

### 2.1.1 Análisis próximo

Se determinó el contenido de humedad y de cenizas en el ripio de acuerdo con la norma NTC 4467 (ICONTEC, 1998). La humedad se calculó con la diferencia de pesos entre la muestra secada a 110°C y la original (Ecuación 2-6), y el porcentaje de cenizas se obtuvo como el peso de las cenizas después de una calcinación a 650°C sobre el peso inicial de la muestra en base seca (Ecuación 2-7).

El contenido de sólidos volátiles se calculó según el método 1684 (EPA, 2001) con el cambio de peso entre el material en base seca y el material después de calentamiento a 550°C (Ecuación 2-8).

**Ecuación 2-6:**

$$\%humedad = \frac{\text{Pérdida de peso}}{\text{Peso de muestra}} \times 100$$

**Ecuación 2-7:**

$$\%cenizas = \frac{W_{650^{\circ}C}}{W_{muestra}}$$

**Ecuación 2-8:**

$$\%sólidos volátiles = \frac{W_{105^{\circ}C} - W_{550^{\circ}C}}{W_{muestra}}$$

### 2.1.2 Análisis termo gravimétrico

Se analizó por termo gravimetría (TGA) el ripio con un equipo TA Instruments modelo 2050 ( $\pm 0.025$ mg), calentando una muestra de aproximadamente 6 mg en presencia de nitrógeno y aire seco a 100mL/min. Esta prueba permite medir la variación en peso de una muestra al ser sometida a calentamiento en una atmósfera controlada, obteniéndose de ella las temperaturas experimentales para pirolizar el ripio y el peso aproximado de componentes volátiles de la muestra.

## 2.2 Preparación carbón activado

Para la etapa de preparación del CA se estableció un diseño experimental de 3 factores, 2 o 3 niveles por factor con tres réplicas, para examinar como la variación de factores afectaba la variable de respuesta, esta última definida como el área superficial del CA obtenido. Para el factor de temperatura de pirólisis se establecieron dos niveles (700°C y 800°C), para el tiempo de

pirólisis dos niveles (1 y 1.5 h) y para mezcla con urea, definida como la relación ripio: urea, se aplicaron tres niveles (sin urea, 1:1 y 1:4.5); en el experimento se mantuvo constante la atmósfera de aire seco (Tabla 2-1).

Como se describió en el numeral 1.1.1, existen más factores que afectan el área superficial del CA (material base, atmósfera oxidativa, agentes activadores, etc.), pero su estudio está fuera del alcance del presente trabajo ya que éste evalúa los factores que pueden fácilmente controlarse con los equipos y materiales disponibles en el Departamento Técnico Industrial del Banco de la República de Colombia.

**Tabla 2-1:** Diseño experimental para preparación del CA.

No. prueba	T (temperatura)	t (tiempo pirólisis)	Relación en masa ripio: urea
1	700°C	1h	0
2	800°C	1h	0
3	700°C	1.5h	0
4	800°C	1.5h	0
5	700°C	1h	1:1
6	800°C	1h	1:1
7	700°C	1.5h	1:1
8	800°C	1.5h	1:1
9	700°C	1h	1:4.5
10	800°C	1h	1:4.5
11	700°C	1.5h	1:4.5
12	800°C	1.5h	1:4.5

Se usó urea como un aditivo para aumentar el área superficial del CA, basándose en trabajos recientes donde se reporta que este compuesto al descomponerse, genera gases de rápida expansión que producen un efecto de fragmentación –*shattering*– en la muestra lo que resulta en nano partículas sólidas altamente dispersas que se asume dejan el material base lleno de nano porosidades; se supone entonces que entre mayor cantidad de partículas dispersas mayor área superficial tendría el CA (Soliman, Phillips, & Zea, 2010) y (Zea, Luhrs, & Phillips, 2011). Para preparar las muestras de ripio con urea, se tomaron 50ml de agua destilada y se diluyó en ella la urea a temperatura ambiente, una vez disuelta se agregó el ripio y se dejó en una plancha de calentamiento a 110°C de 1 a 3 días para evaporar el agua agregada inicialmente.

La pirólisis y activación del ripio se realizó en un horno Mini-mite™ Thermo Scientific Lindberg/Blue M 1100°C modelo TF55035A (Figura 2-7) usando un tubo de alúmina de 2.54 cm de diámetro externo y 60 cm de longitud. Las muestras se introdujeron en el tubo en forma de

cigarrillos de aproximadamente 5gr cada uno (se usó papel de arroz de 1mm de espesor para hacer cilindros y compactar el ripio suelto dentro de ellos), con el fin de facilitar el manejo del ripio suelto. El procedimiento se realizó dentro de una cabina de extracción para evitar la inhalación de los vapores orgánicos emanados del ripio.

**Figura 2-7:** Equipo para pirólisis Mini-mite™ Thermo Scientific Lindberg/Blue M.



## 2.3 Caracterización carbón activado

### 2.3.1 Área superficial

Se generaron isothermas de adsorción de nitrógeno ( $N_2$ ) a 77 K, determinadas en un sortómetro Quantachrome Autosorb-1™. El equipo genera datos de volumen de  $N_2$  adsorbido por el material a diferentes presiones relativas, datos que deben ser linealizados de acuerdo con la ecuación BET (Ecuación 1-4) para poder estimar las áreas superficiales específicas  $A_{BET}$  ( $m^2/g$ ) de los CA preparados (Gómez-Serrano et al, 2001).

Se usó el software MATLAB® versión R2010a para hacer el análisis de varianza sobre qué factores tienen influencia en el área superficial generada en el CA; posteriormente se escogieron 12 muestras de CA, correspondientes a las réplicas de mayor área superficial por cada prueba (Tabla 2-1) para usarse en el tratamiento del efluente industrial.

### 2.3.2 Capacidad de remoción materia orgánica

Se tomó una muestra puntual del efluente industrial (2gl) generado en el proceso de impresión de billetes colombianos, en la Imprenta de Billetes del Banco de la República de Colombia ubicada en Bogotá, Colombia. De acuerdo con la información suministrada por la institución, la muestra empleada para la experimentación del presente trabajo fue tomada antes que el efluente pasara por un tratamiento secundario con filtro de CA industrial y fuera finalmente vertida al sistema de alcantarillado público, siendo preservada con ácido sulfúrico y refrigerada a 4°C hasta su manipulación en laboratorio.

La muestra de efluente se caracterizó inicialmente para los parámetros pH y DQO (Tabla 2-2). Para determinar la capacidad de remoción de materia orgánica del CA en el efluente se hicieron experimentos por lotes; se pesaron  $0.05\text{g} \pm 0.1\text{mg}$  de cada muestra de CA con una balanza analítica Sartorius BP 2215 en recipientes de vidrio ámbar con capacidad de 200ml y se vertió en ellos 100ml de la muestra de efluente, para el blanco se usó agua destilada a cambio de la muestra de efluente; los recipientes se mantuvieron durante 24 horas en agitación constante para asegurar mezclado uniforme y posteriormente se midió la DQO de cada muestra usando el método estándar AWWA 5220D (Anexo C).

**Tabla 2-2:** Parámetros caracterización efluente de imprenta (APHA, AWWA, & WPCF, 2005).

Parámetro	Método AWWA estándar empleado
pH	Electrométrico 4500H+B
Demanda química de oxígeno	Reflujo cerrado colorimétrico 5220D

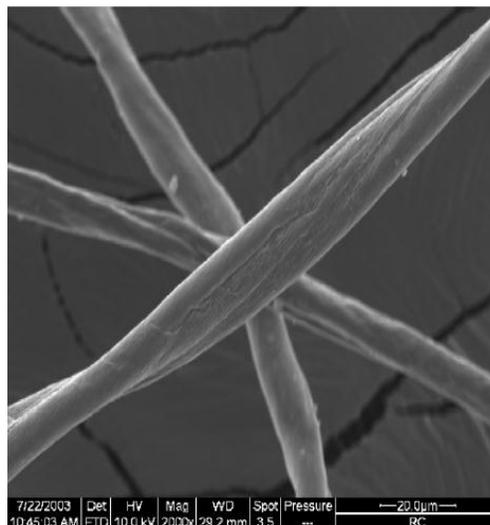
## 3. Resultados y análisis

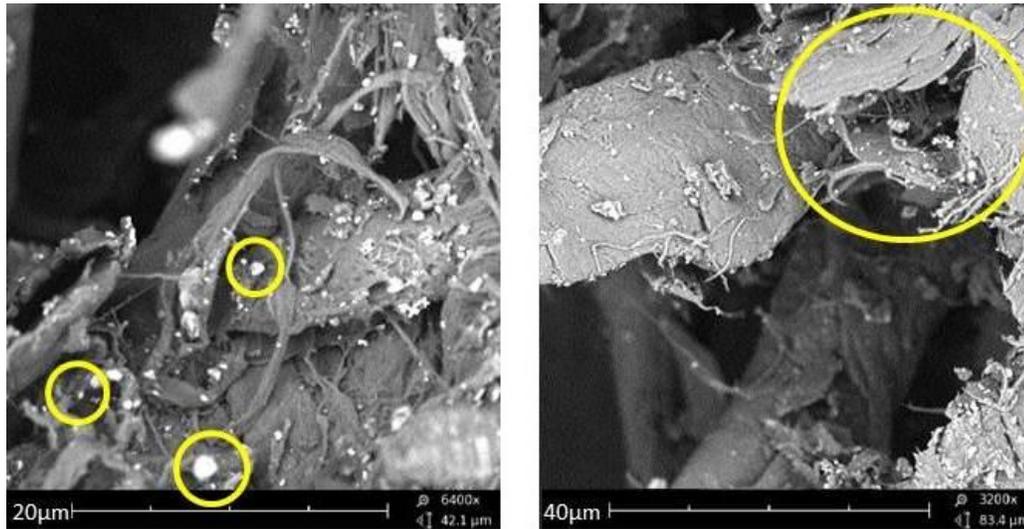
### 3.1 Ripio de billetes

#### 3.1.1 Microscopía de barrido electrónico

Una muestra de ripio se examinó usando un microscopio de barrido electrónico SEM Phenom G2 Pro de escritorio y se comparó con una fibra de algodón, material que es la base del billete. En la Figura 3-8 puede verse una fibra tubular de aproximadamente 20 $\mu$ m de diámetro con dobleces (Carmody, Frost, & Xi, 2007), fibra que para el ripio (Figura 3-9) aparece deshilachada debido al proceso de picado al cual fue sometido el billete. En ninguna de las figuras pueden verse porosidades probablemente por el aumento de la imagen (6400x), pero en el ripio si se identifican partículas opacas de hasta 2 $\mu$ m que proceden de tintas, elementos de seguridad y suciedad típica del uso del billete, como se expone más adelante en el numeral 3.2.2.

**Figura 3-8:** Imagen SEM de fibra de algodón (Carmody, Frost, & Xi, 2007).



**Figura 3-9:** Imagen SEM de ripio de billete.

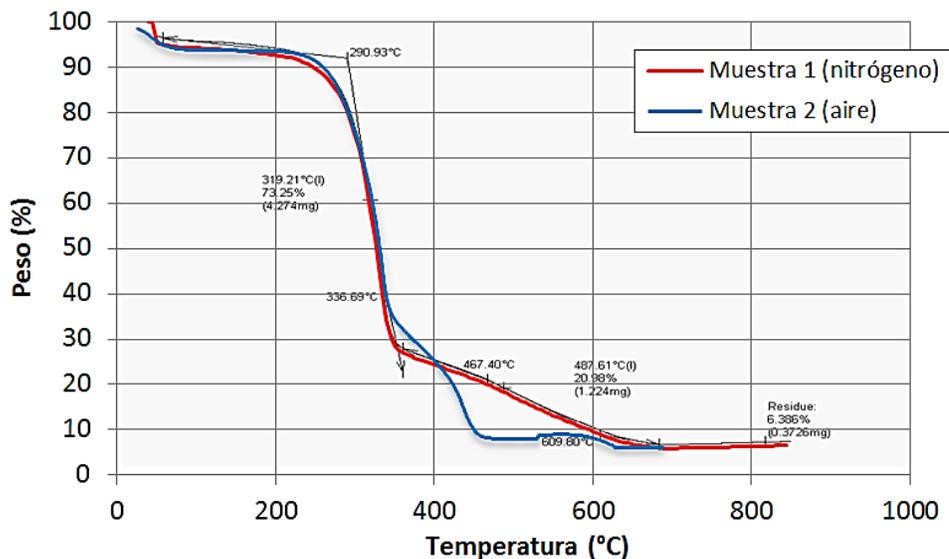
### 3.1.2 Termo gravimetría y análisis próximo

En la Figura 3-10 se identifican 3 zonas de pérdida en peso de ripio, que tomando como ejemplo el TGA en  $N_2$  se describen así:

- De 40°C a 110°C: pérdida del 5.7% en peso, que coincide con el porcentaje de humedad en la muestra del 5.4% (Tabla 3-3), por lo tanto puede asociarse con la evaporación de humedad del ripio. La tasa de pérdida es de  $-0.06\%w/^\circ C$  (Anexo A).
- De 290.9°C a 336.6°C: 40.9% de la muestra se pierde abruptamente a una tasa de  $-0.91\%w/^\circ C$  en forma de compuestos volátiles generados por la degradación térmica de la celulosa que compone hasta el 90% el ripio como se reporta en otros trabajos (Carmody, Frost, & Xi, 2007). Dado que el ripio tiene un 78.4% de sólidos volátiles (Tabla 3-3), a los 336.6°C todavía permanecen en el sólido calcinado un 37.6% de compuestos volátiles por reaccionar o convertirse en carbono fijo.
- De 336.6°C a 609.8°C: pérdida del 30.7% en peso relacionada con la degradación de compuestos volátiles que han quedado atrapados en las porosidades del material (Gómez, Klose, & Rincón, 2010). Cerca de los 550°C, se observa que la muestra desprende humo color amarillo y un líquido viscoso color marrón, lo cual se puede relacionar con la generación de bioaceite (alquitrán) por la degradación de los volátiles remanentes.

El TGA en atmósfera oxidativa (aire) muestra similar comportamiento al TGA en  $N_2$ , aunque se observa que la pérdida completa de material volátil ocurre a menor temperatura que en atmósfera inerte (pérdida a 460°C en aire a comparación de 609.8°C en  $N_2$ ), por lo cual se asume que la conversión a carbón fijo requiere menos energía térmica al realizar la pirólisis en presencia de aire.

**Figura 3-10:** Termo gravimetría ripio: Variación de peso de la muestra en función de la temperatura.



En la Tabla 3-3 se registran los porcentajes de humedad, cenizas y sólidos volátiles obtenidos mediante la aplicación de los métodos estandarizados en la NTC 4467 (ICONTEC, 1998) y la EPA 1684 (EPA, 2001). De acuerdo con lo observado en la Figura 3-10 y resultados en la Tabla 3-3, se seleccionan como temperaturas experimentales 700°C y 800°C para la pirólisis, en las cuales ya no hay pérdida significativa de peso de la muestra asumiéndose que el sólido no tiene más compuestos que se volatilicen y los demás componentes se han convertido en carbono fijo. En esta etapa de experimentación no fue posible determinar el porcentaje de rendimiento de CA a partir de ripio, ya que después de cada pirólisis parte de la muestra queda pegada a las paredes del tubo de alúmina y no puede recuperarse fácilmente para realizar el cálculo de cantidad de CA remanente en el tubo y cantidad de CA producido debido al tipo de montaje en el horno; los datos en la Tabla 3-3 permiten deducir que el rendimiento máximo será de 1.62 g CA/ 10 g ripio, teniendo en cuenta que aproximadamente el 83.8% del material está compuesto por sólidos volátiles y humedad.

**Tabla 3-3:** Resultados análisis próximo ripio (NTC 4467, EPA 1684).

Parámetro	Valor
Humedad	5.4%
Cenizas	4.76%
Sólidos volátiles	78.4%

## 3.2 Carbón activado de ripio

### 3.2.1 Área superficial

Ajustando los datos obtenidos en la sortometría de acuerdo con el modelo BET (Anexo B), se calculan las áreas reportadas en la Tabla 3-4 con un  $A_{BET}$  promedio de  $32.6\text{m}^2/\text{g}$ , obteniéndose las  $A_{BET}$  más altas entre  $193.5\text{m}^2/\text{g}$  y  $365\text{m}^2/\text{g}$  con el tratamiento de pirólisis a  $800^\circ\text{C}$ , calentamiento por 1h y relación r:u de 1:4.5 (prueba No. 10). Las áreas de esta prueba son de 6 a 11 veces más altas que el promedio de las  $A_{BET}$  obtenidas con otras variaciones de factor.

**Tabla 3-4:** Resultados área superficial CA de ripio preparados.

No. prueba	T	t	r:u	$A_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		
				Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
1	$700^\circ\text{C}$	1h	0	8.4	8.5	19.6
2	$800^\circ\text{C}$	1h	0	6.8	7.6	12.2
3	$700^\circ\text{C}$	1.5h	0	31.4	3.5	11.0
4	$800^\circ\text{C}$	1.5h	0	15.8	0.0	2.5
5	$700^\circ\text{C}$	1h	1:1	14.6	16.7	nd
6	$800^\circ\text{C}$	1h	1:1	4.1	3.9	3.7
7	$700^\circ\text{C}$	1.5h	1:1	4.6	3.5	4.0
8	$800^\circ\text{C}$	1.5h	1:1	nd	5.0	17.7
9	$700^\circ\text{C}$	1h	1:4.5	24.3	8.9	8.8
<b>10</b>	<b><math>800^\circ\text{C}</math></b>	<b>1h</b>	<b>1:4.5</b>	<b>213.4</b>	<b>365.0</b>	<b>193.5</b>
11	$700^\circ\text{C}$	1.5h	1:4.5	nd	2.2	3.2
12	$800^\circ\text{C}$	1.5h	1:4.5	10.1	nd	10.1

Los valores reportados en la Tabla 3-4 son la entrada para el análisis de varianza (ANOVA) realizado con un nivel de confianza del 95% ( $\alpha=0.05$ ), el cual establece la influencia de los factores de experimentación en el área superficial del CA. Los resultados del ANOVA se interpretan de acuerdo con el valor del estadístico F y el valor-p: cuando F es bajo y el valor-p es mayor que el nivel de significación  $\alpha$ , se acepta la hipótesis nula que asume que las varianzas de los factores son similares y que no hay evidencia que ellos influyan en la variable de salida; Cuando F es alto y el valor-p es muy pequeño y menor a  $\alpha$ , se rechaza la hipótesis nula y se asume que hay algún efecto del factor en la variable de salida.

Los resultados del ANOVA para factores individuales se despliegan en la Tabla 3-5, en la cual se observa que el factor con mayor efecto en el área superficial del CA es la relación r:u. Este factor muestra el valor F más alto, de 3.81, y un valor-p de 0.0349 que es menor a  $\alpha$ , por lo que se rechaza la hipótesis nula descrita anteriormente y se establece que la relación r:u tiene efectos en

la variable de salida, siendo esta el área superficial. Los demás factores tienen valores de  $p > 0.05$  por lo que no se evidencia que tengan inferencia en la variable de salida (Terrádez & Juan, 2003).

**Tabla 3-5:** ANOVA de factores individuales.

Source	Sum Sq.	d. f.	Mean Sq.	F	Prob>F
temperatura	13601.1	1	13601.1	3.02	0.0938
tiempo	10827.9	1	10827.9	2.4	0.1329
relacion r_u	34332	2	17166	3.81	0.0349
Error	121737.9	27	4508.8		
Total	186140.5	31			

La Tabla 3-6 muestra el efecto de las interacciones entre factores, donde el valor F más alto y el valor-p más bajo corresponden a la interacción de la relación r:u con la temperatura de pirólisis (valor F de 9.33 y valor-p de 0.0012), seguido de la interacción de la relación r:u con el tiempo de pirólisis (valor F de 7.03 y valor-p de 0.0043); esto es congruente con el resultado de la ANOVA por factores individuales.

**Tabla 3-6:** ANOVA de interacción entre factores.

Source	Sum Sq.	d. f.	Mean Sq.	F	Prob>F
temperatura*tiempo	9287.1	1	9287.1	4.77	0.04
temperatura*relacion r_u	36353.3	2	18176.6	9.33	0.0012
tiempo*relacion r_u	27406.8	2	13703.4	7.03	0.0043
Error	42857.1	22	1948		
Total	186140.5	31			

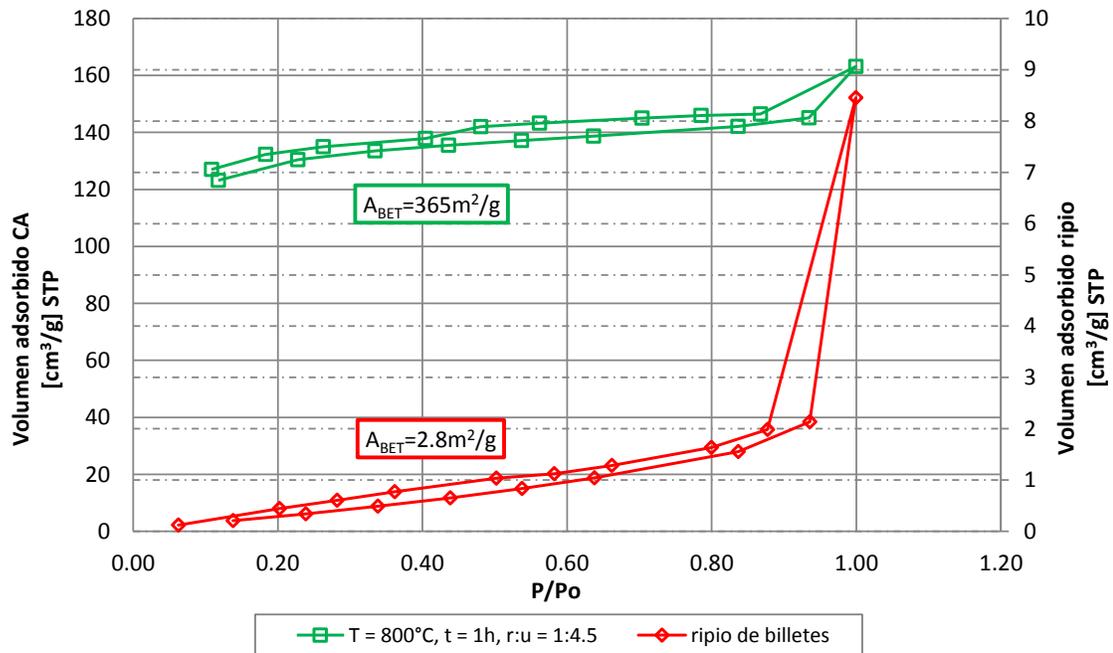
Con el fin de definir cuál de las anteriores interacciones tiene mayor efecto en la variable de salida, se calcula otra ANOVA sólo con las áreas de CA preparados con urea (pruebas 5 a la 12 en Tabla 3-4). Con un nivel de confianza del 95% ( $\alpha=0.05$ ) se tiene que el valor-p más bajo de 0.0129 y el valor F más alto de 8.3 corresponden a la interacción del temperatura de pirólisis con la relación r:u (Tabla 3-7), y finalmente se concluye que la mezcla de ripio con urea y la temperatura de pirólisis son los factores de mayor influencia en la variable de salida (área superficial).

**Tabla 3-7:** ANOVA de interacciones entre factores para CA preparados con urea.

Source	Sum Sq.	d. f.	Mean Sq.	F	Prob>F
temperatura*tiempo	14110.4	1	14110.4	4.91	0.0451
temperatura*relacion r_u	23855.6	1	23855.6	8.3	0.0129
tiempo*relacion r_u	19405.9	1	19405.9	6.76	0.022
Error	37346.5	13	2872.8		
Total	176012.3	19			

En la Figura 3-11 se comparan las isotermas de adsorción y desorción de las muestras de ripio y del CA de mayor  $A_{BET}$ . Se observa que el ripio y su CA tienen curvas tipo IV características de sólidos mesoporosos, ya que a bajas presiones ( $P/P_0 > 0.35$ ) hay un incremento en la adsorción de nitrógeno con respecto al ripio sin tratamiento, característica de llenado de microporos. A medida que aumenta la presión de adsorbato ( $0.35 < P/P_0 < 0.85$ ) se llenan los poros pequeños presentándose una estabilización en el volumen adsorbido, entonces ocurre la condensación capilar en microporos y a continuación se llenan los mesoporos (Bansal & Goyal, 2005).

**Figura 3-11:** Isotermas de adsorción y desorción para CA con alta  $A_{BET}$ .



La Figura 3-12 y Figura 3-13 muestran las isotermas de adsorción de CA de menor área superficial donde es evidente que el tratamiento térmico por sí solo aumentó la capacidad de adsorción de  $N_2$  del material base, dado que todas las isotermas muestran mayor volumen de adsorción que la curva del ripio. Esto se explica por la degradación térmica de compuestos volátiles, los cuales dejan porosidades que pueden ser ocupadas por el  $N_2$ . En la Tabla 3-8 se compara el volumen de microporos del ripio con el volumen de los del CA obtenido, siendo claro que el tratamiento térmico incrementó entre 2.8 y 169.2 veces más el volumen de microporos inicial del ripio.

Figura 3-12: Isotermas de adsorción para CA preparados a 700°C.

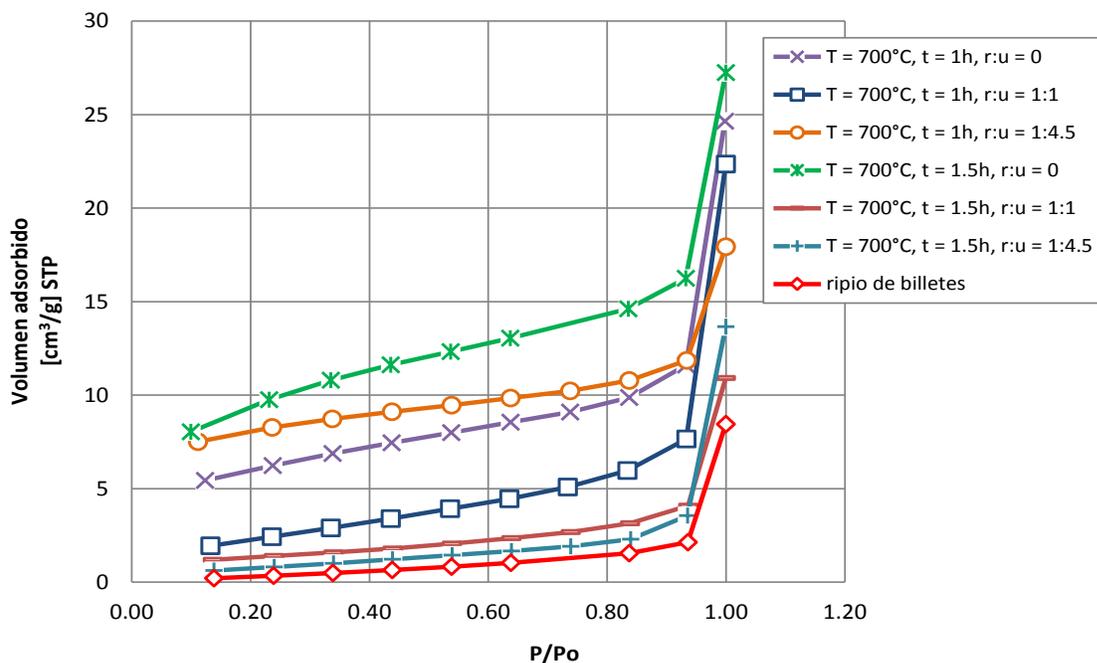
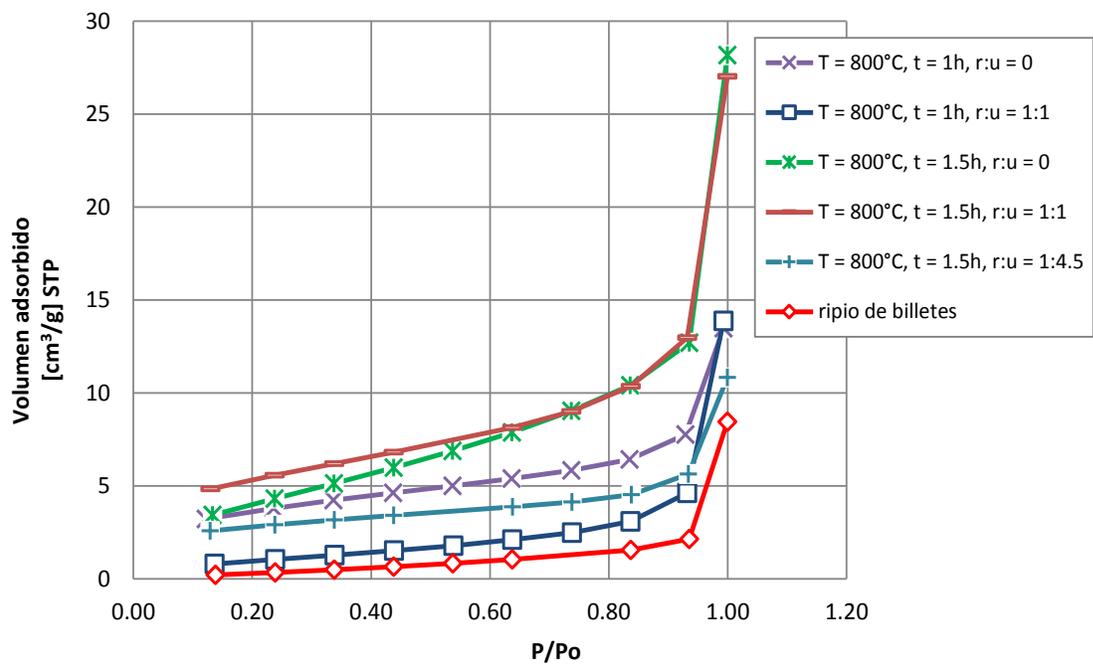


Figura 3-13: Isotermas de adsorción para CA preparados a 800°C.

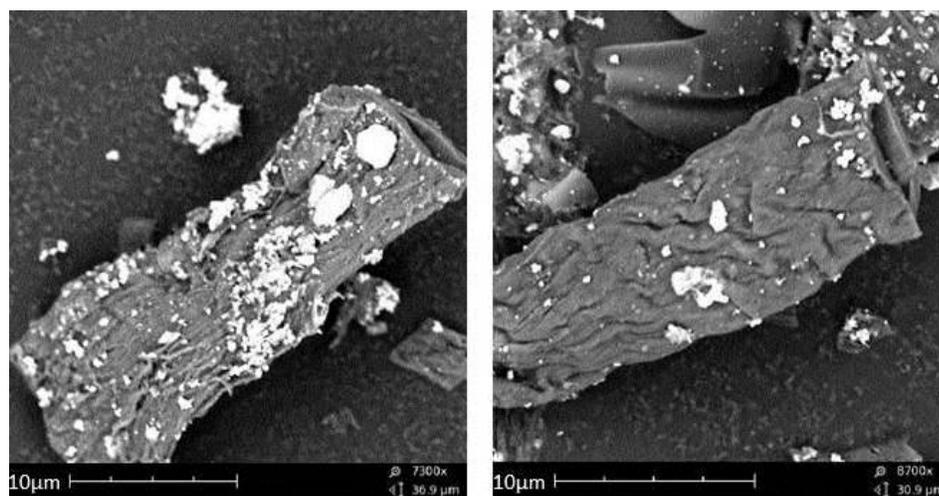


**Tabla 3-8:** Volumen de microporos para CA producidos.

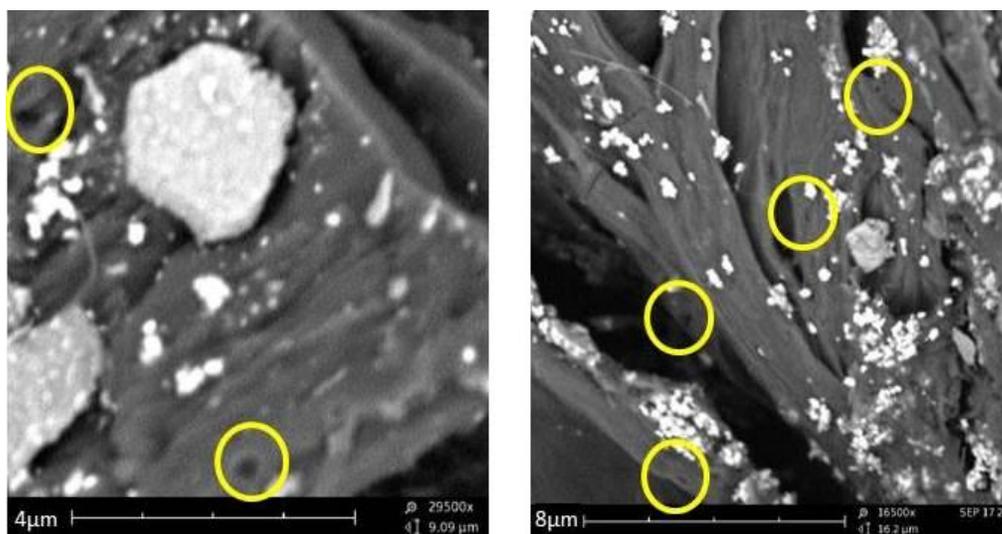
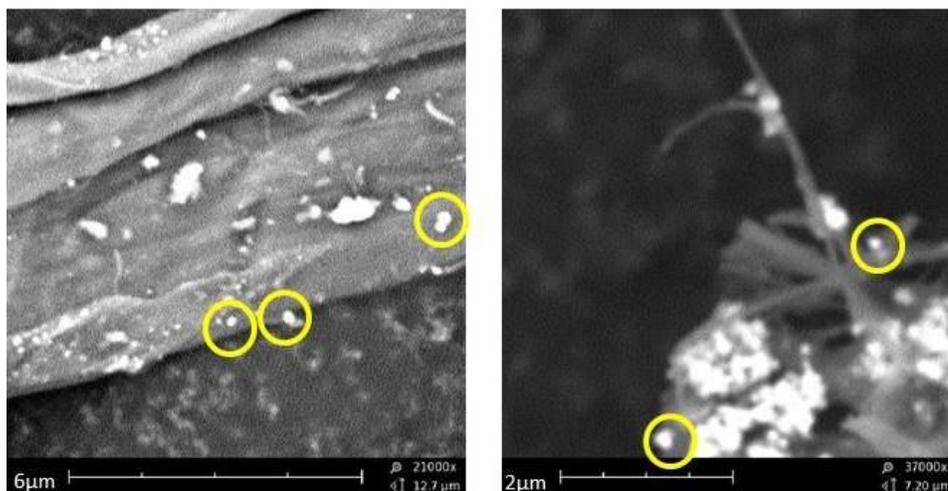
Muestra	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>1</sup>	Volumen microporos (cm <sup>3</sup> /g)	Incremento en volumen (vol. CA/vol. ripio)
<b>Ripio de billetes</b>	<b>2.8</b>	<b>1.3E-03</b>	<b>n.a.</b>
T = 700°C, t = 1.5h, r:u = 1:4.5	3.2	3.7E-03	2.8
T = 800°C, t = 1h, r:u = 1:1	4.1	4.6E-03	3.5
T = 700°C, t = 1.5h, r:u = 1:1	4.6	4.6E-03	3.6
T = 700°C, t = 1h, r:u = 1:1	16.7	5.9E-03	4.6
T = 800°C, t = 1.5h, r:u = 1:4.5	10.1	7.3E-03	5.6
T = 800°C, t = 1h, r:u = 0	12.2	7.6E-03	5.9
T = 800°C, t = 1.5h, r:u = 0	15.8	1.0E-02	8.0
T = 700°C, t = 1h, r:u = 0	19.6	1.2E-02	9.4
T = 800°C, t = 1.5h, r:u = 1:1	17.7	1.5E-02	11.9
T = 700°C, t = 1h, r:u = 1:4.5	24.3	1.7E-02	13.2
T = 700°C, t = 1.5h, r:u = 0	31.4	1.9E-02	14.5
<b>T = 800°C, t = 1h, r:u = 1:4.5</b>	<b>365.0</b>	<b>2.2E-01</b>	<b>169.2</b>

### 3.2.2 Estructura microscópica y composición

Analizando la Figura 3-14 se observa que en el carbón las fibras de algodón mantienen la estructura tubular original y la existencia de macroporos con diámetro superior a 0.05µm (Figura 3-15), que bien pueden ser típicos de la fibra o también generados durante el tratamiento térmico; también se identifican partículas de tamaño cercano a 0.25µm que están distribuidas homogéneamente en el sólido (Figura 3-16).

**Figura 3-14:** Imagen SEM carbón de ripio.

<sup>1</sup> Datos tomados de la Tabla 3-4.

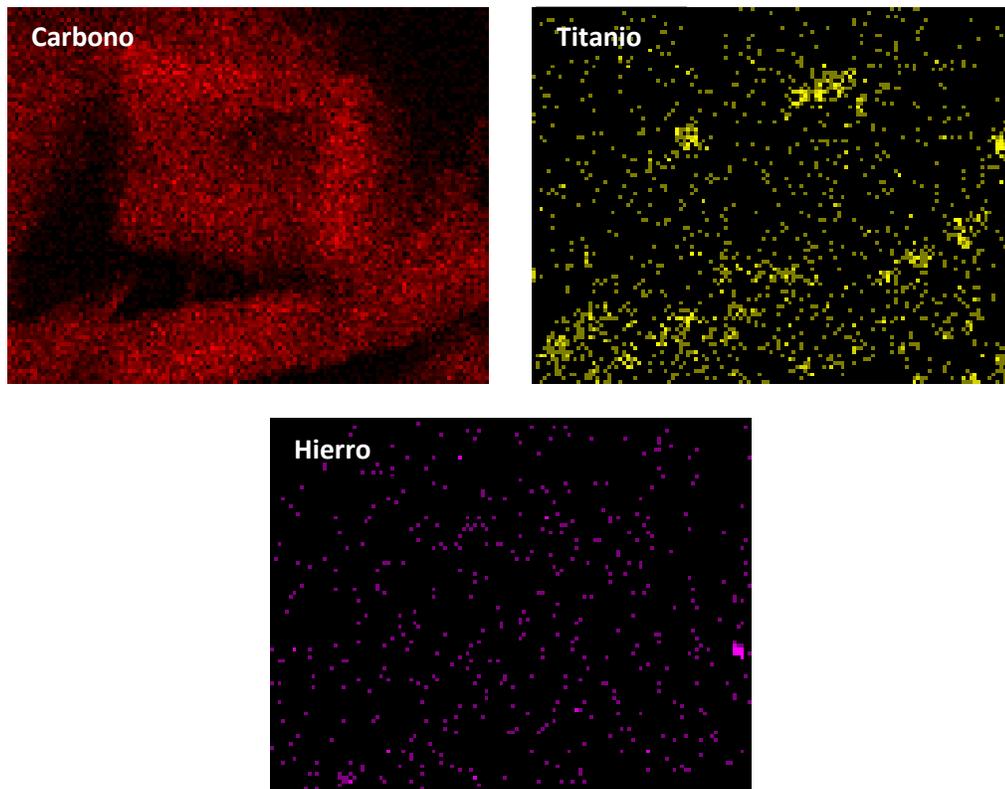
**Figura 3-15:** Detalle de porosidades en el carbón de ripio.**Figura 3-16:** Detalle de partículas soportadas en el carbón de ripio.

Para identificar la composición de las partículas observadas tanto en el billete como en el ripio, se hace una fluorescencia de rayos X a una muestra de billete con un espectrómetro Phillips modelo MagiX Pro, donde se analizaron elementos con número atómico superior al carbono con el fin de descartar la identificación de materia orgánica. Los resultados de la fluorescencia indican la presencia de elementos químicos (Tabla 3-9), provenientes comúnmente de las tintas y elementos de seguridad usados en los billetes; los porcentajes significativos del 31.6% de titanio y 26.2% de hierro, junto al tamaño reducido de las partículas ( $0.25\mu\text{m}$  aproximadamente), pueden ser base para analizar la capacidad del carbón de ripio como matriz de soporte para catalizadores que tengan en su composición estos elementos.

**Tabla 3-9:** Resultados fluorescencia de rayos X del CA.

Elemento	% región de interés	Elemento	% región de interés
P	0.61	Zn	6.43
S	0.72	Ni	6.79
Si	1.04	Cu	7.47
Cr	1.68	Ca	9.99
K	2.38	<b>Fe</b>	<b>26.2</b>
Zr	5	<b>Ti</b>	<b>31.68</b>

Se realizó un mapeo elemental de rayos X para el hierro y titanio con un microscopio de barrido electrónico Hitachi S-5200 Nano SEM, el cual muestra la distribución homogénea de los elementos en la matriz de carbono del CA de ripio (Figura 3-17).

**Figura 3-17:** Mapeo de elementos

### 3.3 Capacidad remoción de materia orgánica

Partiendo de un efluente industrial con DQO inicial de 1600 mg O<sub>2</sub>/L (Tabla 3-10), se llegó a una remoción considerable del 69% de la materia orgánica mediante el tratamiento con el CA de alta A<sub>BET</sub> (365m<sup>2</sup>/g). Los otros CA de menor A<sub>BET</sub> mostraron bajo desempeño en su capacidad de remoción, obteniéndose un rango entre el 6% y el 38% para CA con A<sub>BET</sub> de 4.6 m<sup>2</sup>/g y 19.5 m<sup>2</sup>/g.

Con el fin de comparar la capacidad de remoción del CA de ripio con un CA industrial, se toman 3 alícuotas de la misma muestra de efluente industrial usada para el experimento anterior y se tratan con Carbochem LQ1000, un carbón industrial con área superficial estimada de 1058m<sup>2</sup>/g (Ballinas-Casarrubias, Terrazas-Bandala, & et al, 2006), usando la metodología descrita en el Anexo C.

El CA industrial muestra una remoción promedio del 94% (Tabla 3-11), 25% más capacidad de remoción que la obtenida con el CA de ripio de alta A<sub>BET</sub>. Cabe anotar que el CA industrial tiene 2.9 veces más área superficial que el CA de ripio (1058 m<sup>2</sup>/g CA industrial comparado con 365 m<sup>2</sup>/g CA de ripio), por lo cual la capacidad de adsorción (en nuestro caso de materia orgánica) no solo depende del área superficial y del volumen de poro, sino que también está influenciada por la química superficial del material, como se reporta en diversos trabajos (Bansal & Goyal, 2005) y cuya caracterización no es del alcance del presente documento. De lo anteriormente descrito se demuestra que el CA de ripio es un material efectivo que genera el efecto deseado de remover materia orgánica del efluente industrial aun cuando no posee la misma eficiencia que el carbón industrial.

Para descartar el hecho que algunos de los elementos identificados durante en la fluorescencia de rayos X y el mapeo, hayan sido arrastrados por el efluente industrial tratado con el CA, se realizó una absorción atómica a este efluente encontrándose que la concentración de ellos está debajo del límite de detección del equipo y no se identifica arrastre (

**Tabla 3-10:** Caracterización efluente de proceso imprenta.

pH (Un)	DQO (mg/L)
6.75	1600

**Tabla 3-11:** Resultados DQO de muestras de efluente tratadas con CA de ripio e industrial

T	t	r:u	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	DQO después de tratamiento (mg O <sub>2</sub> /L)			Reducción (mg O <sub>2</sub> /L*mg carbón)	% remoción
				R 1	R 2	R 3		
700°C	1h	0	19.56	1280	960	960	11.25	38%

Tabla 3-11 (Continuación)

T	t	r:u	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	DQO después de tratamiento (mg O <sub>2</sub> /L)			Reducción (mg O <sub>2</sub> /L*mg carbón)	% remoción
				R 1	R 2	R 3		
800°C	1h	0	12.23	1920	1280	960	5.82	19%
700°C	1.5h	0	3.51	1600	1280	1600	4.10	13%
800°C	1.5h	0	15.79	960	1600	1600	5.58	19%
700°C	1h	1:1	16.68	1280	1600	1280	5.96	19%
800°C	1h	1:1	4.07	1280	1600	1600	4.09	13%
700°C	1.5h	1:1	4.62	1280	1600	1920	1.91	6%
800°C	1.5h	1:1	17.70	960	1280	1280	8.64	31%
700°C	1h	1:4,5	24.34	960	1280	1600	7.82	25%
<i>800°C</i>	<i>1h</i>	<i>1:4,5</i>	<i>365.00</i>	<i>640</i>	<i>640</i>	<i>320</i>	<i>22.18</i>	<i>69%</i>
700°C	1.5h	1:4,5	3.23	1600	1280	1600	4.78	12%
800°C	1.5h	1:4,5	10.09	1600	1280	1600	4.03	13%
<i>Carbochem LQ1000</i>			<i>1058.00</i>	<i>0</i>	<i>320</i>	<i>0</i>	<i>34.97</i>	<i>94%</i>

Tabla 3-12: Resultados absorción atómica de muestras de efluente tratadas con CA de ripio

Elemento	Concentración (ppm)
Ni	< 0.1 ppm
Cr	< 0.1 ppm
Cu	< 0.1 ppm
Fe	< 0.1 ppm
Zn	< 0.1 ppm



## 4. Conclusiones y recomendaciones

### 4.1 Conclusiones

A partir de análisis termo gravimétricos, se encontró que el ripio consolida su estructura de carbonizado a temperaturas de pirólisis superiores a los 600°C, cuando el material ha perdido el mayor porcentaje de compuestos volátiles que lo componen y los alquitranes atrapados en porosidades se convierten en carbono fijo. Con los resultados del análisis próximo se determinó que el rendimiento máximo del proceso de pirólisis es de 1.62 g CA/ 10 g ripio, teniendo en cuenta que aproximadamente el 83.8% del material se pierde en forma de compuestos volátiles y humedad.

A partir de los datos de sortometría y su linearización con el modelo BET, se calcularon las áreas superficiales específicas de los carbones obtenidos, consiguiéndose la mayor área superficial de 365m<sup>2</sup>/g bajo las condiciones de temperatura de 800°C, tiempo de pirólisis de 1 hora y tratamiento de urea como aditivo, en relación ripio: de 1:4.5 en peso; También se evidenció que el volumen de microporosidades del material aumentó, entre 2.8 y 169.2 veces comparado con el ripio sin tratamiento.

De acuerdo con el análisis de varianza con nivel de confianza del 95% ( $\alpha=0.05$ ), se estableció que el factor de mayor influencia en el área superficial generada en el proceso de pirólisis y activación, es la relación en peso de ripio a urea y su interacción con el factor de temperatura de pirólisis; esta información es congruente con lo reportado en otros trabajos, donde se afirma que la urea al descomponerse produce un efecto de fragmentación *-shattering-* en el material con el cual esta mezclada, lo que incrementa la porosidad del material.

Se encontró que el carbón de ripio es un material apto para el uso como adsorbente en el tratamiento de vertimientos, específicamente es efectivo para la disminución de DQO en el efluente; experimentalmente se alcanzaron capacidades de remoción de materia orgánica del 69%, porcentaje calculado en términos del cambio en la DQO antes y después de tratar con el carbón de ripio un efluente industrial del proceso de impresión de papel moneda.

Basado en lo anterior, se concluye que el ripio de billetes puede reaprovecharse dentro del mismo proceso industrial que lo genera, mediante su conversión a carbón activado y posterior uso en el tratamiento del efluente industrial del proceso de impresión.

## 4.2 Recomendaciones

- Efectuar estudios termo gravimétricos al ripio con sistemas acoplados de análisis en continuo de gases y líquidos (sistemas que permitan identificación y medición), para comparar tasas de reacción del componente volátil y fijo del material, determinando las temperaturas y tiempos de calentamiento que favorecen la producción de sólido carbonizado.
- Caracterizar el carbón de ripio de acuerdo con su química superficial y distribución de tamaño de poro, para estudiar la afinidad física y química a diferentes compuestos contaminantes que sean de interés en el tratamiento de vertimientos industriales.
- Analizar el uso del carbón de ripio como matriz de soporte para catalizadores que tengan en su composición química hierro y titanio.

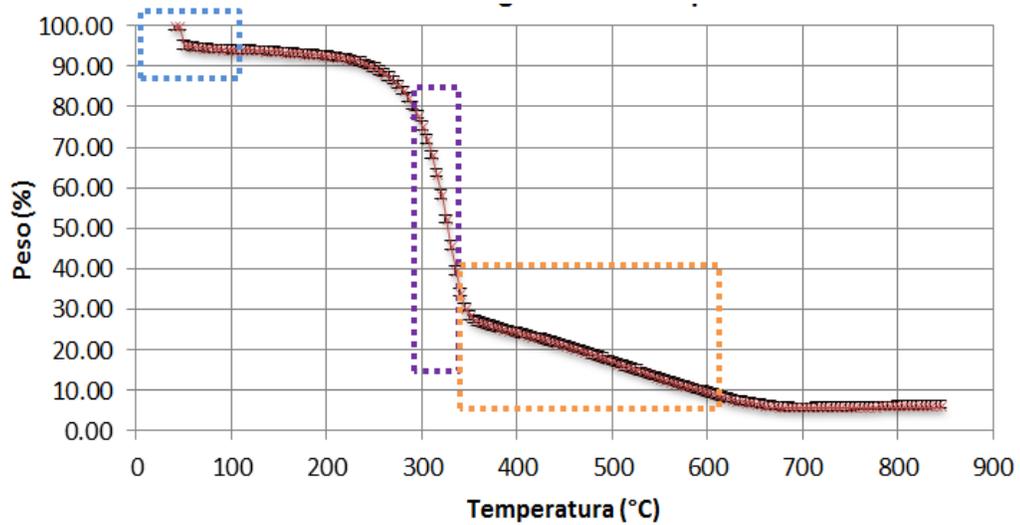
## Bibliografía

- APHA, A., AWWA, A. W., & WPCF, W. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Baltimore: APHA, AWWA, WEF.
- Ballinas-Casarrubias, L., Terrazas-Bandala, L., & et al. (2006). Structural and performance variation of activated carbon-polymer films. *Polymers for Advanced Technologies*, 17(11-12), 991–999.
- Banco de la República Colombia. (2012). *Billetes y monedas, Imprenta de Billetes*. Obtenido de [http://www.banrep.gov.co/billetes\\_monedas/bm\\_impt\\_produc.htm](http://www.banrep.gov.co/billetes_monedas/bm_impt_produc.htm)
- Bank of England. (s.f.). *Banknote distribution, circulation & destruction*. Obtenido de [http://www.bankofengland.co.uk/banknotes/Pages/about/distribution\\_circulation.aspx](http://www.bankofengland.co.uk/banknotes/Pages/about/distribution_circulation.aspx)
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- Carmody, O., Frost, R., & Xi, Y. (2007). Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels. *Surface Science*(601), 2066–2076.
- Cetina, E. (27 de Agosto de 2012). *Llegamos a la tumba de los billetes de 1.000 pesos, terminan como abono*. Obtenido de [http://www.canalrcnmsn.com/noticias/llegamos\\_la\\_tumba\\_de\\_los\\_billetes\\_de\\_1000\\_pesos\\_terminan\\_como\\_abono](http://www.canalrcnmsn.com/noticias/llegamos_la_tumba_de_los_billetes_de_1000_pesos_terminan_como_abono)
- EPA, U. E. (Enero de 2001). *Method 1684 Total, fixed, and volatile solids in water, solids, and biosolids, report EPA-821-R-01-015*. Washington.
- Gómez S., V., & González M., M. L. (2001). Nitrogen adsorption isotherms on carbonaceous materials. Comparison of BET and Langmuir surface areas. *Powder Technology*(116), 103–108.
- Gómez, A., Klose, W., & Rincón, S. (2010). *Carbon activado de cuesco de palma: Estudio de termogravimetría y estructura*. Kassel: Kassel University press GmbH.
- ICONTEC, I. C. (1998). *Productos químicos industriales. Carbón activado. Métodos de ensayo*. Bogotá: ICONTEC.
- Klose, W., Rincón, S., & Gómez, A. (2010). *Carbón activado de cuesco de palma: Estudio de termogravimetría y estructura*. Bogotá: Kassel University press GmbH.
- Marincovic, C., Pritchard, K., Binder, M., & da Silva, N. (27 de Mayo de 2011). *Life cycle assessment of Canada's polymer bank notes and cotton-paper bank notes*. Obtenido de [http://www.bankofcanada.ca/wp-content/uploads/2011/06/Life-Cycle-Assessment-of-Polymer-and-Cotton-Paper-Bank-Notes\\_opt.pdf](http://www.bankofcanada.ca/wp-content/uploads/2011/06/Life-Cycle-Assessment-of-Polymer-and-Cotton-Paper-Bank-Notes_opt.pdf)
- Marsh, H., Heintz, E. A., & Rodríguez-Reinoso, F. (1997). *Introduction to carbon technologies*. Alicante: Universidad de Alicante.
- Ministerio de Ambiente, V. y. (2005). *Por la cual se reglamenta parcialmente la prevención y el manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral* (Vol. 46137). Bogotá, Colombia: Diario Oficial.

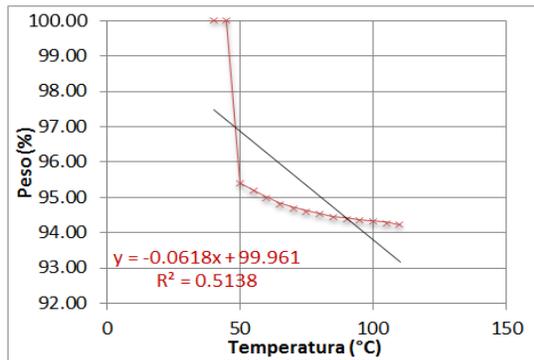
- Munir, S., Daood, S., & Nimmo, W. (2009). Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane, bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*, 1413–1418.
- Polanía León, A. (1992). Las funciones oxigenadas de carbones activados: su naturaleza, reactividad y transformaciones. *Seminario Nacional Aspectos básicos y tecnológicos de los carbones activados* (págs. 15-34). Medellín: Universidad Nacional de Colombia.
- Reddy, N., & Yang, Y. (2009). Properties and potential applications of natural cellulose fibers from the bark of cotton stalks. *Bioresource Technology*(100), 3563–3569.
- Soliman, H., Phillips, J., & Zea, H. (2010). Aerosol synthesis of nano and micro-scale zero valent nickel particles from oxide precursors. *Proceedings of the ASME 2010 International Mechanical Engineering Congress & Exposition IMECE 2010*, 39075, pág. 5. Vancouver.
- Terrádez, M., & Juan, Á. A. (09 de 05 de 2003). *Análisis de la varianza (ANOVA)*. Obtenido de [www.uoc.edu/in3/emath/docs/ANOVA.pdf](http://www.uoc.edu/in3/emath/docs/ANOVA.pdf)
- Thermo Scientific. (2009). *1100°C tube furnaces*. Obtenido de [www.thermo.com.cn/Resources/200802/productPDF\\_31131.pdf](http://www.thermo.com.cn/Resources/200802/productPDF_31131.pdf)
- Uribe Escobar, J. D. (Diciembre de 2010). *Experiencia del Banco de la República con billetes barnizados*. Obtenido de [http://www.banrep.gov.co/documentos/publicaciones/revista\\_bco\\_notas/2010/diciembre.pdf](http://www.banrep.gov.co/documentos/publicaciones/revista_bco_notas/2010/diciembre.pdf)
- Wettstein, F., & Lieb, H. (2000). *Quarterly Bulletin 3/2000 - Life cycle assessment (LCA) of Swiss banknotes*. Obtenido de Environmental Unit, Swiss National Bank: [www.snb.ch/en/mmr/reference/life\\_cycle\\_banknotes/source](http://www.snb.ch/en/mmr/reference/life_cycle_banknotes/source)
- Zea, H., Luhrs, C., & Phillips, J. (2011). Reductive/expansion synthesis of zero valent submicron and nanometal particles. *Journal of Materials Research*, 26(5), 672-681.
- Zhang, G., Liu, Z., & Song, L. (2004). Post-treatment of banknote printing works wastewater ultrafiltration concentrate. *Water Research*(38), 3587–3595.
- Zumin, Q., Wen-tian, J., & Zong-jian, H. (2009). Post-treatment of banknote printing wastewater using polysilicate ferro-aluminum sulfate (PSFA). *Journal of Hazardous Materials*(166), 740–745.

# Anexo A. Tasa de pérdida de masa de ripio

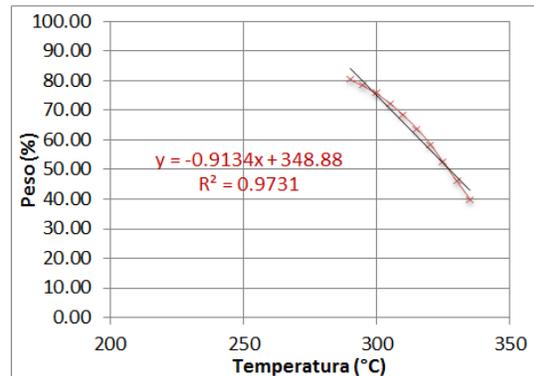
Cálculos para ripio en N<sub>2</sub>



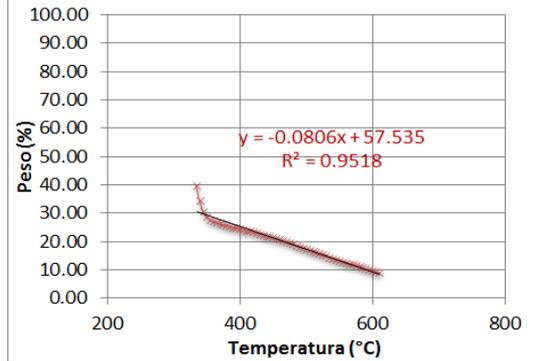
Evaporación humedad	
*0 a 110°C	
*Tasa pérdida masa	-0.06 %w/°C
*Perdida en peso	5.8 %



Volatilización compuestos	
*290°C a 335°C	
*Tasa pérdida masa	-0.91 %w/°C
*Perdida en peso	40.9 %

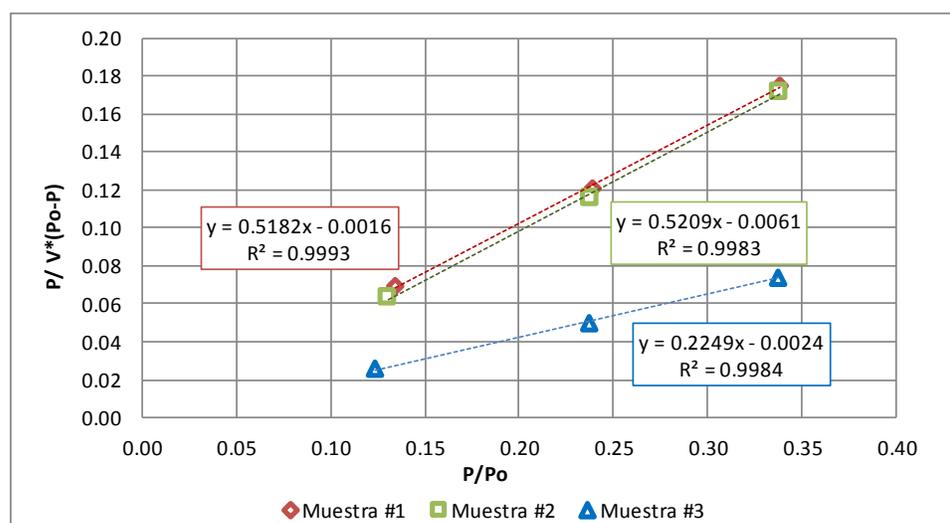


Degradación final	
*335°C a 610°C	
Tasa pérdida masa	-0.08 %w/°C
*Perdida en peso	30.7 %

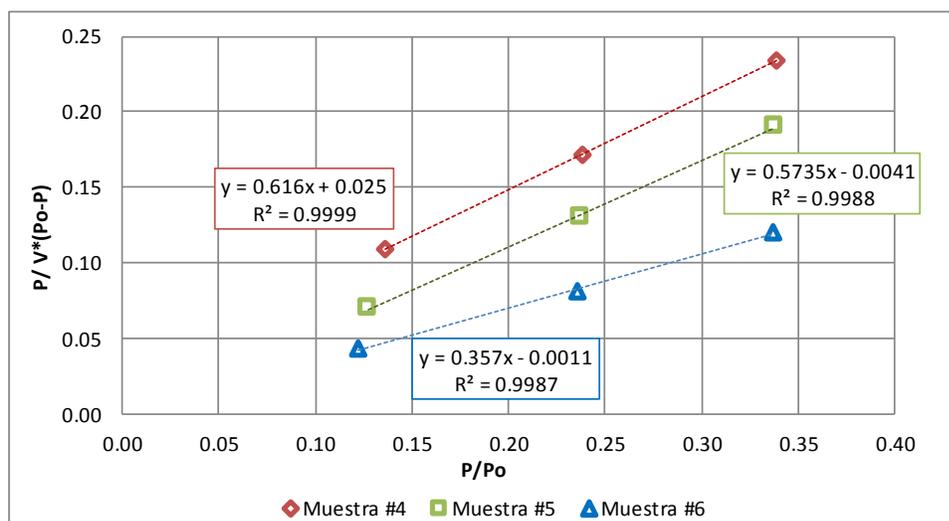


## Anexo B. Regresión lineal datos isotermas carbón de ripio

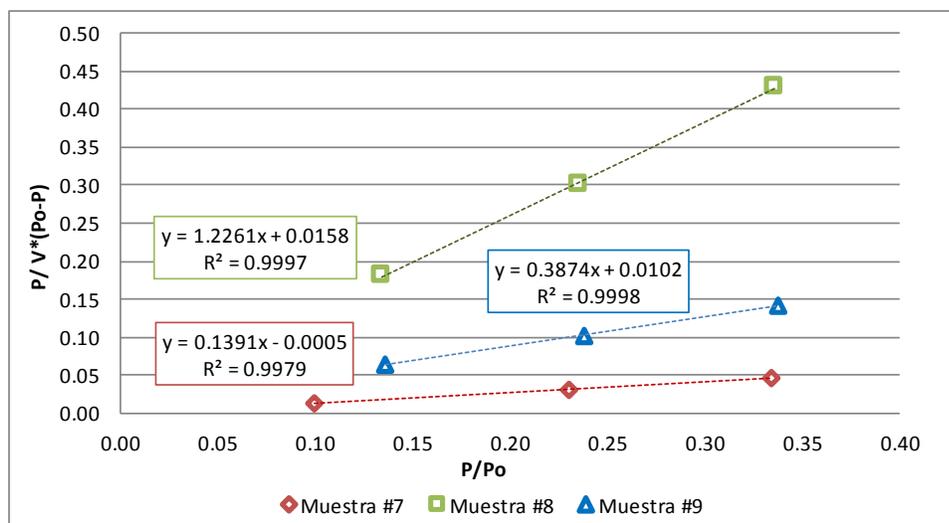
Multipoint BET: área calculada por el software Autosorb for Windows® Version 1.17.  
 Regresión lineal: área calculada con ajuste lineal de Excel.



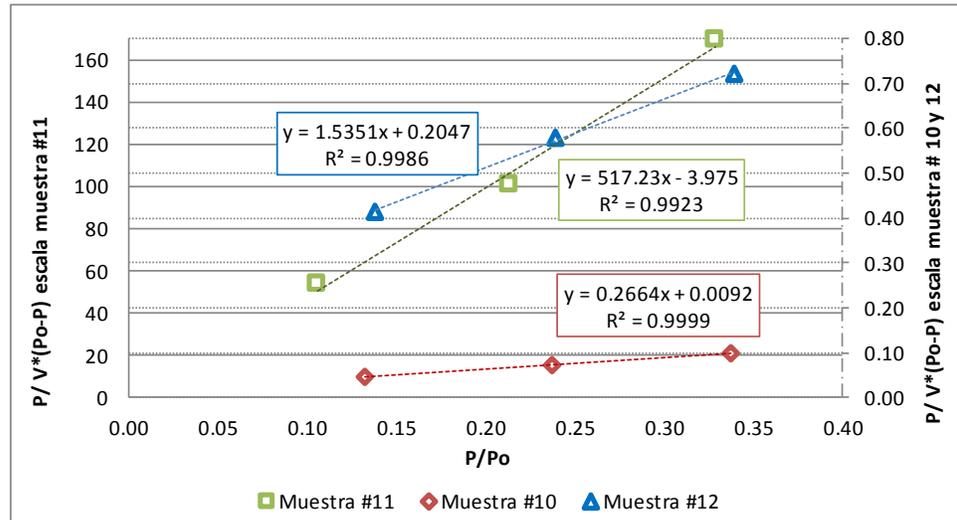
T = 700°C, t = 1h, r:u = 0						
No. Muestra	1		2		3	
Método	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal
Área (m <sup>2</sup> /g)	8.425	8.427	8.456	8.456	19.560	19.565



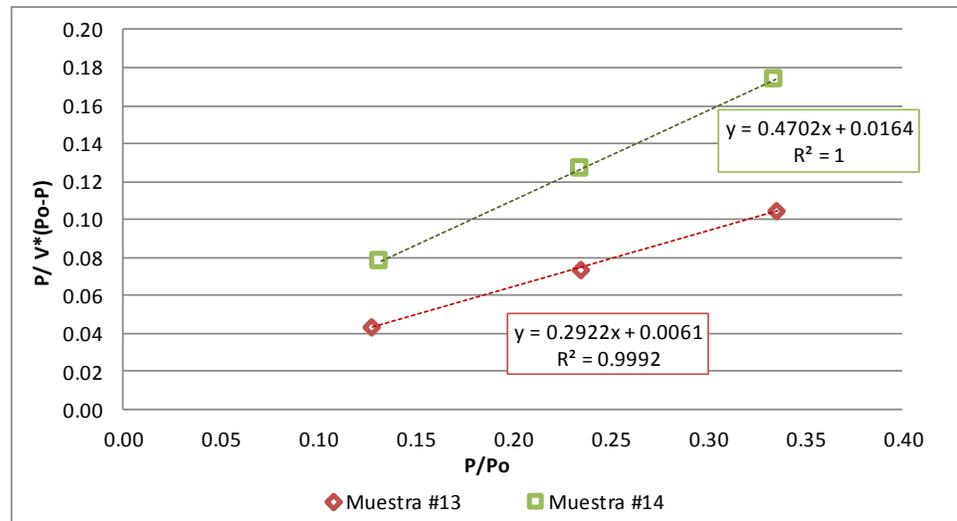
T = 800°C, t = 1h, r:u = 0						
No. Muestra	4		5		6	
Método	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal
Área (m <sup>2</sup> /g)	6.791	6.791	7.644	7.645	12.230	12.232



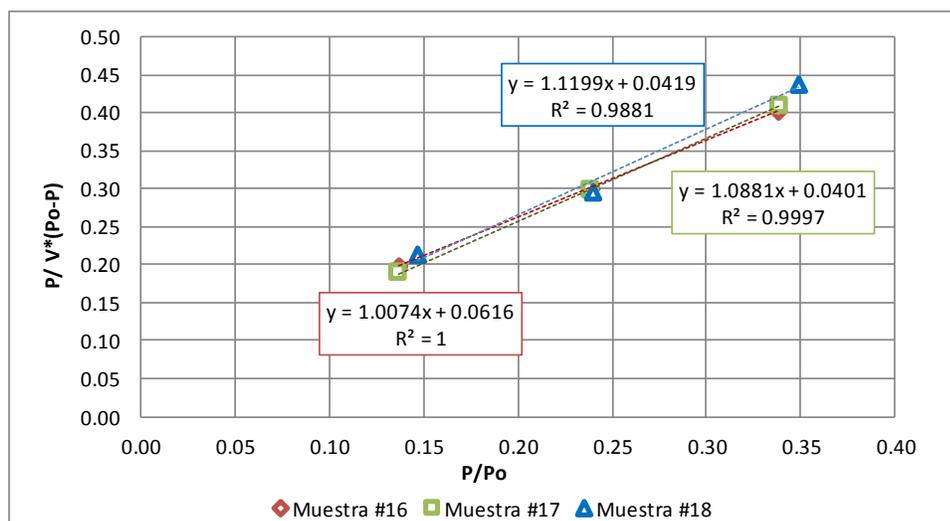
T = 700°C, t = 1.5h, r:u = 0						
No. Muestra	7		8		9	
Método	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal
Área (m <sup>2</sup> /g)	31.400	31.408	3.505	3.505	10.950	10.949



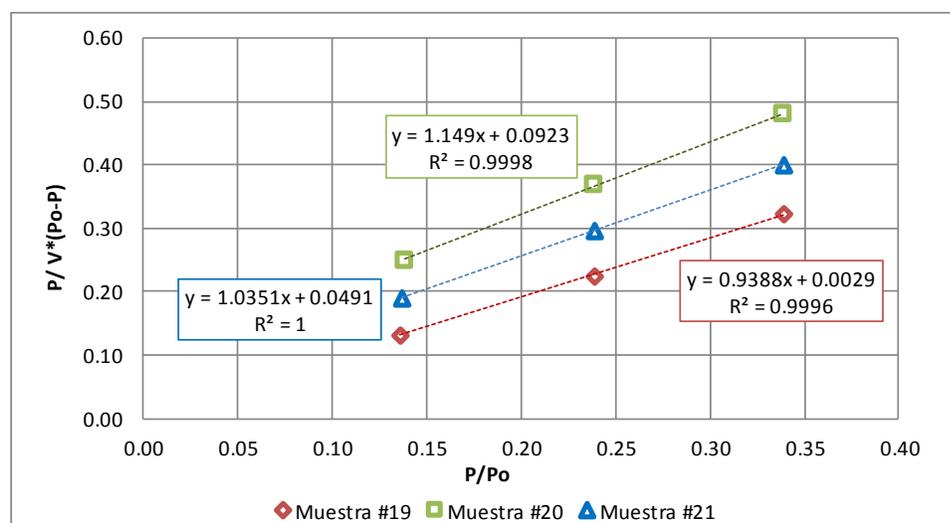
T = 800°C, t = 1.5h, r:u = 0						
No. Muestra	10		11		12	
Método	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal
Área (m <sup>2</sup> /g)	15.790	15.795	0.009	0.008	2.502	2.502



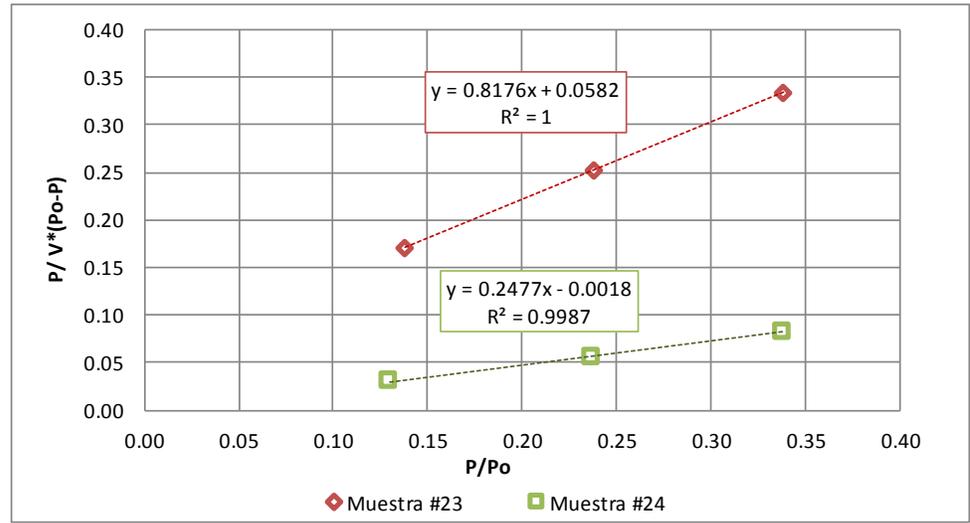
T = 700°C, t = 1h, r:u = 1:1						
No. Muestra	13		14		15	
Método	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal
Área (m <sup>2</sup> /g)	14.590	14.593	16.680	8.946	0.000	#¡DIV/0!



T = 800°C, t = 1h, r:u = 1:1						
No. Muestra	16		17		18	
Método	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal
Área (m <sup>2</sup> /g)	4.072	4.072	3.858	3.859	3.500	3.747

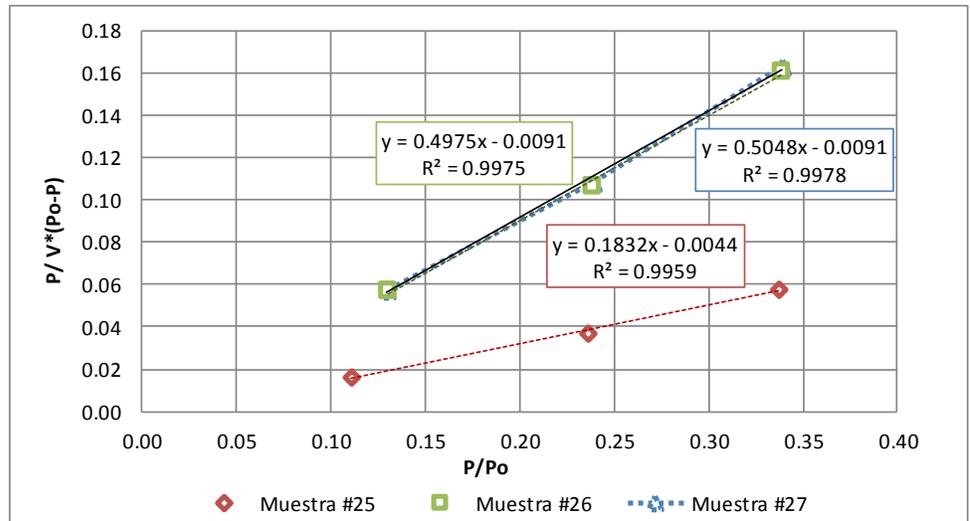


T = 700°C, t = 1.5h, r:u = 1:1						
No. Muestra	19		20		21	
Método	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal
Área (m <sup>2</sup> /g)	4.622	4.623	3.507	3.507	4.015	4.015



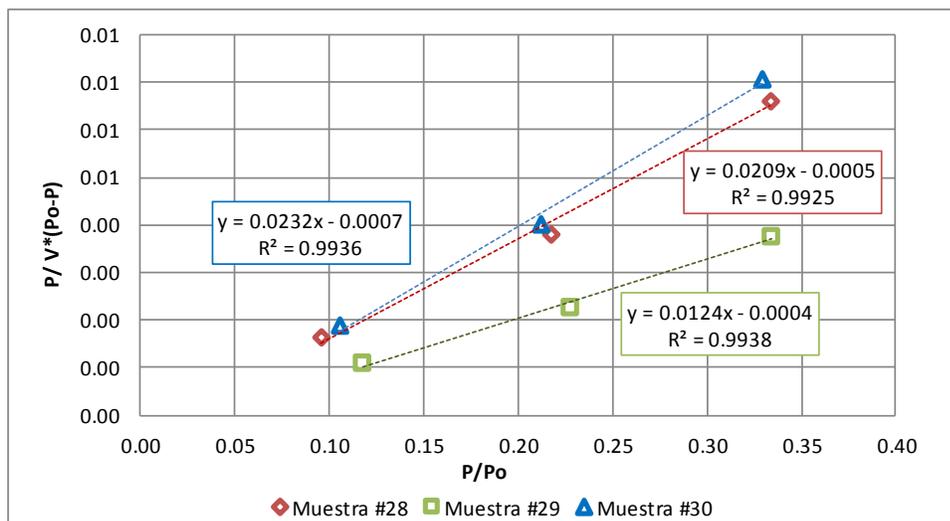
**T = 800°C, t = 1.5h, r:u = 1:1**

No. Muestra	22		23		24	
Método	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal
Área (m <sup>2</sup> /g)	n.d	n.d	4.970	4.971	17.700	17.703



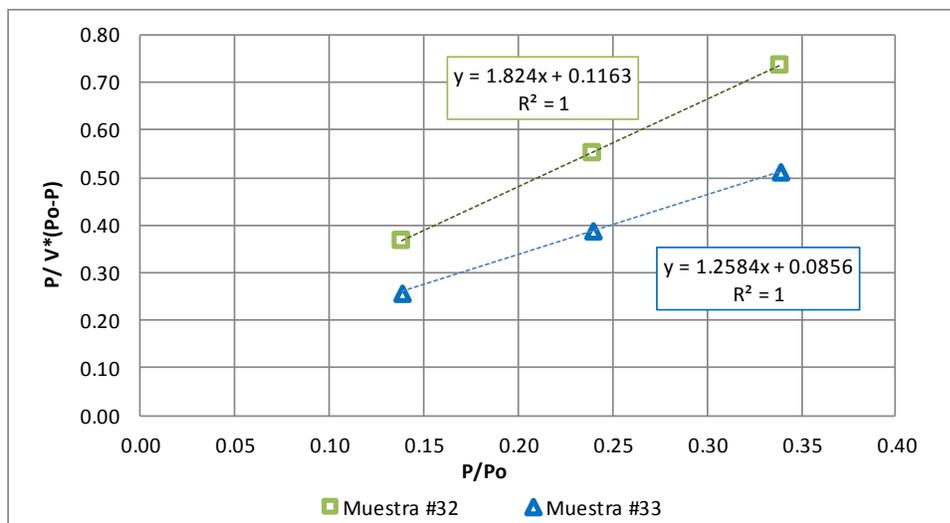
**T = 700°C, t = 1h, r:u = 1:4.5**

No. Muestra	25		26		27	
Método	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal
Área (m <sup>2</sup> /g)	24.330	24.347	8.912	8.913	8.780	8.782



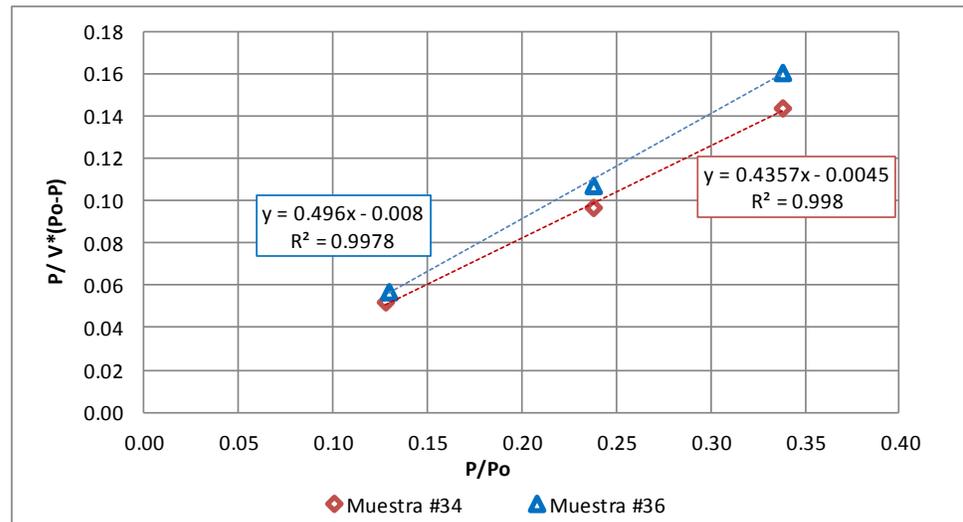
**T = 800°C, t = 1h, r:u = 1:4.5**

No. Muestra	28		29		30	
Método	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal
Área (m <sup>2</sup> /g)	212.700	213.392	365.000	362.767	193.000	193.476



**T = 700°C, t = 1.5h, r:u = 1:4.5**

No. Muestra	31		32		33	
Método	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal
Área (m <sup>2</sup> /g)	n.d.	n.d.	2.243	2.244	3.238	3.239



**T = 800°C, t = 1.5h, r:u = 1:4.5**

No. Muestra	34		35		36	
Método	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal	Multipoint BET	Regresión lineal
Área (m2/g)	10.090	8.920	n.d.	n.d.	8.920	10.096



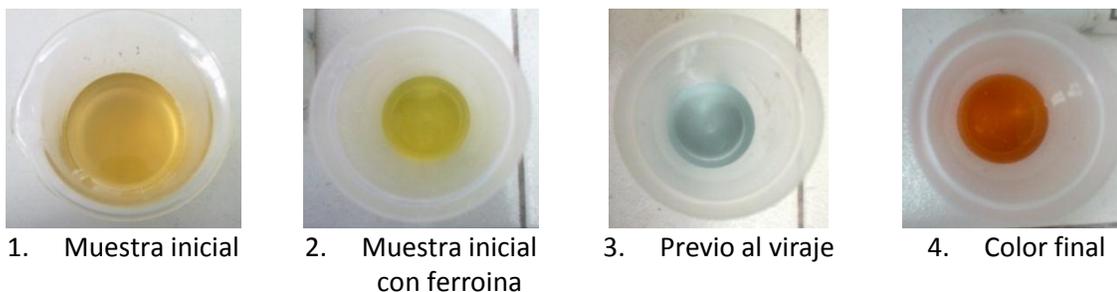
## Anexo C. Análisis DQO

### C.1 Descripción procedimiento AWWA 5220D

Se filtró cada muestra del efluente tratada con CA en papel filtro Whatman No. 2 y se hizo una dilución de 2.5ml de la muestra filtrada en 50ml de agua destilada usando un balón aforado; se realizó la caracterización de DQO por triplicado a las muestras diluidas transfiriendo 2.5ml de la muestra a un tubo de ensayo y agregando 1.5ml de dicromato potásico 0,01M junto a 3.5ml de ácido sulfúrico al 97%. De acuerdo con esta metodología el tubo se tapa e invierte 2 veces para homogenizar la mezcla y se coloca en digestión a 150°C por 2 horas empleando un digestor DQO-metro Merck modelo Spectroquant RT 420; el mismo procedimiento se realizó con blancos por duplicado y en muestras del efluente industrial que no habían sido tratadas con CA por triplicado.

Después de la digestión todas las muestras se transfirieron a Erlenmeyer, haciendo 2 y 3 lavados a los tubos de ensayo hasta completar 20ml de solución aproximadamente, se agregó una gota de ferroina y se tituló con sulfato ferroso amónico (FAS) 0.1M; el punto final de la titulación se obtiene cuando el color de la muestra vira a rojo (Figura C-18)

**Figura C-18:** Escala colorimétrica titulación para DQO.



El cálculo de la DQO se realizó con la Ecuación C-9 usando el volumen final de FAS empleado, así:

**Ecuación C-9:**

$$DQO_{mgO_2/L} = \frac{(B - A) \times M \times 8000}{V_{muestra}} \times \frac{\text{volumen final dilución}}{\text{volumen inicial dilución}}$$

Donde  $B$  son los ml de FAS usados en titular el blanco,  $A$  los ml de FAS utilizados para titular la muestra,  $M$  la molaridad del FAS,  $V$  los ml de la alícuota de muestra analizada y la dilución es de 20 para este caso.

## C.2 Resultados DQO

Molaridad FAS	0.1
Dilución muestra	20

No. Muestra	Volumen FAS (ml)			DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
	Inicial	Final	Consumido	
Blanco No. 1	2.5	4	1.5	-
Blanco No. 2	18.7	19.7	1	-
7.2	4.05	5.1	1.05	1280
7.1	5.1	6.15	1.05	1280
7.3	6.15	7.3	1.15	640
29.3	8.35	9.55	1.2	320
29.2	9.55	10.7	1.15	640
29.1	10.7	11.85	1.15	640
33.2	11.85	12.95	1.1	960
33.3	12.95	14.05	1.1	960
33.1	14.05	15.1	1.05	1280
6.3	15.1	16.2	1.1	960
6.2	16.2	17.25	1.05	1280
6.1	17.25	18.2	0.95	1920
ARI sin tratar No. 1	18.2	19.2	1	1600
ARI sin tratar No. 2	19.2	20.2	1	1600
ARI sin tratar No. 3	20.2	21.15	0.95	1920
16.1	21.15	22.2	1.05	1280
16.2	22.2	23.2	1	1600
16.3	23.2	24.2	1	1600
10.1	0	1.1	1.1	960
10.2	1.1	2.1	1	1600
10.3	2.1	3.1	1	1600
36.2	3.1	4.15	1.05	1280
36.1	4.15	5.15	1	1600
36.3	5.15	6.15	1	1600

No. Muestra	Volumen FAS (ml)			DQO (mg O <sub>2</sub> /L)
	Inicial	Final	Consumido	
25.1	6.15	7.25	1.1	960
25.2	7.25	8.3	1.05	1280
25.3	8.3	9.3	1	1600
3.2	9.3	10.35	1.05	1280
3.1	10.35	11.35	1	1600
3.3	11.35	12.35	1	1600
19.1	12.35	13.4	1.05	1280
19.2	13.4	14.4	1	1600
19.3	14.4	15.35	0.95	1920
24.1	15.35	16.45	1.1	960
24.2	16.45	17.5	1.05	1280
24.3	17.5	18.55	1.05	1280
14.3	18.55	19.6	1.05	1280
14.1	19.6	20.65	1.05	1280
14.2	20.65	21.65	1	1600
LQ 1000.2	21.65	22.85	1.2	320
LQ 1000.3	22.85	24.1	1.25	0
LQ 1000.1	0	1.25	1.25	0

No. Muestra	Peso carbón (mg)	DQO (mg O <sub>2</sub> /L)			Reducción (mg O <sub>2</sub> /L*mg carbón)	% remoción
		Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3		
ARI sin tratamiento	0	1600	1600	1920	-	
3	56.87	1280	960	960	11.25	38%
6	54.96	1920	1280	960	5.82	19%
7	51.98	1280	1280	640	12.31	38%
10	57.32	960	1600	1600	5.58	19%
14	53.65	1280	1600	1280	5.96	19%
16	52.18	1280	1600	1600	4.09	13%
19	55.84	1280	1600	1920	1.91	6%
24	61.74	960	1280	1280	8.64	31%
25	54.56	960	1280	1600	7.82	25%
29	52.91	640	640	320	22.18	69%
33	44.64	1600	1280	1600	4.78	12%
36	52.90	1600	1280	1600	4.03	13%
LQ 1000 Carbochem	45.76	0	320	0	34.97	94%

## Anexo D. Resultados fluorescencia rayos X

Element	Energy1	Energy2	Chan-Start	Chan-End	Chan-Counts	ROI	% ROI
SiKa1	1.66	1.82	83.22	90.78	152.58	0.01	1.04
P Ka1	1.94	2.09	96.82	104.55	89.02	0.01	0.61
S Ka1	2.23	2.39	111.43	119.35	104.86	0.01	0.72
K Ka1	3.23	3.40	161.43	169.95	349.04	0.02	2.38
CaKa1	3.60	3.78	180.22	188.95	1462.20	0.10	9.99
TiKa1	4.42	4.60	220.95	230.14	4638.57	0.32	31.68
CrKa1	5.32	5.51	265.91	275.57	246.66	0.02	1.68
FeKa1	6.30	6.51	315.12	325.27	3836.38	0.26	26.20
NiKa1	7.37	7.58	368.58	379.24	994.30	0.07	6.79
CuKa1	7.94	8.16	396.93	407.85	1094.36	0.07	7.47
ZnKa1	8.53	8.75	426.35	437.53	940.80	0.06	6.43
ZrKa1	15.64	15.91	781.77	795.74	731.71	0.05	5.00
<b>CMPT</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>	<b>0.00</b>		<b>100.00</b>