

El Colegio de la Frontera Sur

Evaluación de un sistema fisicoquímico para el  
tratamiento de los efluentes del beneficio de café

TESIS

Presentada como requisito parcial para optar al grado de  
Maestría en Ciencias en Recursos Naturales y Desarrollo Rural

por

José Luis Ruiz Maldonado

2008

## RESUMEN

La caficultura es una de las actividades económicas más importantes en el estado de Chiapas. Esta agroindustria enfrenta problemas relacionados con los efluentes que genera, debido a su elevada concentración de materia orgánica, lo que contribuye a la contaminación de los ríos. En este trabajo se evaluó, a nivel de laboratorio, un sistema fisicoquímico para el tratamiento de las aguas residuales de un beneficio de café. Como tratamiento primario se evaluaron a escala de laboratorio dos sistemas físicos: Flotación por Aire Disuelto (FAD) y sedimentación por gravedad. Se encontró que el más eficiente fue el de FAD, el cual permitió remover el 88% de los sólidos totales del agua residual. Este tratamiento, por sí solo, no permitió generar efluentes que cumplieran con todos los parámetros de calidad estipulados por la normativa ambiental mexicana vigente NOM-001-ECOL-1996. Por lo tanto, el efluente de este sistema primario fue posteriormente tratado con un sistema secundario de oxidación química (reacción Fenton oscura), para remover los sólidos disueltos aún presentes en el agua residual. El análisis estadístico de los resultados obtenidos permitió estimar una eficiencia de remoción teórica de la demanda química de oxígeno (DQO) del 62%. Este proyecto generó información científica útil para desarrollar una alternativa eficiente al tratamiento de las aguas residuales de un beneficio húmedo de café.

**PALABRAS CLAVE:** Beneficio húmedo de café, flotación por aire disuelto, sedimentación por gravedad, reacción Fenton oscura, aguas residuales.

## **DEDICATORIAS**

### **A Jesucristo**

Este logro te lo entrego a ti Señor Jesús porque eres el único que merece toda la honra y toda la gloria, sin ti nada de las cosas que son, hubiesen sido hechas.

### **A mi madre Juana Mauricia**

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero sobre todo, por su amor incondicional.

### **A mi padre José Luis**

Por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundido siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A Jesucristo**

Señor Jesús gracias por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr este objetivo, además por tu infinita gracia, bondad y amor.

### **A Mis Padres**

Por haberme dado su tiempo, cariño y apoyo durante todos estos años, pero sobre todo por ser un gran ejemplo para mí, todo mi respeto y admiración, los amo.

### **Al Dr. Ricardo Bello Mendoza**

Por su gran apoyo y motivación para la culminación de mi formación profesional y para la elaboración de esta tesis.

### **A la M. en C. Guadalupe Nieto López**

Por su apoyo ofrecido para la ejecución y revisión de este trabajo y por sus sabios consejos.

### **Al M.E. Javier Francisco Valle Mora**

Por su tiempo compartido en la discusión de los análisis estadísticos y por impulsar el desarrollo de mi formación profesional.

### **Al maestro Rubén Fernando Gutiérrez Hernández**

Por haber sido parte importante en mi formación profesional, un ejemplo como persona y con quien tengo la oportunidad de seguir formando mi quehacer científico y profesional

## **Al CONACYT**

Por haberme dado el apoyo económico durante los dos años de la maestría, los cuáles fueron necesarios para la culminación exitosa de este trabajo profesional

## **A ECOSUR**

Al personal académico y administrativo por haberme brindado la mejor atención y servicio. Una especial mención a la Sra. Rosalba Morales por su apoyo en los trámites académicos.

**Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Biotecnología Ambiental y Agroecológica de la Unidad Tapachula de El Colegio de la Frontera Sur y fue financiado por el Fondo Mixto CONACYT – Gobierno del Estado de Chiapas a través del proyecto CHIS-2005-C03-107.**

# ÍNDICE

	Página
<b>RESUMEN</b> .....	i
<b>DEDICATORIA</b> .....	ii
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	iii
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	1
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	2
2.1 OBJETIVO GENERAL .....	2
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	2
<b>3. FUNDAMENTO TEÓRICO</b> .....	3
3.1 SEDIMENTACIÓN POR GRAVEDAD .....	3
3.2 FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO .....	4
3.3 REACCIÓN FENTON .....	7
<b>4. SEDIMENTACIÓN POR GRAVEDAD Y FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO</b> .....	9
4.1 RESUMEN .....	9
4.2 INTRODUCCIÓN .....	10
4.3 MATERIALES Y MÉTODOS .....	13
4.3.1 UBICACIÓN DEL ESTUDIO EXPERIMENTAL .....	13
4.3.2 TOMAS DE MUESTRA .....	13
4.3.3 SEDIMENTACIÓN POR GRAVEDAD .....	13
4.3.4 FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO .....	15
4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	24
4.4.1 SEDIMENTACIÓN POR GRAVEDAD .....	24
4.4.2 FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO .....	27
4.5 CONCLUSIONES .....	35
4.6 BIBLIOGRAFÍA .....	36
<b>5. REACCIÓN FENTON OSCURA</b> .....	39
5.1 RESUMEN .....	39
5.2 INTRODUCCIÓN .....	40
5.3 MATERIALES Y MÉTODOS .....	42

5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	46
5.5 CONCLUSIONES .....	51
5.6 BIBLOGRAFÍA.....	52
<b>6. CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>54</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>56</b>
<b>8. ANEXOS .....</b>	<b>60</b>



## **I. ANTECEDENTES**

En América Latina se han ensayado diferentes métodos para el tratamiento de las aguas residuales de los beneficios de café, tales como la coagulación de sólidos con cal viva (Fernández, 1977), productos químicos desodorantes (Cleves, 1995), los humedales artificiales (Williams *et al.* 1998), la digestión anaerobia (Bello y Castillo, 1998), etc. Sin embargo, estos procesos presentan diversas problemáticas como la necesidad de ser operados con largos tiempos de retención, presentar arranques lentos o frecuentemente son susceptibles a sobrecargas y pérdidas de eficiencia.

Para solucionar esta problemática, uno de los primeros aspectos a resolver es la disminución de los grandes volúmenes de agua que normalmente se utilizan en los beneficios tradicionales o convencionales. La descarga de grandes volúmenes de agua residual implica la necesidad de montos de inversión altos para la implementación de sistemas de tratamiento, de ahí la necesidad de reducir el volumen de dichos efluentes. Ante esto, algunos productores han optado por la reconversión total de sus beneficios con la implementación de tecnología que no emplea o que requiere muy poca agua. Sin embargo, esta opción demanda inversiones muy altas que no todos los productores pueden hacer.

Otra opción adoptada por algunos productores es la implementación de sistemas de recirculación y reuso del agua en el beneficio. Esta segunda opción resulta económicamente más atractiva. La recirculación y reutilización del agua en el proceso de beneficiado del café tiene como beneficio una reducción importante en el volumen de los efluentes vertidos. Sin embargo, la concentración de los contaminantes en el agua residual aumenta de manera importante por lo que su tratamiento resulta más difícil (Bello, 2002).

Es así que este tipo de aguas residuales han sido objeto de varios estudios encaminados a develar la magnitud del problema y, mediante su caracterización, determinar la solución más viable. Ante esta problemática se plantea la necesidad de buscar la mejora de la tecnología actual para el tratamiento primario y secundario de los efluentes en un beneficio húmedo de café, con el objetivo de reducir los consumos de agua y hacer un mejor uso de este recurso.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 GENERAL

Evaluar la eficiencia de los sistemas de flotación por aire disuelto, de sedimentación por gravedad, y la reacción Fenton oscura para la remoción de sólidos y materia orgánica del agua residual generada en un beneficio húmedo de café.

### 2.2 ESPECÍFICOS

1. Identificar si la sedimentación por gravedad de los sólidos contenidos en el agua residual de café puede ser descrita por el modelo de sedimentación en zona.
2. Determinar la concentración de sólidos que permita una alta velocidad de sedimentación.
3. Identificar la relación aire/sólidos (A/S) que permita una alta remoción de sólidos suspendidos en el sistema de flotación por aire disuelto.
4. Determinar si el proceso de flotación puede ser descrito por una cinética de primer orden.
5. Determinar la proporción inicial óptima de reacción  $[DQO]:[H_2O_2]$ ,  $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$ , pH para la remoción de los sólidos disueltos en el sistema de oxidación Fenton oscuro.

### **3. FUNDAMENTO TEÓRICO**

#### **3.1 SEDIMENTACIÓN POR GRAVEDAD**

La sedimentación consiste en la separación, por la acción de la gravedad, de las partículas suspendidas cuyo peso específico es mayor que el del agua. Es una de las operaciones unitarias más utilizadas en el tratamiento de las aguas residuales. En función a la concentración y de la tendencia a la interacción de las partículas, se pueden producir cuatro tipos de sedimentación: discreta, floculenta, retardada o zonal y por compresión (Metcalf y Eddy Inc., 1991). En la actualidad la sedimentación es el tratamiento primario efectuado en la mayoría de los beneficios húmedos de la región Soconusco.

Las partículas suspendidas presentes en el agua residual del beneficiado húmedo del café se encuentran en concentraciones de intermedia a elevadas, en las que las fuerzas de interacción física entre las partículas son suficientes para entorpecer la sedimentación de las partículas vecinas. Las partículas tienden a permanecer en posiciones relativas fijas y la masa de partículas sedimenta como una unidad. Se desarrolla una interfase sólido-líquido en la parte superior de la masa que sedimenta. Esta característica observada permite suponer que este sistema puede ser representado por el modelo de sedimentación zonal propuesto por Vesilind (1968).

De acuerdo con Dick y Edwing (1967) en la sedimentación retardada o zonal, las partículas se depositan como una capa o zona, debido a las características hidráulicas del flujo alrededor de las partículas y de las fuerzas interparticulares, manteniendo la misma posición entre ellas. Conforme esta zona se va depositando al fondo, se produce una fase clarificada en la parte superior del sedimentador.

### 3.2 FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO (FAD)

La flotación es una operación unitaria utilizada para separar partículas sólidas de una fase líquida. La separación se consigue introduciendo burbujas finas de gas (generalmente aire) en la fase líquida. Las burbujas se adhieren a las partículas y la fuerza ascendente del conjunto partícula-gas es tal, que hace que la partícula suba a la superficie. De esta forma se puede hacer ascender a partículas de densidad mayor que el líquido. La flotación actualmente es desarrollada mediante la inyección de aire mientras el líquido se encuentra bajo presión, seguido de la liberación de la presión (FAD), por aireación a presión atmosférica (flotación por aire) y por saturación con aire a presión atmosférica, seguido de aplicación de vacío (flotación por vacío) (Metcalf & Eddy Inc., 1991).

Hoy en día se reconoce a la FAD como uno de los métodos más económicos y efectivos de recuperación-remoción de sólidos, iones, microorganismos, etc. Por ejemplo, la mayor parte de las plantas potabilizadores en Países Bajos utilizan este tratamiento primario en sustitución a la coagulación-sedimentación (Ives y Bernhardt, 1995).

En el tratamiento de FAD, diminutas burbujas de aire (<100  $\mu\text{m}$  de diámetro) son formadas por la liberación de agua presurizada en el interior de una celda de flotación a través de constrictores de presión. El tamaño estable de las burbujas depende de la presión del saturador y la relación de reciclo alimentada al sistema (Takahashi *et al.*, 1979; Zabel, 1984; De Rijk *et al.*, 1994). La relación de reciclo (%RR) es una medida para cuantificar la proporción entre el volumen de sólidos y el volumen total de la mezcla en una celda de flotación. Para la obtención de diámetros de burbuja óptimos para el sistema de flotación por aire disuelto se recomiendan presiones entre 4 y 6 atmósferas (Takahashi *et al.*, 1979).

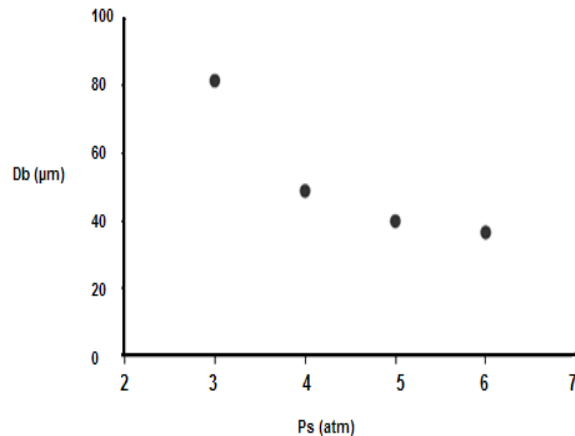


Figura. 1. Diámetro promedio de burbuja (Db) en función de la presión (Ps) en el tanque de saturación (Couto *et al.*, 2004).

En la Figura 1 se observa que a medida que la presión de saturación se incrementa, el diámetro de las burbujas decrece, permaneciendo prácticamente constante a partir de 5 atmósferas. Al despresurizar el agua residual en el interior del tanque, a través de los constrictores, se produce la formación de las burbujas. La alta densidad de las burbujas de aire formadas provoca la colisión burbuja-partícula y la remoción y separación de las partículas (Metcalf & Eddy Inc., 1991).

Dos mecanismos principales para la agregación partícula-burbuja son: a) la captura de las burbujas preformadas en largas estructuras de flóculos (el tamaño del flóculo es más grande que el tamaño de las burbujas), y b) la colisión y adhesión de las burbujas formadas con las partículas suspendidas en el agua (Kitchner y Gochin, 1981; Cit. por Edzwald, 1995). El mecanismo de formación de burbujas en este proceso sucede en un tiempo inferior a 1 segundo, debido a la saturación del agua que se inyecta en el tanque, con cambios de presión de 4 a 6 atmósferas (Rykaart y Haarboff, 1994).

El ángulo de contacto ( $\theta$ ) entre la burbuja adsorbida y las partículas es empleado para describir la flotación de partículas por burbujas. El ángulo debe ser finito y suficientemente amplio tal que el trabajo o la energía de adhesión del agua a la partícula sólida sea menor a la energía de cohesión del agua. Un ángulo amplio indica hidrofobicidad y buena adhesión. La magnitud del ángulo de contacto entonces depende de la escala de tamaño de las burbujas y partículas (Ferguson, 1995). En el proceso de flotación por aire disuelto se han reportado

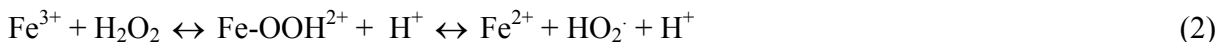
diámetros de burbujas de 10 a 100  $\mu\text{m}$  (40  $\mu\text{m}$  en promedio) y de partículas de 0.1 a 10  $\mu\text{m}$  (Derjaguin *et al.*, 1984), y ángulos de contacto empíricos de  $105^\circ$  (Ferguson, 1995).

### 3.3 REACCIÓN FENTON

A fines del siglo XIX se demostró que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas son capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico, entre otros compuestos orgánicos (Fenton, 1894). La reacción Fenton involucra una reacción química homogénea (Bham y Chambers, 1997) y es un sistema basado en la generación de radicales libres altamente reactivos, sobre todo radicales hidroxilo que tienen un potencial de oxidación más fuerte que el ozono (2.8 V para OH<sup>-</sup> y 2.07 para el ozono) (Heredia *et al.*, 2001).

Este sistema de producción de radicales libres es atractivo para la purificación de agua, puesto que el hierro es una especie abundante y no tóxica, además el peróxido de hidrógeno es benigno con el medio ambiente, porque es un reactivo altamente biodegradable que se descompone en agua y oxígeno.

La reacción Fenton se desarrolla a pH ácidos (de 2 a 4). Al acidificar el medio de reacción se genera el ión férrico y el radical hidroxilo (Gallard y De Laat, 2001; Marco *et al.*, 1997; Walling, 1975). Los radicales hidroxilo son generados por la oxidación del Fe<sup>2+</sup> con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Torrades *et al.*, 2003; Chamarro *et al.*, 2001; Lu *et al.*, 1999):



Los radicales hidroxilo pueden reaccionar con compuestos orgánicos (RH) e iniciar una reacción en cadena (Dercová *et al.*, 1999), hasta conseguir la mineralización completa o parcial, es decir, la formación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O como productos de degradación



Algunos contaminantes orgánicos susceptibles a ser degradados por esta reacción son los compuestos alifáticos, aromáticos clorados, fenoles, formaldehído, entre otros. Son muy pocos los reactivos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico y las parafinas (Bigda, 1995).

El mecanismo base del proceso Fenton consiste en la oxidación y coagulación química de los compuestos orgánicos (Walling y Kato, 1971). De acuerdo con Bigda (1995) este proceso se divide en 4 etapas, las cuales son: el ajuste del pH en un intervalo de 2 a 4, la reacción de oxidación mediante la adición de la sal ferrosa y el peróxido de hidrógeno, la neutralización y coagulación de los contaminantes orgánicos en compuestos mas simples, en algunos casos se consigue la mineralización completa y finalmente la precipitación de la sal de hierro oxidada en un medio básico.



## 4. SEDIMENTACIÓN POR GRAVEDAD Y FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO

### 4.1 RESUMEN

En este trabajo se compararon los tratamientos físicos de sedimentación por gravedad y de flotación por aire disuelto (FAD) para la remoción de sólidos totales (ST) de los efluentes generados en la finca cafetalera Argovia, derivados del beneficiado húmedo; con el objetivo de validar la FAD como una alternativa al tratamiento primario tradicional de sedimentación utilizado actualmente en este beneficio. En la sedimentación se ensayaron 10 concentraciones de sólidos de 0.114 a 2.282 g/L, con intervalos de 0.228 g/L de ST. Se evaluó la distancia recorrida de las partículas sólidas al transcurrir el tiempo en el tanque sedimentador prototipo. Con base a cada medición se calculó la velocidad de sedimentación y el flujo másico, con la finalidad de identificar la concentración más eficiente. Se determinó que el agua residual presentó sedimentación por zona o de tipo III. La concentración con la que la sedimentación fue más eficiente fue de 0.91 g /L de ST, con un tiempo de 5 minutos. El tratamiento de FAD fue operado en un tanque de presurización a 5 atm de presión y con una celda de flotación. La concentración inicial de ST fue de  $12.2 \pm 1$  g/L. En la celda de flotación se evaluaron distintas relaciones de reciclo (%RR) utilizando un diseño experimental completamente aleatorizado, constituido por 6 niveles (50, 100, 150, 200, 250, 300%), evaluado con una prueba de Tukey. La variable de respuesta fue la eficiencia de remoción de sólidos totales. Se encontró la %RR de 100 como la más eficiente porque permitió remover el 88% de los ST del agua residual, en 1 minuto. Ambos tratamientos fueron modelados empíricamente, obteniendo sus ecuaciones de ajuste, y validados con experimentos independientes. Los resultados obtenidos en este trabajo permitieron validar a la FAD como una alternativa efectiva para el tratamiento de este tipo de aguas residuales, debido a que permite tratar concentraciones de ST más elevados en un tiempo más corto, en comparación con la sedimentación.

**PALABRAS CLAVE.** Tratamiento Primario, Aguas Residuales, Beneficiado Húmedo de Café, Flotación por Aire Disuelto, Sedimentación por Gravedad.

## 4.2 INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia, el hombre ha modificado el medio natural para poder satisfacer sus necesidades básicas de sustento. Esta ley natural se extiende a prácticamente todas las actividades económicas y productivas actuales. Resulta entonces conveniente considerar que toda obra o proceso productivo conlleva, en mayor o menor grado, una alteración al entorno y que el cultivo y el beneficiado del café no son la excepción.

El beneficiado del café inicia con la transformación de los frutos maduros del cafeto, los cuales, para convertirse en grano “oro”, son sometidos a un proceso que se conoce con el nombre de “beneficiado”. Este proceso consiste en una serie de operaciones unitarias que tienen por objeto despojar a los granos de sus envolturas, como son la pulpa, mucílago, pergamino y película, y además, mejorar su presentación. Los vectores potenciales de impacto que pueden identificarse en un beneficio de café son:

- Residuos sólidos (pulpa y cascabillo)
- Aguas residuales (agua con restos de pulpa y mucílago)
- Polvos (cascabillo).

Para el beneficiado existen dos procesos diferentes, por vía húmeda y vía seca (Bello, 1995). El beneficio húmedo es el más empleado en la región Soconusco debido a que existen los recursos hídricos necesarios para procesar el grano. Por esta vía se obtienen cafés clasificados como lavados. Este proceso se efectúa en 5 pasos:

- Eliminación de la pulpa (despulpado)
- Desmucilagínación (fermentado)
- Lavado
- Secado del café pergamino
- Trillado y calibrado.

Los 3 primeros conforman el beneficio húmedo. Este proceso agroindustrial es efectuado cerca de las plantaciones y de fuentes de agua como los ríos y manantiales.

Los beneficios tradicionales de café utilizan grandes cantidades de agua dulce: de 104 a 733 litros de agua por cada kilogramo de café despulpado y lavado (Fernández, 1998). El potencial de contaminación de las aguas residuales que se generan en estos beneficios puede ser muy elevado ya que estos efluentes se caracterizan por ser ácidos, con valores de pH de  $5.4 \pm 0.74$ , y además por poseer grandes cantidades de materia orgánica, con concentraciones de demanda química de oxígeno (DQO) de  $2480 \pm 1158$  mg/L (Bello, 1995). La DQO es un parámetro que mide la cantidad de materia orgánica susceptible a ser oxidada por medios químicos que hay en una muestra líquida, y comúnmente empleada para medir su grado de contaminación.

Para comprender lo altamente contaminantes que son estas aguas, basta saber que la contaminación generada por un beneficio que procesa una tonelada de café limpio por día es equivalente a 272,760 litros de aguas residuales domésticas o a los residuos domésticos de una población de 2,000 habitantes por día (en base a la DQO) (Adams, M.R y Dougan, J., 1980; Cit. por Zuluaga, 1989).

Hoy en día son bien conocidos los daños que los residuos de la agroindustria del café causan al medio ambiente. Principalmente ha llamado la atención la contaminación por el uso de agua ya que, como se ha visto, éste es el conducto por el cuál se realiza el mayor daño al entorno ecológico. Cuando el pH de los residuos es muy bajo, es decir, cuando son muy ácidos, se puede ocasionar la muerte de la fauna acuática; la oxidación de la materia orgánica empobrece la cantidad de oxígeno disuelto en los ríos; la turbidez ocasionada por los contaminantes suspendidos obstaculiza el paso de la luz, interfiriendo la actividad fotosintética, y con ello se provoca un daño severo al ecosistema, además del deterioro del paisaje (Arcila, 1990; Cit. por Bello, 1995).

Actualmente, el único tratamiento empleado para las aguas residuales en algunos beneficios de café es la sedimentación. Las unidades de sedimentación usualmente operan con tiempos de

retención de 0.5 a 3 horas y alcanzan eficiencias de remoción de la materia orgánica de 40 a 65% (César y Vázquez., 2003).

Los sedimentadores frecuentemente se construyen sin un entendimiento completo de los fundamentos que rigen su operación. Por otra parte, el diseño empírico de los mismos se ve limitado por la falta de suficientes datos experimentales. Por lo tanto, existe la necesidad de evaluar y validar el potencial de aplicación de la sedimentación en los beneficios de café que por varios años se ha utilizado (Orozco, 2005).

Múltiples observaciones de la sedimentación de los sólidos suspendidos de las aguas residuales de café han llevado a suponer que el proceso sigue un comportamiento zonal descrito por Vesilind (1968). El estudio aquí presentado tuvo por tanto el objetivo de verificar dicha hipótesis.

Una alternativa a la sedimentación para el tratamiento primario de las aguas residuales de café es la flotación por aire disuelto (FAD) ya que es uno de los métodos más efectivos para la separación de sólidos suspendidos contenidos en las aguas residuales. Recientemente, se reportó el uso de un sistema de la FAD para tratar aguas residuales de café (Pérez, 2004). Los porcentajes de remoción de la materia orgánica suspendida que se observaron fueron superiores al 90%, por lo que se demostró que este sistema es una alternativa promisorio para el tratamiento primario de este tipo de efluentes. Sin embargo, en ese primer ensayo no se identificaron las condiciones de operación que podrían llevar a un desempeño eficiente del sistema.

Ante esto, en el presente trabajo se buscó identificar algunas condiciones características para cada sistema de tratamiento que permitieran obtener la mayor remoción de materia orgánica contenida en el agua residual.

## 4.3 MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.3.1 UBICACIÓN DEL ESTUDIO EXPERIMENTAL

El trabajo de investigación fue desarrollado en el laboratorio de tratamiento de aguas residuales del Departamento de Biotecnología Ambiental perteneciente a El Colegio de la Frontera Sur, Unidad Tapachula.

### 4.3.2 TOMA DE MUESTRAS

Las muestras de agua residual fueron colectadas en la finca Argovia, localizada entre los 15° 02' latitud norte y 92° 18' longitud oeste a 620 msnm, en la zona alta del municipio de Tapachula Chiapas, México. En esta finca se aplica el método de beneficiado húmedo tradicional con la particularidad de que el agua utilizada para el lavado del grano fermentado es recirculada varias veces por lo que al final del proceso se obtiene un efluente con una elevada concentración de sólidos y materia orgánica. Las muestras se colectaron del cárcamo de recirculación, inmediatamente después de concluida la operación de lavado del grano, en bidones de plástico con capacidad para 20 L, y se transportaron al laboratorio, de acuerdo a los procedimientos de muestreo descritos en la Norma Mexicana NMX-AA-003-1980. La concentración de sólidos totales del agua residual usada en el estudio fue de 12.2 g/L.

### 4.3.3 SEDIMENTACIÓN POR GRAVEDAD

#### APARATO EXPERIMENTAL

Como unidad de sedimentación se utilizó un recipiente cilíndrico de vidrio de 50 cm de altura y 13 cm de diámetro.

## PROCEDIMIENTO

Para el desarrollo de los ensayos se agregaron dos litros de agua residual previamente agitadas a la columna de sedimentación. Se ensayaron 10 distintas concentraciones de sólidos totales durante el estudio, desde 0.114 hasta 2.282 g/L, con intervalos de 0.228 g/L. La distancia recorrida por la interfase a distintos intervalos de tiempo fue registrada para cada concentración ensayada y los datos fueron graficados. La porción lineal de las curvas de sedimentación fue usada para calcular las velocidades de sedimentación en zona, para cada concentración. Las pruebas de sedimentación se hicieron con cinco repeticiones, usando la misma muestra en cada medición. El flujo másico observado ( $N_g$ ) se calculó a partir de la velocidad de sedimentación a cada concentración ensayada, de acuerdo con la Ecuación 1.

$$N_g = C_0 \cdot v_h \quad (1)$$

En donde:

$N_g$ = flujo másico (g\*cm/min),

$C_0$ = concentración inicial de sólidos totales (g/L)

$v_h$ = velocidad de sedimentación (cm/min)

## MODELACIÓN

La Ecuación 2 descrita por Vesilind (1968) fue empleada para simular la velocidad de sedimentación  $v_h$  de las partículas en la interfase para cualquier concentración.

$$v_h = ae^{-bC} \quad (2)$$

Donde:

$v_h$ : velocidad inicial de sedimentación, en cm/min

a: parámetro de ajuste empírico, en cm/min

b: parámetro de ajuste empírico, en L/g

C: concentración del agua residual, en g/L

La estimación de los parámetros empíricos  $a$  y  $b$  fue hecha mediante un ajuste no lineal, empleando el método de Gauss-Newton, utilizando el programa Statistica 6.0. La velocidad inicial experimental y simulada fue graficada para cada concentración ensayada para verificar los coeficientes  $a$  y  $b$  estimados por el método. Los ensayos fueron realizados por triplicado.

#### 4.3.4 FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO

##### APARATO EXPERIMENTAL

La construcción del equipo FAD utilizado en este estudio se basó en la descripción de Pizarro y Salas (2000). Los componentes principales del aparato experimental utilizado se describen en la Figura 2.

- **Tanque de presurización:** El tanque de presurización fue fabricado en lámina de acero con un espesor de 3 mm, suficiente para soportar una presión de 5 atmósferas. El tanque de presurización se construyó con una geometría cilíndrica (40 cm altura y 16 cm de diámetro) y una capacidad de 5.7 L. En la parte superior del tanque se instalaron los siguientes aditamentos: un manómetro (Campbell) con capacidad de medición de hasta 7 atmósferas, dos válvulas de media pulgada para la alimentación del agua, una válvula de media pulgada para la entrada de aire a alta presión y una válvula de seguridad de un cuarto de pulgada. En la parte inferior se instalaron una válvula de media pulgada, para drenar los residuos de agua y una válvula de aguja de un cuarto de pulgada para desfogar el agua saturada con aire a la celda de flotación. A esta última válvula se le instaló una manguera de látex para transportar el agua presurizada a la celda de flotación.
- **Celda de flotación:** Se empleó un recipiente cilíndrico de vidrio de 11 cm de diámetro y 45 cm de altura, con una capacidad de 5.7 L. A una altura de 5 cm desde la base se instaló una válvula de media pulgada para coleccionar el agua residual tratada.
- **Compresor:** Se empleó un compresor Barmesa Curtis, modelo E150 con una potencia de 1 HP.

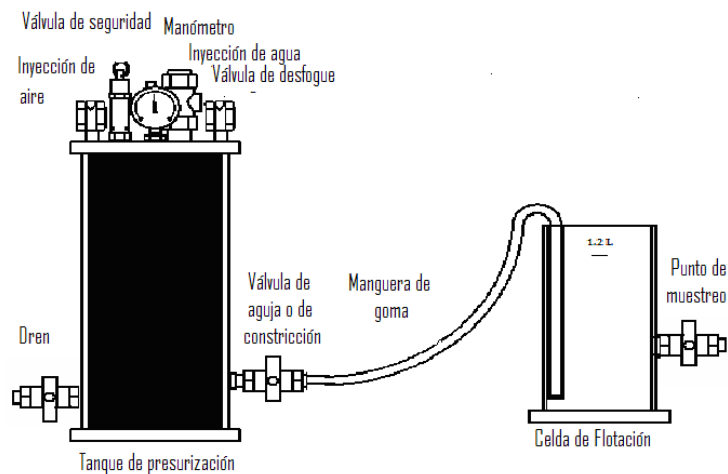


Figura 2. Equipo experimental empleado para los ensayos de flotación por aire disuelto.

## PROCEDIMIENTO

El sistema de FAD se operó bajo las condiciones óptimas citadas por diversos autores (Perez, 2004; Ruiz *et al.*, 2005), descritas a continuación: El procedimiento de operación del tanque de presurizado, consistió en saturar agua corriente (2.85 L) con aire comprimido a una presión de 5 atmósferas, durante un periodo de 15 minutos. Por otra parte, la celda de flotación se cargó con el agua residual; la cantidad agregada varió en función a la %RR ensayada. Posteriormente, el agua saturada contenida en el tanque de presurización se descargó a través de una válvula de aguja a la celda de flotación, hasta que en la celda se alcanzó un volumen final de 1.2 L.

Al descargar el agua presurizada en la celda de flotación permitió la generación de las microburbujas de aire necesarias para inducir la flotación de los sólidos suspendidos en el agua residual. Después de 15 minutos, el tiempo necesario para completar el proceso de flotación, se colectaron muestras del efluente clarificado ( $V_c$ ) en el punto de muestreo y se determinó su concentración de sólidos totales.

Se evaluó la eficiencia del sistema FAD en función de la relación entre el volumen de aire (A) inyectado y la masa de sólidos (S) presentes en el agua residual. A su vez, el valor de la %RR



se modificó en función del volumen de agua saturada que se hizo pasar a la celda de flotación de acuerdo a la Ecuación 1 (Zouboulis y Avranas, 2000; Al-Shamrani *et al.*, 2001).

$$\%RR = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100 \quad (1)$$

En donde

%RR: la relación de reciclaje,

V: Volumen de agua suministrado del tanque de presurizado a la celda de flotación

V<sub>0</sub>: Volumen inicial de agua residual en la celda de flotación

La %RR fue empleada para controlar la masa de aire disuelta en el agua a una presión constante de 5 atm y posteriormente liberada en la celda de flotación a presión atmosférica. La Ecuación 2 muestra la relación entre estas dos variables (Metcalf y Eddy Inc., 1991).

$$\frac{A}{S} = \frac{1.3 s_a (fP - 1) \%RR}{S_a} \quad (2)$$

En donde:

A/S: representa la relación aire/sólidos, en cm<sup>3</sup> aire/mg sólidos,

s<sub>a</sub>: solubilidad del aire, 18.7 cm<sup>3</sup>/L a 20°C,

f: fracción de aire disuelto, 0.88 a P= 5 atm (Ross *et al.*, 2000),

P: presión atmosférica, 5 atm,

S<sub>a</sub>: concentración de sólidos en el agua residual, en mg/L,

%RR: relación de reciclaje,

1.3: peso en miligramos de 1 cm<sup>3</sup> de aire, y

(-1): considera la posibilidad de que el sistema funcione en condiciones atmosféricas.

La eficiencia de separación ( $\eta$ ) en la celda de flotación fue calculada en función de la concentración de sólidos del agua residual en la alimentación (12.2 g/L) y en el efluente clarificado y de los volúmenes del efluente al inicio y al final de cada ensayo (Tabla 1). La

Ecuación 3 fue empleada para dicho cálculo. La relación  $V_c/V_0$  en esta ecuación permitió corregir el efecto de la dilución del efluente, por el agua saturada introducida a la celda de flotación, sobre el cálculo de la eficiencia de tratamiento.

$$\eta = \left( 1 - \frac{C \cdot V_c}{C_a \cdot V_0} \right) \quad (3)$$

En donde:

$C_a$  y  $C$ : representan la concentración del agua residual inicial y final, y

$V_0$  y  $V_c$ : representa los volúmenes del efluente en la celda de flotación al inicio y final del experimento, respectivamente.

## DISEÑO EXPERIMENTAL

Para evaluar el efecto de la relación aire/sólidos (A/S) sobre la eficiencia de remoción de los sólidos contenidos en el agua, se utilizó un diseño experimental completamente aleatorizado. El factor evaluado fue la relación de reciclaje (%RR) con 6 niveles (50, 100, 150, 200, 250, 300%) y la concentración de sólidos totales en el efluente clarificado fue la variable dependiente, tal como se ilustra en la Tabla 1. Se utilizó la prueba paramétrica de Tukey para realizar las comparaciones múltiples. Los experimentos se efectuaron por triplicado. Los análisis estadísticos se llevaron a cabo en el software JMP versión 4.0 (SAS Institute Inc.).

Tabla 1. Relaciones de reciclo ensayadas

% RR	V <sub>0</sub> (L)	V (L)	V <sub>T</sub> (L)
50	0.40	0.80	1.20
100	0.60	0.60	1.20
150	0.72	0.48	1.20
200	0.80	0.40	1.20
250	0.85	0.35	1.20
300	0.90	0.30	1.20

%RR = tasa de reciclo, V<sub>0</sub> = volumen inicial del agua residual en la celda de flotación, V = volumen de agua suministrado del tanque de presurización a la celda de flotación, V<sub>T</sub> = volumen total en celda de flotación al final del proceso (V<sub>T</sub> = V<sub>0</sub> + V).

## MODELACIÓN

Se graficó la eficiencia de remoción ( $\eta$ ) experimental en función de la relación A/S y con la curva experimental resultante, se ajustó una ecuación empírica que permitió relacionar ambos parámetros. El ajuste se desarrolló usando el programa Table Curve 2p. Un análisis de correlación lineal con datos independientes permitió validar esta ecuación.

Para la modelación de la cinética de flotación, se siguió el acercamiento propuesto por Santos (1996), el cual equipara la flotación con una reacción química de primer orden (Ecuación 4):



Un balance de la masa de sólidos en la celda de flotación, para un orden n de reacción, dio como resultado la Ecuación 5. El término de la derecha en esta ecuación representa la masa de partículas removidas debido a la flotación.

$$\frac{dC \cdot V}{dt} = -k \cdot V \cdot C^n \quad (5)$$

En donde:

C: concentración de partículas en la celda de flotación,

V: volumen de efluente en la celda de flotación (1.2 L), y

k: constante cinética para la remoción de partículas sólidas.

t: tiempo de separación de las fases clara y espesa

n: 1 orden

La Ecuación 6 constituye la solución analítica de la Ecuación 5, considerando una cinética de flotación de primer orden, y se usó para calcular la concentración de sólidos en la celda, durante el tiempo de separación de las fases (t). Se consideró que el sistema es operado por lotes y que el lapso de tiempo transcurrido entre la apertura y cierre de la válvula de paso es tan corto, que no ocurre ninguna separación de partículas suspendidas inducidas por la flotación.

$$C(t) = C_0 \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (6)$$

En donde:

C<sub>0</sub>: concentración inicial de sólidos en el agua residual, en mg/L.

La Ecuación 6 fue modificada para considerar que solo una fracción A de los sólidos totales es susceptible de ser removida por el proceso de flotación (*i.e.* sólidos suspendidos), en tanto que el resto de los sólidos -fracción B, principalmente sólidos disueltos- no lo son. La Ecuación 7 representa lo descrito anteriormente.

$$C(t) = (A \cdot C_0) \cdot \exp(-k \cdot t) + (B \cdot C_0) \quad (7)$$

En donde:

A = 0.93 (valor obtenido experimentalmente con C<sub>0</sub>= 12.2 g/L)

B = 0.07 (valor obtenido experimentalmente con C<sub>0</sub>= 12.2 g/L)

Para la estimación de la constante cinética de flotación ( $k$ ) se realizaron ensayos en donde se le dio seguimiento a la concentración de sólidos en el efluente clarificado, a intervalos de tiempo de un minuto, durante un lapso total de 15 minutos. La Ecuación 7 se ajustó a la curva experimental resultante, usando  $k$  como variable ajustable. El ajuste del modelo no lineal (Ecuación 7) fue llevado a cabo mediante mínimos cuadrados ordinarios, y utilizando el método de Gauss–Newton para la estimación de los parámetros, empleando el programa Statistica 6.0. Para verificar la validez del valor encontrado para  $k$ , se compararon datos experimentales independientes obtenidos con un valor de  $C_0$  de 6.1 g/L, contra modelaciones obtenidas para  $k$  y %RR constantes.

Con el valor de la constante de flotación obtenido experimentalmente y utilizando la Ecuación 7, fue posible estimar la concentración de sólidos totales modelada en el efluente clarificado para cualquier tiempo  $t$ . Con este último valor se calculó la eficiencia de remoción modelada, usando la Ecuación 3.

Las eficiencias de remoción modeladas fueron validadas con datos independientes (tiempos distintos). Para ello se realizó un análisis de correlación lineal entre las eficiencias de remoción experimental y modelada.

## MÉTODOS ANALÍTICOS

Se colectaron muestras de agua antes y después de ser tratada con el sistema de FAD y se determinó la concentración de sólidos totales, utilizando una termobalanza (MA 45 Sartorius). El procedimiento consistió en agregar un volumen de 5 mL en el plato de aluminio de la termobalanza, se ajustó a una temperatura de 105 °C para evaporar el agua, la diferencia entre los pesos inicial y final, entre el volumen empleado fue la concentración de sólidos totales de la muestra.

La concentración de sólidos totales fue correlacionada con la turbidez, por medio de una curva de calibración. El procedimiento consistió en hacer diluciones al 0, 0.5, 1, 5, 10, 15 y 20 %, a partir de una concentración inicial de sólidos totales de 12.2 g/L. La turbidez fue determinada

usando un turbidímetro (VWR Scientific 66120-200). El análisis de correlación lineal de la curva turbidez-concentración presentó un ajuste muy bueno ( $R^2 = 0.98$ ), por lo que esta curva permitió cuantificar la concentración de sólidos totales del efluente clarificado obtenido por el tratamiento de FAD a partir de mediciones de turbidez.

Los análisis fisicoquímicos practicados a las muestras de agua se realizaron de acuerdo a los métodos estándares para la examinación de agua y aguas residuales (Eaton *et al.*, 1995), los procedimientos se describen a continuación:

La demanda química de oxígeno fue determinada por el micro método (colorimétrico) usando dicromato de potasio como agente oxidante. Para la digestión asistida se utilizó un baño de ultrasonido convencional (Bransonic 1510R-MT), este método resulta ser mas rápido y preciso (Alfaro, 2007).

Los sólidos suspendidos totales fueron determinados tomando muestras de 5 mL de agua. Se utilizaron crisoles goch y filtros WHATMAN de 1.2  $\mu\text{m}$  de poro. Los cuales eran secados con la muestra a una temperatura de  $103\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  hasta peso constante.

Los sólidos sedimentables se cuantificaron por medio de una prueba volumétrica. Para ello se requirió un cono Imhoff. Las muestras se dejaron sedimentar durante una hora, posteriormente se leyó directamente del cono el volumen de sólidos sedimentados.

La demanda bioquímica de oxígeno fue determinada de acuerdo al método de diluciones e incubación. Las muestras se prepararon en botellas Winkler de 300 mL y se incubaron a  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . El oxígeno disuelto inicial y final se midió titulando con tiosulfato de sodio 0.025 N.

El Fósforo total fue determinado por medio del método colorimétrico. Las muestras se digitaron en un autoclave a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, y se leyó su absorbancia en un espectrofotómetro UV/VIS Cole-Parmer a 690 nm.

El nitrógeno total se determinó utilizando el método de titulación, utilizando ácido sulfúrico 0.2 N y ácido bórico como indicador.

Las grasas y aceites fueron cuantificadas empleando un procedimiento que consistió en la su absorción en tierra de diatomeas, empleando un equipo Soxhlet y hexano como disolvente. Una vez terminada la extracción se evaporó el hexano y se pesó el residuo que quedó en el recipiente.

## 4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.4.1 SEDIMENTACIÓN POR GRAVEDAD

Para conocer mejor el proceso de sedimentación por gravedad y aportar datos que validen su potencial para remover sólidos suspendidos, se realizaron estudios para comprobar que este proceso presenta un comportamiento zonal. En los experimentos de sedimentación se le dio seguimiento a la distancia recorrida por las partículas suspendidas cada cinco minutos. Los ensayos se realizaron con 10 distintas concentraciones de sólidos en el rango de 0.1 a 2.2 g/L. Los resultados se ilustran en la Figura 3.

A medida que la concentración inicial de sólidos aumentó, la distancia recorrida por la interfase, desde el nivel superior del líquido hasta el fondo del sedimentador disminuyó. Después de 5 minutos no se observó aumento notable en el desplazamiento de la interfase, por esa razón no se ilustra en la Figura 3.

Un estudio elaborado por Dick y Ewing (1967), explica que la disminución en la distancia recorrida por las partículas en el sedimentador posterior a un tiempo, ocurre porque conforme la distancia es más corta, la fuerza de interacción es más fuerte, provocando una mayor dificultad para que las partículas sedimenten, debido a que se obstaculizan entre si y con esto se reduce el volumen de los intersticios por donde el líquido desplazado puede fluir hacia arriba.

La pendiente de cada línea ilustrada en la Figura 3 fue utilizada para calcular la velocidad inicial de sedimentación, correspondiente a cada concentración ensayada. En la Figura 4, se muestran las velocidades de sedimentación obtenidas experimentalmente y las simuladas con base a la Ecuación 2, descrita en la sección de materiales y métodos. Los coeficientes estimados por el modelo de regresión de Gauss-Newton que permitieron un buen ajuste ( $R^2 = 0.967$ ) fueron  $a = 3.3148$  cm/min y  $b = 1.2504$  L/g.



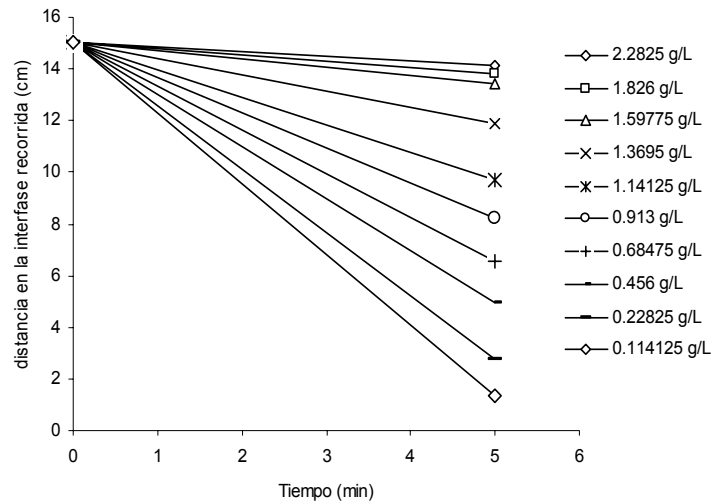


Figura 3. Distancia recorrida en el sedimentador en función del tiempo.

Para validar la curva experimental ilustrada en la Figura 4, se ensayaron otras concentraciones independientes de sólidos totales de 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25 y 1.5 g/L. La velocidad inicial experimental obtenida por medio de la Ecuación 2 con estas concentraciones, fue comparada con la velocidad inicial estimada empleando los coeficientes a y b calculados anteriormente. La curva experimental de validación se ilustra en la Figura 5. El grado de ajuste fue muy bueno ( $R^2 = 0.97$ ), por lo que este modelo puede ser empleado para describir la sedimentación de este tipo de agua residual.

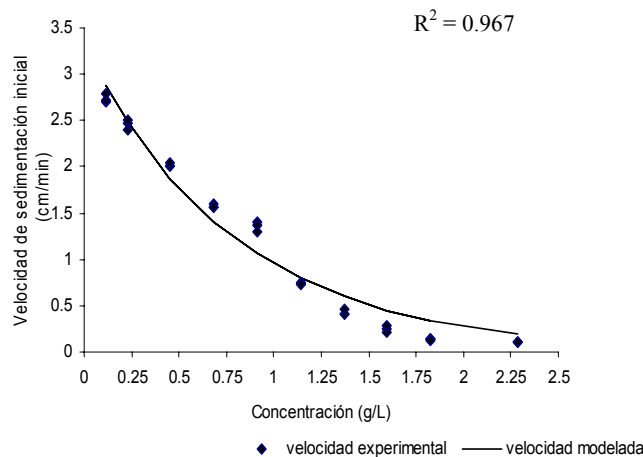


Figura 4. Efecto de la concentración inicial de sólidos en la velocidad de sedimentación

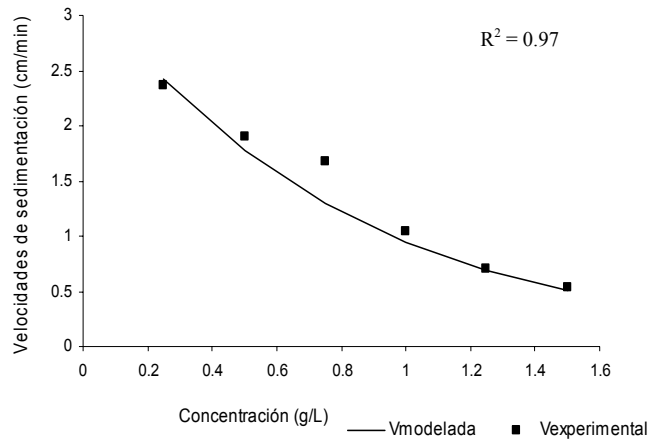


Figura 5. Validación del modelo para describir el sistema de sedimentación.

Para identificar cuál fue la concentración de sólidos que presentó una menor oposición para que las partículas sedimentaran, se graficó la concentración contra su correspondiente flujo másico obtenido con la Ecuación 1 (Vesilind, 1968), descrita en la sección de materiales y métodos.

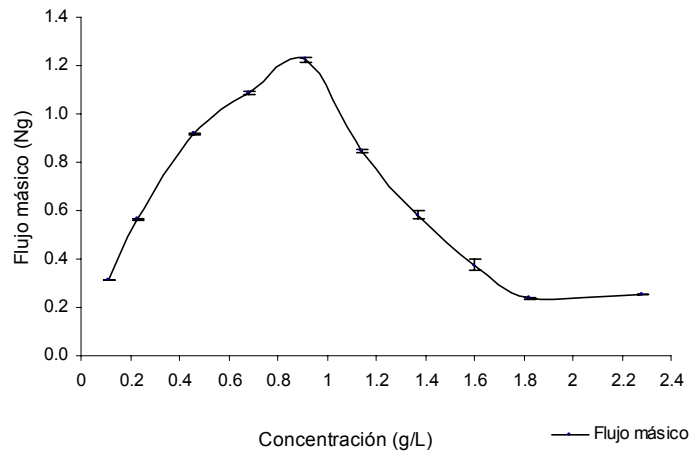


Figura 6. Flujo másico de sedimentación de las partículas sólidas a distintas concentraciones de sólidos totales (g cm/min).

En la Figura 6 puede observarse que a concentraciones de sólidos totales por debajo de 1 g/L, el flujo másico de las partículas sedimentadas aumenta a medida que la concentración va incrementando. Esto puede deberse a que las partículas floculan y con ello se acelera la sedimentación. Sin embargo, para concentraciones superiores a 1 g/L, el flujo másico disminuye ya que se obstaculiza la sedimentación de las partículas, al reducirse los espacios intersticiales, necesarios para que el agua fluya hacia arriba del sedimentador. A concentraciones de sólidos mayores a 1.8 g/L, el flujo másico es incluso menor al observado en soluciones diluidas.

El máximo flujo másico de sedimentación (1.23 g cm/min) se obtuvo con una concentración de sólidos totales de 0.913 g/L. Con esta concentración, los sedimentadores del beneficio de café estudiado operarían eficientemente, considerando a la concentración como único parámetro de estudio.

Este proceso podría ser optimizado utilizando un procedimiento desarrollado por Shuler y Hang (2007), en el que mejoró la velocidad de sedimentación de la biomasa que se produce en una tecnología de lodos activados. Este método consistió en la adición de pequeñas microesferas sintéticas que permitieron aislar los efectos provocados por la densidad de la biomasa sobre la velocidad de sedimentación.

#### 4.4.2 FLOTACIÓN POR AIRE DISUELTO

En la evaluación del sistema de FAD se estudió el efecto de la relación de reciclo sobre la eficiencia de remoción. Para ello, se ensayaron 6 distintos niveles de 50, 100, 150, 200, 250, y 300%. En la Figura 7 se observan los volúmenes ocupados por las fases clara y espesa después de la separación para cada relación de reciclo ensayada. El volumen ocupado por la fase clara para la relación de reciclo del 50% se consideró cero, porque no se observó flotación de sólidos ni compactación de la fase espesa. Con una relación de reciclo de 100%, la compactación en la fase espesa fue notable, alcanzando un volumen de 327 mL, en tanto que la fase clarificada ocupó un volumen de 880 mL. A partir de este valor, y a medida que la relación de reciclo aumentó, la separación y compactación de la fase espesa en la celda de flotación también aumentó, aunque este incremento fue ligeramente más pequeño a valores más altos de relación de reciclo.

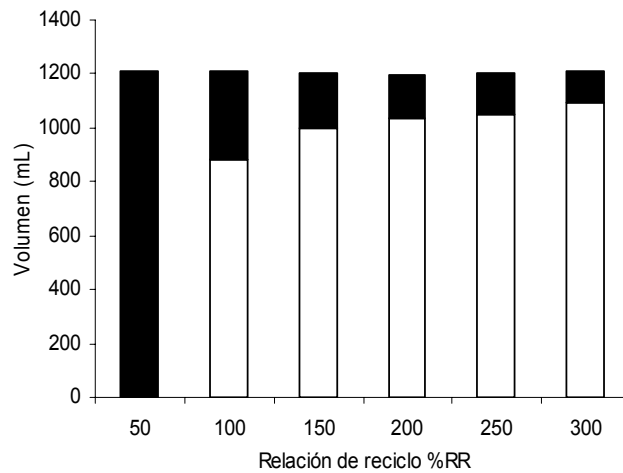


Figura 7. Volumen ocupado por las fases clara (blanco) y espesa (negro) después de la separación a diferentes %RR

Para definir con mayor precisión el efecto de la relación de reciclo en el tratamiento con FAD, se calculó la eficiencia de remoción, con base a la Ecuación 3 descrita en materiales y métodos. No obstante, las eficiencias de remoción observadas en la Tabla 2, de 100 a 250 son estadísticamente iguales, la eficiencia fue menor a 300%.

Este comportamiento, es un tanto contrario a lo que podría esperarse al observar la Figura 4, y está relacionado con la mayor dilución del agua residual en la celda de flotación empleada al aumentar la %RR. En la Ecuación 3, el cociente  $V_c/V_o$  aumenta en mayor grado que la relación  $C/C_a$  al incrementar el valor de la %RR de 100 a 300, por lo que se obtienen valores ligeramente menores de eficiencia de remoción de sólidos.

La interpretación física de este fenómeno sería que al estar el mismo número de partículas en volúmenes de agua cada vez mayores, aumenta la distancia entre partículas y con ello disminuye la capacidad de las burbujas de arrastrarlas hacia la superficie. Por lo tanto, se consideró que la tasa de reciclo (%RR) que permite conseguir la mejor eficiencia de remoción de sólidos totales del agua residual fue la de 100%, correspondiente a una proporción de A/S igual a 0.68 mL aire/mg sólidos (ver Tabla 2), calculado con la Ecuación 1 descrita en la sección de materiales y métodos

Tabla 2. Análisis estadístico de los resultados de flotación empleando la prueba de comparaciones de Tukey

Porcentaje de Reciclo (%RR)	Relación aire/sólidos (A/S) mL/mg	Eficiencia de remoción (% $\eta$ )*	Prueba de Tukey
50	0.34	0	D
100	0.68	80.3 $\pm$ 2.5	A
150	1.02	77.7 $\pm$ 1.5	AB
200	1.36	72.7 $\pm$ 3.8	AB
250	1.69	69.2 $\pm$ 1.4	AB
300	2.03	62.0 $\pm$ 10.2	C

\*Eficiencia de remoción promedio  $\pm$  desviación estándar. F=128.6019, g.l=5,12, p = 0.0001

Se elaboró un estudio de modelación con base a las proporciones A/S ensayadas, y las eficiencias de remoción experimentalmente obtenidas (descritas en la Tabla 3), con la finalidad de complementar el trabajo experimental descrito anteriormente. Para ello, se ajustó una ecuación empírica que describiera tal relación entre estos dos parámetros, empleados en el proceso de FAD. La ecuación empírica de ajuste que se obtuvo es mostrada a continuación:

$$Y = a + \frac{b}{x} + \frac{c}{x^2} \quad (8)$$

Donde:

a = 33.823,

b = 10929.502,

c = -630997.28,

x = relación A/S, y

Y = eficiencia de remoción modelada

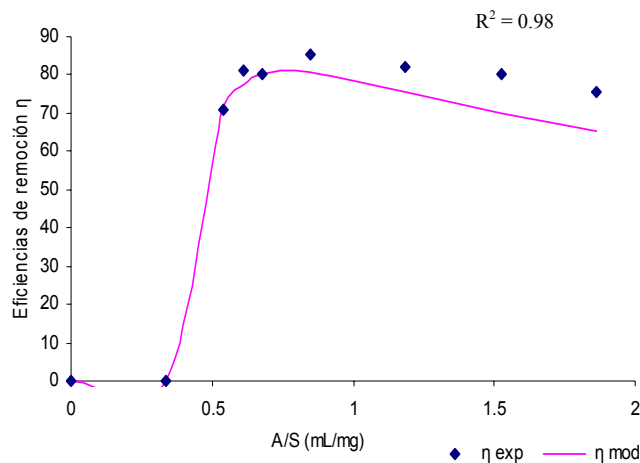


Figura 8. Eficiencias de remoción, experimental y modelada, del sistema FAD en función a la proporción aire/sólidos (A/S).

La Ecuación 8 permitió describir las eficiencias de remoción de los sólidos totales obtenidas experimentalmente empleando el proceso de FAD a los efluentes provenientes del beneficio húmedo del café. Con esta ecuación es posible estimar las eficiencias de remoción que podrían obtenerse con diferentes proporciones de A/S. Para verificar esto, se obtuvieron nuevas eficiencias de remoción experimentales, independientes a los ensayos y descritos en la Tabla 2. Posteriormente, estos datos se compararon con la curva de simulación generada con la Ecuación 10. La Figura 8 muestra que la simulación mostró un buen grado de ajuste ( $R^2 = 0.98$ ) a los datos obtenidos experimentalmente, lo que permitió validar la ecuación estimada.

## CINÉTICA DE FLOTACIÓN

Se realizaron varios ensayos para estimar la constante cinética de flotación  $k$ , con base a la Ecuación 7, descrita en la sección de materiales y métodos, con la finalidad de describir la remoción de partículas sólidas para el sistema de FAD propuesto. Se utilizó una proporción de A/S de 0.6774 mL aire/mg sólidos debido a que fue la que presentó una mayor eficiencia de remoción, y además requirió suministro de agua del tanque de presurización a la celda de flotación. El procedimiento consistió en registrar las distintas eficiencias de remoción experimentales obtenidas cada minuto durante un período de 15 minutos. Se encontró que la

constante cinética que describe la remoción de los sólidos totales fue de  $k = 2.9428$  partículas flotadas/min.

## MODELACIÓN

Se elaboró un estudio de modelación del proceso de FAD, similar al descrito por Couto *et al.*, 2004, con la finalidad de optimizar el proceso aplicado a efluentes del beneficio húmedo de café. En la Figura 9 se presenta la eficiencia de remoción modelada a través del tiempo con base al valor estimado a partir de la constante de flotación ( $k$ ) y la Ecuación 8.

En esta figura se compara la curva simulada con datos independientes obtenidos experimentalmente. Se observa que la máxima eficiencia de remoción experimental obtenida al minuto 3 es del 84% y permanece constante al transcurrir el tiempo. Esto implica que el proceso de FAD aplicado a las aguas residuales generadas en el beneficio de café de la finca Argovia, puede ser una alternativa muy eficiente para su tratamiento, considerando que el tiempo de tratamiento es bastante corto.

En un estudio previo empleando este tratamiento físico a efluentes del beneficio húmedo del café (Pérez, 2004) se reportaron altas eficiencias de remoción de sólidos totales, superiores al 80%, pero con tiempos de tratamiento de 15 minutos. En este trabajo, se encontró una proporción de A/S de 0.68 mL/mg que ha permitido mejorar este tratamiento primario. En la práctica esta proporción permitirá disminuir los tiempos de tratamiento y mejorar las eficiencias de remoción.

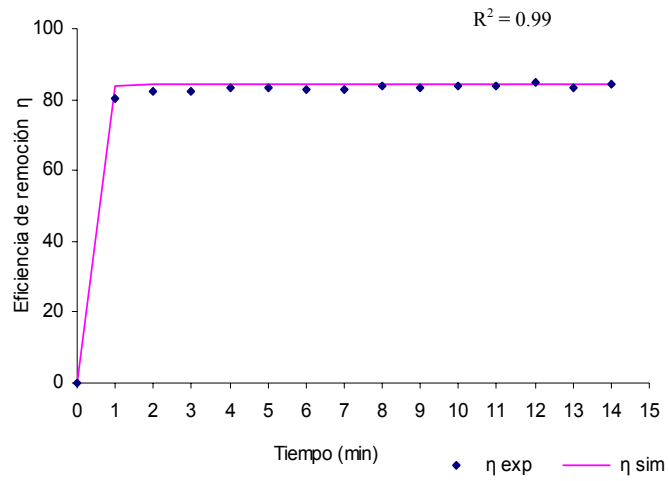


Figura 9. Eficiencias de remoción, experimental ( $\eta_{exp}$ ) y modelada ( $\eta_{sim}$ ), del sistema FAD al transcurrir el tiempo.

Con la finalidad de confirmar que el proceso de FAD se ajusta a un modelo de primer orden, como lo describió Santos (1996), se planteó la validación de los resultados obtenidos. Para ello se realizó una simulación con el valor estimado de  $k$  y la proporción de  $A/S$  de 0.68 mL/mg con la que se obtuvo la máxima remoción de sólidos totales, únicamente se varió la concentración inicial de sólidos a 6.1 g/L (Figura 10).

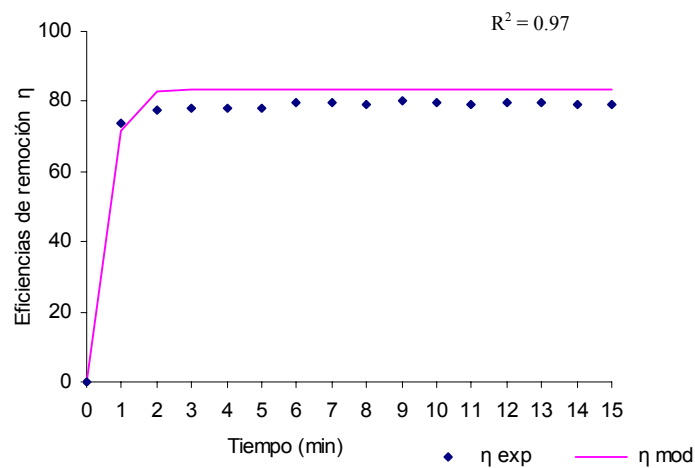


Figura 10. Validación de la cinética de flotación de primer orden



## ANÁLISIS FISICOQUÍMICOS

Se realizaron los análisis fisicoquímicos a los efluentes obtenidos del proceso de FAD, operados a una %RR de 100%. Los resultados mostrados en la Tabla 3, permiten establecer que este tratamiento físico, además de ser una excelente opción para la remoción de sólidos suspendidos permite la remoción de otros parámetros de igual importancia, incluidos en la normativa ambiental mexicana (NOM-001-ECOL-1996) para la descarga de efluentes a ríos.

Tomando como referencia los valores que contempla la norma, todos los parámetros se encuentran por debajo a lo estipulado. No obstante, esto sugiere que una fracción de materia orgánica, contenida principalmente en los sólidos disueltos, no fue removida de este efluente.

Esta fracción de sólidos le aporta turbidez al agua residual, y está cuantificada en la demanda química de oxígeno posterior a la FAD. A pesar de que este parámetro no es un parámetro evaluable dentro de la normativa ambiental mexicana es importante su reducción ya que contribuye con el agotamiento del oxígeno disuelto en el agua, y podría ser una causa de muerte por asfixia de la fauna acuática, si estos efluentes se vertieran a los ríos.

Tabla 3. Análisis fisicoquímicos realizados al agua residual de café antes y después del tratamiento por flotación por aire disuelto.

Parámetros	Unidad	Antes FAD	Posterior FAD	Eficiencia de remoción %	NOM-001-ECOL-1996
Sólidos Totales	mg/L	12200	1400	88.52	N.A.
Sólidos Suspendidos	mg/L	8100	146.6	98.19	200
Sólidos Sedimentables	mg/L*h	0.1	0	100	2
DQO <sub>T</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	8482.66	2357	72.21	N.A.
Fósforo Total	mg/L	5.9036	0.033	99.44	60
Nitrógeno Total	mg/L	205.33	1.866	99.09	30

N.A.= No aplica en la Norma Oficial Mexicana

Los principales contaminantes que están contenidos en el efluente de la FAD son los ésteres de pectinas, azúcares solubles, fenoles, cafeína y una fracción importante de taninos. Aunque su composición específica en este tipo de aguas residuales no ha sido investigada con suficiente profundidad (Elías, 1978; Cit. por Bello, 1995).

Ambos tratamientos primarios aquí evaluados, no sería posible acoplarlos para mejorar la eficiencia de remoción de las partículas disueltas, debido a que la masa de sólidos disueltos contenidos en el efluente de la FAD está constituida principalmente por sólidos disueltos, los cuáles no son susceptibles a ser removidos por la sedimentación ni por algún otro tratamiento físico.

Por lo que se consideró oportuno evaluar la eficiencia de degradación de estas partículas disueltas empleando un tratamiento secundario. Por lo que, en este estudio se evaluó el potencial de los procesos de oxidación química, como una alternativa promisoría para su degradación, la cual se aborda más adelante.

## 4.5 CONCLUSIONES

La evaluación a nivel de laboratorio de los sistemas de tratamiento primario de flotación por aire disuelto y de sedimentación por gravedad para el tratamiento de las aguas residuales de un beneficio húmedo de café permitió concluir que:

1. El sistema de sedimentación por gravedad presentó un comportamiento de sedimentación por zona o de tipo III, lo cuál permite explicar el comportamiento retardado de las partículas para descender al fondo del cilindro de flotación. La concentración ensayada en este sistema que permitió el descenso de las partículas sólidas eficientemente fue de 0.913 g/L, con una velocidad de sedimentación de 1.302 cm/min y un flujo másico de 1.24 g\*cm/min.
2. En el tratamiento por FAD se pudo determinar que la proporción de A/S que permitió obtener la remoción más eficiente de las partículas sólidas fue de 0.68 mL aire/mg sólidos con un 80.3%. El agua residual que se trató contenía principalmente partículas suspendidas, que este tratamiento pudo remover en un 98%. Se efectuó una modelación empírica ajustando este sistema con una cinética de remoción de primer orden, que permitió establecer que la eficiencia de remoción ocurría durante el primer minuto de separación de fases.

#### 4.6 BIBLIOGRAFÍA

- Alfaro, E. N.L. 2007. Digestión asistida por ultrasonido para la determinación rápida de la demanda química de oxígeno (DQO). Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Tapachula. México.
- Al-Shamrani, A.A., James, A. y Xiao, H. 2001. Separation of oil from water by dissolved air flotation. *Colloids and Surfaces A: PEA*. 209 (1), 15-26.
- Bello, M.R. 1995. Potencial de la aplicación de la digestión anaerobia en el tratamiento de las aguas residuales del beneficiado de café. Tesis de licenciatura. Instituto Tecnológico de Tapachula. México. pp. 5-23.
- César, V.E. y Vázquez, G.A.B. 2003. Ingeniería de los sistemas de tratamiento y disposición de las aguas residuales. Fundación I.C.A. pp. 389.
- Couto, H.J.B., Melo, M.V. y Massarini G. 2004. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 21 (1), 83-91.
- Dick R.I., y Ewing, B.B.1967. Evaluation of activated sludge thickening theories. *Journal of Sanitary Engineering*. 93 (SA-4).
- Eaton D. A., Clesceri S. L. y Greenberg E. A. 1995. Standard methods for examination of water and wastewater. US.
- Fernández, F. 1998. Diagnóstico de la agroindustria cafetalera en el Soconusco. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Chiapas. Tapachula, Chiapas, México.
- Metcalf y Eddy, Inc. 1991. Ingeniería sanitaria: tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales. Ed. Labor, S.A. pp. 423-426. Barcelona. España

- Orozco, C., Barrientos, H., Lopezlena, A., Cruz L.J., Selvas, C., y Osorio, E. 2005. Evaluación de una planta piloto de tratamiento de aguas residuales del procesamiento del café: características químicas. *Higiene y Sanidad Ambiental*. 5, 123-131.
- Pérez, G. P. 2004. Tratamiento de aguas residuales de la agroindustria del café aplicando procesos avanzados de separación de sólidos por aire disuelto y de oxidación química (sistema Fenton). Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Tapachula. México.
- Pizarro, C.R. y Salas C.G. 2000. Diseño y construcción de un sistema de flotación por aire disuelto, de efluentes líquidos, a nivel laboratorio. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*. 3 (1).
- Ross, C.C., Smith, B.M. y Valentine, G.E. 2000. Rethinking dissolved air flotation (DAF) design for industrial pretreatment. Environmental Treatment Systems, Inc. WEF and Purdue University Industrial Wastes Technical Conference. Atlanta Georgia, US.
- Ruiz, M.J.L.; Moreno, C.J.J. y Oseki, V.A. 2005. Evaluación de un sistema fisicoquímico para el tratamiento del agua residual producida en la extracción de aceite de palma africana. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Tapachula. México, pp. 20-25.
- Santos, L.C. 1996. Simulação da flotação em coluna. M.Sc. thesis. Federal University of Minas Gerais. Belo Horizonte, Brasil.
- Shuler, A.J., y Jang, H. 2007. Density effects on activated sludge zone settling velocities. *Water Research*. 41, 1814-1822.
- Vesilind, A. 1968. Design of prototype thickeners from batch settling tests. *Water Sewage Works*. 115 (7), 302 – 307.
- Zouboulis, A.I. y Avranas, A. 2000. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved air flotation. *Colloids and Surfaces A: PEA*. 172 (1), 153-161.

Zuluaga, V.J. 1989. Utilización integral de los subproductos del café. En Roussos, S. (Compiladores). Biotecnología de la industria cafetalera. Memoria del I Seminario Internacional Inmecafé-ORSTON-UAM. México, pp. 63-77.

## 5. REACCIÓN FENTON OSCURA

### 5.1 RESUMEN

Se estudió un sistema de oxidación Fenton oscura, a escala de laboratorio como tratamiento secundario, para la degradación de los contaminantes disueltos en los efluentes generados por un beneficio húmedo del café, los cuales fueron tratados previamente en un sistema primario de flotación por aire disuelto (FAD) con la finalidad de remover las partículas suspendidas. Los ensayos fueron desarrollados en vasos de precipitado de 250 mL, a temperatura ambiente y con agitación constante. La demanda química de oxígeno (DQO) del agua residual se estandarizó a  $1000 \pm 45$  mg O<sub>2</sub>/L antes de iniciar la reacción de oxidación Fenton oscura. Los reactivos empleados fueron H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 27% y FeSO<sub>4</sub> 0.5 M. Todos los experimentos se realizaron en 4 horas de reacción. Las variables independientes fueron las proporciones [DQO]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[Fe<sup>+2</sup>], así como el pH inicial, cada uno con dos niveles. La variable dependiente fue la DQO total. Para estimar las condiciones de reacción se empleó el análisis estadístico factorial 2<sup>3</sup> como base y un diseño central compuesto para ajustar la superficie de respuesta. Las proporciones que de acuerdo al modelo, permitieron una máxima remoción de la DQO (62%) fueron: DQO:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1:4.0 y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe<sup>2+</sup> = 5.2:1. El efecto del pH no fue significativo. El Fe<sup>2+</sup> se agotó rápidamente en la reacción, por lo que fue el reactivo limitante que no permitió que la reacción siguiera efectuándose.

**PALABRAS CLAVE:** Tratamiento Secundario, Beneficio Húmedo, Oxidación Química Avanzada, Reacción Fenton.

## 5.2 INTRODUCCIÓN

Una finca cafetalera generalmente se encuentra cercana a otra, las cuales vierten sus aguas en una sola cuenca hidrológica. Además, en el mismo río se juntan también las aguas negras de localidades cercanas.

La importancia de tratar estos efluentes radica en el impacto que generan, que en poco tiempo poco tiempo propician el agotamiento del oxígeno disuelto en el agua (anaerobiosis) y destruye por asfixia la fauna y flora acuática (Hernández e Hidalgo, 2000). Por lo que es de suma importancia remover la mayor cantidad de materia orgánica que queda después de un tratamiento primario.

Uno de los países pioneros en el tratamiento secundario de los residuos del beneficiado húmedo fue el Salvador, en donde se han empleado grandes lagunas de oxidación parcial y evaporación. No obstante, se han presentado problemas por malos olores en kilómetros a la redonda. En nuestra región se han aplicado tecnologías de tratamiento similares; no olvidemos que el café se introdujo en nuestra región vía Guatemala (Cit. por Bello, 1995)

Otro sistema, el aerobio es empleado actualmente en el tratamiento secundario de las aguas residuales en la finca cafetalera Argovia, en el municipio de Tapachula, Chiapas, México. El tratamiento consiste en dos reactores secuenciales operados por lotes, con una capacidad de carga contaminante de 15,000 mg/L y un volumen de operación diario de 10 m<sup>3</sup> (Orozco *et al.*, 2005). Sin embargo, este sistema ha presentado un gran inconveniente debido a su alto costo de instalación y operación.

Por lo general, cuando se le da un tratamiento secundario a este tipo de efluentes se emplean métodos biológicos, los cuales tienen la característica de agilizar la velocidad de autopurificación que se lleva a cabo en la naturaleza. Por lo que la evaluación de un proceso de tratamiento aún más eficiente contribuirá en el desarrollo de una nueva tecnología que permita optimizar el proceso de purificación y promover la conservación de los ecosistemas.



Hoy en día existe la necesidad de validar el potencial de aplicación de los procesos de oxidación química avanzada para encontrar un tratamiento más eficiente para este tipo de efluentes, como la reacción Fenton, ya que podría ser uno de los métodos más económicos para la remoción de los sólidos disueltos.

Los principales contaminantes orgánicos contenidos en el agua residual del café y potencialmente susceptibles a ser degradados por este tratamiento secundario son los ésteres de pectinas, azúcares solubles, fenoles, cafeína y una fracción importante de taninos, aunque la composición específica en estas aguas residuales no ha sido investigada con suficiente profundidad (Elías, 1978; Cit. por Bello, 1995).

Recientemente en el laboratorio de tratamiento de aguas residuales de ECOSUR se ensayó un sistema de oxidación química Fenton en efluentes del beneficiado húmedo del café, encontrando eficiencias de remoción de 90% de sólidos disueltos (Pérez, 2004), y se demostró que este sistema es una alternativa promisoría para el tratamiento secundario de este tipo de efluentes. Sin embargo, en este primer ensayo no se identificaron las condiciones de operación que podrían llevar a un desempeño más eficiente del sistema y permitir la tecnificación adecuada para incorporar este sistema en el medio rural cafetalero de nuestra región.

Ante esto, en este trabajo de investigación se buscó identificar las condiciones más adecuadas para conseguir la degradación de la materia orgánica, contenida en este tipo de efluentes, empleando un sistema de oxidación Fenton obscura.

### 5.3 MATERIALES Y MÉTODOS

Con el tratamiento primario por medio de flotación por aire disuelto, descrito anteriormente, se removió el 98% de los sólidos suspendidos contenidos en el agua residual de café. La fracción de sólidos disueltos que no pudieron ser removidos por este tratamiento fueron los disueltos. Se evaluó un sistema de oxidación química avanzada conocido como reacción Fenton en ausencia de luz, para propiciar la degradación de estos sólidos.

Los experimentos se llevaron a cabo en vasos de precipitado con una capacidad de 250 mL. El efluente se mantuvo en agitación continua y el medio de reacción se mantuvo a una temperatura de 25°C. Se preparó 0.5 L de una solución stock de  $\text{FeSO}_4$  con una concentración de 0.5 M. El peróxido de hidrógeno fue estandarizado al 27% en peso, empleando un procedimiento de titulación con permanganato de potasio (Orozco, 1983).

La cantidad de reactivo de Fenton a utilizar en cada ensayo se determinó de acuerdo a la DQO inicial en el agua residual previamente estandarizada a de  $1000 \pm 35 \text{ mg O}_2/\text{L}$ . En cada ensayo inicialmente se agregó 150 mL de agua residual, cierto volumen de  $\text{FeSO}_4$  en función a la proporción inicial ensayada (ver Tabla 1).

Posteriormente se ajustó el pH empleando un potenciómetro Orión 750+, antes de agregar el peróxido e iniciar la reacción (ver Tabla 1). El tiempo de reacción se determinó en pruebas iniciales y se estandarizó a 4 horas por cada ensayo. Una vez completado el tiempo de reacción, se promovió la precipitación del hierro oxidado ajustando el pH a 8 con una solución amortiguadora de NaOH al 5%. Finalmente, a la muestra clarificada se le cuantificó la DQO y el peróxido residual posterior a la reacción, y también 2 horas posteriores a la precipitación.

## MÉTODOS ANALÍTICOS

El peróxido residual cuantificado fue determinado empleando un método colorímetro utilizando oxisulfuro de titanio IV (Peralta, J.M., comunicación personal). La DQO medida en las muestras colectadas de la reacción Fenton fue corregida debido a la interferencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el análisis de la DQO total, (Talini y Anderson, 1992), con la Ecuación 1:

$$\text{DQO H}_2\text{O}_2 \text{ (mg/L)} = 0.4706 [\text{H}_2\text{O}_2] - 4.06 \times 10^{-5} [\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (1)$$

Se monitoreó la degradación del catalizador Fe<sup>2+</sup> empleando el método espectrofotométrico de la 1,10 fenantrolina. Con base en este método se cuantificaron concentraciones de Fe<sup>2+</sup> con precisión de medición hasta de 10 µg/L. Además, la DQO fue monitoreada durante la reacción. Estas cuantificaciones analíticas fueron desarrolladas con base a la metodología descrita en el manual de métodos estándares para la examinación de aguas residuales (Eaton *et al.*, 1995). (Ver métodos analíticos pág. 22)

Tabla 1. Diseño central compuesto para la investigación de la superficie de respuesta, describiendo el efecto de las variables sobre la remoción de la DQO.

Experimento							
No.	Variable Natural			Variable Codificada			Localización en el diseño
	[DQO]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:[Fe <sup>2+</sup> ]	pH	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	
1	1.0:1.5	2.0:1.0	2	-1	-1	-1	Diseño Factorial
2	1.0:1.5	2.0:1.0	5	-1	-1	1	
3	1.0:1.5	8.0:1.0	2	-1	1	-1	
4	1.0:1.5	8.0:1.0	5	-1	1	1	
5	1.0:7.5	2.0:1.0	2	1	-1	-1	
6	1.0:7.5	2.0:1.0	5	1	-1	1	
7	1.0:7.5	8.0:1.0	2	1	1	-1	
8	1.0:7.5	8.0:1.0	5	1	1	1	
9	1.0:4.5	5.0:1.0	3.5	0	0	0	Centro
10	1.0:4.5	5.0:1.0	3.5	0	0	0	
11	1.0:4.5	5.0:1.0	3.5	0	0	0	
12	1.0:4.5	5.0:1.0	3.5	0	0	0	
13	1.0:4.5	5.0:1.0	3.5	0	0	0	
14	1.0:4.5	5.0:1.0	3.5	0	0	0	
15	1.0:5.0	4.75:1.0	5.0	0.167	-0.083	1	Camino ascendente
16	1.0:5.5	4.5:1.0	5.0	0.333	-0.167	1	
17	1.0:6.0	4.25:1.0	5.0	0.5	-0.25	1	
18	1.0:6.5	4.0:1.0	5.0	0.667	-0.333	1	
19	1.0:7.0	3.75:1.0	5.0	0.833	-0.417	1	
20	1.0:7.5	3.5:1.0	5.0	1	-0.5	1	
21	1.0:8.0	3.25:1.0	5.0	1.167	-0.583	1	
22	1.0:8.5	3.0:1.0	5.0	1.3	-0.667	1	
23	1.0:9.0	2.75:1.0	5.0	1.5	-0.75	1	
24	1.0:7.5	3.50:1.0	3.5	1	-0.5	0	
25	1.0:7.5	3.50:1.0	4.0	1	-0.5	0.333	
26	1.0:7.5	3.50:1.0	4.5	1	-0.5	0.667	
27	1.0:7.5	3.25:1.0	4.0	1	-0.583	0.333	
28	1.0:7.5	3.0:1.0	4.0	1	-0.667	0.333	
29	1.0:7.5	2.75:1.0	4	1	-0.75	0.333	
30	1.0:7.5	2.5:1.0	4	1	-0.833	0.333	
31	1.0:5.4	3.13:1.0	3.64	0.3	-0.122	0.048	
32	1.0:6.3	2.76:1.0	3.79	0.6	-0.245	0.097	
33	1.0:7.2	2.39:1.0	3.93	0.9	-0.368	0.145	
34	1.0:8.1	2.02:1.0	4.08	1.2	-0.491	0.194	
35	1.0:9.0	1.65:1.0	4.22	1.5	-0.614	0.243	
36	1.0:9.9	1.28:1.0	4.37	1.8	-0.737	0.291	

## ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Con base a la técnica estadística de superficie de respuesta se estudió la optimización de la reacción Fenton oscura, empleando el modelo de Werkema y Aguiar (1996), utilizando la DQO como la variable de respuesta. Los factores evaluados o variables independientes fueron los factores [DQO: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Fe<sup>+2</sup>], así como el pH inicial cada uno en dos niveles, con base al diseño experimental propuesto por Telles *et al.* (2006).

El diseño inicial involucró 14 pruebas, basados en un diseño factorial 2<sup>3</sup> como base, con seis puntos en el centro para ajustar un modelo de primer orden, y estimar la trayectoria de pendiente máxima en ascenso. A partir de estos resultados, se delimitó la región de máxima respuesta y se ajustó un modelo de segundo orden para estimar la respuesta óptima mediante un diseño central compuesto, resultando un total de 36 experimentos, tal como se muestra en la Tabla 1.

Para el análisis estadístico, cada variable natural fue codificada y denotada como  $x_i$ , por lo que el análisis se desarrolló adimensionalmente de acuerdo a la Ecuación 2, propuesta por Telles *et al.*, (2006).

$$x_i = \frac{(\text{Valor de operación de la variable } i) - (\text{Su valor inferior})}{(\text{Su valor superior} - \text{Su valor inferior})} \quad (2)$$

Cada variable codificada se encuentra en el rango de -1 a 1, con los valores inferiores y superiores respectivamente. El diseño compuesto se basó en óptimas condiciones observadas por otros autores para un proceso de oxidación Fenton empleando el factor [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: [Fe<sup>2+</sup>] = 5:1 w/w (Bigda, 1995) y un pH = 3.5, como puntos en el centro del diseño experimental.

## 5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se evaluaron distintas condiciones de la reacción Fenton oscura para dar un tratamiento secundario a los efluentes provenientes del tratamiento primario con FAD. La Tabla 2 muestra los resultados de los experimentos de la reacción Fenton oscura para cada condición de operación descrita en la Tabla 1. La respuesta experimental que se eligió para analizar los resultados fue el porcentaje de remoción de la DQO, debido a su baja variabilidad al momento de colecta y ensayos, además porque es una medida que expresa el contenido de materia orgánica oxidable, que es lo que se desea degradar.

Para determinar las condiciones óptimas de operación, tales como, concentración de reactivos y pH, las cuáles afectan la eficiencia de la reacción (Telles *et al.*, 2006), se utilizó un modelo de segundo orden, típico para metodología de superficie de respuesta, con el objetivo de maximizar la variable de respuesta. Este modelo permitió estimar los parámetros del polinomio de aproximación empleando la Ecuación 3.

$$Y_{ij} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + e_{ij} \quad (3)$$

$i = 1, 2, 3 \dots \quad j = 1, 2, 3$

En términos de variables codificadas  $x_i$ , el polinomio fue reducido a la forma canónica del modelo descrito por la Ecuación 4.

$$Y = 60.87 + 26.02 x_1 + 25.32 x_2 - 0.89 x_3 + 21.37 (x_1 - 0.48)^2 + 18.13 x_2 (x_1 - 0.48) - 3.44 x_2^2 + 3.05 [(x_3 - 0.36)(x_1 - 0.48)] + 58.95 x_2 (x_3 - 0.36) + 56.65 (x_3 - 0.36)^2 \quad (4)$$

La Ec. 4 permitió calcular la respuesta estimada para cada condición de operación en términos de variables codificadas, descritas en la Tabla 1, con la finalidad de estimar la máxima pendiente en ascenso y poder encontrar la mejor eficiencia de remoción del proceso de oxidación Fenton oscuro.

Tabla 2. Eficiencias de remoción de DQO obtenidas con la reacción Fenton oscura y posterior a la precipitación (valores promedio, n=2).

Experimento No.	Variable Natural			Remoción DQO Reacción	Remoción DQO Precipitación
	[DQO]:[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]: [Fe <sup>2+</sup> ]	pH	%	%
1	1.0:1.5	2.0:1.0	2	68.17	87.9
2	1.0:1.5	2.0:1.0	5	32.66	82.82
3	1.0:1.5	8.0:1.0	2	58.19	62.65
4	1.0:1.5	8.0:1.0	5	53.63	80.41
5	1.0:7.5	2.0:1.0	2	57.21	60.85
6	1.0:7.5	2.0:1.0	5	66.67	71.55
7	1.0:7.5	8.0:1.0	2	63.62	90.04
8	1.0:7.5	8.0:1.0	5	100	100
9	1.0:4.5	5.0:1.0	3.5	67.07	80.82
10	1.0:4.5	5.0:1.0	3.5	76.74	91.97
11	1.0:4.5	5.0:1.0	3.5	71.55	62.55
12	1.0:4.5	5.0:1.0	3.5	41.86	70.37
13	1.0:4.5	5.0:1.0	3.5	56.51	66.32
14	1.0:4.5	5.0:1.0	3.5	60.22	96.16
15	1.0:5.0	4.75:1.0	5.0	70.27	56.76
16	1.0:5.5	4.5:1.0	5.0	69.82	57.34
17	1.0:6.0	4.25:1.0	5.0	72.98	98.9
18	1.0:6.5	4.0:1.0	5.0	74.32	95.1
19	1.0:7.0	3.75:1.0	5.0	77.95	94.85
20	1.0:7.5	3.5:1.0	5.0	75.87	91.68
21	1.0:8.0	3.25:1.0	5.0	76.53	93.86
22	1.0:8.5	3.0:1.0	5.0	80.87	95.91
23	1.0:9.0	2.75:1.0	5.0	91.42	95.19
24	1.0:7.5	3.50:1.0	3.5	93.99	90.3
25	1.0:7.5	3.50:1.0	4.0	92.15	89.94
26	1.0:7.5	3.50:1.0	4.5	80.87	88.55
27	1.0:7.5	3.25:1.0	4.0	78.89	88.94
28	1.0:7.5	3.0:1.0	4.0	77.6	88.28
29	1.0:7.5	2.75:1.0	4	55.42	88.07
30	1.0:7.5	2.5:1.0	4	52.09	89.71
31	1.0:5.4	3.13:1.0	3.64	67.15	79.40
32	1.0:6.3	2.76:1.0	3.79	72.14	87.67
33	1.0:7.2	2.39:1.0	3.93	71.75	88.29
34	1.0:8.1	2.02:1.0	4.08	42.95	89.35
35	1.0:9.0	1.65:1.0	4.22	43.02	90.34
36	1.0:9.9	1.28:1.0	4.37	79.42	91.65

Todos los factores del modelo fueron analizados con una prueba *t*, lo que permitió establecer la significancia del modelo. Los resultados indican que el factor DQO:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue el más significativo, seguido del factor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Fe<sup>2+</sup>. Estos resultados concuerdan con el estudio elaborado por Telles *et al.*, (2006), efectuado a aguas de desecho de un laboratorio de química, en donde se emplearon los mismos factores.

Sin embargo, en ese estudio el pH fue un factor significativo a diferencia de este, en el que no fue significativo, debido a que el agua de café colectada siempre presentó rangos de pH entre 3.5 y 4, rangos en los que la reacción Fenton opera eficientemente (Citado por: Walling, 1977). Esto es un factor importante debido a que ya no es necesario agregar soluciones amortiguadoras para regular la fuerza iónica del medio.

La eficiencia de remoción de la DQO atribuible a la precipitación, descrita en a Tabla 2, mejora en comparación con la obtenida únicamente bajo las condiciones de operación de la reacción Fenton oscura. Esto ocurre porque durante la precipitación se forma una gran cantidad de flóculos de hidróxido férrico, por medio de reacciones en cadena entre el ión ferroso y los radicales libres hidroxilo (Walling y Kato, 1971). Esto contribuye con la reducción de las partículas disueltas que no pudieron ser degradadas por la reacción y que aún están presentes en la fase clarificada aportándole turbidez.

El análisis de varianza correspondiente al modelo ajustado, se basó en una prueba de bondad de ajuste. En la Tabla 3 observamos que el modelo se ajustó significativamente.

Tabla 3. Análisis de varianza para el modelo de segundo orden

Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	C.M	Fc	Probabilidad > F
Regresión	6	3.429	0.571	11.88	0.002
Falta de ajuste	2	0.071	0.035	0.675	0.550
Error Puro	5	0.265	0.053		
Error Total	7	0.336			
C. Total	13	3.766			



El modelo permitió estimar que para las condiciones de  $\text{DQO}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:4.06$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 5.26:1$  y  $\text{pH} = 4.15$ , se obtiene una máxima eficiencia de remoción de 62%. Bajo estas condiciones no se encontró una región óptima de respuesta por lo que esta solución corresponde a un punto de silla.

El factor  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+} = 5.26:1$ , es similar al encontrado por Bigda (1995) de 5:1 para la destrucción de diversos compuestos químicos. Además, el factor  $\text{DQO}:\text{H}_2\text{O}_2$ , coincide con la proporción registrada por Gutiérrez, (2006) como óptima, para la degradación de los plaguicidas clorotalonil, paratión metílico y metamidofos en agua.

Bajo esta condición, se monitoreó la degradación de la DQO,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y  $\text{Fe}^{2+}$  durante 4 horas a intervalos de 15 minutos, los resultados se ilustran en la Figura 1.

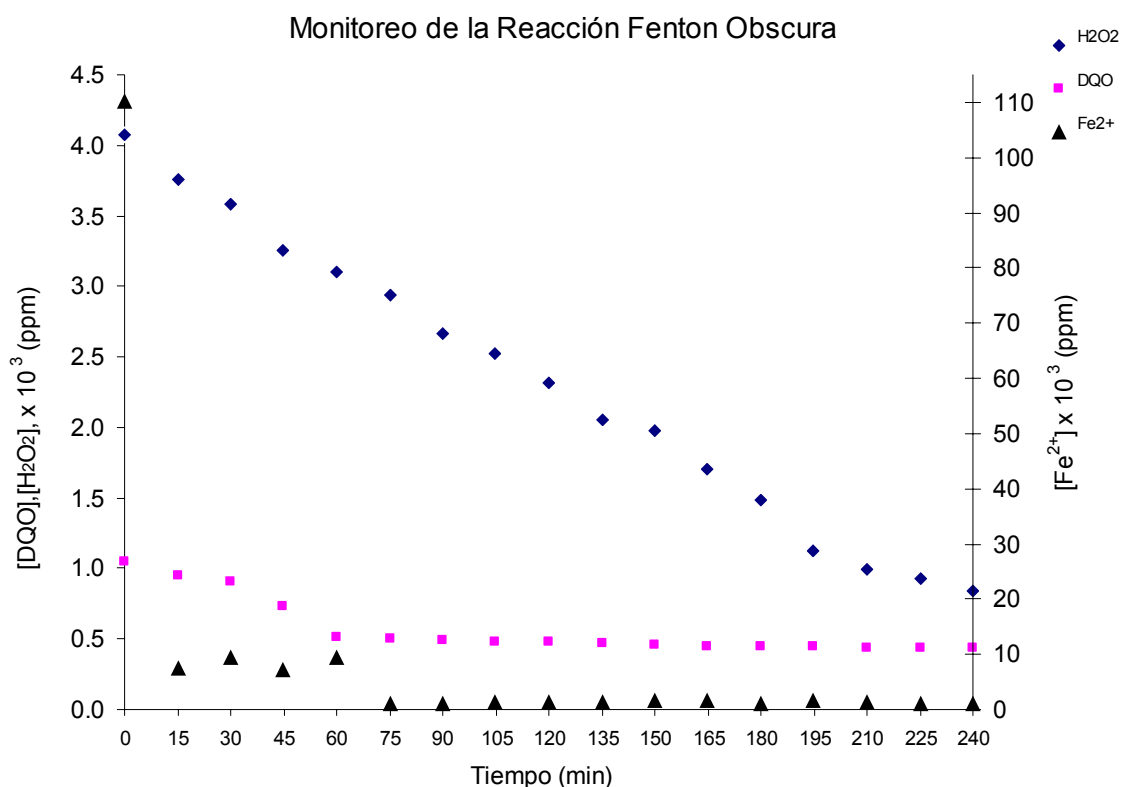


Figura 1. Agotamiento del peróxido de hidrógeno,  $\text{Fe}^{2+}$  y degradación de la DQO al transcurrir el tiempo de reacción, en un sistema Fenton oscuro.

Aquí se observa que la DQO disminuye notablemente en los primeros 60 min de reacción. A partir de ese momento, la concentración de DQO permanece constante lo que indica que la reacción de oxidación se detuvo. Por otra parte, la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  cae a valores mínimos a partir del minuto 75 de reacción, lo que sugiere que el agotamiento de este reactivo pudo limitar el proceso global e impidió que la reacción de oxidación prosiguiera, lo que hubiese resultado en más altas eficiencias de remoción de la DQO. Por su parte, el peróxido se descompuso de manera constante a lo largo de la reacción.

## 5.5 CONCLUSIONES

En este estudio, se evaluó la reacción Fenton oscura como alternativa para el tratamiento secundario de las aguas residuales del beneficiado húmedo del café, los resultados obtenidos nos permiten concluir que:

1. El modelo permitió estimar que las proporciones de reactivos más adecuadas para una mayor eficiencia de remoción de DQO. Las proporciones fueron:  $DQO:H_2O_2 = 1:4.06$ ,  $H_2O_2:Fe^{2+} = 5.26:1$ ,  $pH = 4.15$ . La eficiencia de remoción teórica estimada por el modelo fue del 62%.
2. En las condiciones estudiadas, el reactivo limitante en la reacción Fenton oscura fue el  $Fe^{2+}$ . Su agotamiento contribuyó a que se dejaran de formar los radicales hidroxilos necesarios para degradar la materia orgánica, contenida en el agua residual en forma de partículas disueltas.
3. En este estudio no fue posible encontrar una óptima eficiencia de remoción que fuese sustentada por el modelo, debido a que la proporción de  $H_2O_2:Fe^{2+} = 5.26:1$  no se mantuvo constante durante la reacción. El agotamiento del  $Fe^{2+}$  por el  $H_2O_2$  no fue cuantificado en este estudio.
4. Finalmente, una alternativa para mejorar la eficiencia de remoción de este tipo de efluentes es aplicar las proporciones que se encontraron en este estudio como más eficientes empleando procesos de oxidación Fenton fotoasistidos.

## 5.5 BIBLIOGRAFÍA

- Bello, M.R. 1995. Potencial de la aplicación de la digestión anaerobia en el tratamiento de las aguas residuales del beneficiado de café. Tesis de licenciatura. Instituto Tecnológico de Tapachula. México, pp. 5-23.
- Bidga, R.J. 1995. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*. 91, 62-66.
- Eaton, D. A., Clesceri S. L. y Greenberg E. A. 1995. *Standard methods for examination of water and wastewater*. 19 ed.
- Gutiérrez H.R.F. 2006. Degradación Fenton de clorotalonil, paratión metílico y metamidofos en agua. Tesis de maestría. El Colegio de la Frontera Sur. Tapachula, Chiapas.
- Hernández, J; Hidalgo, G. 2000. Evaluación de 3 metodologías para reducir los niveles de Contaminantes en efluentes de tratamiento primario de las aguas residuales del procesamiento de café en Costa Rica. Universidad EARTH. Guácimo, Costa Rica, pp. 85.
- Orozco, F. 1983. *Análisis químico cuantitativo*. Editorial Porrúa. México.
- Orozco, C., Barrientos, H., Lopezlena, A., Cruz L.J., Selvas, C., y Osorio, E. 2005. Evaluación de una planta piloto de tratamiento de aguas residuales del procesamiento del café: características químicas. *Higiene y Sanidad Ambiental*. 5, 123-131.
- Pérez, G. P. 2004. Tratamiento de aguas residuales de la agroindustria del café aplicando procesos avanzados de separación de sólidos por aire disuelto y de oxidación química. Chiapas, México.
- Talini, I., y Anderson, G.K. 1992. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Water Research*. 26 (1), 107-110.

Telles, B.C., Granhen, T.C.R., y Aparecida, G.T. 2006. Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *Journal of Environmental Management*. 80, 66–74.

Walling, C. 1977. Fenton reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*. 8 (5), 125-131.

Walling, C., y Kato, S. (1971). The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion. *Journal of American Chemical Society*. 93, 4275–4281.

Werkema, M.M.C., y Aguiar, S. 1996. *Optimização estatística de processos: como determinar a condição de operação de um processo que leva ao alcance de uma meta de melhora*. Fundação Christiano Ottoni. 9, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Brazil.

## 6. CONCLUSIONES GENERALES

Este proyecto generó información científica importante para los cafecultores de nuestra región. Esta les será de gran utilidad para tomar una mejor decisión con respecto a qué tecnología emplear para dar un tratamiento más eficiente a los efluentes generados en sus beneficios. Es importante que ellos tomen medidas preventivas, con el objetivo de mitigar los daños al entorno ecológico, que potencialmente ocasionan las descargas de sus efluentes a los ríos

El alcance de este proyecto consiste en sugerir la implementación, a mediano plazo de la Flotación por Aire Disuelto como una alternativa en el tratamiento primario de los efluentes generados en esta agroindustria. Este sistema contribuirá con la remoción eficiente de la materia orgánica suspendida que se genera diariamente en los beneficios. Este sistema tiene la capacidad para tratar efluentes que contengan concentraciones de materia orgánica de hasta 10 g/L, en tiempos inferiores a los 5 minutos

El seguir utilizando el tratamiento tradicional de la sedimentación por gravedad, limita el progreso y el desarrollo tecnológico de esta actividad agroindustrial. Prácticamente es una tecnología en desuso, que ha traído más problemas que soluciones que contribuyan a mejorar la separación primaria de las partículas suspendidas; ya que al hidrolizarse, forman aglomerados de partículas que permanecen flotando en el medio acuoso y prácticamente tienen que ser removidas manualmente.

Es factible implementar el sistema de Flotación por Aire Disuelto, ya que únicamente se tendría que hacer una inversión inicial, para la construcción de una planta que de este tratamiento primario a una o a varias fincas a la vez. Los insumos de operación son agua, electricidad y una bomba de presurización con capacidad mínima de 5 atmósferas. Este sistema puede operar como una tecnología ahorradora de agua, ya que una vez que fue tratada, el agua puede recircularse para repetir el ciclo de tratamiento físico.

Las condiciones del sistema de oxidación Fenton oscuro estudiados no cumplieron con el objetivo de conseguir eficiencias de remoción elevadas; no obstante, investigaciones posteriores en materia de oxidación química empleando procesos de oxidación fotoasistidos, posiblemente contribuirán en mejorar la eficiencia en la degradación de los sólidos disueltos, contenidos en este tipo de aguas residuales.

## 7. BIBLIOGRAFIA

### Antecedentes y Fundamento Teórico

Bham, A.A., Chambers, R.P. 1997. Degradation of high molecular weight chlorinated aromatics and aliphatics in bleach plant effluent by Fenton's Reagent. *Advances in Environmental Research*. 1, 135–143.

Bello, M.R. 1995. Potencial de la aplicación de la digestión anaerobia en el tratamiento de las aguas residuales del beneficiado de café. Tesis de licenciatura. Instituto Tecnológico de Tapachula. México, pp. 5-23.

Bello, M. R; Castillo, R.M.F. 1998. Start-up and anaerobic hibrid (UASB/filter) reactor treating wastewater from a coffee processing plant. *Anaerobe, environmental microbiology*. Departamento de Biotecnología Ambiental. El Colegio de la Frontera Sur. Tapachula, Chiapas, México, pp. 219-225.

Bello, M.R. 2002. Impacto ambiental del beneficiado húmedo del café. En: México y la cafeticultura chiapaneca. Pohlen J. (Ed.) Tapachula, Chiapas, México, pp. 311-320.

Bigda, R.J. 1995. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chemical Engineering Progress*. 91, 62–66.

Chamarro, E., Marco, A. y Esplugas, S. 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*. 35(4), 1047–1051.

Cleves, R. 1995. Tecnología en beneficiado de café. Ed. Tecnicafé internacional S.A. Costa Rica, pp. 1-8.



- Couto, H.J.B., Melo, M.V., y Massarini G. 2004. Treatment of milk industry effluent by dissolved air flotation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 21(1). Río de Janeiro. Brasil, pp. 83-91.
- Dercová, K., Vrana, B., Tandlich, R. y Subová, L. 1999. Fenton's type reaction and chemical pretreatment of PCB's. *Chemosphere*. 39 (15), 2621–2628.
- De Rijk, D.R., Van der Graaf, J.H.J.M., y Den Blanden, J.G. 1994. Bubble size in flotation thickening. *Water Research*. 28, 465-473.
- Derjaguin, B. V., Duckhin, S.S. y Rulyov, V. 1984. Kinetic theory of flotation of small particles. In: surface and colloid science. Matijevic, E. y Good, R.J. (Eds.). New York.
- Dick, R.I., y B.B. Ewing. 1967. Evaluation of activated sludge thickening theories. *Journal Sanitary Engineering*. 1. pp. 93.
- Edzwald J. 1995. Principles and applications of dissolved air flotation. *Water Scientific Technology*. 31, 1-23.
- Fenton, H.J.J. (1894). *Journal of Chemical Society*. 65, 899-910.
- Ferguson C., Logsdon, G. S. y Curley, D. 1995. Comparison of dissolved air flotation and direct filtration. *Water Scientific Technology*. 31, 3-4 y 113-124.
- Fernández, U.M. 1977. Evaluación de los sistemas para tratar las aguas residuales del beneficiado de café. Reporte de proyecto terminal. Oficina de café. Costa Rica.
- Fernández, F. 1998. Diagnóstico de la agroindustria cafetalera en el Soconusco. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Chiapas. Tapachula, Chiapas, México.

- Gallard, H., y De Laat, J. 2001. Kinetics of oxidation of chlorobenzenes and phenyl-ureas by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Evidence of reduction and oxidation reactions of intermediates by Fe(II) or Fe(III). *Chemosphere*. 42, 405–413.
- Heredia, J.B., Terregrosa, J., Dominguez, J.R. y Peres, J.A. 2001. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*. 45, 85–90.
- Lu, M.C., Chen, J.N. y Chang, C.P. 1999. Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 65, 277–288.
- Marco, A., Romero, D., y Esplugas, S. 1997. Combination of Fenton reagent and biotreatment for treatment of toxic wastewater. Example of 4-chlorophenol. First European Congress on Chemical Engineering. Italy.
- Metcalf & Eddy Inc. 1991. *Ingeniería sanitaria: tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales*. Ed. Labor, S.A. Barcelona. España, pp. 423-426.
- Rykaart, E. y Haarboff, J. 1994. Behaviour of air injection nozzles in dissolved air flotation. *Water Science and Technology*. 31, 3-4.
- Takahashi, T., Miyahara, T. y Mochizuki, H. 1979. Fundamental study of bubble formation in dissolved air pressure flotation. *Journal of chemical engineering. Japan*, 1, 200-203.
- Torrades, F., Pérez, M., Mansilla, H.D. y Peral, J. 2003. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. *Chemosphere*. 53, 1211–1220.
- Vesilind, A., 1968. Design of prototype thickeners from batch settling tests. *Water Sewage Works*. 115 (7), 302 – 307.

- Walling, C. 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*. 8, 125–131.
- Walling, C., y Kato, S. (1971). The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion. *Journal of American Chemical Society*. 93, 4275–4281.
- Williams, J.B., Zambrano, D., Ford, M.G., May, E., y Butler, J.E. 1998. Constructed wetlands for wastewater treatment in Colombia. Department of Civil Engineering and School of Biological Sciences. University of Portsmouth, UK. Centro nacional de investigaciones del café (CENICAFÉ). Chinchina Cladas, Colombia.
- Zabel, T. 1984. Flotation in water treatment. n: *The scientific basis of flotation*. K.J. Ives (Ed.). Boston. USA, pp. 349-377.
- Zuluaga, V.J. 1989. Utilización integral de los subproductos del café. En Roussos, S. (Compiladores). *Biotecnología de la industria cafetalera*. Memoria del I Seminario Internacional Inmecafé-ORSTON-UAM. México, pp. 63-77.

**8. ANEXO**