

**APLICACIÓN DEL REACTIVO DE FENTON EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS
RESIDUALES DEL DESMUCILAGINADO MECÁNICO DE CAFÉ EN LA
HACIENDA MAJAVITA MUNICIPIO DE SOCORRO SANTANDER**

MARIA FABIOLA ARENAS ESTEVEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
MAESTRIA EN QUÍMICA AMBIENTAL
BUCARAMANGA**

2016

**APLICACIÓN DEL REACTIVO DE FENTON EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS
RESIDUALES DEL DESMUCILAGINADO MECÁNICO DE CAFÉ EN LA
HACIENDA MAJAVITA MUNICIPIO DE SOCORRO SANTANDER**

MARIA FABIOLA ARENAS ESTEVEZ

Trabajo de grado para optar al título de Magister en Química Ambiental

Directora

MARIANY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ

Química, Ph.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUIMICA

MAESTRIA EN QUÍMICA AMBIENTAL

BUCARAMANGA

2016

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos:

A Mariany Yajaira Combariza por su confianza e invaluables directrices.

A Mauricio Sanmiguel, Juan Almeida y Leydi Milena Sánchez por su valiosa colaboración y amistad.

A Juan Amaya, Ángela Capacho y Tania Robledo por su participación en desarrollo experimental del proyecto.

A Alcira Estévez, Amadeo Arenas y Iván Rojas por su apoyo y cariño.

A la Universidad Libre Seccional Socorro por su apoyo financiero

Al Laboratorio de Aguas y Microbiología de la Universidad Libre por la disponibilidad y recursos para desarrollar el proyecto.

Al Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales-CEIAM y grupo de investigación GIFTEX por suministrar los nanocompuestos de Fe_3O_4 en fibras de fique.

CONTENIDO

| | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCIÓN | 17 |
| 1. MARCO DE REFERENCIA..... | 18 |
| 1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA DE CONTAMINANTES | 18 |
| 1.2 PROCESO DE FENTON | 19 |
| 1.2.1 Parámetros que influyen en el proceso..... | 20 |
| 1.2.2 Ventajas del proceso de Fenton | 22 |
| 1.2.3 Catálisis heterogénea con el reactivo de Fenton | 22 |
| 1.2.4 Parámetros que influyen en el proceso con catalizadores sólidos..... | 23 |
| 1.3 NANOCOMPOSITOS | 24 |
| 1.3.1 Síntesis de óxidos de hierro nanoestructurados | 25 |
| 1.4 DISEÑO EXPERIMENTAL..... | 27 |
| 1.4.1 Diseño Factorial..... | 27 |
| 1.4.2 Análisis de datos..... | 28 |
| 2. ANTECEDENTES Y ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA | 31 |
| 2.1 PROCESAMIENTO AGROINDUSTRIAL DEL CAFÉ | 31 |
| 2.2 PRODUCCIÓN DE CAFÉ HACIENDA MAJAVITA-SOCORRO | 32 |
| 3. METODOLOGÍA | 35 |
| 3.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO ÓPTIMO DE SEPARACIÓN DE SÓLIDOS FLOTANTES..... | 36 |
| 3.2 DETERMINACIÓN DE CONDICIONES DE DOSIFICACIÓN CON EL REACTIVO DE FENTON | 36 |
| 3.2.1 Intervalo de dosificación Fenton fase homogénea..... | 36 |
| 3.2.2 Diseño del experimento con el reactivo de Fenton en fase homogénea..... | 37 |
| 3.2.3 Experimento dosificación de H_2O_2 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 38 |

| | |
|--|----|
| 3.2.4 Determinación de intervalos de dosificación Fenton fase heterogénea | 38 |
| 3.2.5 Diseño del experimento Fenton fase heterogénea | 38 |
| 3.2.6 Experimento dosificación de H ₂ O ₂ y nanocomposito Fe ₃ O ₄ -Fique | 39 |
| 3.2.7 Determinación ciclos de uso para nanocomposito Fe ₃ O ₄ -Fique | 40 |
| 3.3 EXPLORACIÓN DE POSTRATAMIENTO | 40 |
| 3.3.1. Pruebas de sedimentación..... | 40 |
| 3.3.2. Pruebas de Filtración | 40 |
| 3.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS..... | 41 |
| 3.5 LOCALIZACIÓN..... | 41 |
| 3.6 MATERIALES Y REACTIVOS | 42 |
| 3.7 VARIABLES | 43 |
| 4. RESULTADOS..... | 45 |
| 4.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO ÓPTIMO DE SEPARACIÓN DE SÓLIDOS | 45 |
| 4.2 DETERMINAR LAS CONDICIONES DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS DE DESMUCILAGINADO DEL CAFÉ CON EL REACTIVO DE FENTON (H ₂ O ₂ /FE ⁺²) EN FASE HOMÓGENEA..... | 47 |
| 4.2.1 Intervalo de dosificación..... | 47 |
| 4.2.2 Caracterización del agua residual | 48 |
| 4.2.3 Dosis óptima de H ₂ O ₂ y FeSO ₄ .7H ₂ O | 50 |
| 4.2.4 Postratamiento con carbón activado..... | 65 |
| 4.3 DETERMINAR LAS CONDICIONES DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS DE DESMUCILAGINADO DEL CAFÉ CON H ₂ O ₂ Y FE ₃ O ₄ EN FASE HETEROGENEA | 67 |
| 4.3.1 Intervalo de dosificación..... | 67 |
| 4.3.2 Caracterización agua residual..... | 67 |
| 4.3.3 Dosis óptima de H ₂ O ₂ y nanocomposito de Fe ₃ O ₄ -Fique..... | 68 |
| 4.3.4 Postratamiento con carbón activado..... | 76 |
| 4.3.5 Desempeño del nanocomposito con ciclos de usos | 77 |

| | |
|---|-----|
| 4.4 COMPARACIÓN ENTRE TRATAMIENTOS DE FENTON CON CATALIZADOR HOMOGENEO ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) Y HETEROGENEO (NANOCOMPOSITO Fe_3O_4 -Fique) | 79 |
| 4.4.1 Remoción de DQO | 80 |
| 4.4.2 Remoción de turbiedad | 81 |
| 4.4.3 Remoción del color aparente | 82 |
| 4.4.4 Cambio en el pH del agua residual tratada | 84 |
| 4.4.5. Remoción sólidos sedimentables..... | 85 |
| 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 88 |
| 6. CONCLUSIONES | 90 |
| 7. RECOMENDACIÓN..... | 94 |
| REFERENCIAS | 95 |
| ANEXOS | 102 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 1. Imagen corte transversal de fibra de Fique por microscopia electrónica | 25 |
| Figura 2. Imagen bionanocomposito Fique-Fe ₃ O ₄ por microscopia electrónica | 26 |
| Figura 3. Metodología | 35 |
| Figura 4. Composición nanocompositos de Fe ₃ O ₄ -Fique | 43 |
| Figura 5. Volumen de agua residual clarificada con el tiempo | 46 |
| Figura 6. Porcentaje de remoción de DQO con la dosis de H ₂ O ₂ y FeSO ₄ .7H ₂ O | 51 |
| Figura 7. Porcentaje de remoción de DQO según interacción H ₂ O ₂ -pH | 52 |
| Figura 8. Porcentaje de remoción de DQO según interacción Fe ⁺² -pH | 53 |
| Figura 9. Porcentaje de remoción de DQO según interacción H ₂ O ₂ -Fe ⁺² a pH 2,8 | 53 |
| Figura 10. Porcentaje de remoción de DQO según interacción H ₂ O ₂ -Fe ⁺² a pH 3,9 | 54 |
| Figura 11. Porcentaje de remoción de DQO según interacción H ₂ O ₂ -Fe ⁺² a pH 7,0 | 55 |
| Figura 12. Porcentaje de remoción de turbiedad con la dosis | 56 |
| Figura 13. Porcentaje de aumento de color aparente según dosis de Fe ⁺² | 57 |
| Figura 14. Aumento de la conductividad con la dosis | 58 |
| Figura 15. Aumento de sólidos sedimentables con la dosis de H ₂ O ₂ y Fe ⁺² | 61 |
| Figura 16. Aumento de sólidos sedimentables con la dosis de H ₂ O ₂ y Fe ⁺² | 62 |
| Figura 17. Aumento de sólidos sedimentables con la dosis de Fe ⁺² y pH | 62 |
| Figura 18. Disminución del pH con la dosis de Fe (II) y pH inicial | 64 |
| Figura 19. Disminución del pH con la dosis de Fe (II) y pH inicial | 65 |
| Figura 20. Remoción de turbiedad y color aparente con tratamiento de Carbón Activado | 66 |

| | |
|---|----|
| Figura 21. Remoción de DQO con la dosis de H ₂ O ₂ y Nanocomposito | 69 |
| Figura 22. Remoción de Turbiedad con la dosis de H ₂ O ₂ y Nanocomposito | 70 |
| Figura 23. Remoción de Color Aparente con la dosis de H ₂ O ₂ y Nanocomposito.. | 71 |
| Figura 24. Remoción de conductividad con la dosis de H ₂ O ₂ y Nanocomposito.... | 72 |
| Figura 25. Cambio en la conductividad con la dosis de H ₂ O ₂ y Nanocomposito.... | 72 |
| Figura 26. Remoción de sólidos sedimentables con la dosis de H ₂ O ₂ y Nanocomposito | 73 |
| Figura 27. Cambio en el pH con la dosis de H ₂ O ₂ y Nanocomposito | 74 |
| Figura 28. Consumo de H ₂ O ₂ con la dosis de H ₂ O ₂ | 74 |
| Figura 29. Consumo de H ₂ O ₂ con la dosis de H ₂ O ₂ y Nanocomposito | 75 |
| Figura 30. Ciclos de uso del Nanocomposito Fe ₃ O ₄ -Fique | 78 |
| Figura 31. Ciclos de uso del H ₂ O ₂ +Nanocomposito Fe ₃ O ₄ -Fique | 79 |
| Figura 32. Porcentaje de remoción de DQO según dosis de H ₂ O ₂ | 81 |
| Figura 33. Porcentaje de remoción de turbiedad según dosis de H ₂ O ₂ | 82 |
| Figura 34. Porcentaje de remoción de color aparente según dosis de Fe | 83 |
| Figura 35. Remoción de color aparente según dosis de Fe..... | 83 |
| Figura 36. Cambio en el pH del agua tratada según dosis de H ₂ O ₂ | 84 |
| Figura 37. Cambio en el pH del agua tratada según dosis de Fe | 85 |
| Figura 38. Remoción de sólidos sedimentables según dosis de H ₂ O ₂ | 86 |
| Figura 39. Remoción de sólidos sedimentables según dosis de Fe | 87 |

LISTA DE ILUSTRACIONES

| | Pág. |
|---|-------------|
| Ilustración 1. Separación de mucilago | 45 |

LISTADO DE TABLAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Tabla 1. Características agua residual a la salida del Separador Hidráulico | 33 |
| Tabla 2. Diseño factorial para determinar remoción de DQO por tratamiento de Fenton homogéneo..... | 37 |
| Tabla 3. Diseño factorial para determinar remoción de DQO por tratamiento de Fenton..... | 39 |
| Tabla 4. Materiales y reactivos | 42 |
| Tabla 5. Métodos de determinación de parámetros evaluados | 44 |
| Tabla 6. Caracterización de las aguas residuales del desmucilaginado de café ... | 47 |
| Tabla 7. Caracterización de las aguas residuales del despulpado de café..... | 48 |
| Tabla 8. Niveles de dosificación..... | 49 |
| Tabla 9. Tratamientos con H ₂ O ₂ y FeSO ₄ . 7H ₂ O | 49 |
| Tabla 10. Caracterización de las aguas residuales tratamiento Fenton heterogéneo | 67 |
| Tabla 11. Niveles de dosificación para el H ₂ O ₂ y nanocomposito Fe ₃ O ₄ -Fibra ... | 68 |
| Tabla 12. Tratamiento para dosificación del H ₂ O ₂ y Fe ₃ O ₄ nanoestructurado | 68 |
| Tabla 13. Remoción de DBO ₅ con la dosis de H ₂ O ₂ y Nanocomposito..... | 76 |
| Tabla 14. Remociones por el postratamiento con carbón activado..... | 77 |
| Tabla 15. Resultados experimentales de remoción para las dosis óptimas..... | 89 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|--|------|
| ANEXO A. Tabla de remoción de DQO dosificando H_2O_2 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 108 |
| ANEXO B. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de remoción de Turbiedad dosificando H_2O_2 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 111 |
| ANEXO C. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de porcentaje de remoción de color aparente dosificando H_2O_2 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 112 |
| ANEXO D. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de remoción de Conductividad dosificando H_2O_2 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 113 |
| ANEXO E. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de aumento de sólidos sedimentables H_2O_2 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 114 |
| ANEXO F. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de disminución de pH al dosificar H_2O_2 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 116 |
| ANEXO G. Tabla de remociones al efluente del postratamiento con carbón activado | 118 |
| ANEXO H. Tabla de separación de sólidos del agua residual de desmucilagiano de café | 119 |
| ANEXO I. Tabla resultados para la remoción DQO por H_2O_2 -Nanocomposito Fe_3O_4 | 120 |
| ANEXO J. Tabla resultados para la remoción turbiedad por H_2O_2 -Nanocomposito Fe_3O_4 | 121 |
| ANEXO K. Tabla resultados para la remoción color aparente por H_2O_2 -Nanocomposito Fe_3O_4 | 122 |
| ANEXO L. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de remoción de conductividad al dosificar H_2O_2 y Nanocomposito Fe_3O_4 -Fique..... | 123 |

| | |
|--|-----|
| ANEXO M. Tabla resultados para la remoción de Sólidos Sedimentables por H ₂ O ₂ - Nanocomposito Fe ₃ O ₄ | 124 |
| ANEXO N. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de consumo de H ₂ O ₂ al dosificar H ₂ O ₂ y Nanocomposito Fe ₃ O ₄ -Fique | 125 |
| ANEXO O. Tabla de remociones para tratamiento con H ₂ O ₂ y FeSO ₄ .7H ₂ O para diferentes pHs..... | 126 |
| ANEXO P. Análisis de Varianza (ANOVA) para datos de remoción de DQO por tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo | 128 |
| ANEXO Q. Análisis de Varianza (ANOVA) para datos de remoción de turbiedad por tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo | 130 |
| ANEXO R. Análisis de Varianza (ANOVA) para datos de remoción de color aparente por tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo | 131 |
| ANEXO S. Análisis de Varianza (ANOVA) para datos de cambio del pH para tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo | 133 |
| ANEXO T. Análisis de Varianza (ANOVA) para datos de remoción de sólidos sedimentables para tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo | 135 |

RESUMEN

TITULO: APLICACIÓN DEL REACTIVO DE FENTON EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DEL DESMUCILAGINADO MECÁNICO DE CAFÉ EN LA HACIENDA MAJAVITA MUNICIPIO DE SOCORRO SANTANDER*

AUTOR: MARIA FABIOLA ARENAS ESTEVEZ**

PALABRAS CLAVES: Nanocomposito, magnetita, reactivo de Fenton, aguas residuales, café.

DESCRIPCIÓN:

Las aguas residuales provienen de la Hacienda Majavita ubicada en Socorro, Colombia donde las operaciones de despulpado y desmucilaginado del café (de bajo consumo de agua) generan residuos líquidos caracterizados por pH ácidos, alta concentración de DQO y relación DBO_5/DQO entre 0,48 y 0,53. En el proceso Fenton, el H_2O_2 como agente oxidante es activado por interacción con el catalizador Fe^{+2} . El H_2O_2 se transforma rápidamente en ión hidróxido (OH^-) y radicales hidroxilo (OH^\cdot) que oxidan la materia orgánica por acción catalítica del ión Fe^{+2} . Se evaluaron los efectos sobre la remoción de DQO bajo diferentes condiciones de dosificación de H_2O_2 , estado del catalizador y pH de las aguas residuales. Los tratamientos se aplicaron con velocidad de mezcla de $25 \text{ ciclos} \cdot \text{min}^{-1}$, tiempo de reacción de 60 minutos. Para tratamientos con Fenton en fase homogénea ($H_2O_2 + FeSO_4 \cdot 7H_2O$) se obtuvo remoción del 48,4% en DQO y 73% en turbiedad, con relación másica H_2O_2/DQO de 0,68 y relación molar $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ de 30,3. Por otra parte tratamientos con Fenton en fase heterogénea ($H_2O_2 +$ nanocomposito Fe_3O_4 -Fique) se obtuvieron remociones de 26,6% en DQO, 21,8% de turbiedad, 32,4% en color aparente y 80% de sólidos sedimentables, con relación másica de H_2O_2/DQO de 0,08 y relación molar $[H_2O_2]/[Fe^{+2}, Fe^{+3}]$ de 61,5. Los resultados obtenidos muestran que el reactivo de Fenton puede utilizarse para el tratamiento de aguas residuales de desmucilaginado de café, además, la aplicación de Fe_3O_4 nanoestructurado en Fique como catalizador heterogéneo aumenta la capacidad de reacción del H_2O_2 , disminuyendo la dosificación al proceso y generando nuevas alternativas para los tratamientos de oxidación avanzada con el reactivo de Fenton, donde la remoción de DQO depende principalmente de la dosis de H_2O_2 y la masa de Fe.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Directora PhD. Mariany Yajaira Combariza Montañez

ABSTRACT

TITLE: FENTON'S REAGENT APPLICATION IN WASTEWATER TREATMENT OF MECHANICAL DEGUMMING COFFEE IN THE MAJAVITA HOMESTEAD, IN SOCORRO MUNICIPALITY OF SANTANDER*

AUTHOR: MARIA FABIOLA ARENAS ESTEVEZ**

KEY WORDS: nanocomposite, magnetite, Fenton's reagent, wastewater, coffee.

DESCRIPTION:

The wastewater comes from the Majavita homestead, located in Socorro, Santander, Colombia; where pulping operations and coffee degumming low water consumption generates waste liquids characterized by acidic pH, high COD and BOD_5/COD between 0,48 and 0,53. In the Fenton process, H_2O_2 as the oxidizing agent is activated by interaction with the catalyst Fe^{+2} ; H_2O_2 is quickly transformed into hydroxide ion (OH^-) and hydroxyl radicals (OH^\cdot) that oxidize organic matter by catalytic action of Fe^{+2} ion. Effects on COD removal under different dosing H_2O_2 , state of the catalyst and pH wastewater were evaluated. Treatments were applied with mixing speed of 25 cycles*min⁻¹, reaction time of 60 minutes. Treatment with Fenton in homogeneous phase ($H_2O_2 + FeSO_4 \cdot 7H_2O$) removal 48,4% of COD and 73% in turbidity was obtained, with mass ratio H_2O_2/COD molar ratio of 0,68 and $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ of 30,3. Moreover treatment with Fenton heterogeneous phase ($H_2O_2+Fe_3O_4$ nanocomposite-Fique) removal 26,6% of COD, turbidity 21,8%, 32,4% in apparent color and 80% of settleable solids were obtained, relative mass of H_2O_2/COD molar ratio of 0,08 and $[H_2O_2] / [Fe^{+2}, Fe^{+3}]$ of 61,5. The results show that Fenton's reagent can be used to treat wastewater coffee degumming also applying nanostructured Fe_3O_4 -Fique as a heterogeneous catalyst increases the responsiveness of H_2O_2 , decreasing the dosage to the process and generating new alternative treatments for advanced oxidation with Fenton's reagent, where COD reduction depends primarily on the dose of H_2O_2 and the mass of Fe.

* Degree work

** Science Faculty, Chemistry School, Director PhD. Marianny Yajaira Combariza Montañez

INTRODUCCIÓN

En la Hacienda Majavita, municipio del Socorro, Santander se generan aguas residuales por el beneficio ecológico del café, caracterizadas por alta DQO, bajo pH e índice de biodegradabilidad entre 0,48 y 0,56. Estos efluentes, se tratan empleando un separador hidráulico unido al Sistema Modular de Tratamiento Anaeróbico-SMTA desarrollado por Cenicafé, alcanzando remociones del 86% en DQO (1). Sin embargo, mantener adaptado el inóculo biológico durante la época sin producción, además de cambios en cantidad y características del líquido a tratar afectan negativamente la eficiencia del proceso, en términos de disminución de la velocidad de descomposición y remoción de DQO (2).

Por esta razón, es de gran importancia encontrar nuevas alternativas y técnicas de tratamiento que permitan controlar las fluctuaciones en carga contaminante de forma rápida, viable, segura y de fácil implementación sin inhibir el tratamiento biológico posterior. Entre las posibles soluciones de tratamientos químicos sobresalen los procesos de oxidación avanzada con aplicaciones de catalizadores con novedosos materiales que combinan las características de materiales poliméricos naturales como las fibras de fique y las propiedades catalíticas del hierro en forma nanoestructurada.

En esta investigación, se utilizaron $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y Fe_3O_4 nanoestructurado sobre la superficie de fibras de fique, como catalizadores homogéneo y heterogéneo, respectivamente, en el proceso oxidativo con H_2O_2 a condiciones ambientales de temperatura y presión. Para observar el comportamiento del sistema y determinar dosis óptimas, se seleccionaron mediante métodos estadísticos las variables influyentes en la eficiencia del proceso químico que permiten establecer las dosis y combinaciones de parámetros operativos para obtener aguas residuales de desmulaginado de café con menores cargas contaminantes.

1. MARCO DE REFERENCIA

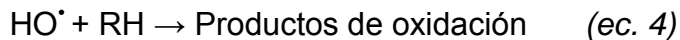
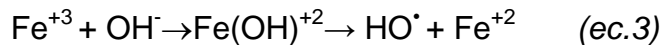
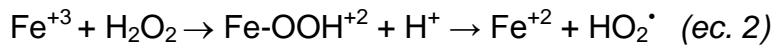
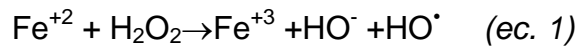
1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA DE CONTAMINANTES

Los procesos de transformación química de contaminantes en agua, mediante el uso de reacciones de oxidación, se llevan a cabo para detoxificar, recuperar o reducir el volumen de estos componentes. La mayoría de estos procesos se orientan específicamente al tratamiento de aguas residuales con alto contenido de materia orgánica (MO) en formas de compuestos orgánicos volátiles, clorados, mercaptanos y fenoles entre otros. Los agentes oxidantes más comúnmente utilizados en el tratamiento de estos residuos son el permanganato de potasio (KMnO_4), ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y cloro (como Cl_2 o hipoclorito). Para aumentar la eficiencia en la oxidación estos agentes oxidantes se combinan con catalizadores y radiación electromagnética en tratamientos conocidos como Procesos Avanzados de Oxidación (PAO). Una característica común de estos procesos es la producción de radicales hidroxilo (HO^\bullet), especie altamente efectiva que reacciona con la MO presente en aguas contaminadas, mejorando las propiedades organolépticas del agua residual, y permitiendo transformar contaminantes refractarios en productos tratables con otros métodos (3,5).

Los PAO se han utilizado ampliamente cuando las cargas orgánicas en los residuos líquidos son inferiores a 5,0 g/L de DQO; para cargas superiores los PAO no son rentables al requerir mayor dosificación de agente oxidante (H_2O_2 y O_3). En esta situación es recomendable utilizar procesos químicos en combinaciones con procesos biológicos (3).

1.2 PROCESO DE FENTON

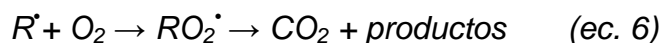
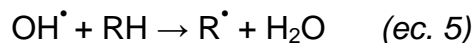
La reacción fue propuesta por Henry John H. Fenton en 1894 para la oxidación de ácido tartárico utilizando una disolución de H_2O_2 y sales ferrosas (Fe^{+2}), a $\text{pH} \leq 3$. Esta mezcla es capaz de oxidar compuestos orgánicos a través de la generación de radicales hidroxilo (HO^\bullet) como resultado de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en medio ácido, de acuerdo con las siguientes reacciones **(3,4,5,6)**.



Estas reacciones son propagadas por la regeneración del Fe^{+2} en la reacción, la cual ocurre por la reducción del Fe^{+3} en presencia del H_2O_2 (ec. 2). La velocidad de formación del HO^\bullet en la ec. 1 se halla entre 63 y 76 L/mol*s, mientras la velocidad de formación del Fe^{+2} en la ec. 2 se encuentra entre 0,01 y 0,02 L/mol*s, lo cual significa que el consumo del Fe^{+2} es más rápido que su regeneración y la especie predominante es el Fe^{+3} . De acuerdo con la ec. 4 los radicales (HO^\bullet) y perhidroxilo (HO_2^\bullet) con potenciales redox de -2,8 y -1,7 V respectivamente, reaccionan rápida y no específicamente con la mayoría de compuestos orgánicos llevando la reacción de oxidación hasta ácidos carboxílicos, CO_2 y agua **(7)**.

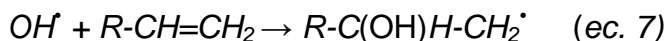
Se han propuesto diversos mecanismos para la oxidación de materia orgánica con el reactivo de Fenton, los tres tipos más importantes son: Abstracción de un átomo de hidrógeno, adición electrófila y transferencia electrónica **(8)**.

La abstracción de hidrógeno de los compuestos orgánicos (RH), ocurre por parte del radical hidroxilo y posterior formación del radical orgánico (ec. 5).

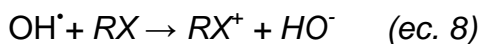


El radical orgánico puede reaccionar con el oxígeno disuelto formando peroxiradicales, que a través de una serie de descomposiciones oxidativas conducen a la mineralización parcial o total de la materia orgánica (ec. 6).

La adición electrofílica es otro mecanismo en el cual el radical hidróxido entra a las moléculas orgánicas con doble enlace liberando radicales orgánicos (ec. 7).



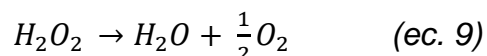
Por último, la transferencia de electrones, consiste en la reducción del radical OH^\bullet al anión hidróxido OH^- por acción del sustrato orgánico. Este mecanismo de oxidación se favorece en compuestos fenólicos halogenados en posiciones orto y para. Mientras que el radical hidroxilo se reduce, el compuesto a tratar se oxida manteniendo el mismo número de elementos que lo conforman (ec. 8).



1.2.1 Parámetros que influyen en el proceso. Los principales parámetros que influyen en el proceso de oxidación con el reactivo de Fenton son: el pH, la dosis de H_2O_2 y la relación Fe^{+2}/H_2O_2 .

El control del pH es determinante en la ocurrencia de las reacciones. A pHs próximos a 3,0 predomina la oxidación por generación de HO^\bullet catalizada por el Fe^{+2} ; a pHs mayores de 5,0, se presenta además la reacción de precipitación del

Fe⁺³ como hidróxido de hierro (III), con generación de lodo por procesos de coagulación-floculación (6). De igual forma, en estudio previo (9), la relación estequiométrica H₂O₂/compuesto se reporta entre 2 y 10 para la mineralización de compuestos solubles, sin embargo, en la práctica esta relación puede aumentar hasta 1000, por encontrarse el compuesto a reaccionar acompañado de otros compuestos oxidables. Ensayos para determinar la dosis de H₂O₂ requerida para aplicar a aguas residuales del proceso de beneficio del café con el reactivo de Fenton determinaron que empleando sólo el 17% de la dosis teórica calculada según (ec. 9) y al pH del agua residual de 4,26 se obtuvieron remociones del 60% de DQO y de 89% de sólidos totales (ec. 10), sin embargo, a un pH de 7 la remoción aumento a 84,4% para la DQO (9).



$$\frac{34 \text{ mgH}_2\text{O}_2}{16 \text{ mgO}_2} * DQO \left(\frac{\text{mgO}_2}{L} \right) * 17 \% = \text{Dosis de H}_2\text{O}_2 \left(\frac{\text{mg}}{L} \right) \quad (ec. 10)$$

Otro factor relevante es la concentración de Fe⁺² por alterar la cinética de la reacción, acelerándola con su aumento, sin embargo, la relación [H₂O₂]/[Fe⁺²] es significativa, porque cualquier exceso en un reactivo o catalizador da lugar a reacciones secundarias no deseadas. En ensayos reportados con aguas residuales de café aplicando la relación [H₂O₂]/[Fe⁺²] de 12,4 alcanzó 60% de remoción para DQO (9,10).

De igual forma, concentraciones altas de iones inorgánicos como: sulfatos, cloruros, nitratos, percloratos o hidrógeno fosfatos, influyen en la reacción al inhibir los HO[•] debido a la formación de complejos y especies reactivas con el hierro, disminuyen la capacidad del Fe⁺² de disociar el H₂O₂. Por el contrario, el aumento en la temperatura incrementa la velocidad de oxidación, siendo recomendable a presión atmosférica el rango entre 25 °C y 45 °C (3,8,11).

1.2.2 Ventajas del proceso de Fenton. El proceso Fenton es considerado como un tratamiento prometedor para aguas residuales. Entre las ventajas se encuentra su fácil implementación a condiciones ambientales, y el aumento de la biodegradabilidad. Sin embargo, el proceso, requiere pasos adicionales para la separación y recuperación del hierro que se encuentra en fase homogénea en el agua residual, lo que aumenta los costos del proceso (**4,9,10**).

1.2.3 Catálisis heterogénea con el reactivo de Fenton. Al aplicar el catalizador en fase homogénea no es posible su reuso, esta desventaja se corrige empleando un catalizador en fase heterogénea que pueda ser fácilmente separado lo que disminuye costos de operación. La catálisis heterogénea en el tratamiento de efluentes, utiliza sólidos semiconductores de banda ancha para generar especies reactivas de oxígeno, que promueven la destrucción o remoción de los contaminantes sin que el catalizador sufra cambios químicos. La fuerza impulsora del proceso de transferencia electrónica en la región interfacial es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas (**10**).

En la reacción de Fenton se han empleado catalizadores sólidos como óxidos de metales de transición (CuO , $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , Fe_2MnO_4), Fe-Arcilla, carbón activado-goethita, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)$, compósitos de $\text{Fe/Fe}_3\text{O}_4$, nanomagnetita y Al-Fe-Arcilla para la remoción de fenoles (**8**).

La aplicación de H_2O_2 empleando como catalizador heterogéneo Al-Fe pilarizado en bentonita (arcilla) en el tratamiento de aguas residuales de desmucilaginado de café para la degradación de fenoles en agua residuales de café logró una conversión del 56% y mineralización del 40% de estos compuestos después de 5h de reacción, con disminución de DQO del 60%. Al combinar este tratamiento con el Sistema Modular de Tratamiento Anaerobio (SMTA) desarrollado por Cenicafé, alcanzó 96,7% de reducción de DQO fue reportado previamente (**8**); similares

resultados se obtuvieron en el tratamiento de aguas residuales de la producción de aceite de oliva empleando foto-Fenton y como catalizador sólido montmorillonita (arcilla) dopada con Al-Fe con remoción de ácido ferúlico (58%) y ácido caféico (86%), mejorando la biodegradabilidad del efluente, que ingresa a un tratamiento biológico anaerobio para finalmente alcanzar remoción de los fenoles de 100% y 99% respectivamente (**12**).

En la naturaleza los óxidos de hierro, como la magnetita (Fe_3O_4) son abundantes; presentan propiedades ferromagnéticas, conductividad térmica y eléctrica altas en comparación a otras ferritas; valencia mixta (Fe^{+2} y Fe^{+3}) y tiene la capacidad de transferir electrones, y de actuar como catalizador de oxidación (**12**).

1.2.4 Parámetros que influyen en el proceso con catalizadores sólidos. En los procesos de catálisis heterogénea existen factores que afectan la eficiencia para la degradación de la MO como son: la capacidad de adsorción y la recuperación del catalizador.

El catalizador sólido debe tener alta capacidad de adsorción para proveer sitios activos de reacción en la interfase solución-superficie donde se produzca la reacción de degradación en disolución (**13**). Otra característica importante es la facilidad de recuperación del catalizador del agua residual por encontrarse en diferente fase, sin embargo, puede ocurrir que parte del catalizador se encuentre en estado coloidal al finalizar la reacción (**3**). También influye el pH de la solución por determinar la carga superficial del catalizador y la capacidad del sistema de formar radicales. La presencia de iones metálicos o aniones inorgánicos afecta el desempeño del catalizador al competir con especies orgánicas por sitios activos en el catalizador (**3**).

1.3 NANOCOMPOSITOS

Son materiales conformados por dos o más componentes, de los cuales uno se encuentra en mayor porcentaje (99% - 95%) conocido como matriz y otro llamado carga (1 - 5 %) de tamaño nanométrico (1nm –100nm), que le confiere nuevas propiedades al componente mayoritario (**1**).

Cuando la matriz es un polímero natural se conocen como bionanocompositos, siendo la carga generalmente un sólido inorgánico nanoparticulado, el resultado, es un material funcional que combina características de los polímeros naturales (biodegradabilidad, superficie activa) con la de los sólidos inorgánicos nanoparticulados depositados en su superficie (color, actividad catalítica).

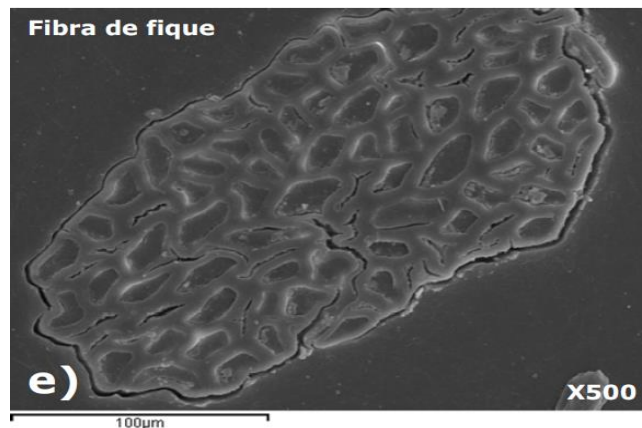
Las fibras de origen vegetal (algodón, cáñamo, lino, sisal, fique, etc.), presentan ventajas económicas y ambientales al estar conformadas por celulosa. Este biopolímero compuesto únicamente por moléculas de β -glucosa puede tener una estructura lineal o fibrosa por los puentes de hidrógeno que establecen entre los grupos hidroxilos de las distintas cadenas de celulosa, que se encuentran yuxtapuestas haciéndolas impenetrables al agua, confiriéndoles resistencia mecánica y estructura porosa que le permite actuar como soporte para la formación de bionanocompositos (**16**).

Las fibras de fique, están compuestas por microfibras de celulosa, que a su vez están formadas por la unión de nanofibras con grosores de 10 - 30 nm; estas fibras se unen entre sí por medio de lignina y hemicelulosa para formar una macrofibra con diámetros que oscilan entre 200 y 600 μ m, como se aprecia en la Figura 1. Estas fibras se emplean como matriz sobre la cual se depositan nanopartículas de metales, usando los poros de las fibras como nanoreactores sirviendo como buen soporte catalítico para la carga inorgánica conformada por

óxidos de Hierro de Fe_2O_3 y FeO que establecen enlaces con las fibras de fique (1).

Un soporte para un catalizador debe tener una alta área superficial, porosidad adecuada, facilitar la deposición del sólido activo, tener bajo costo y ser de fácil modificación a escala molecular (17). Todas estas características se encuentran en el fique, que se puede emplear como soporte por su alta área superficial, biodegradabilidad, disponibilidad local y posibilidad de reutilización (1).

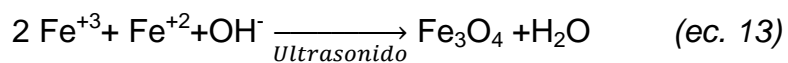
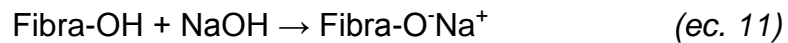
Figura 1. Imagen corte transversal de fibra de Fique por microscopía electrónica



Fuente. (16).

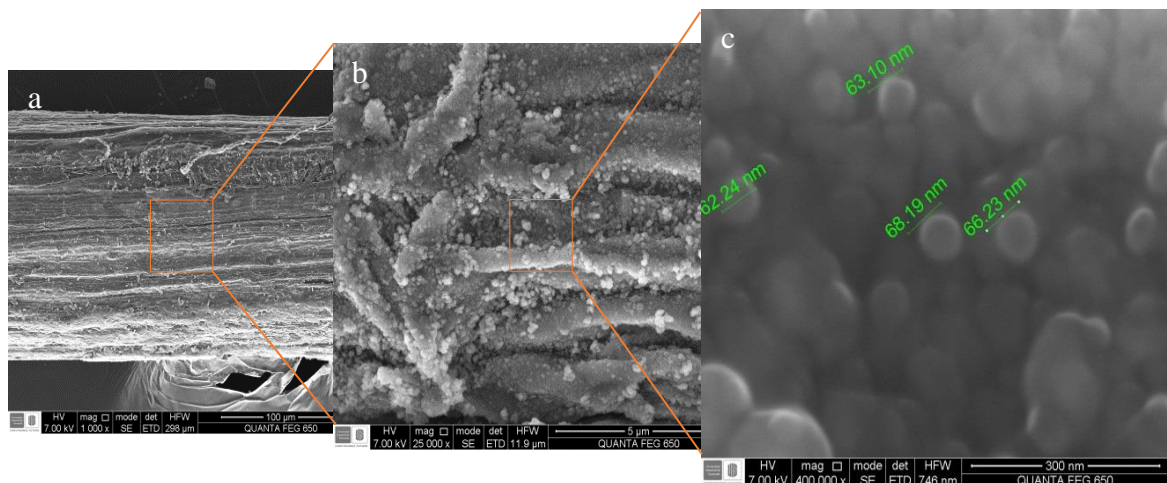
1.3.1 Síntesis de óxidos de hierro nanoestructurados. En la síntesis *in situ* de nanopartículas de óxidos de hierro en las fibras de fique, se utilizan los nanoporos formados por la celulosa como reactores, sobre los que se deposita la magnetita Fe_3O_4 mediante síntesis *in situ*.

Para lograr una mayor adherencia de las partículas a las fibras, se modifica el ambiente electrostático de la fibra con solución de NaOH, para formar los grupos $\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$ (ec. 11), por medio de los cuales los iones $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ se anclan a los nanoporos de las fibras de fique (ec. 12). En un medio alcalino mediante el uso de ondas de ultrasonido es posible sintetizar Fe_3O_4 , sobre la superficie denotándose con el cambio del color de la fibra a través el proceso (ec. 13). La cavitación acústica, fenómeno que se da por la aplicación de ondas de ultrasonido, produce radicales reactivos en el agua y otras soluciones acuosas que permiten que la reacción ocurra sin agregar otros reactivos químicos o cambio de condiciones.



A la superficie de las fibras de fique se encuentra unido los óxidos de hierro como Fe_3O_4 de tamaño aproximado de 66 nm, Figura 2 (b y c), que da una coloración marrón rojiza a la superficie del fique.

Figura 2. Imagen bionanocomposito Fique- Fe_3O_4 por microscopia electrónica



Fuente. Grupos CEIAM y GIFTEX, UIS, (2015).

Los grupos de investigación CEIAM y GIFTEX de la Escuela de Química de la UIS investigan ampliamente en la síntesis y aplicaciones ambientales, particularmente hacia la degradación de contaminantes persistentes en aguas, de bionanocompositos basados en fibras de fique y óxidos de metales de transición nanoestructurados.

1.4 DISEÑO EXPERIMENTAL

La planificación del experimento permite la optimización de recursos y disminución de costos con el fin de adquirir la mayor información posible de los resultados de ensayos realizados, empleando la estadística para determinar la confiabilidad de esos resultados, siendo importante determinar el intervalos de confianza dentro del cual cabe esperar que el valor del parámetro o los parámetros de evaluación presenten un efecto causado por las variables (**19**).

1.4.1 Diseño Factorial. El diseño factorial se emplea para observar los efectos de dos o más variables (K) independientes e influyentes los cuales toman valores fijos llamados niveles (N). El número de tratamientos o posibles combinaciones entre los niveles de las variables es determinado por sus niveles según la relación $R \times N^K$, donde (R) es el número de réplicas de las combinaciones. Aportando simultáneamente información sobre la acción de cada variable (efectos simples) como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel de la variable, y de su acción combinada (efectos de interacción doble, triple, etc.), si hay sinergia por la mezcla de variables (**18,19**).

Los diseños factoriales donde las variables tienen el mismo número de niveles se conocen como equilibrados, con la ventaja de requerir cálculos sencillos para analizarlos y las variables e interacciones pueden estudiarse sin que se confundan

entre sí. Para la disminución de fuentes de error en la ejecución del diseño experimental se puede plantear un orden al azar conocido como aleatorización completa (**18,20**).

1.4.2 Análisis de datos. El análisis de varianza (ANOVA) es una técnica estadística que emplea el contraste de medias y el supuesto de que las muestras seleccionadas son independientes, siendo las poblaciones implicadas normales con igual varianza, aunque desconocida, planteada como hipótesis nula o H_0

$$H_0: \mu_i = \dots = \mu_k, k > 2$$

Si H_0 es verdadera, las poblaciones de los tratamientos tendrán toda la misma distribución normal es decir la misma media y varianza, hay sólo una población y todos los tratamientos son estadísticamente iguales, de otra forma la H_0 es falsa, indicando que hay diferencia entre los tratamiento (**20**).

Una aplicación importante para el análisis de datos es la Distribución de Fisher (F) que relaciona las estimaciones de la varianza entre dos poblaciones ($\frac{S_1^2}{S_2^2}$), al presentarse un cociente grande o pequeño indicará una gran diferencia, mientras un cociente cercano a 1 indicará lo contrario. La distribución F, por R.A. Fisher, para dos muestras 1 y 2, de tamaño N_1 y N_2 con varianzas α_1 y α_2 se conoce como:

$$F = \frac{S_1^2 * \alpha_2^2}{S_2^2 * \alpha_1^2}$$

Para determinar si la varianza de la muestra 1 es significativamente mayor se confronta el valor calculado de F y el valor teórico de la distribución, resultado significativo si el ($F_{\text{Calculado}} > F_{\text{Teórico}}$), esto indica que la varianza de la muestra 1 es significativamente mayor que la de la muestra 2 con un nivel de significación

determinado. En caso contrario y ($F_{\text{Calculado}} \leq F_{\text{Teórico}}$), indica que no se puede concluir que la muestra 1 tenga varianza mayor que la muestra 2 (**20**). Además, el valor estadístico F permite comparar las varianzas entre las muestras estudiadas, resolviendo la hipótesis nula de la ANOVA al comparar y determinar que los valores del estadístico F resultante de la variabilidad entre medias muestrales es significativamente mayor que la residual, permite decidir entre dos casos:

- 1 Ho no se puede rechazar: Se puede concluir que las interacciones no son demasiado grandes al contrastar los F-cocientes.
- 2 Ho puede ser rechazado: Se puede concluir que las interacciones son significativamente grandes, las diferencias entre los factores serían importantes o grandes comparadas con tales interacciones (**20**).

El análisis de los factores principales influyentes empleando el contraste de hipótesis es una técnica exploratoria de la estructura de los datos que evalúa la dimensión real de un conjunto de datos a través del valor- p , que es la probabilidad de obtener un resultado con un nivel establecido de confiabilidad, generalmente 0,05 y 0,01. Los valores de p inferiores a 0,05 indican que efectos de las variables son significativos y se rechaza la Ho (**21**). El valor-p depende de la variabilidad en los datos, siendo de mayor importancia cuanto más alta es su varianza, además puede mostrar agrupaciones o elementos extremos inhabituales. Para complementar el análisis de las variables y sus efectos la aplicación de un método de comparación planificado como Diferencia Mínima Significativa (DMS ó LSD), esta prueba permite determinar el valor mínimo necesario para considerar diferente dos tratamientos (**19**). Cuando los datos superan la DMS se señala con letras diferentes (por ejemplo A, B o C), al no superar las DMS los datos son señalados con igual letra (por ejemplo A, A), en algunos casos se presentan datos que se encuentran entre DMS de otros (por ejemplo A y B) y se señalan con la combinación de letras (por ejemplo AB).

Para determinar si los datos muestrales se ajustan a una distribución hipotética con base a un examen visual subjetivo de los datos, se emplea las gráficas de probabilidad normal, técnica gráfica donde se verifica los supuestos de igualdad de las varianzas y la normalidad de los datos (**19**).

Otro parámetro estadístico importante es el coeficiente de correlación, que cuantifica con un índice numérico el grado de relación lineal existente entre dos variables. Por definición, la covarianza entre dos variables no es más que el promedio de los productos de las desviaciones de ambas variables respecto a sus medias respectivas y el coeficiente de correlación lineal es la covarianza dividida por el producto de las desviaciones típicas de las variables, (**22**).

2. ANTECEDENTES Y ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA

2.1 PROCESAMIENTO AGROINDUSTRIAL DEL CAFÉ

El proceso poscosecha del café inicia con el beneficio del fruto de café recolectado que busca separar el mesocarpio o mucilago del endocarpio mediante técnica seca o húmeda. Una vez separado el mucilago y secado, el café es conocido como pergamino, por la capa amarilla opaca que rodea al grano, se trilla para obtener el café almendra o café verde. Finalmente, el grano pasa a selección y clasificación por tamaño, color y apariencia física. El café verde es el insumo para la elaboración del café tostado, café soluble y los extractos de café **(23)**.

A diferencia del beneficio seco donde la cereza se expone al sol durante varios días hasta alcanzar una humedad de 10-12%, y la semilla se impregna de azúcares, grasas, compuestos fenólicos y demás compuestos presentes en el mucilago **(6)**; en el beneficio húmedo se requiere de sucesivos lavados para la separación del mucilago. En la producción de café, el mucilago representa el 15% del peso del material fresco, contiene alta carga orgánica, pH ácido, color característico y fenoles. Están constituidos principalmente por azúcares, grasas, sustancias peptídicas y macromoléculas como lignina, taninos y ácido húmicos que son complejas y difícilmente biodegradables, al mezclarse con aguas de lavado pueden tener una composición de 4,6 de pH, DQO 8.936,8 mg/L y fenoles 80 mg/L **(24)**, el cual es dispuesto en las fincas productoras directamente a ríos o vertido sobre el suelo para su infiltración, causando diversos impactos ambientales en suelos y fuentes hídricas. Las características químicas y físicas al igual del volumen de residuos líquidos dependen del método de desmucilaginado y lavado empleado **(24)**.

La tecnología de beneficio ecológico del café desarrollado por el Centro Nacional de Investigaciones de Café (Cenicafé) conocida como Becolsub o Ecotec ha permitido optimizar el proceso de beneficio húmedo mecánico disminuyendo la cantidad de agua requerida para retirar el mucilago de 40 L/kg a 1L/ kg de café seco procesado, sin embargo, con la disminución del agua se presenta un aumento de la concentración de carga contaminante en el efluente líquido, con un alto contenido de agua (85% a 91%); los azúcares son los principales componentes de su materia seca (6,2% a 7,4%), conformados por 63% de azúcares reductores, compuestos nitrogenados 8,7% y cenizas 4,0% según reportes en **(25,26,27)**.

2.2 PRODUCCIÓN DE CAFÉ HACIENDA MAJAVITA-SOCORRO

La hacienda Majavita, ubicada en la vereda Chochos del municipio del Socorro, tiene una extensión de 54 hectáreas de las cuales están sembradas con *Coffea arábica* variedad Castilla (17 ha) y Tabi (1 ha). La hacienda pertenece al grupo de productores de café orgánico Kachalu que ha alcanzado tres sellos de calidad, *Rain Forest Alliance*, *USDA Organic* y *Utz Kapeh* **(28)**. Para el año 2013 la Hacienda produjo 77994 kg **(27)**. De acuerdo con el balance de materia realizado para el beneficio de café en la Hacienda Majavita por cada kg de café procesado se generan 11,1kg de agua residual (4,3 kg de mucílago y 6,8 kg de aguas mieles) **(29)**.

La recolección de café inicia en agosto y finaliza en diciembre, posteriormente se realiza la transformación del fruto fresco en café pergamino seco a través de operaciones básicas de despulpado, desmucilaginado mecánico, lavado y secado, empleando el equipo Deslim-Belcosub desarrollado por Cenicafe **(2)**.

El bajo consumo de agua en este proceso causa el aumento en la concentración de MO en los residuos líquidos, que han alcanzado DQO de 111,9 g/L y sólidos totales de 49,9 g/L (ver Tabla 1). Estos efluentes son conducidos a un tanque para separación de sólidos flotantes que permite la remoción del 28% de DQO, 25,7 % de DBO₅ y 48,5% de sólidos totales (2). Sin embargo después de salir del separador el contenido de MO del efluente, en términos de DQO, es aún alto (38,5g/L), considerablemente mayor a lo reportado en la literatura (24); mientras que el índice de biodegradabilidad (IB=DBO₅/DQO) es bajo (0,46) lo que indica una disponibilidad limitada para tratamientos biológicos para un efluente en estas condiciones (11,30). Al salir del separador al agua residual sin sólidos flotantes se le ajusta el pH entre 6,5 y 7,0 para ingresar al Sistema de Tratamiento Modular Anaerobio-SMTA, el cual alcanza remociones del 86% de DQO y 90% de DBO₅, como se observa en la Tabla 1

Tabla 1. Características agua residual a la salida del Separador Hidráulico

| Parámetros | unidad | Separador | | Salida |
|------------------|--------|-----------|--------|--------|
| | | Entrada | Salida | SMTA |
| DQO | g/L | 111,9 | 80,9 | 15,4 |
| DBO ₅ | g/L | 51,8 | 38,5 | 5,35 |
| Sólidos totales | g/L | 49,9 | 25,7 | 7,74 |
| Turbiedad | UNT | 8125 | 2338 | 526 |
| Color | UPC | 8800 | 3785 | 820 |
| pH | unidad | 4,4 | 5 | 7,5 |
| IB | -- | 0,46 | 0,48 | 0,35 |

Fuente: (2)

Teniendo en cuenta las características del agua residual a la salida del separador hidráulico (alto contenido de MO, pH ácido y IB < 0,6) resulta relevante proponer la implementación de un pretratamiento químico que disminuya la concentración de MO en el agua residual, previo ingreso al tratamiento biológico anaerobio. Una

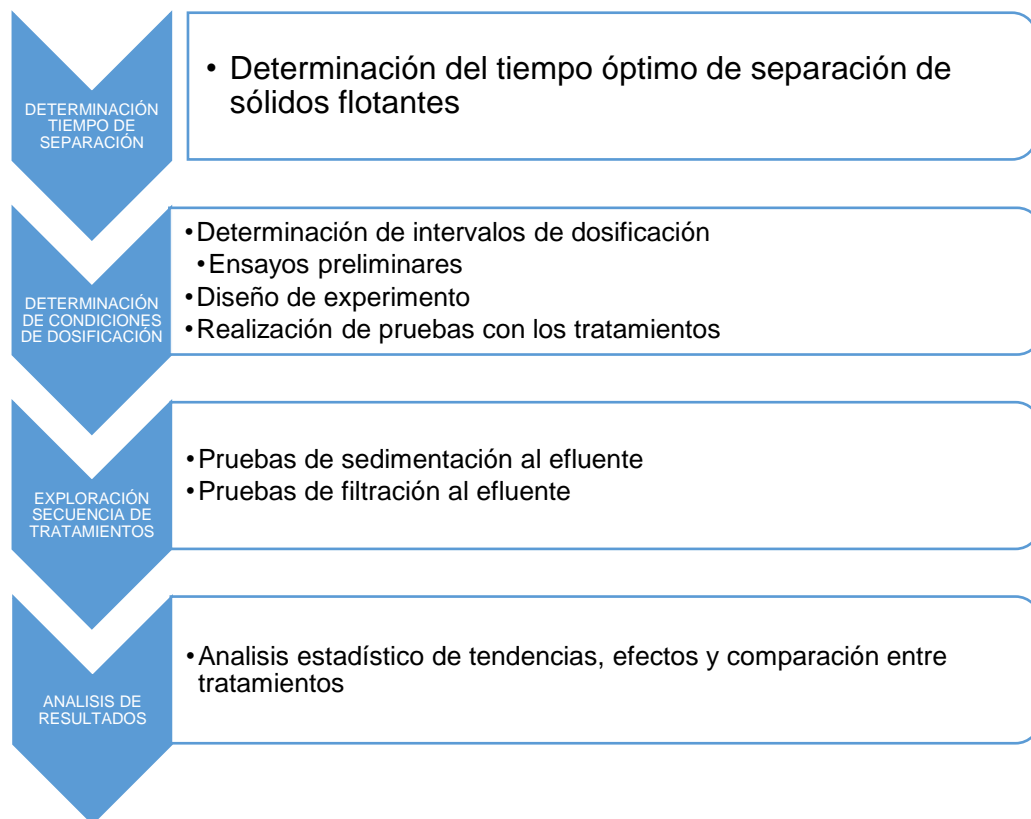
opción es el uso del reactivo de Fenton, que permitiría la oxidación rápida del 60% de la MO, aumento en el IB y disminución en la cantidad de fenoles, sin generación de sustancias tóxicas.

Adicionalmente este pretratamiento es compatible con el proceso biológico, y podría aplicarse para disminuir el tiempo de arranque del SMTA. Por otra parte, el uso de bionanocompositos de Fe_3O_4 -fibra de fique permitiría la aplicación del tratamiento Fenton con un catalizador en fase heterogénea y supondría una alternativa al proceso sin la continua adición del catalizador, disminuyendo los costos del tratamiento químico y la necesidad de procesos de separación o recuperación de hierro residual al final del proceso de oxidación.

3. METODOLOGÍA

La metodología aplicada constó de cuatro etapas principales: primero, determinación del tiempo óptimo de separación de sólidos flotantes del agua residual proveniente del beneficio de café, segundo, determinación de dosis óptima de H_2O_2 , empleando como catalizador hierro en dos diferentes estados de agregación: uno en fase homogénea aplicando $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y otro en fase heterogénea como Fe_3O_4 nanoestructurado sobre fibras de Fique, tercero, exploración de postratamientos y finalmente, el análisis de los resultados obtenidos. En la Figura 3, se presenta el esquema general de la metodología empleada.

Figura 3. Metodología



3.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO ÓPTIMO DE SEPARACIÓN DE SÓLIDOS FLOTANTES.

El agua residual recolectada contenía sólidos flotantes, requiriendo separación empleando tanques de sedimentación. Para determinar el tiempo óptimo de separación de sólidos se realizaron 30 pruebas de sólidos sedimentables empleando el método de sedimentación con conos Imhoff y registrando sólidos flotantes y sólidos sedimentables por un periodo de 12h.

3.2 DETERMINACIÓN DE CONDICIONES DE DOSIFICACIÓN CON EL REACTIVO DE FENTON

Para la determinación de las condiciones de dosificación del reactivo de Fenton para el tratamiento de agua residual del beneficio de café empleando como catalizadores $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (fase homogénea) y Fe_3O_4 nanoestructurados sobre fibras de fique (fase heterogénea) se establecieron los intervalos de dosificación para las variables, se realizó el diseño del experimento y la aplicación de los tratamientos, por último, se determinaron de ciclos de uso para el nanocomposito Fe_3O_4 -Fique.

3.2.1 Intervalo de dosificación Fenton fase homogénea. Para determinar los intervalos de dosificación y niveles de tratamientos para las variables H_2O_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y pH del agua residual, se tomó como base la dosis aplicada en estudios reportados en la literatura para aguas residuales del beneficio de café.

Las variables intervinientes se establecieron con base en reportes de la literatura y los resultados de ensayos preliminares así: tiempo de reacción de 1h, velocidad de agitación de 25 min^{-1} en floculador durante los primeros 5 min, a condiciones de temperatura y presión del laboratorio (9,11,31).

3.2.2 Diseño del experimento con el reactivo de Fenton en fase homogénea.

Una vez seleccionados los tres niveles de dosificación de cada variable (H_2O_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y pH) con base en los ensayos preliminares se incluyen tres réplicas de cada tratamiento con el fin de obtener una medida del error experimental. El diseño experimental aleatorio escogido fue de arreglo factorial equilibrado de 3^3 , para tres replicas, 27 tratamientos y 81 ensayos.

El parámetro de respuesta principal para analizar la influencia de cada una de las variables fue el porcentaje de remoción de DQO, y como secundarios porcentaje de remoción de Turbiedad, disminución del pH, aumento del color aparente, aumento de la conductividad y presencia de sólidos sedimentables. En la Tabla 2 se presentan las posibles respuesta ($X_{i,j,k}$) obtenidas por los tratamientos aplicados para la réplica 1.

Tabla 2. Diseño factorial para determinar remoción de DQO por tratamiento de Fenton homogéneo

| Tratamiento | Replica | % REMOCIÓN DE DQO | | |
|-------------|-----------|-------------------|------|------|
| 1-3 | Replica 1 | X111 | X112 | X113 |
| 4-6 | Replica 1 | X121 | X122 | X123 |
| 7-9 | Replica 1 | X131 | X132 | X133 |
| 10-12 | Replica 1 | X211 | X211 | X211 |
| 13-15 | Replica 1 | X221 | X221 | X221 |
| 16-18 | Replica 1 | X231 | X231 | X231 |
| 19-21 | Replica 1 | X311 | X311 | X311 |
| 22-24 | Replica 1 | X321 | X321 | X321 |
| 25-27 | Replica 1 | X331 | X331 | X331 |

X_{ijk} ; i: nivel de $[\text{H}_2\text{O}_2]$, j: nivel de $[\text{Fe}]$, k: nivel de pH; i, j, k=1,2,3.

Donde $X_{i,j,k}$, fueron las respuesta observada cuando el tratamiento se encuentra en el i-ésimo nivel de $[\text{H}_2\text{O}_2]$, j-ésimo nivel de $[\text{Fe}^{+2}]$ y k-ésimo nivel de pH.

3.2.3 Experimento dosificación de H_2O_2 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Se efectuaron 81 ensayos y evaluaron 27 tratamientos en orden aleatorios, de arreglo factorial equilibrado con tres niveles de H_2O_2 , tres niveles de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y tres niveles de pHs, dos ácidos y uno neutro establecidos a partir de los ensayos preliminares: los tratamientos se repitieron tres veces. La cantidad de agua residual del beneficiadero recolectada fue de 40L, una vez separados sólidos flotantes y sedimentables se tomaron 10 L de agua residual. Para cada ensayo se empleó 100 mL de agua residual. La dosificación se realizó en secuencia $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido H_2O_2 sobre el agua residual. La mezcla se hizo en un equipo de agitación múltiple con 6 paletas. Se determinó DQO, color aparente, turbiedad, conductividad, pH y sólidos sedimentables, con metodologías reportadas en Tabla 5.

3.2.4 Determinación de intervalos de dosificación Fenton fase heterogénea. Para determinar los intervalos de dosificación y niveles de tratamientos para H_2O_2 , y Fe_3O_4 nanoestructurado sobre fibras de fique, se tomó como base la dosis con mayor remoción de DQO al aplicar H_2O_2 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ para aguas residuales de desmucilaginado de café (sin modificar su pH), e iguales condiciones de operación (tiempo de reacción de 1h y agitación de 25 min^{-1} por 1 h) en un floculador de 6 puestos.

3.2.5 Diseño del experimento Fenton fase heterogénea. Una vez establecidos los tres niveles de dosificación para las variables H_2O_2 , y nanocompuesto Fe_3O_4 -Fique con base en los ensayos preliminares. El diseño experimental escogido fue completamente aleatorio con arreglo factorial no equilibrado 3^2 con dos replicas, 9 tratamientos y 18 ensayos.

El parámetro de respuesta principal para analizar la influencia de las variables fue el porcentaje de remoción de DQO, y como respuestas secundarias porcentaje de remoción de Turbiedad, disminución del pH, aumento del color aparente, aumento

de la conductividad y presencia de sólidos sedimentables, se evaluó la DBO₅ para tratamientos con las mayores remociones de DQO. En la Tabla 3, se presentan las posibles respuesta ($X_{i,j}$) obtenidas por los tratamientos aplicados para la réplica 1.

Tabla 3. Diseño factorial para determinar remoción de DQO por tratamiento de Fenton

| Tratamiento | Replica | % REMOCIÓN DE DQO | | |
|-------------|-----------|-------------------|----------|----------|
| 1-3 | Replica 1 | X_{11} | X_{12} | X_{13} |
| 4-6 | Replica 1 | X_{21} | X_{22} | X_{23} |
| 7-9 | Replica 1 | X_{31} | X_{32} | X_{33} |

$X_{i,j}$; i:nivel de [H₂O₂], j:nivel de [Fe], i,j=1,2,3.

Donde $X_{i,j}$, es la respuesta observada cuando el tratamiento se encuentra en el i-ésimo nivel de [H₂O₂] y j-ésimo nivel de [Fe] en el nanocomposito de Fe₃O₄-Fique.

3.2.6 Experimento dosificación de H₂O₂ y nanocomposito Fe₃O₄-Fique. Se evaluaron 9 tratamientos en un diseño completamente aleatorio, de arreglo factorial no equilibrado con tres niveles de H₂O₂ y tres niveles de Fe₃O₄ nanoestructurado a pHs del agua residual establecidos a partir de los ensayos preliminares. Los tratamientos se repitieron dos veces, para un total de 18 ensayos.

La cantidad de agua residual del beneficiadero recolectada fue de 40L, una vez separados sólidos flotantes y sedimentables se tomaron 13 L de agua residual. Para cada ensayo se emplearon 100 ml de agua residual. La mezcla se hizo en un equipo de floculación con agitación con 6 puestos con agitación de 25 min⁻¹ y con tiempo de reacción de 1h. La dosificación se realizó agregando al nanocompuesto Fe₃O₄-Fique el agua residual seguido por dosificación de H₂O₂. Se determinó DQO, color aparente, turbiedad, conductividad, pH, sólidos sedimentables y DBO₅.

3.2.7 Determinación ciclos de uso para nanocomposito Fe₃O₄-Fique. Las pruebas para determinar los ciclos de uso del nanocomposito Fe₃O₄-Fique se desarrollaron en un sistema por lote. Se realizaron repetidos ciclos de uso sin cambiar el nanocomposito Fe₃O₄-Fique, dosificando H₂O₂ a 100 mL de agua residual en cada nuevo ciclo. Los tres ensayos se realizaron por duplicado con los valores óptimos de dosificación para el proceso de Fenton. Las condiciones de operación fueron: tiempo de reacción de 1h, agitación continua con velocidad de 25 min⁻¹, temperatura y presión ambientales.

3.3 EXPLORACIÓN DE POSTRATAMIENTO

A los efluentes del tratamiento con el reactivo de Fenton se les aplicó en serie pruebas de sedimentación y filtración evaluando después de cada prueba cambios en sus parámetros.

3.3.1. Pruebas de sedimentación. Después del procedimiento con el reactivo de Fenton, las aguas tratadas se dejaron sedimentar en el cono Imhoff por 1 h, a continuación, al sobrenadante se le determinó los parámetros de color aparente, turbiedad, conductividad, y pH.

3.3.2. Pruebas de Filtración. A las aguas tratadas con Fenton y después de separados los sólidos sedimentables se agregó 1 g de carbón activado por cada 100 mL de agua tratada, se agitó con varilla de vidrio y se filtró con papel de filtro cuantitativo franja negra, posteriormente se evaluaron parámetros de color aparente, turbiedad, conductividad, y pH.

3.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS.

De acuerdo a la estructura experimental diseñada se realizó el análisis estadístico y se estableció la relación de los parámetros de respuesta con las variables consideradas influyentes. Se determinaron promedio y desviaciones típicas para cada parámetro. La comparación de medias empleando ANOVA permitió identificar variables influyentes e interacciones entre variables con un nivel de confianza del 95%. Además, la aplicación de diferencia mínima significativa entre media permitió determinar efectos relevantes sobre los parámetros respuesta. Se empleó el programa estadístico InfoStat desarrollado por el Grupo InfoStat de la Facultad de Estadística y Biometría de la Universidad Nacional de Córdoba, Argentina versión libre 2008 (**32**).

3.5 LOCALIZACIÓN

El café procesado en la finca Majavita ubicada en el municipio de Socorro, departamento de Santander con una elevación de 1380 msnm, a 6° 28'18,7" Latitud Norte y 73° 14'58,3" Longitud Oeste, corresponde a *Coffea arábica* variedad Castilla y Tabi se presentan las siguientes condiciones climáticas: temperatura promedio 24 °C, precipitación media 1309 mm/año, humedad relativa 72%, evaporación 48,8 mm/año, evapotranspiración 111,82 mm/año (**33**).

Para obtener la mayor cantidad de frutos de café maduros, las cerezas se recolectaron de forma selectiva, entre los meses de agosto a enero de acuerdo con las floraciones. Posteriormente, en el beneficiadero, cada lote de café recibido se pasó por un cilindro mecánico que por tamaño retira frutos pequeños o de bajo peso. El café seleccionado se despulpó sin agua a una rata de 600 kg/h y

pasó después por un desmucilagador mecánico que utiliza un flujo de agua de aproximadamente 1,6 L/min.

El mucílago obtenido se fermentó en recipientes plásticos en sistema discontinuo, estático y abierto que separa los sólidos flotantes y sedimentables. La etapa experimental de tratamientos de dosificación y evaluación de parámetros respuesta se realizó en el Laboratorio de Aguas y Microbiología de la Universidad Libre Seccional Socorro, Santander, localizado en la Hacienda Majavita.

3.6 MATERIALES Y REACTIVOS

Los reactivos empleados fueron:

Tabla 4. Materiales y reactivos

| Reactivo | Fórmula | Pureza | Marca |
|---|--------------------------------------|--------|-----------------------|
| Peróxido de Hidrógeno | H ₂ O ₂ | 30% | Carlo Erba |
| Sulfato de hierro (II) heptahidratado | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 99% | Merck |
| Nanocomposito Fe ₃ O ₄ -Fique | Fe ₃ O ₄ | 1,78% | Desarrollado GIFTEx y |
| | Fe | 1,29% | CEIAM |
| Carbón activado | C | 100% | Merck |

El nanocomposito Fe₃O₄-Fique fue sintetizado y suministrado por Grupo de Investigación en Físicoquímica Teórica y Experimental (GIFTEx) y Centro de Estudios e Investigaciones Ambientales (CEIAM) de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander-UIS, su composición se especifica a continuación.

Figura 4. Composición nanocompositos de Fe₃O₄-Fique

| Elemento | Concentración |
|--------------|---------------|
| Matriz-Fique | 98,70% |
| Fe | 1,29% |
| Cl | 61 ppm |
| Ca | 38 ppm |
| Si | 34 ppm |
| S | 29 ppm |
| Al | 24 ppm |
| V | 8 ppm |
| Zn | 2 ppm |



Nanocompósitos de Fe₃O₄-Fique

Fuente: Grupo GIFTEX y CEIAM

3.7 VARIABLES

Antes de aplicar el tratamiento de dosificación con el reactivo de Fenton al agua residual se le separaron los sólidos flotantes y sedimentables por decantación, posteriormente, el agua residual se pasó por un cedazo para retirar sólidos gruesos y se almacenó entre 10-12 L, de donde se tomaron los volúmenes requeridos para los tratamientos químicos.

Al agua residual se le midieron los parámetros de Demanda Química de Oxígeno (DQO), pH, conductividad, color aparente a 410 nm y sólidos sedimentables, empleando los métodos normalizados del *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*(SM) (33). Todas las metodologías se estandarizaron previamente en el laboratorio con muestras de agua residual de desmucilaginado de café previa separación de sólidos flotantes. En la Tabla 3 se indican las unidades de los resultados para cada parámetro medido.

Tabla 5. Métodos de determinación de parámetros evaluados

| Determinación | Unidad | Método | Equipo |
|--|---------------------|--|---|
| Demanda Química de Oxígeno (DQO) | mg/L O ₂ | Reflujo cerrado-colorimetría Vis SM 5220 D | Termoreactor TR420 marca Merck Fotómetro Nova 60 marca Merck |
| Color aparente | UPC | longitud de onda 410 nm SM 2120 C | Fotómetro Nova 60 marca Merck |
| Turbiedad | UNT | Nefelométrico SM 2130 B | Turbidímetro 2100Q marca Hach |
| Conductividad | mS/cm | Electrométrico SM 2510 B | Conductímetro HI 8733 marca Hanna |
| pH | Unidad pH | pH-metro Inolab marca WTW | pH-metro Inolab marca WTW |
| Sólidos sedimentables | mL/L | Decantación cono Imhoff | Cono Imhoff |
| Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅) | mg/L O ₂ | Respirométrico | Incubadora Oxitop marca WTW |

4. RESULTADOS

4.1 DETERMINACIÓN DEL TIEMPO ÓPTIMO DE SEPARACIÓN DE SÓLIDOS

Pasadas 4 h del proceso de desmucilaginado, inició la separación de sólidos flotantes y agua residual, ver Anexo H. La capa de sólidos flotantes transcurrido un tiempo disminuyó, aumentando el volumen de agua clarificada llegando a 672mL/L (67,2% v/v) en promedio 8 h después (Ilustración 1).

Ilustración 1. Separación de mucilago



Agua residual, 0h

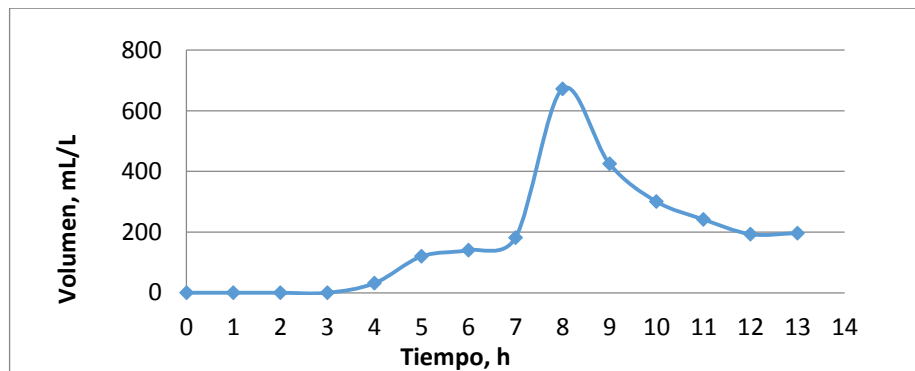


Agua residual separada, 8h

Posteriormente los sólidos flotantes se sedimentan disminuyendo el volumen de agua clarificada, a 208 mL/L después de 12 h. permaneciendo sin alteración como se presenta en la Figura 5. Estos cambios en la distribución de los sólidos en las

aguas residuales coinciden con cambios bioquímicos significativos que ocurren 8 horas después del desmucilaginado causados por fermentación del mucilago que disminuyen azúcares y lípidos con generación de ácidos reportado en estudios previos (27).

Figura 5. Volumen de agua residual clarificada con el tiempo



El agua residual del desmucilaginado de café presentó características de alta acidez con 2400 mg/L y pH de 3,76, alta DQO con 25900 mg/L, color aparente de 7280 UPC y 30 mL/L de sólidos sedimentables debido al material suspendido y disuelto (ver tabla 6), características cuantitativamente mayores a las reportadas en estudios anteriores (6,9,24,31), atribuibles al proceso de beneficio aplicado con bajo consumo de agua. Aproximadamente 8h después y separados los sólidos flotantes y sedimentados se obtuvo agua clarificada, por la separación de material orgánico suspendido reflejado en remoción del 89,0% de turbiedad, 67,1% del color aparente y 42,9% de DQO.

Tabla 6. Caracterización de las aguas residuales del desmucilaginado de café

| SEPARACIÓN SÓLIDOS | | | | |
|----------------------------------|---------------------------|-------|---------|------------|
| Parámetro | Unidad | Antes | Después | % Remoción |
| Conductividad | mS/cm | 1,51 | 1,25 | 17,2 |
| Turbiedad | UNT | 7280 | 801 | 89,0 |
| pH | UpH | 3,76 | 3,70 | 0,06* |
| Color Aparente | UPC | 7600 | 2500 | 67,1 |
| Sólidos Sedimentables | mL/L | 30 | 15 | 50,0 |
| ACIDEZ | mg/L CaCO ₃ | 2400 | 1250 | 47,9 |
| DQO | g/L O ₂ | 25,9 | 14,8 | 42,9 |
| DBO ₅ | g/L O ₂ | -- | 8,3 | -- |
| Índice de biodegradabilidad (IB) | -- | -- | 0,56 | -- |

*diferencia en Ph

4.2 DETERMINAR LAS CONDICIONES DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS DE DESMUCILAGINADO DEL CAFÉ CON EL REACTIVO DE FENTON (H₂O₂/FE⁺²) EN FASE HOMÓGENEA

4.2.1 Intervalo de dosificación. Para la obtención del intervalo de dosificación se realizaron ensayos preliminares empleando el método convencional de evaluar el porcentaje de remoción de DQO al variar un factor como la dosis de H₂O₂, la masa de FeSO₄.7H₂O o el pH y conservando fijos los otros factores. Variables intervinientes como el tiempo de agitación y tiempo de reacción fueron fijados en 1h y 25 min⁻¹ teniendo en cuenta estudios previos reportados (9,31).

4.2.2 Caracterización del agua residual. Las propiedades físicas y químicas del agua residual pueden variar apreciablemente dependiendo del flujo de agua aplicado para el proceso de desmucilaginado, el cual depende del estado de maduración del grano. Una vez recolectados los residuos líquidos del desmucilaginado de café se dejó para la separación de sólidos en baldes aproximadamente por 8 h; después de separar los sólidos flotantes y sedimentados se determinaron las propiedades que se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Caracterización de las aguas residuales del despulpado de café

| Parámetro | Valor | Unidad |
|----------------|-------|---------------------|
| DQO | 16638 | mg/L O ₂ |
| Color Aparente | 3030 | UPC |
| Turbiedad | 391 | UNT |
| pH | 3,9 | UpH |
| Conductividad | 1,37 | mS/cm |

El agua residual separada presentó pH ácido de 3,9 y alta DQO con 16638mg/L, un color aparente de 3030 UPC debido a material suspendido y disuelto, mostrando mayores concentraciones de DQO a las reportadas en estudios anteriores con DQO entre 2905 mg/L - 9270 mg/L (**9,6,24,31**). Este aumento en la concentración de materia orgánica expresada como DQO se debe al bajo requerimiento de agua en el proceso de desmucilaginado empleado en la Hacienda Majavita, generando residuos líquidos de mayor concentración y bajo pH.

Con base en los ensayos preliminares se determinó el rango de respuesta para remoción de DQO y turbiedad. Para los niveles de dosificación 1 y 3 de las variables se tomó las dosis que obtuvieron el límite inferior y superior en el rango

de respuesta. El nivel 2 se fijó para la dosis con la mayor remoción de DQO al pH del agua residual reportado en la siguiente tabla.

Tabla 8. Niveles de dosificación

| Variable | Nivel 1 | Nivel 2 | Nivel 3 |
|-------------------------------|---------|---------|---------|
| H ₂ O ₂ | 166 mM | 270 mM | 333 mM |
| Fe ⁺² | 11 mM | 22 mM | 169 mM |
| pH | 2,8 | 3,9 | 7,0 |

Teniendo en cuenta el diseño factorial los tratamientos aplicados se reportan a continuación en la Tabla 9.

Tabla 9. Tratamientos con H₂O₂ y FeSO₄· 7H₂O

| Tratamiento | H ₂ O ₂ | Fe ⁺² | pH |
|-------------|-------------------------------|------------------|-----------|
| | mMolar | mMolar | unidad pH |
| 1 | 166 | 11 | 2,8 |
| 2 | 166 | 11 | 3,9 |
| 3 | 166 | 11 | 7,0 |
| 4 | 166 | 22 | 2,8 |
| 5 | 166 | 22 | 3,9 |
| 6 | 166 | 22 | 7,0 |
| 7 | 166 | 169 | 2,8 |
| 8 | 166 | 169 | 3,9 |
| 9 | 166 | 169 | 7,0 |
| 10 | 270 | 11 | 2,8 |
| 11 | 270 | 11 | 3,9 |
| 12 | 270 | 11 | 7,0 |
| 13 | 270 | 22 | 2,8 |
| 14 | 270 | 22 | 3,9 |
| 15 | 270 | 22 | 7,0 |

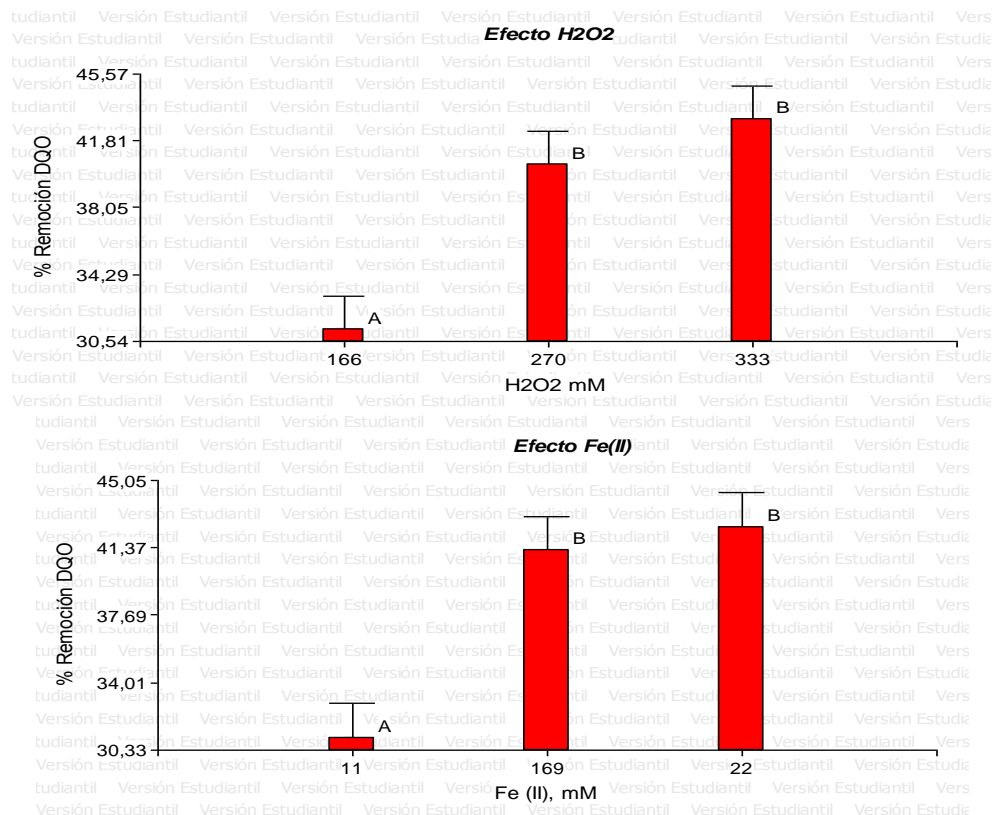
| Tratamiento | H ₂ O ₂ | Fe ⁺² | pH |
|-------------|-------------------------------|------------------|-----------|
| | mMolar | mMolar | unidad pH |
| 16 | 270 | 169 | 2,8 |
| 17 | 270 | 169 | 3,9 |
| 18 | 270 | 169 | 7,0 |
| 19 | 333 | 11 | 2,8 |
| 20 | 333 | 11 | 3,9 |
| 21 | 333 | 11 | 7,0 |
| 22 | 333 | 22 | 2,8 |
| 23 | 333 | 22 | 3,9 |
| 24 | 333 | 22 | 7,0 |
| 25 | 333 | 169 | 2,8 |
| 26 | 333 | 169 | 3,9 |
| 27 | 333 | 169 | 7,0 |

4.2.3 Dosis óptima de H₂O₂ y FeSO₄.7H₂O. Realizados los 27 tratamientos (ver tabla 8) con diferentes niveles de los factores pH, H₂O₂ y Fe⁺² según el diseño experimental factorial simétrico con distribución al azar, tomando como variables continuas la respuesta porcentaje de remoción de DQO, porcentaje de remoción Turbiedad, porcentaje de remoción del Color Aparente, porcentaje de aumento de la Conductividad y cambio en el pH. Para el análisis de resultados se empleó la ANOVA y el valor p como indicador con un nivel de confiabilidad del 95%, que permitió determinar los términos significativos en el modelo estadístico y las interacciones entre los factores, además, la comparación entre los efectos por los tratamientos se efectuó tomando la Diferencia Mínima Significativa-DMS como indicador.

4.2.3.1 Remoción de DQO: Para el análisis de los efectos de la variación entre los diferentes tratamientos del porcentaje de remoción de DQO se aplicó el análisis de varianza (ANOVA), encontrando que el modelo en general presentó notoria significancia al tener un valor de $p \leq 0,0001$; las variables que influyeron en la

diminución de DQO fueron las dosis de H_2O_2 y Fe^{+2} , en contraste el cambio en el pH no fue estadísticamente significancia (p-valor de 0,7852). Sin embargo, se presentan interacciones significativas entre pH - Fe^{+2} y pH- H_2O_2 (ver anexo A).

Figura 6. Porcentaje de remoción de DQO con la dosis de H_2O_2 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

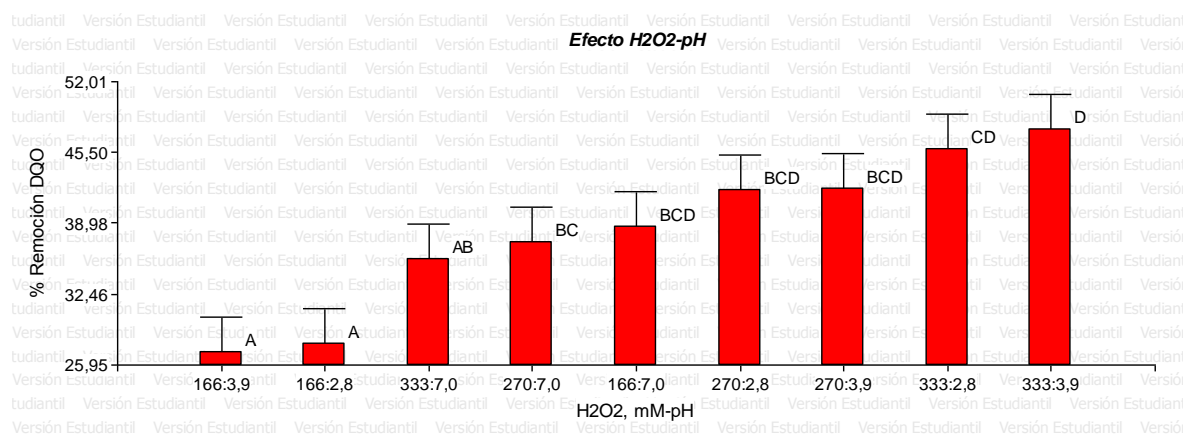


En el análisis de efectos sencillos por las variables se observó la remoción de DQO incrementa al aumentar la dosis de H_2O_2 , sin embargo, la diferencia es significativa para la dosis de 270 mM con remoción de 40,5 %, observándose que al aumentar la dosis de H_2O_2 la remoción no fue estadísticamente significativa al no superar la Diferencia mínima significativa (DMS) señalada con B en la Figura 6 (Efecto H_2O_2). Con la variable Fe^{+2} se presentó aumento de la remoción de DQO (media 42,5%) para la dosis 22 mM, con una disminución no significativa al

aumentar la cantidad de Fe^{+2} , como se observa en la Figura 6 (Efecto Fe^{+2}) y señalada con DMS B.

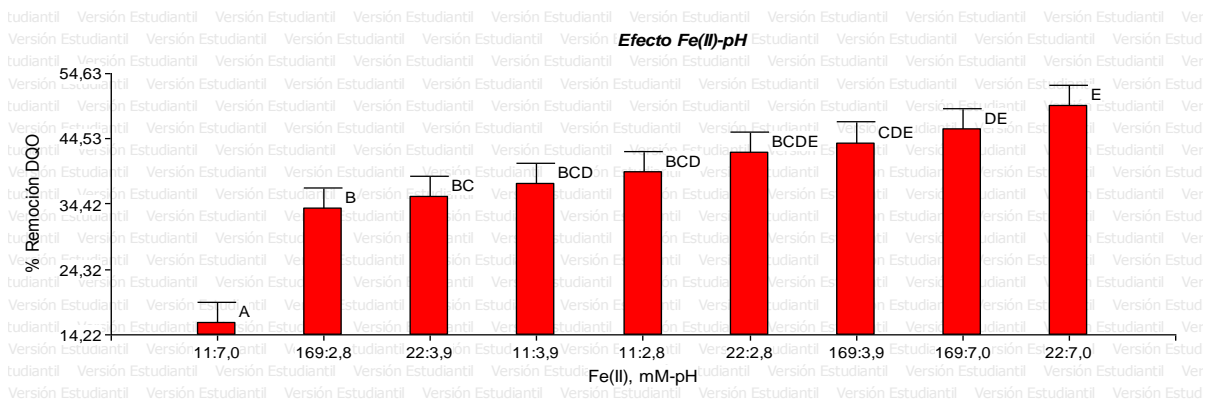
Para el análisis de los efectos por interacciones entre las variables, es importante en la remoción de la DQO los cambios en el pH con relación a la dosis de H_2O_2 como se puede observar en la Figura 7. A pHs ácidos (2,8 y 3,9) al aumentar la dosis de H_2O_2 aumenta la remoción de DQO, siendo la mayor remoción de 47,6 % a pH de 3,9 y dosis de 333mM de H_2O_2 , difiriendo con lo observado a pH 7, que al disminuir la dosis de H_2O_2 (333 mM, 270 mM y 166mM) aumentó la remoción de DQO (35,7%; 37,3% y 38,7%) sin que las diferencias fueran estadísticamente significativas, señalado en la Figura 7 con DMS AB,BC y BCD (Anexo A).

Figura 7. Porcentaje de remoción de DQO según interacción H2O2-pH



La interacción entre la dosis de Fe^{+2} y pH mostró alta significancia (ver ANEXO), las mayores remociones se presentaron a pH de 7 para dosis de Fe^{+2} entre 22mM y 169 mM, como se presenta en la Figura 8. La mayor remoción de DQO con 49,6% se presentó a pH 7 y dosis de 22 mM de Fe^{+2} que indica un requerimiento óptimo de Fe^{+2} para la reacción.

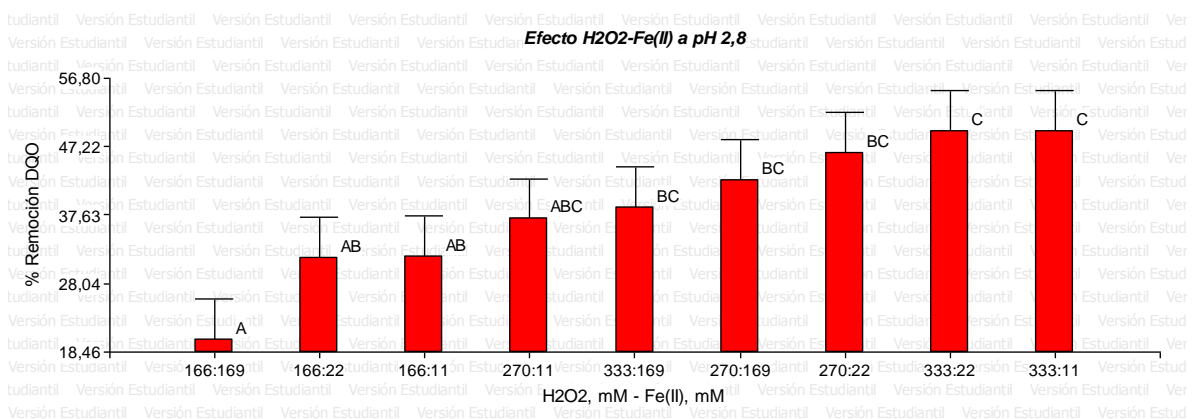
Figura 8. Porcentaje de remoción de DQO según interacción Fe²⁺-pH



Análisis de remoción de DQO a pH 2,8

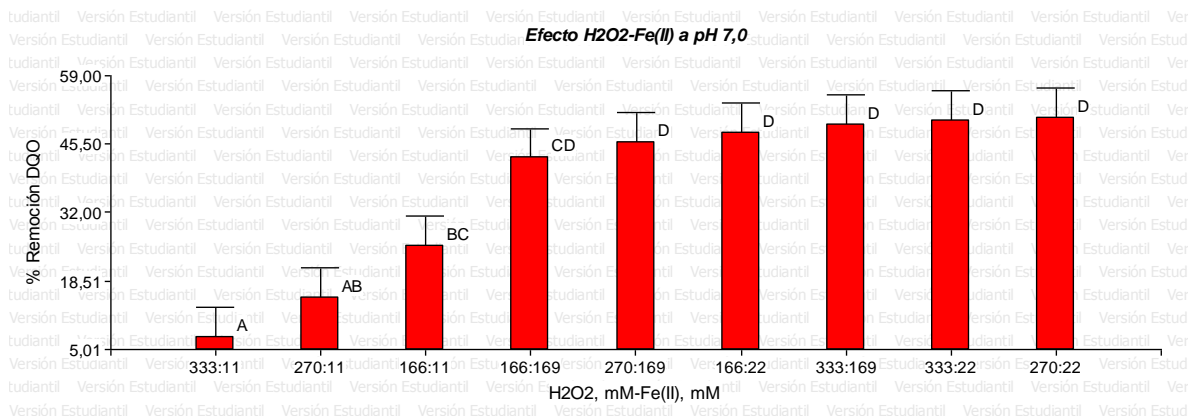
Se observa para los tratamientos a pH de 2,8 la remoción de DQO fue mayor al aumentar la dosis de H₂O₂ y disminuir la dosis de Fe²⁺, siendo la más alta a 333 mM de H₂O₂ y 11 mM de Fe²⁺ y remoción de 49,4% en DQO, como se observa en la Figura 9. La relación $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{+2}]}$ para las remociones más altas (46,4%; 49,3% y 49,4%) fueron de 12,3; 15,1 y 30,3 indicando requerimiento mayor de agente oxidante con relación al catalizador (Anexo O).

Figura 9. Porcentaje de remoción de DQO según interacción H₂O₂-Fe²⁺ a pH 2,8



con respecto al Fe^{+2} ; la mayor remoción se presentó a 270 mM H_2O_2 y 22 mM de Fe^{+2} y remoción de 50,7% (ver Anexo O).

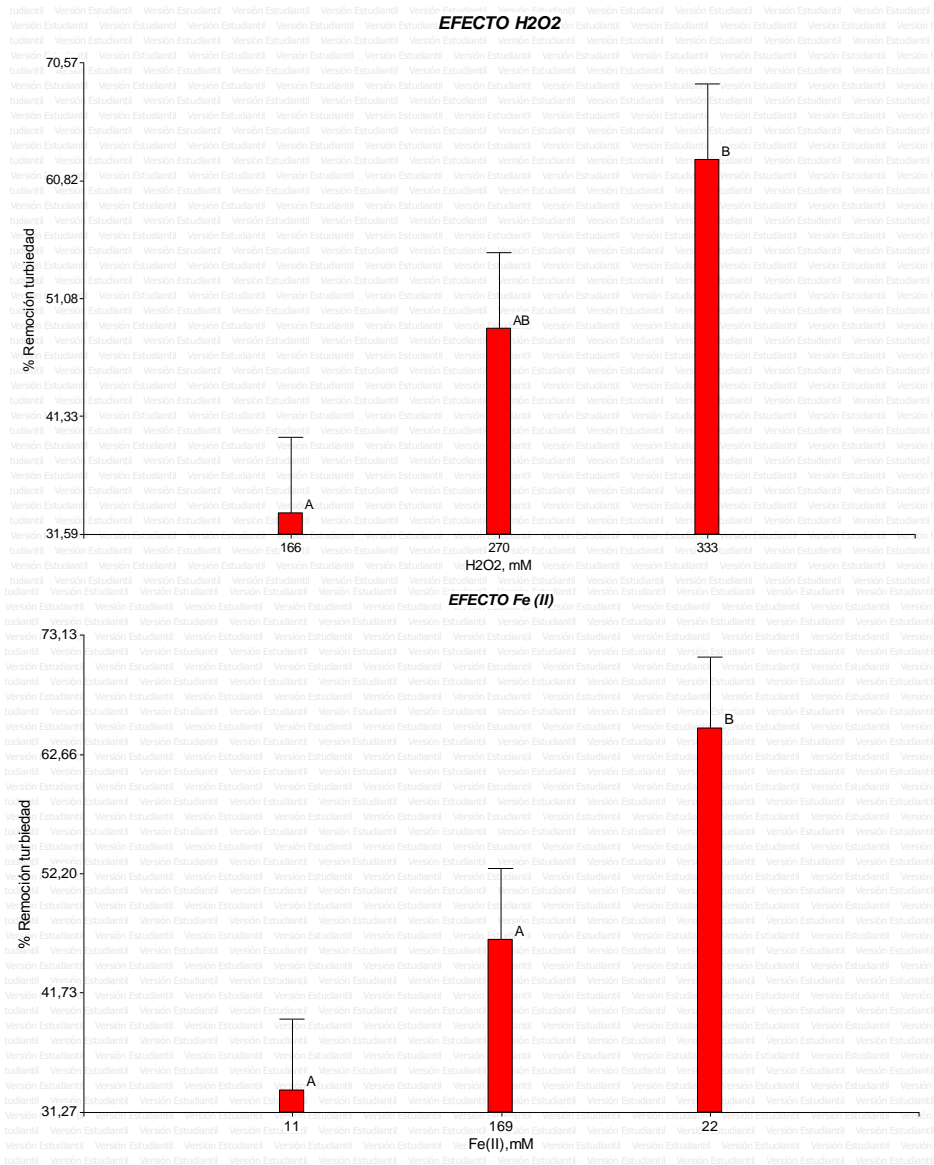
Figura 11. Porcentaje de remoción de DQO según interacción $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}^{+2}$ a pH 7,0



4.2.3.2 Remoción de turbiedad: Para el análisis de los tratamientos sobre la turbiedad, el modelo en general presentó significancia con valor p de 0,005, las variables que influyeron en el porcentaje de remoción de turbiedad fueron las dosis de H_2O_2 y Fe^{+2} como se observa en el Anexo B.

En el análisis de efectos sencillos de las variables se observó el aumento de remoción de turbiedad con el incremento de dosis de H_2O_2 , observándose una diferencia significativa para la dosis de 333 mM con una remoción de 62,5% de Turbiedad, como se observa en la Figura 12 Efecto H_2O_2 .

Figura 12. Porcentaje de remoción de turbiedad con la dosis



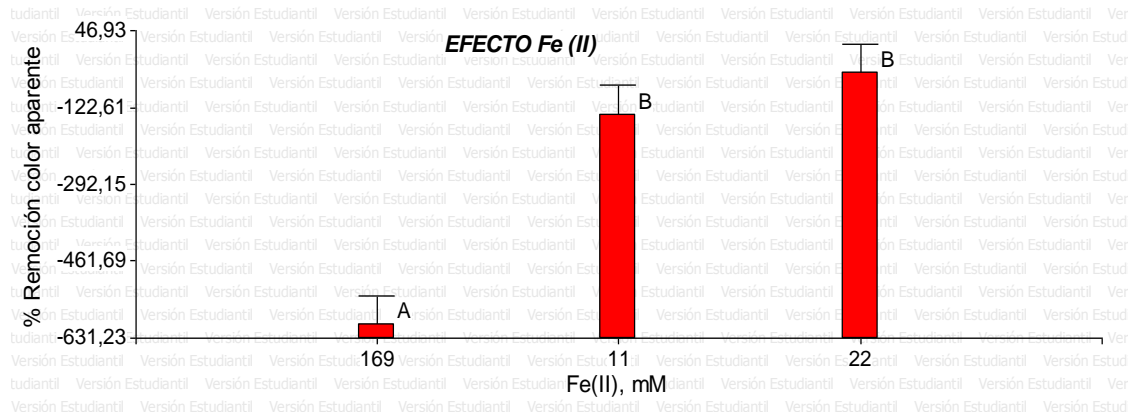
Al observar el efecto del Fe^{+2} la mayor remoción de turbiedad fue de 64,9% a una dosis de 22 mM, disminuyendo la remoción para dosis mayor o menor, (ver Figura 12, Efecto Fe^{+2}). El comportamiento de las variables H_2O_2 y Fe^{+2} para la remoción de turbiedad es similar al mostrado para el parámetro remoción de DQO. Aunque estadísticamente el pH no fue significativo, las mayores remociones de turbiedad

se presentaron a pHs 7, obteniéndose 87,7% para la dosificación de 333mM H₂O₂, 22mM Fe⁺² y pH 7 (ver Anexo B).

4.2.3.3 Aumento del color aparente: El modelo en general presentó significancia con valor p de 0,0072, encontrando como única variable influyente sobre el porcentaje de aumento en el color aparente la dosis de Fe⁺², como se observar en el ANEXO C.

El análisis del efecto sencillo sobre el color aparente de la dosificación de Fe⁺² fue de incremento, señalándose con signo negativo. La dosis con menor incremento (-47,6%) se presentó para 22mM de Fe⁺²; en contraste, el mayor incremento en el color aparente fue para la dosis de 169 mM de Fe⁺², con aumento de 600,4 %, (ver Anexo C.), como se observa en la Figura 13.

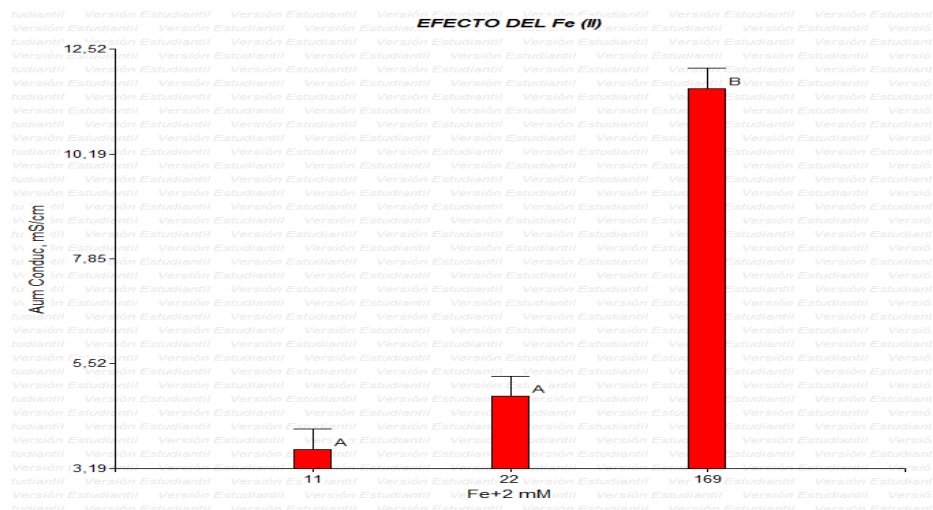
Figura 13. Porcentaje de aumento de color aparente según dosis de Fe⁺²

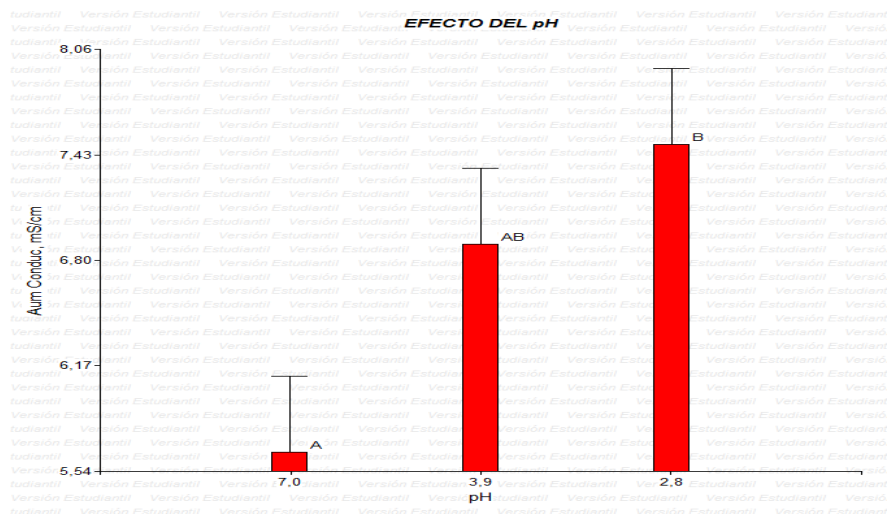


Al tener en cuenta todas las variables, el menor incremento en el color con -0,13% para la dosis de 270mM H₂O₂, 22mM Fe⁺² y pH 7, en contraste el mayor incremento de color con 820,7% fue con la dosis de 166mM H₂O₂, 169mM Fe⁺² y pH 3 (ver Anexo C).

4.2.3.4 Aumento de la conductividad: Para el análisis de los efectos de la variación de H₂O₂, Fe⁺² y pH sobre la variable Conductividad. El modelo en general presentó alta significancia al tener un valor p <0,0001, los factores que influyen en el aumento de conductividad son la dosis de Fe⁺² y pH como se observa en el Anexo D. El análisis del efecto sencillo de la dosis de Fe⁺² sobre la conductividad después de los tratamientos fue directamente proporcional, alcanzando el valor máximo de 11,64 mS/cm en conductividad para la dosis de 169 mM, este comportamiento se esperaba por la adición del FeSO₄·7H₂O, electrolito fuerte y observable en la Figura 14 Efecto del Fe (II).

Figura 14. Aumento de la conductividad con la dosis





El análisis del efecto de la variable sencilla pH señaló que a pHs ácidos se incrementó apreciablemente la conductividad observándose el mayor aumento con 7,49 mS/cm al pH de 2,8 como se observa en la Figura 14 Efecto del pH, indicando que a pH neutros disminución de especies conductoras residuales por la adición del electrolito.

4.2.3.5 Aumento de sólidos sedimentables: Para el análisis de los efectos de la variación de H_2O_2 , Fe^{+2} y pH sobre la medida de sólidos sedimentables generados, el modelo en general presentó alta significancia al tener un valor $p < 0,0001$, las variables influyentes fueron la dosis de H_2O_2 y la dosis de Fe^{+2} y las interacciones entre las variables relevantes dosis de H_2O_2 - Fe^{+2} y dosis de Fe^{+2} -pH (ver Anexo E). Destacándose que se generaron sólidos sedimentables para todos los tratamientos aplicados.

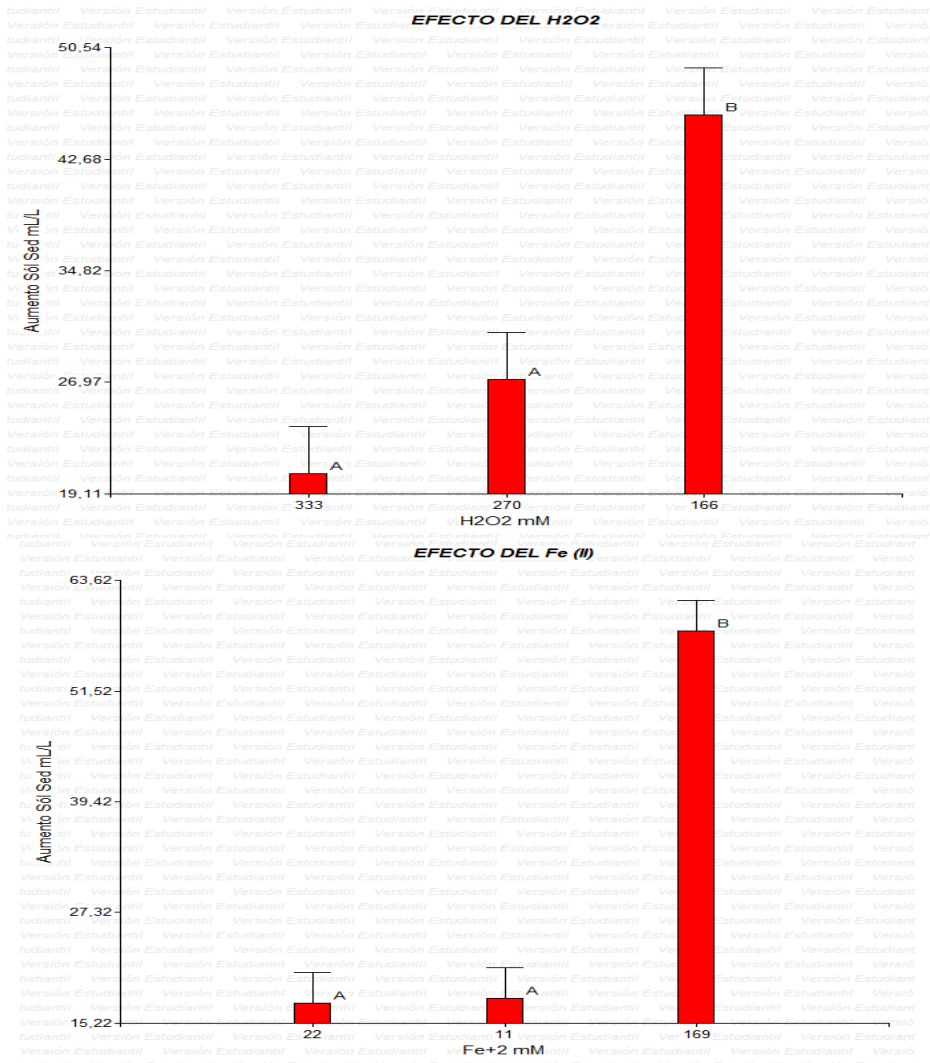
El análisis de efectos sencillo de la variable H_2O_2 señaló una relación inversa entre la dosis de H_2O_2 y la generación de sólidos sedimentables. La mayor generación de sólidos se presentó para la dosis de 166 mM de H_2O_2 , con 45,8 mL/L y menor

para la dosis de 333 mM con 20,5 mL/L de sólidos sedimentables (ver Figura 15 Efecto H₂O₂).

La otra variables con efecto significativo fue la dosis de Fe⁺² cuando al aumentar la dosis de Fe⁺² aumentó la generación se sólidos sedimentables, observándose para la dosis más alta (169 mM) un incremento significativo de 58,1 mL/L de sólidos sedimentables, ver Figura 15 Efecto de Fe (II).

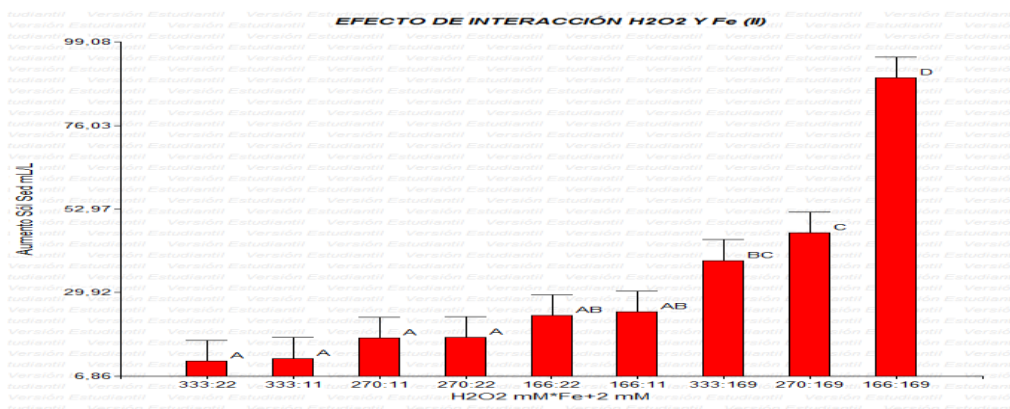
En el análisis del efecto por interacción de las variables dosis de H₂O₂ y Fe⁺² potencia la formación de sólidos sedimentables principalmente al incrementar la dosis de Fe, y a bajas dosis de H₂O₂ como se evidencia en las relaciones $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{+2}]}$ de 2,0; 2,0 y 1,0 para los tratamientos que generaron más sólidos sedimentables con 38,8 mL/L; 46,4 mL/L y 89,1 mL/L, la dosificación con mayor generación fue 166 mM de H₂O₂ y 169 mM Fe⁺², ver Figura 16.

Figura 15. Aumento de sólidos sedimentables con la dosis de H₂O₂ y Fe⁺²



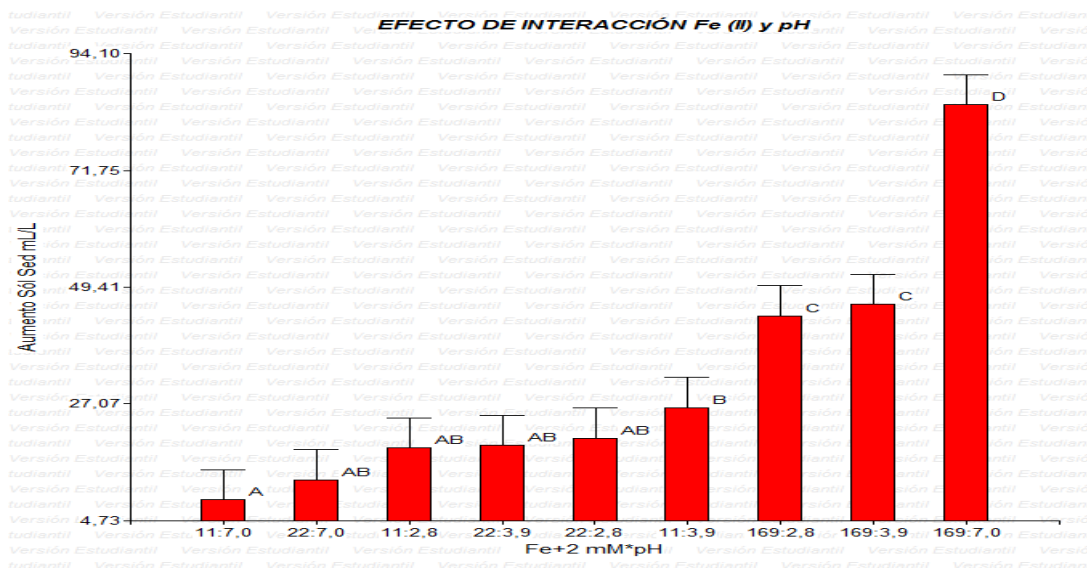
La menor formación de sólidos sedimentables se presentó a dosis altas de H₂O₂ y bajas de Fe⁺², con relaciones $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{+2}]}$ de 15,1; 30,3 y 24,5 con incremento de sólidos sedimentables de 11,1 mL/L; 11,8 mL/L y 17,4 mL/L siendo el tratamiento que generó menos sedimentos con 11,1 mL/L y dosis de 333 mM de H₂O₂ y 22 mM de Fe⁺² (ver Figura 16). Es resaltante que el parámetro respuesta sólidos sedimentables es el único que presenta este efecto de interacción con significancia mayor al 95%.

Figura 16. Aumento de sólidos sedimentables con la dosis de H₂O₂ y Fe⁺²



Para la interacción entre las variables dosis de Fe⁺² y pH se observó que al incrementar la dosis de Fe y mayor pH (menos ácido) se potencia la formación de sólidos sedimentables, como ocurrió en los tratamientos con 169 mM de Fe⁺² y pH 7; en contraste se generaron menores sedimentos a pH neutro y baja dosis de Fe⁺², la menor cantidad de sólidos sedimentables con 8,8 mL/L fue para dosis de 11mM de Fe⁺² y pH 7 como se observa en la Figura 17.

Figura 17. Aumento de sólidos sedimentables con la dosis de Fe⁺² y pH

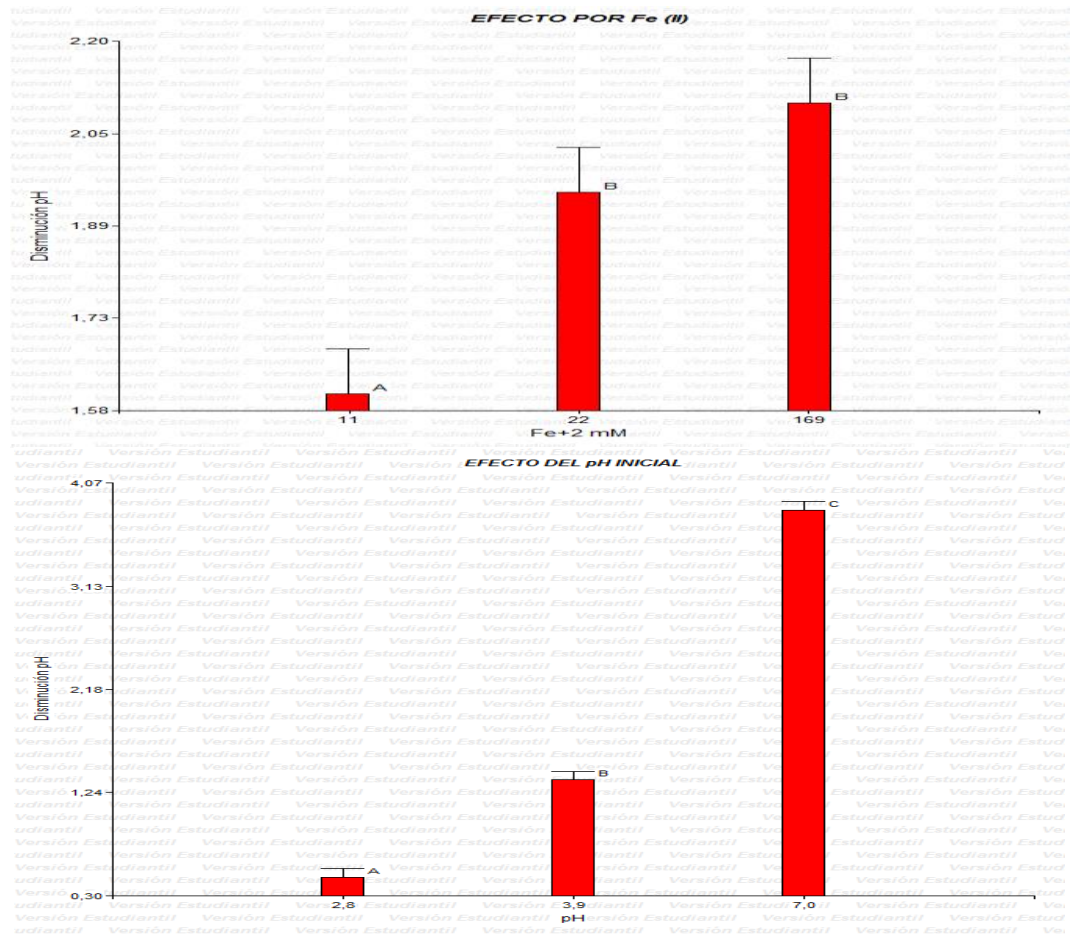


Al tener en cuenta todas las variables, el menor incremento en sólidos sedimentables con 4,8 mL/L para la dosis de 333mM H₂O₂, 11mM Fe⁺² y pH 7, en contraste el mayor incremento de sólidos sedimentables con 136,3mL/L fue con la dosis de 166mM H₂O₂, 169mM Fe⁺² y pH 7 (ver Anexo E).

4.2.3.6 Disminución pH: Para el análisis de los efectos de la variación de H₂O₂, Fe⁺² y pH sobre el pH del agua tratada, el modelo en general presentó alta significancia al tener un valor p <0,0001, los factores que influyen son la dosis de Fe⁺², el pH del agua residual antes del tratamiento y la interacción entre la dosis de Fe⁺²-pH de agua a tratar como se observa en el Anexo F.

El análisis del efecto de la variable Fe⁺² es directamente proporcional, al aumentar la dosis de Fe⁺² aumenta la acidez en el efluente, presentando los pH más ácidos a la salida de los tratamientos con dosificaciones de 169 mM de Fe⁺², sin embargo, esta dosificación fue igualmente significativa a la dosis de 22 mM Fe⁺² (ver DMS B), ver Figura 18

Figura 18. Disminución del pH con la dosis de Fe (II) y pH inicial

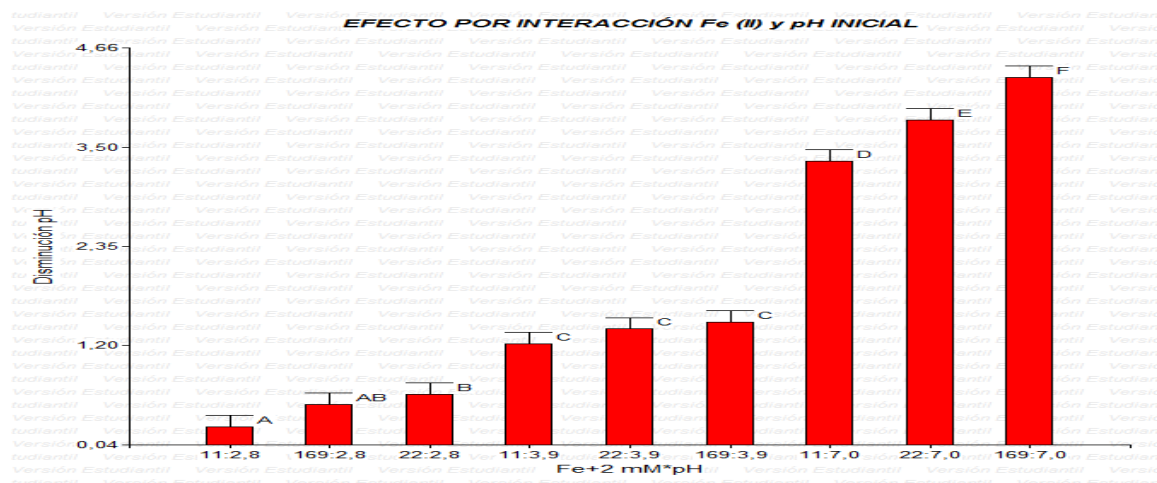


Por otra parte, el análisis del efecto de la variable pH del agua residual, con la disminución del pH por el tratamiento fueron directamente proporcionales, presentando mayor acidez en efluentes de los tratamiento con pH inicial de 7 (neutro), con una disminución promedio de 3,82 upH, como se observa en la Figura 18

El análisis del efecto por interacción de las variables dosis de Fe⁺² y pH corrobora la tendencia mostrada por el efecto sencillo de las variables, en la cual a mayor pH del agua residual y mayor dosis de Fe⁺², mayor disminución del pH después del tratamiento con el reactivo de Fenton. A pH de 7 del agua residual el aumento en

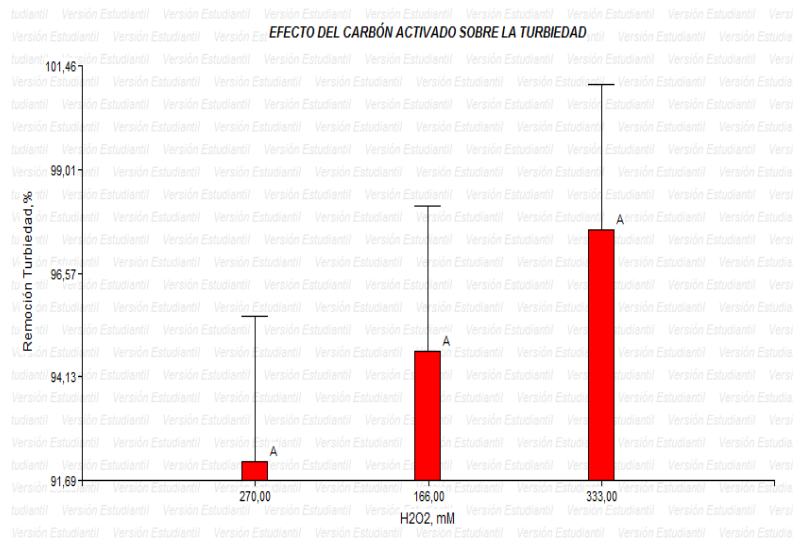
dosis de Fe^{+2} muestra diferencias significativas como se observa en la Figura 19 señalado con DMS D, E y F, presentándose la menor disminución del pH cuando el agua a tratar es ácida (pH de 2,8), y la dosis de Fe es 11 mM con 0,25 unidades de pH.

Figura 19. Disminución del pH con la dosis de Fe (II) y pH inicial

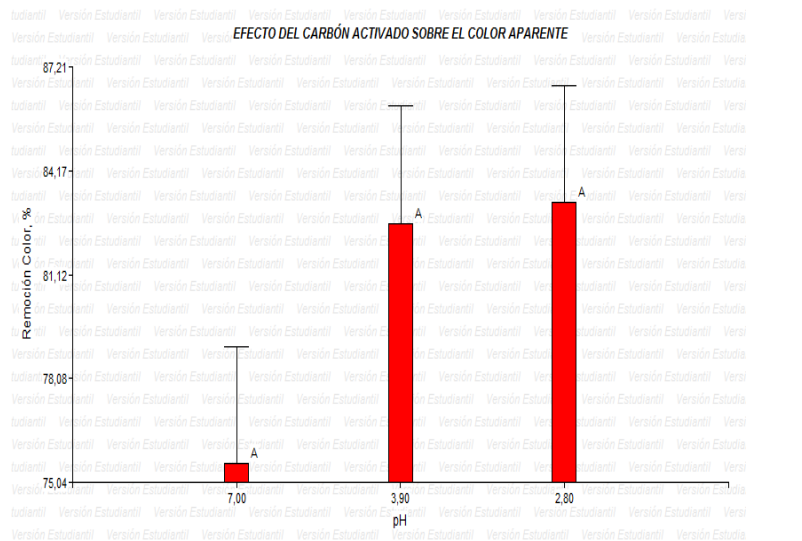


4.2.4 Postratamiento con carbón activado. A las aguas tratadas con H_2O_2 y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, después de separados los sólidos sedimentables, se aplicó carbón activado presentando altas remociones en los parámetros de turbiedad y color aparente como se reportan en el Anexo G. El tratamiento con carbón activado fue altamente eficaz removiendo turbiedad en todos los tratamientos, con media de 94,8%, mostrando mayores remociones para tratamientos de Fenton con dosis alta de H_2O_2 , como se observa en la Figura 20, presentando la mayor remoción con 97,6 %, para los tratamientos con dosis de 333 mM de H_2O_2 que presentaron menor generación de sólidos sedimentables con el reactivo de Fenton.

Figura 20. Remoción de turbiedad y color aparente con tratamiento de Carbón Activado



Efluente filtrado



Se observó a filtrar con carbón activado una remoción promedio del color aparente de 80,5% para todos los tratamientos, ver Anexo G, contrario al tratamiento con Fenton donde el aumentó el color aparente en todos los tratamientos fue en promedio de -262%. La mayor remoción de color aparente se presentó a pHs ácidos (3,9 y 2,8) como se observa en la Figura 20, Efecto del carbón activado sobre el color aparente.

4.3 DETERMINAR LAS CONDICIONES DE TRATAMIENTO DE LAS AGUAS DE DESMUCILAGINADO DEL CAFÉ CON H₂O₂ Y Fe₃O₄ EN FASE HETEROGENEA

4.3.1 Intervalo de dosificación. Para la obtención del intervalo de dosificación se realizaron ensayos preliminares empleando las dosis de mayor remoción del tratamiento del agua residual de desmucilaginado de café con H₂O₂, y FeSO₄.7H₂O al pH del agua residual, con tiempo de agitación y reacción de 1h.

4.3.2 Caracterización agua residual. El agua residual del desmucilaginado de café después de separados los sólidos por decantación y filtrado presentó pH ácido con 3,75, alta DQO con 15944 mg/L e índice de biodegradabilidad de 0,52, adecuado para tratamientos biológico por su disponibilidad de materia orgánica biodegradable (ver Tabla 10), con color aparente de 3700 UPC y 5 mL/L de sólidos sedimentables debido al material suspendido y disuelto, características similares a las aguas residuales empleadas para determinar la dosis óptima con el reactivo de Fenton en fase homogénea y reportadas en la Tabla 7.

Tabla 10. Caracterización de las aguas residuales tratamiento Fenton heterogéneo

| Parámetro | Unidad | Después |
|----------------------------------|---------------------|---------|
| Conductividad | mS/cm | 1,18 |
| Turbiedad | UNT | 1136 |
| pH | UpH | 3,75 |
| Color Aparente | UPC | 3700 |
| Sólidos Sedimentables | mL/L | 5 |
| DQO | mg/L O ₂ | 15944 |
| DBO ₅ | mg/L O ₂ | 8262 |
| Índice de biodegradabilidad (IB) | -- | 0,52 |

Con base en los ensayos preliminares se establecieron tres niveles de dosificación para el H₂O₂ y Fe₃O₄ nanoestructurado en fibras de fique empleados en el diseño experimental factorial asimétrico con dos replicas aplicado en arreglo aleatorio, descritos en la Tabla 11.

Tabla 11. Niveles de dosificación para el H₂O₂ y nanocomposito Fe₃O₄-Fibra

| Variable | Nivel 1 | Nivel 2 | Nivel 3 |
|------------------------------------|---------|---------|----------|
| H ₂ O ₂ | 39,6 mM | 96,9 mM | 153,3 mM |
| Fe ⁺² -Fe ⁺³ | 0,65 mM | 1,29 mM | 2,79 mM |

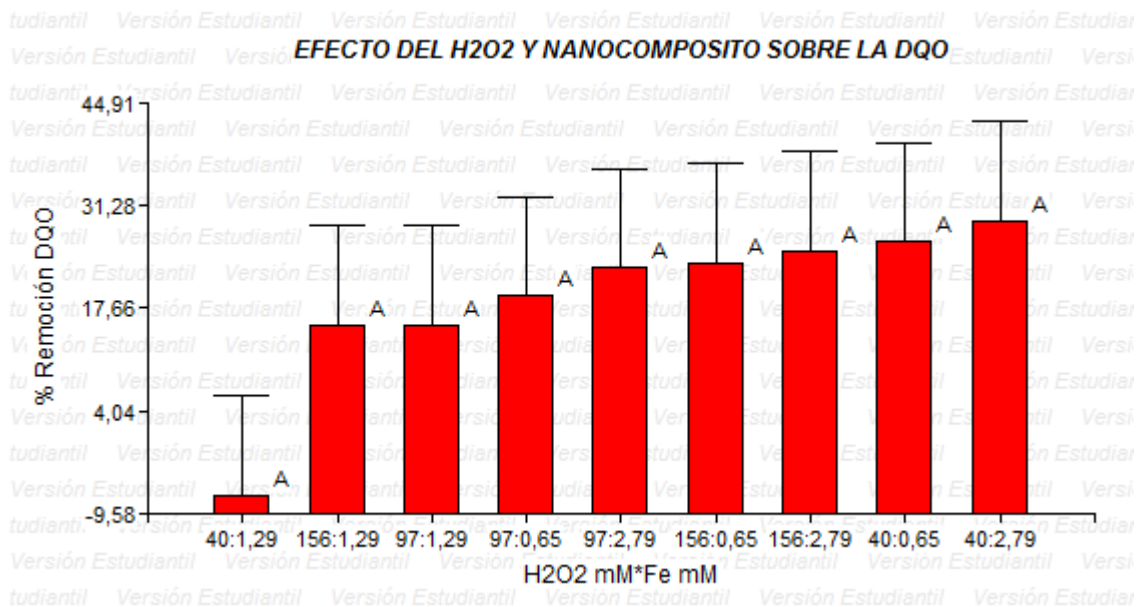
4.3.3 Dosis óptima de H₂O₂ y nanocomposito de Fe₃O₄-Fique. Realizados los 9 tratamientos con diferentes niveles de los factores H₂O₂ y nanocomposito de Fe₃O₄-Fique presentados en la Tabla 11 y tomando como variable respuesta remoción de DQO, remoción turbiedad, remoción de color aparente, cambio en la conductividad y cambio en el pH, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 12. Tratamiento para dosificación del H₂O₂ y Fe₃O₄ nanoestructurado

| TRATAMIENTO | H ₂ O ₂ | Nanocomposito |
|-------------|-------------------------------|------------------------|
| | mM | Fe ^{+2,+3} mM |
| 1 | 40 | 0,65 |
| 2 | 40 | 1,29 |
| 3 | 40 | 2,79 |
| 4 | 97 | 0,65 |
| 5 | 97 | 1,29 |
| 6 | 97 | 2,79 |
| 7 | 156 | 0,65 |
| 8 | 156 | 1,29 |
| 9 | 156 | 2,79 |

4.3.3.1 Remoción de DQO: Se observó que dosis bajas de H₂O₂ presentaron la mayor remoción de DQO, sin exhibir diferencia significativa al aumentar la dosis de nanocomposito, mostrada en la Figura 21. La mayor remoción en DQO con 29,3% fue para el tratamiento con 40,0 mM H₂O₂ y 2,79 mM de Fe equivalente a 12,1 g/L de nanocomposito. Al tener en cuenta únicamente la variable H₂O₂, la tendencia indica que a mayor dosis aumenta la remoción de DQO, sin embargo por interacción con el nanocomposito esta tendencia es afectada, ver Anexo I. Las mayores remociones con 25,4%, 26,6%, y 29,3% con relaciones $\frac{[H_2O_2]}{[Fe]}$ de 56, 61 y 14 indicando requerimiento alto de H₂O₂ y proporciones molares menor del Fe en el bionanocomposito.

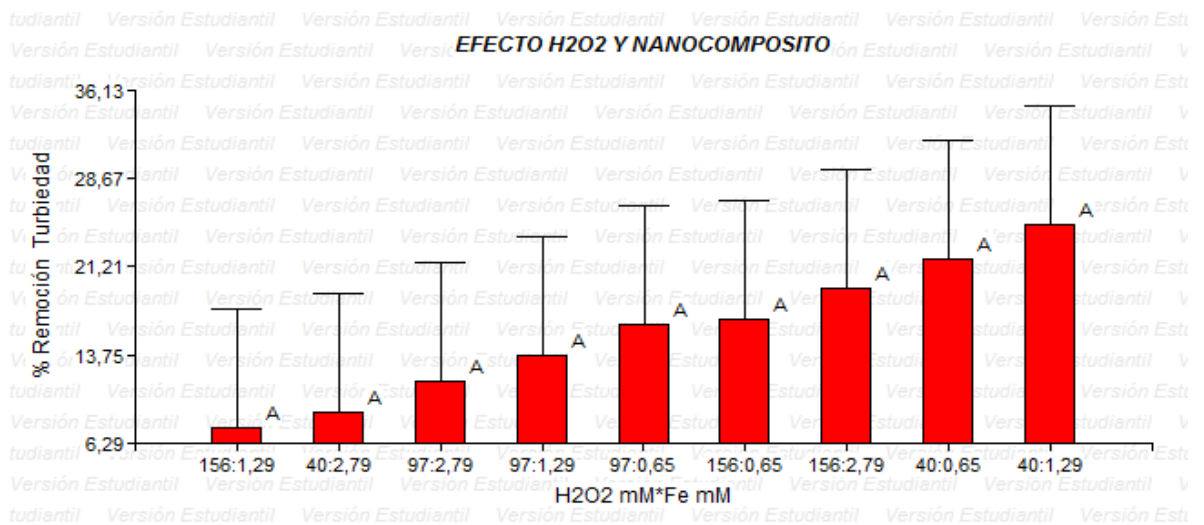
Figura 21. Remoción de DQO con la dosis de H₂O₂ y Nanocomposito



4.3.3.2 Remoción de turbiedad: La mayor remoción de Turbiedad con 24,8 % se presentó para el tratamiento de 40 mM de H₂O₂, con dosis optima de 1,29 mM de Fe o 5,6 g/L de nanocomposito. Las tendencias de las relación $\frac{[H_2O_2]}{[Fe]}$ son las

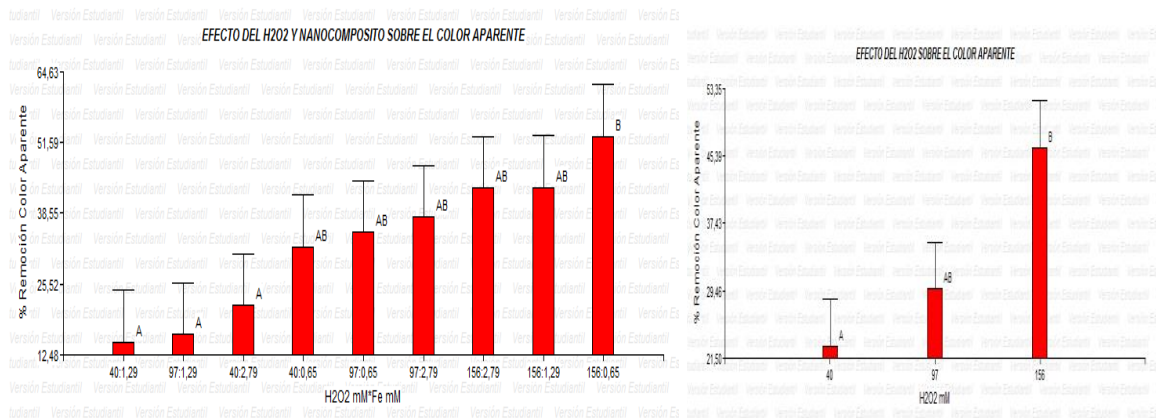
mismas que para la remoción de DQO, como se observa en la Figura 22 que indican bajo requerimiento de Fe con relación al H₂O₂, ver datos Anexo J.

Figura 22. Remoción de Turbiedad con la dosis de H₂O₂ y Nanocomposito



4.3.3.3 Remoción de Color Aparente: En todos los tratamientos se presentó remoción de color aparente; evidenciándose relación directamente proporcional entre el aumento de la dosis de H₂O₂ y mayores remociones de color, como se observa en la Figura 23 Efecto del H₂O₂ y señalado con DMS B. La mayor remoción de color con 52,7% se obtuvo para la dosificación de 156 mM de H₂O₂ y 0,65 mM de Fe o 2,8 g/L de nanocomposito, con relación $\frac{[H_2O_2]}{[Fe]}$ alta de 240, ver Figura 23 y Anexo J.

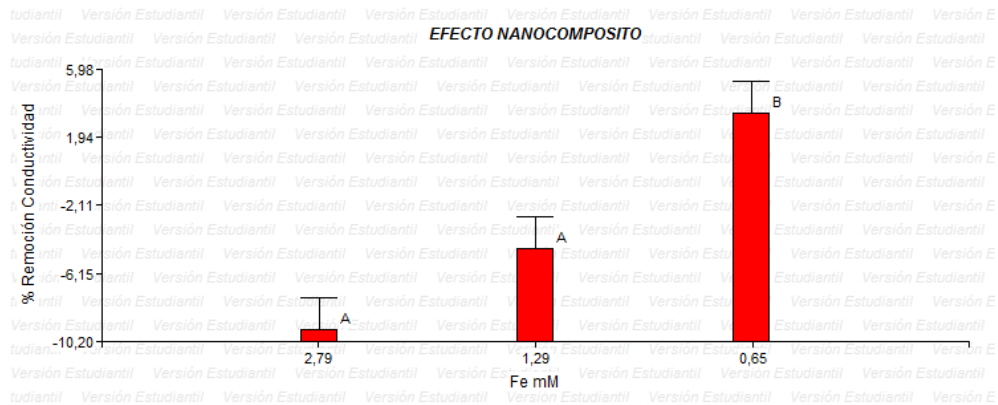
Figura 23. Remoción de Color Aparente con la dosis de H₂O₂ y Nanocomposito



4.3.3.4 Remoción de conductividad: Para el análisis de los efectos de las variables H₂O₂ y Fe sobre la conductividad el modelo en general presentó significancia, con valor p de 0,0214. La variable influyente en el porcentaje de remoción de conductividad es la dosis de Fe en el bionanocomposito. Los cambios en la conductividad fueron muy bajos como se puede observar en el ANEXO .

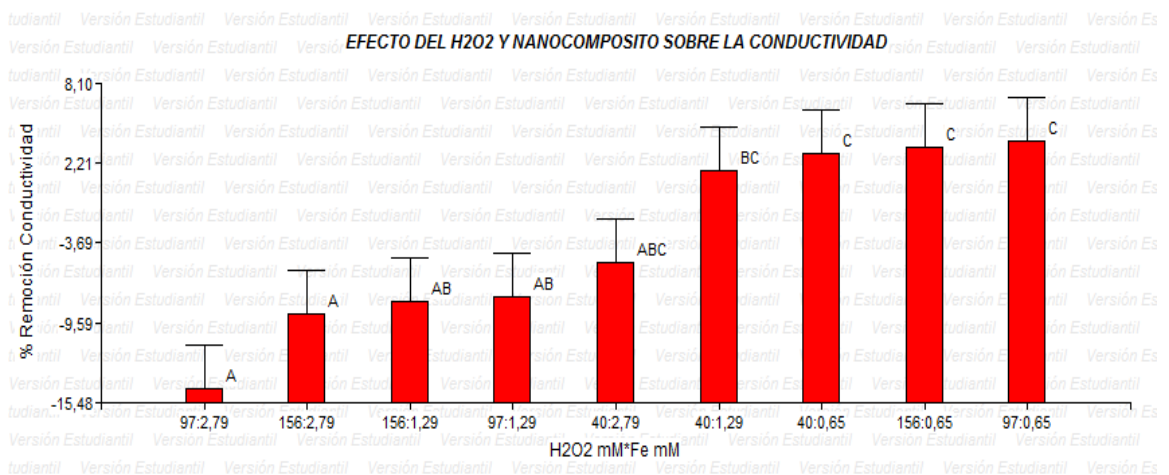
El efecto sencillo de dosificación del Fe es directamente proporcional a mayor dosificación de Fe en el bionanocomposito aumenta la conductividad en el efluente y disminuye la remoción de conductividad alcanzando una remoción de 3,39% para la dosis de 0,65 mM de Fe en el bionanocomposito, ver Figura 24

Figura 24. Remoción de conductividad con la dosis de H₂O₂ y Nanocomposito



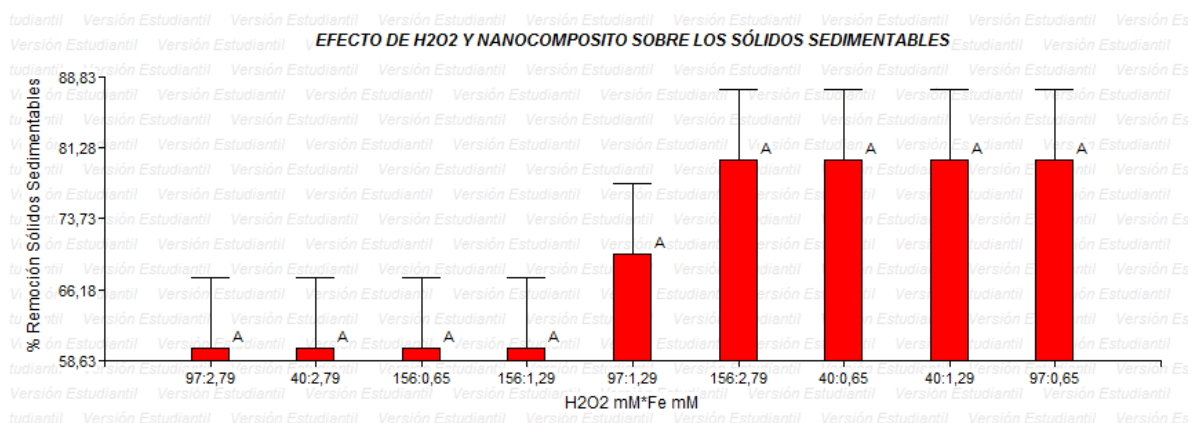
Se observó que para una dosis de 97 mM de H₂O₂ y 0,65 mM de Fe, con relación $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{+2}]}$ de 149 hay remoción de la conductividad, sin presentar diferencia significativa al cambiar la dosificación de H₂O₂, como se ve en la Figura 25 y señalado con DMS C.

Figura 25. Cambio en la conductividad con la dosis de H₂O₂ y Nanocomposito



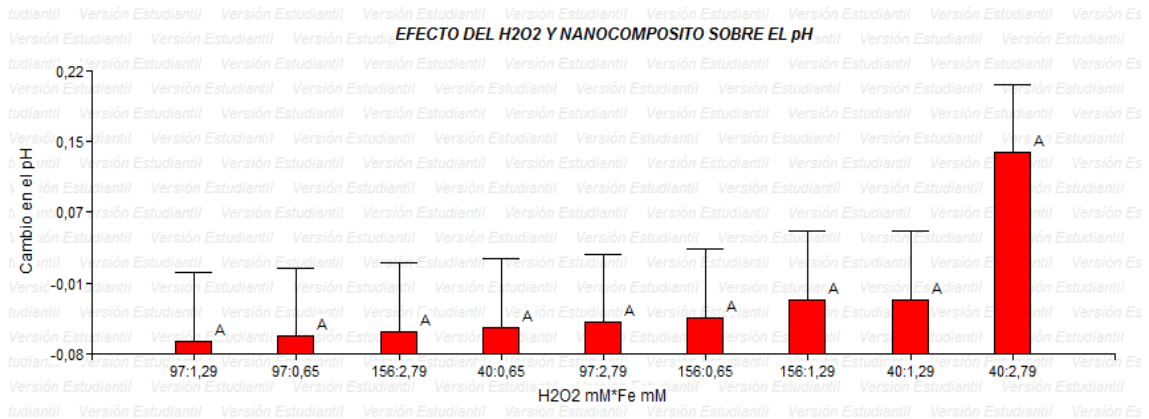
4.3.3.5 Remoción de sólidos sedimentables: Se presentó remoción de sólidos sedimentables para todos los tratamientos aplicados, con tendencia a mayores remociones para tratamientos con dosis bajas en H₂O₂ y en nanocomposito. La mayor remoción de sólidos sedimentables con 80% se presentó en para diversas dosificaciones, sin diferencias significativas entre tratamientos como se ve en la Figura 26 y señala con DMS A, (Anexo M).

Figura 26. Remoción de sólidos sedimentables con la dosis de H₂O₂ y Nanocomposito



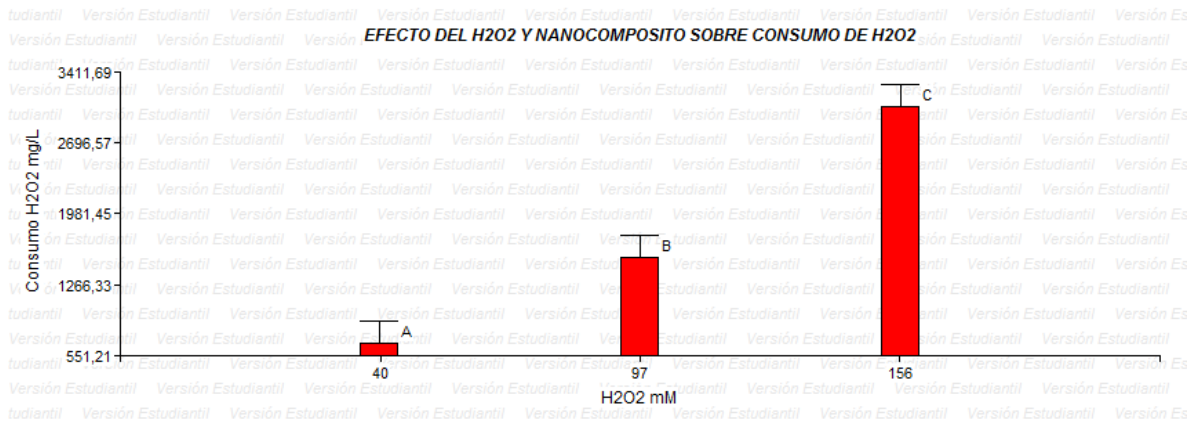
4.3.3.5 Disminución en el pH: Se presentó la tendencia en agua tratadas de un leve aumento del pH (menor acidez), en contraste, el único tratamiento con una disminución del pH (mayor acidez), fue para la dosificación de 40 mM H₂O₂ y 2,79 mM de Fe y relación $\frac{[H_2O_2]}{[Fe^{+2}]}$ de 14,3, ver Figura 27

Figura 27. Cambio en el pH con la dosis de H₂O₂ y Nanocomposito



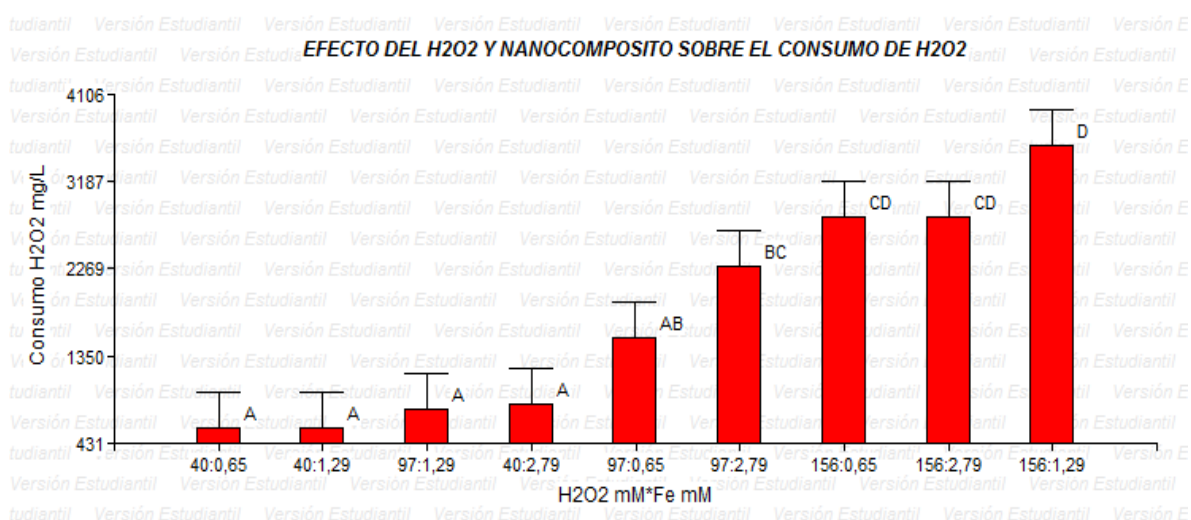
4.3.3.6 Consumo de H₂O₂: Para el análisis de los efectos de la variación del consumo de H₂O₂, y nanocomposito Fe₃O₄-Fique sobre el consumo de H₂O₂ el modelo en general presentó significancia al tener un valor p de 0,0015; la variable sencilla influyente fue la dosificación del H₂O₂, como se puede observar en el Anexo N.

Figura 28. Consumo de H₂O₂ con la dosis de H₂O₂



El análisis del efecto sencillo de la variable H_2O_2 muestra una relación directa de proporcionalidad entre su dosificación y el consumo del H_2O_2 en la reacción de Fenton. El mayor consumo de H_2O_2 se presentó para la dosis de 156 mM con 3067 mg/L. Al tener en cuenta la relación de dosificación H_2O_2 y nanocomposito Fe_3O_4 -Fique, se observa para no diferencia significativa entre las dosificaciones de nanocomposito como catalizador en la transformación del H_2O_2 , señalado con DMS CD y D en la Figura 29.

Figura 29. Consumo de H_2O_2 con la dosis de H_2O_2 y Nanocomposito



4.3.3.7 Cambio en el Índice de Biodegradabilidad (IB): La mayor remoción de DBO_5 con 52,8% se presentó para la dosis alta de H_2O_2 (156 mM) y nanocomposito (2,79 mM), disminuyendo IB del agua residual de 0,52 a 0,33 considerado este último no adecuado para tratamientos biológicos. Por otra parte, con una dosis baja de H_2O_2 (40 mM) e igual cantidad de nanocomposito (2,79 mM) aumenta el IB del agua residual de 0,52 a 0,66. El comportamiento del IB con los tratamientos indica mayor remoción de materia orgánica biodegradable, con el aumento de dosis de H_2O_2 , ver Tabla 13..

Tabla 13. Remoción de DBO₅ con la dosis de H₂O₂ y Nanocomposito

| H ₂ O ₂ | Fe mM | [H ₂ O ₂]/[Fe] | DBO ₅ Salida | IB* Salida | Remoción DBO ₅ |
|-------------------------------|-------|---------------------------------------|----------------------------|---------------|------------------------------|
| mM | mM | -- | mg/L O ₂ | -- | % |
| 40 | 0,65 | 61,3 | 6800 | 0,58 | 17,7 |
| 40 | 2,79 | 14,2 | 7000 | 0,62 | 15,3 |
| 156 | 2,79 | 56,1 | 3900 | 0,33 | 52,8 |

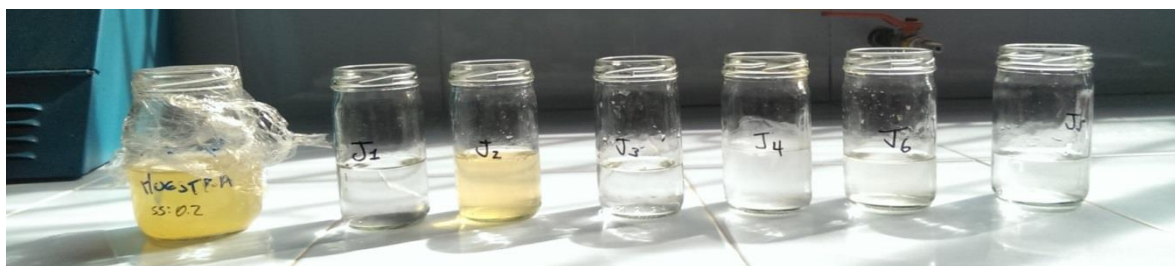
*IB=Índice de biodegradabilidad

Reporte de Blancos. Realizado los blancos con fique lavado previamente en etanol al 97%, se determinó remoción de Turbiedad 6,0%, color aparente 2,0%, sin cambio en la conductividad y pH.

4.3.4 Postratamiento con carbón activado. A los efluentes del tratamiento con H₂O₂ y nanocompositos de Fe₃O₄ con dosificaciones óptimas y posterior separación de sólidos sedimentables, se les aplicó postratamiento de filtración con carbón activado, presentándose remociones en DQO, Turbiedad y DBO₅. Las remociones más significativas fueron en Turbiedad, con promedio de 94,7%. El postratamiento que presentó las mayores remociones fue 40 mM de H₂O₂, y 2,79 mM nanocomposito, la remoción acumulada alcanzó eficiencias de 67,3% en DQO, 97,7% en turbiedad y 65,5% en DBO₅, como se presenta en la Tabla 14. Por otra parte, se observó la disminución general de la biodegradabilidad, llegando el IB a 0,1 para las aguas provenientes del tratamiento con 156 mM H₂O₂ y 2,79 mm de Fe, indicando muy baja disponibilidad de materia orgánica biodegradable, haciendo este efluente no adecuado para tratamientos biológicos posteriores. Los cambios presentados se deben principalmente a la retención del material suspendido por el medio filtrante.

Tabla 14. Remociones por el postratamiento con carbón activado

| | | Remoción con carbón activado | | | | Remoción Acumulada | | |
|-------------------------------|------|------------------------------|-----------|------------------|------|--------------------|-----------|------------------|
| H ₂ O ₂ | Fe | DQO | Turbiedad | DBO ₅ | IB | DQO | Turbiedad | DBO ₅ |
| mM | mM | % | % | % | -- | % | % | % |
| 40 | 0,65 | 26,0 | 96,0 | 46,2 | 0,32 | 46,7 | 96,9 | 57,6 |
| 40 | 2,79 | 50,8 | 97,4 | 58,8 | 0,55 | 67,3 | 97,7 | 65,5 |
| 156 | 2,79 | 28,5 | 90,6 | 79,6 | 0,10 | 49,9 | 92,5 | 90,3 |
| Promedio | | 35,1 | 94,7 | 61,5 | 0,3 | 54,6 | 95,7 | 71,2 |

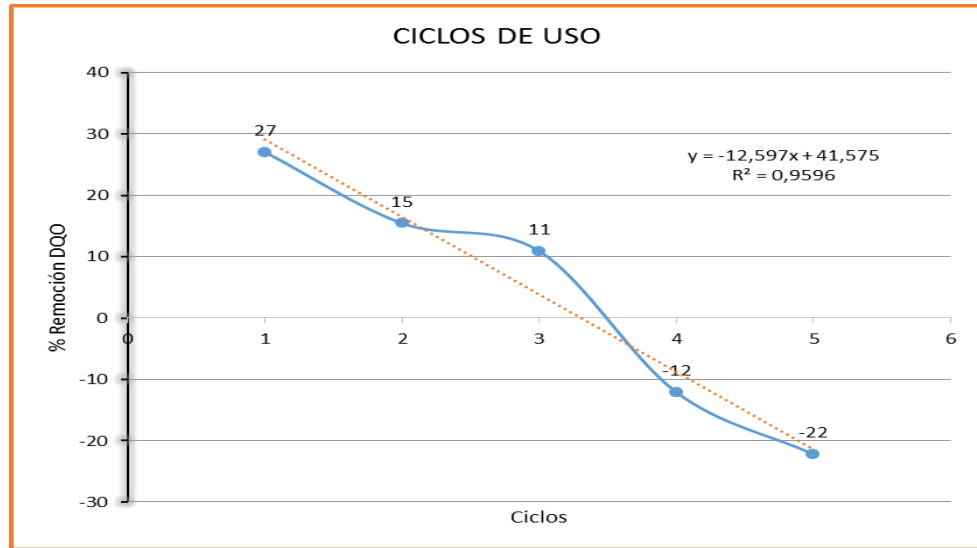


Efluentes tratamiento Fenton + filtración

4.3.5 Desempeño del nanocomposito con ciclos de usos. Para la evaluación al desempeño del nanocomposito Fe₃O₄-Fique en tratamientos sucesivos con H₂O₂ en agua residual de desmucilaginado de café se tomó la remoción de DQO como respuesta principal y remoción de turbiedad, color aparente y sólidos sedimentables como respuestas complementarias.

Se dosificó secuencialmente las tres dosis que obtuvieron los mejores rendimientos en el experimento de dosificación (ver dosis en Tabla 12), obteniendo una tendencia lineal decreciente en el porcentaje de remoción promedio, como muestra la Figura 30. La recta presenta una pendiente negativa y en el cuarto ciclo de uso se observó un aumento de la DQO indicando un deterioro por posible reacción de la fibra de fique con el H₂O₂.

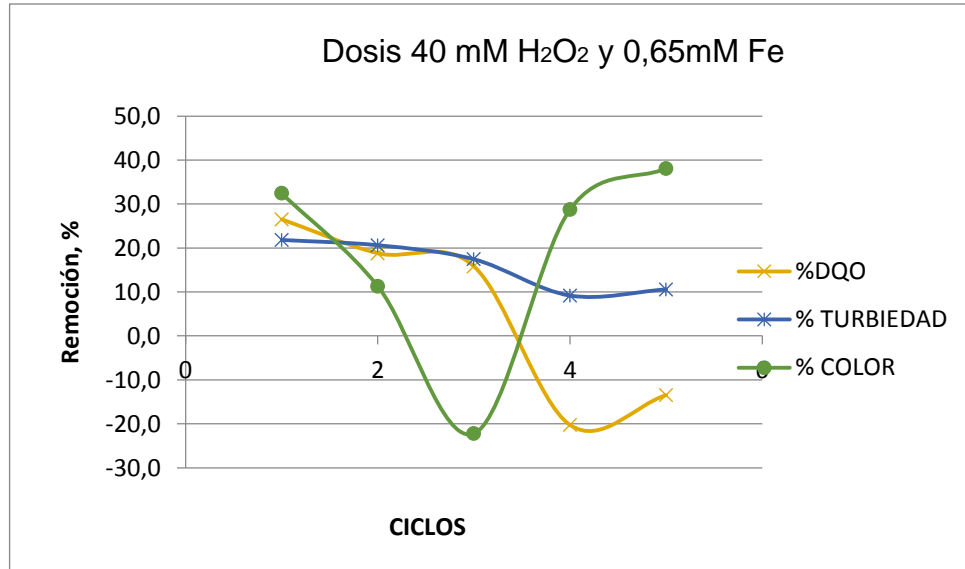
Figura 30. Ciclos de uso del Nanocomposito Fe₃O₄-Fique



Teniendo en cuenta el comportamiento del nanocomposito ante los diferentes tratamientos estudiados, se observa como la dosificación de 40 mM de H₂O₂ con 0,65 mM de nanocomposito Fe₃O₄-Fique mantuvo remociones de DQO similares con 26,5%, 18,8%, y 15,8% (sucesivamente) durante los 3 ciclos de uso, como se observa en la Figura 31.

Comportamiento diferente se muestra para la remoción de turbiedad y color, para los cuales el nanocomposito mantuvo o aumento su actividad durante 5 ciclos de uso. Indicando que a menor dosis de H₂O₂ se prolonga la actividad y posibilidad de reuso como catalizador heterogéneo para el nanocomposito Fe₃O₄-Fique (ver Figura 31.)

Figura 31. Ciclos de uso del H₂O₂ + Nanocomposito Fe₃O₄-Fique



4.4 COMPARACIÓN ENTRE TRATAMIENTOS DE FENTON CON CATALIZADOR HOMOGENEO (FeSO₄.7H₂O) Y HETEROGENEO (NANOCOMPOSITO Fe₃O₄-Fique)

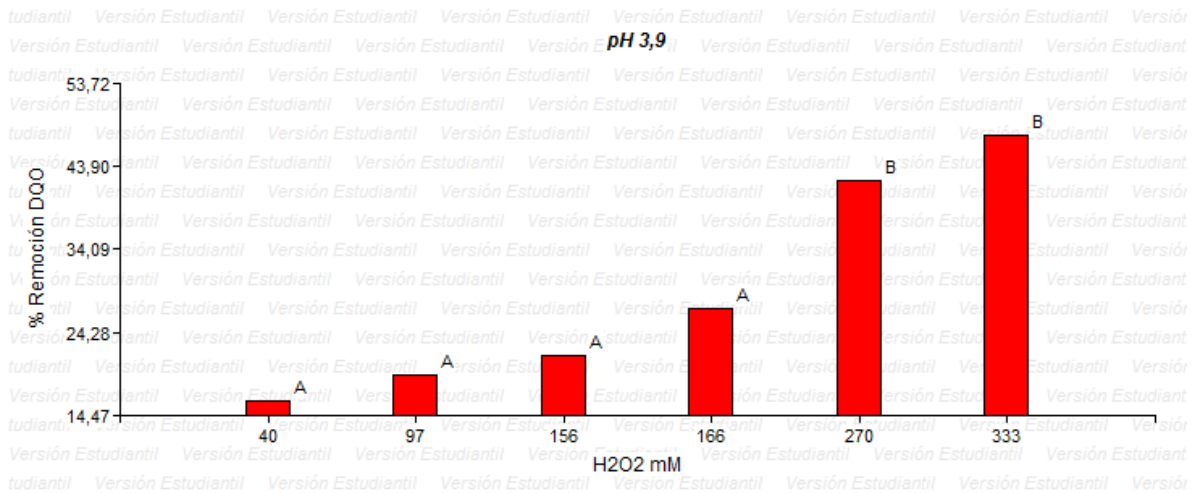
La comparación entre los tratamientos de Fenton dosificando H₂O₂ y hierro en dos diferentes formas, una como FeSO₄.7H₂O y otra como bionanocomposito de Fe₃O₄-Fique, aplicados a las aguas residual de desmucilaginado de café se efectuó consolidando los tratamientos de dosificación. Las condiciones que se tuvieron en cuenta para el diseño experimental fueron: similares condiciones en el proceso de desmucilaginado de café, parámetros a evaluar iguales, condiciones de dosificación similares, pH del agua residual y período entre ensayos (menos de 1 año). Las características de las aguas residuales tratadas se reportan en tabla 7 y Tabla 9.

Se realizaron 36 tratamientos con 6 niveles de cada variable (dosis de H_2O_2 y cantidad de hierro). Los ensayos con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y Fe_3O_4 -Fique se realizaron por triplicado y duplicado respectivamente. El diseño experimental factorial no equilibrado de 6^2 asincrónico con arreglo aleatorio, tomando como respuesta los parámetros continuos remoción de DQO, remoción de turbiedad, remoción del color aparente, remoción de sólidos sedimentables y cambio en el pH. El análisis estadístico se efectuó comparando la varianza de las medias (ANOVA), el valor p como indicador de la significancia del Factor de Fisher y como método de comparación entre tratamientos la Diferencias Mínimas Significativas (DMS), con nivel de confiabilidad del 95%, permitió determinar los términos significativos en el modelo estadístico y las interacciones entre las variables.

Cuando los datos superan la DMS se señala con letras diferentes (por ejemplo A, B o C), al no superar las DMS los datos son señalados con igual letra (por ejemplo A, A), en algunos casos se presentan datos que se encuentran entre DMS de otros (por ejemplo A y B) y se señalan con combinación de letras (por ejemplo AB).

4.4.1 Remoción de DQO. Para el análisis de los efectos de la variación entre los diferentes tratamientos sobre el porcentaje de remoción de DQO, encontrando que el modelo en general presentó significancia al tener un valor de $p \leq 0,0054$, el factor que influyó en el porcentaje de remoción de DQO fue la dosis de H_2O_2 , ver Anexo P.

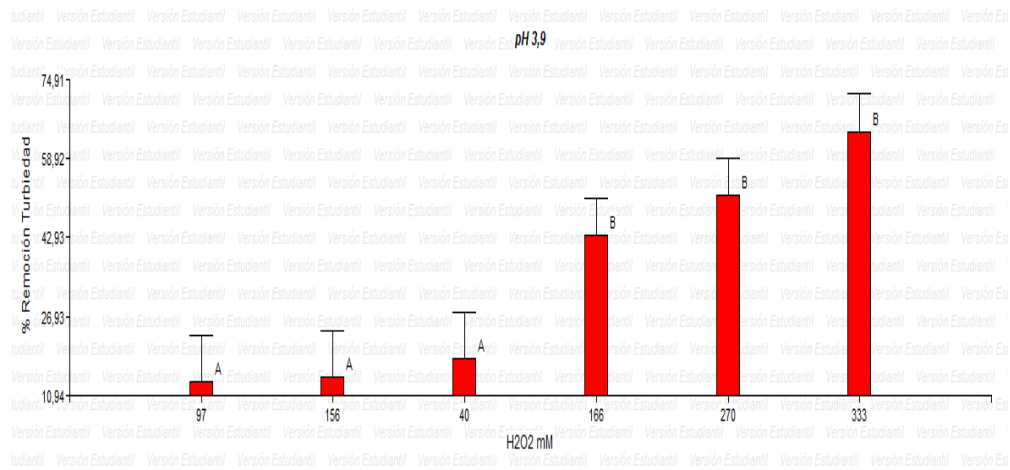
Figura 32. Porcentaje de remoción de DQO según dosis de H₂O₂



El análisis del efecto sencillo de la variable H₂O₂ sobre los tratamientos se observa en la Figura 32, donde la remoción de DQO se incrementa al aumentar la dosis de H₂O₂, presentando diferencia significativa para la dosis de 270 mM con remoción de 42,2 % y como catalizador FeSO₄.7H₂O. No se observa diferencia significativa en la remoción de DQO, entre los tratamientos con 270 mM y 333 mM de H₂O₂ (DMS B en Figura 32). Para dosis bajas de H₂O₂ no se observó diferencia entre tratamientos con nanocomposito y FeSO₄.7H₂O (dosis 40, 97, 156 y 166 mM) señalado con DMS A para los cuatro. El tratamiento con dosis de 333 mM de H₂O₂ y 169 mM de FeSO₄.7H₂O presentó la mayor remoción de DQO con 51,8%.

4.4.2 Remoción de turbiedad. Para el análisis del efecto por los diferentes tratamientos sobre la turbiedad, el modelo en general presentó significancia con valor p de 0,0138; la variable influyente fue las dosis de H₂O₂, ver Anexo Q.

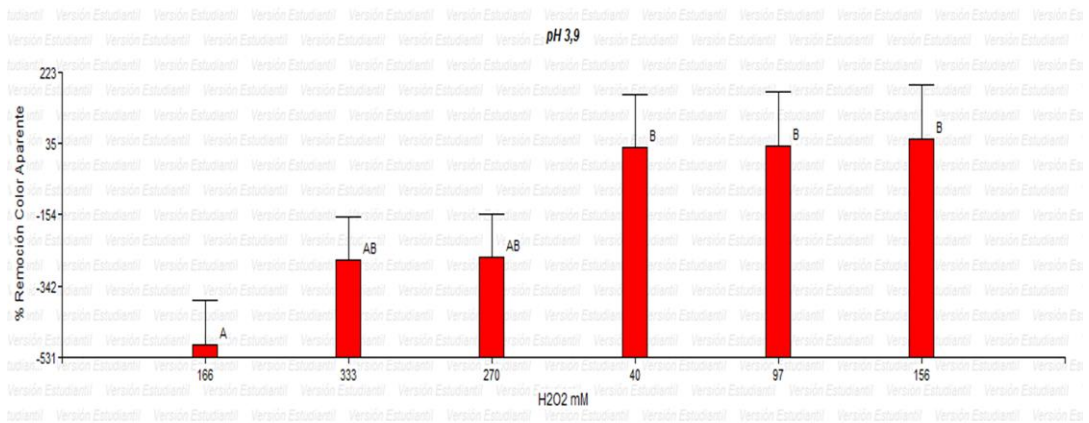
Figura 33. Porcentaje de remoción de turbiedad según dosis de H₂O₂



El análisis de efecto sencillo de la variable H₂O₂, sobre la remoción de turbiedad fue de incremento al aumentar la dosis de H₂O₂ como se observa en la Figura 33 observándose mayor remoción para tratamientos con FeSO₄·7H₂O señalados con con DMS B en la Figura 33. El tratamiento de 333 mM H₂O₂ y 22 mM FeSO₄·7H₂O presentó la mayor remoción de turbiedad con 73,5%.

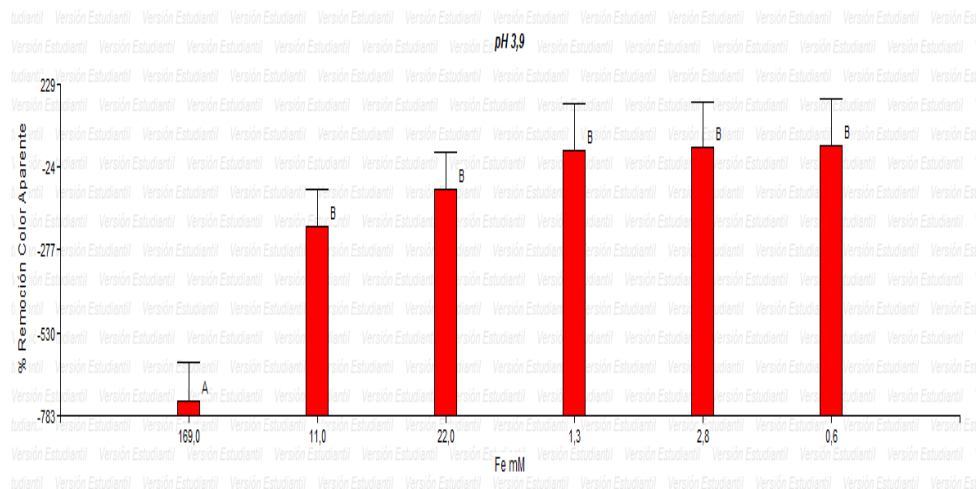
4.4.3 Remoción del color aparente. El modelo en general presentó significancia con valor p de 0,0376, revelando como variables influyentes sobre la remoción del color aparente la dosis de H₂O₂ y la dosis de Fe, como se observa en el Anexo R.

Figura 34. Porcentaje de remoción de color aparente según dosis de Fe



El efecto sencillo de la variable H₂O₂ sobre el color aparente fue diferente para los tratamientos con Fenton en fase homogénea y heterogénea, con la tendencia general a disminuir el color aparente con el aumento en la dosis de H₂O₂ como se señala en la Figura 34 con DMS B.

Figura 35. Remoción de color aparente según dosis de Fe

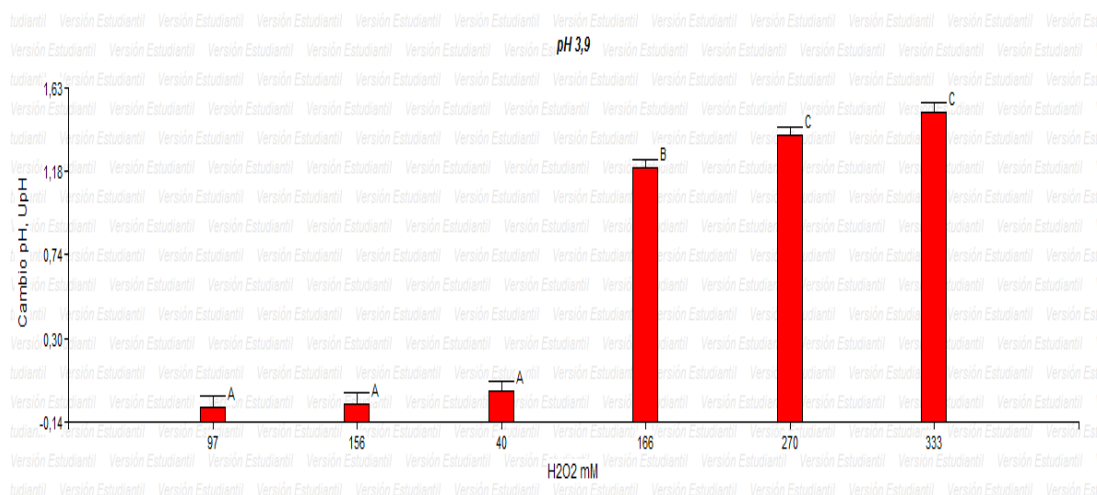


Por otra parte, el efecto sencillo de la dosificación de Fe fue significativo, observándose que al aumentar la dosificación de Fe se incrementó el color aparente. Presentándose remoción de color aparente para los tratamientos con Nanocomposito y aumento en el color para los tratamientos con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como se observa en la Figura 35. El tratamiento con 156 mM de H_2O_2 y 0,6 mM de Nanocomposito de Fe_3O_4 -Fique presento la mayor remoción de color aparente con 52,7%.

4.4.4 Cambio en el pH del agua residual tratada. El modelo estadístico en general presentó alta significancia con valor $p < 0,0001$, encontrando como variables influyentes sobre el cambio de pH en el agua tratada la dosis de H_2O_2 y la dosis de Fe, como se observar en el Anexo S.

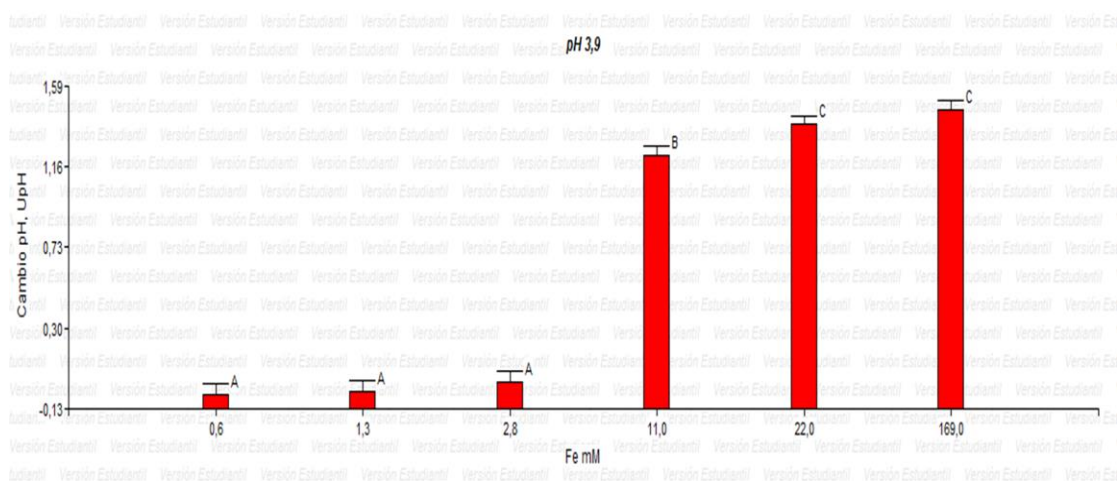
Los resultados del análisis del efecto sencillo de la variable H_2O_2 indican que a tratamientos con dosis altas de H_2O_2 presentaron mayor acidez del efluente (disminución del pH), a diferencia de los tratamientos con 40 mM de H_2O_2 donde el cambio del pH fue mayor sin observarse diferencia significativa entre dosis semejantes (DMS A en la Figura 36).

Figura 36. Cambio en el pH del agua tratada según dosis de H_2O_2



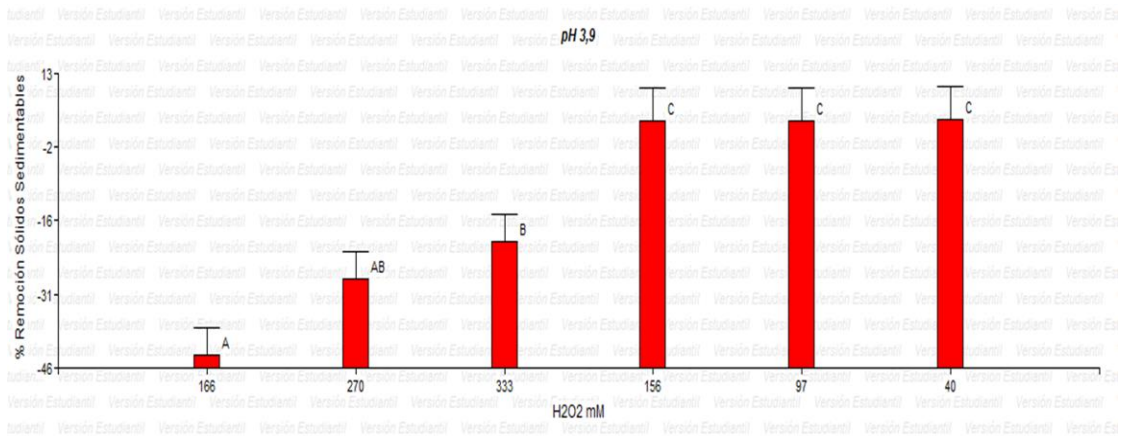
De manera similar se presentó el cambio del pH con la variable Fe, al aumentar la dosis aumento la acidez del agua tratada, sin observarse diferencia significativa entre los tratamientos con dosis de 22 y 169 mM de Fe como se observa en las Figura 36 señalada como DMS C. El tratamiento que presentó mayor disminución del pH con 1,55 unidades fue de 333mM de H₂O₂ y 22mM de FeSO₄·7H₂O y el tratamiento con menor variación en el pH con disminución de 0,03 unidades con dosificación de 40 mM H₂O₂ y 1,29 mM de Nanocomposito de Fe₃O₄-Fique.

Figura 37. Cambio en el pH del agua tratada según dosis de Fe



4.4.5. Remoción sólidos sedimentables. El modelo en general presentó alta significancia con valor p de 0,0002, evidenciando como factores influyentes sobre la remoción de sólidos sedimentables en el agua tratada la dosis de H₂O₂ y la dosis de Fe, como se presenta en el Anexo T.

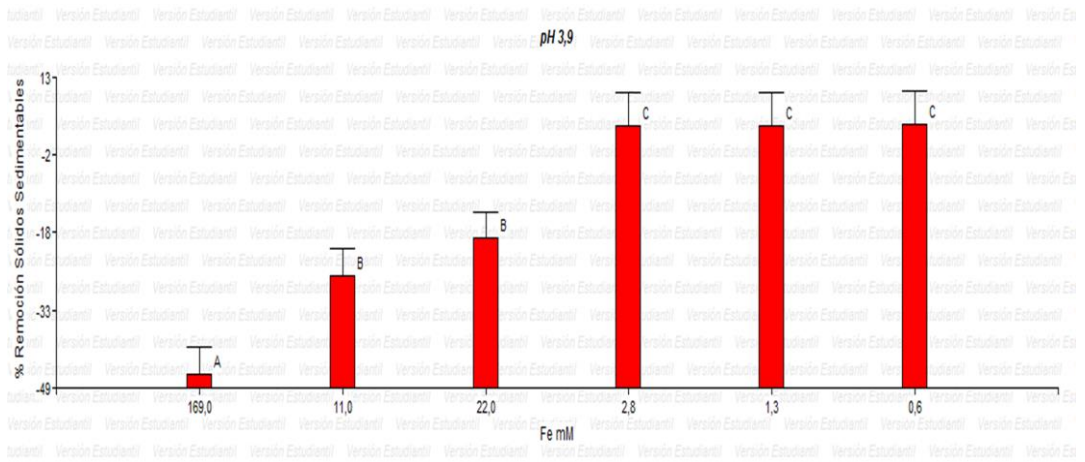
Figura 38. Remoción de sólidos sedimentables según dosis de H₂O₂



En el análisis del efecto sencillo de la variable H₂O₂ se observó dos tendencias relacionadas con los catalizadores aplicados, la primera para tratamientos con catalizador nanocomposito Fe₃O₄-Fique al disminuir la dosis H₂O₂ presentaron mayor remoción de sólidos sedimentables (con DMS C para todos); en contraste la segunda tendencia para tratamientos con catalizador FeSO₄.7H₂O se determinó mayor generación de sólidos sedimentables a menor dosis de H₂O₂, presentándose diferencia significativa entre dosificaciones de H₂O₂ con DMS A y B, como se observa en la Figura 38.

La otra variable sencilla influyente fue la dosis de Fe, mostrando que tratamientos con menores dosis de Fe en el bionanocomposito obtuvieron mayor remoción de sólidos sedimentables (con DMS C), además fue notable la generación de sólidos al aumentar la dosis de FeSO₄.7H₂O (con DMS A y B) como se observa en la Figura 39. El tratamiento de 166 mM H₂O₂ y 169 mM FeSO₄.7H₂O generó la mayor cantidad de sólidos sedimentables con 72,3 mL/L en contraste el tratamiento de 40mM H₂O₂ y 0,65 mM de nanocomposito Fe₃O₄-Fique con remoción de 4 mL/L.

Figura 39. Remoción de sólidos sedimentables según dosis de Fe



5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos la dosis óptima del reactivo Fenton empleando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fue 333mM de H_2O_2 y 11mM de Fe^{+2} equivalentes a 11,3 g/L de H_2O_2 y 3,1 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para pH 2,8 y 3,9 con remociones de DQO de 48,4% y 49,4% respectivamente. Al aumentar el pH del agua residual a 7 la dosis óptima es la misma para H_2O_2 pero requiere duplicar el Fe^{+2} (22mM) para una remoción 50,3%, similar resultados fueron reportados en estudios previos, al aplicar Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4$) en lixiviados de un relleno sanitario (10). En aplicaciones del reactivo de Fenton en fase homogénea en aguas residuales de pulpa de café reportaron aumento de la remoción de DQO al subir el pH (9), en contraste a lo observado en el presente estudio donde se mantienen el porcentaje de remoción de DQO en un rango de 2,8 a 7 de pH del agua residual, debido a dos procesos reactivos simultáneos observados, a pHs ácidos se potencia reacciones de oxidación con H_2O_2 , al subir el pH aumenta las reacciones de precipitación con el Fe^{+3} .

La dosis del reactivo de Fenton empleando Fe_3O_4 nanoestructurado sobre fibras de fique fue de 26,6% de remoción en DQO para una dosis de 40,0 mM H_2O_2 y 0,65 mM de Fe equivalente a 1,3 g/L de H_2O_2 y 2,8 g/L de nanocomposito. En los resultados reportados en estudios anteriores al tratar aguas residuales del café después del procesos con SMTA (6), aplicando Fenton heterogéneo con arcillas pilarizadas de Al-Fe las dosis óptimas son similarmente bajas con 10mM H_2O_2 y 5,1 mM de Fe obteniendo remoción de DQO de 60%.

La dosis de reactivo de Fenton puede ser referida como la relación estequiométrica de las masas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ según (ec.1), asumiendo total oxidación de la materia orgánica el valor calculado es 2,12. Para el presente estudio se obtuvo una relación de 0,68, el cual es más bajo que la demanda

estequiométrica, demostrando gran habilidad del reactivo de Fenton en fase homogénea empleando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para degradar la materia orgánica de las aguas residuales del desmucilaginado de café. Esta relación de masa se hace todavía más favorable, con valor de 0,08, para el reactivo de Fenton en fase heterogénea empleando bionanocomposito Fe_3O_4 -Fique, indicando una mayor habilidad para la remoción de materia orgánica (ver Tabla 15), esto debido a la disponibilidad de sitios activos en el catalizador heterogéneo que mejora la eficacia de la transformación del contaminante (14).

Basado en los resultados experimentales obtenidos para el tratamiento de aguas residuales del beneficio de café con el reactivo de Fenton a pH de 3,9, con velocidad de mezcla de 25 min^{-1} y 60 min de reacción para las dosis óptimas se obtuvieron remociones reportadas en la Tabla 15.

Tabla 15. Resultados experimentales de remoción para las dosis óptimas

| Parámetros | unidad | Fenton Homogéneo | Fenton Heterogéneo |
|--------------------------------------|--------|--|---|
| | | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{nanoFe}_3\text{O}_4\text{-Fique}$ |
| DQO | % | 48,4 | 26,6 |
| DBO ₅ | % | -- | 15,3 |
| Color aparente | % | -22,2* | 32,4 |
| Turbiedad | % | 73 | 21,8 |
| Sólidos sedimentables | mL/L | -18,3* | 4,0 |
| pH efluente | UpH | 2,44 | 3,61 |
| H_2O_2 | mM | 333 | 40 |
| Fe | mM | 11 | 0,65 |
| $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ | g/g | 0,68 | 0,08 |
| $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]$ | mM/mM | 30,3 | 61,5 |

* aumento

6. CONCLUSIONES

Para disminuir la carga de entrada al Sistema de Tratamiento Modular Anaeróbico desarrollado por Cenificafé se aplicó el reactivo de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{+2}$) al agua residual previa separación de sólidos, obteniéndose los siguientes resultados:

El tiempo óptimo de separación de sólidos determinado fue de 8h después del desmucilaginado del café, con 67,2 % v/v de residuos líquidos clarificados. obteniendo remociones del 89,0% en turbiedad, 67,1% en color aparente y 42,9% en DQO. El agua clarificada presento un contenido de DQO de 16,6 g/L, color aparente de 3030 UPC, turbiedad de 391 UNT, conductividad 1,37 mS/cm y pH de 3,9, indicando la presencia de materia orgánica suspendida y disuelta, con pH ácido.

La aplicación del tratamiento de oxidación avanzada con H_2O_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y pH dentro del rango de trabajo, permitió establecer:

- En todos los tratamientos se presentó remoción de DQO, turbiedad, generación de solidos sedimentables, aumento del color aparente, conductividad y acidez del agua tratada.
- Se observó con el aumento de la dosificación de H_2O_2 incrementó la remoción de DQO,y turbiedad, disminuye la generación de sólidos sedimentables y se aumenta la acidez de agua tratada, evidenciando el significativo efecto del H_2O_2 sobre el proceso. Por otra parte al disminuir, la dosificación de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y por ende el Fe^{+2} , se reduce la generación de sólidos sedimentables, el color aparente y acidez del efluente. Estos resultados demuestran el efecto significativo del Fe^{+2} sobre el proceso y permiten concluir que el porcentaje de remoción de DQO depende de dos variables: la concentración de H_2O_2 y la concentración de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

- El pH del agua residual no mostró estadísticamente su influencia sobre la remoción de DQO. Sin embargo, es recomendable tenerla en cuenta al presentarse interacción con la dosificación de H_2O_2 y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, al cambio del pH puede causar lo siguiente:

Las condiciones de dosificación que permitieron la mayor eficiencia en la remoción de DQO en las aguas residuales de desmucilaginado de café al pH del agua residual de 3,9, se obtuvieron al adicionar 333mM de H_2O_2 (11320 mg/L) y 11mM de Fe^{+2} (3,1 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Bajo esta condiciones se alcanzó una remoción de DQO de 48,4%, turbiedad del 73%, aumento el color aparente en 22,2%, y se generaron 18,3 mL/L de sólidos sedimentables y el efluente tuvo un pH final de 2,4, aplicando agitación por 5 min, velocidad de 25 ciclos* min^{-1} y tiempo de reacción de 1h. Los postratamientos de sedimentación y filtración con carbón activado mejora apreciablemente las condiciones de turbiedad y color aparente del efluente, alcanzando remociones del 98,5% y 74,9% respectivamente.

La aplicación para el tratamiento de aguas residuales de despulpado mecánico de café con proceso de oxidación avanzada con H_2O_2 , de Fe_3O_4 nanoestructurado en fibras de fique al pH del agua residual, permitió establecer:

- En todos los tratamientos se presentó remoción de DQO, turbiedad, sólidos sedimentables, color aparente, con leves cambio en el pH y la conductividad de los efluentes.
- Se observó que al aumentar la dosis de H_2O_2 aumenta la remoción de DQO y la remoción de color aparente, en contraste y disminuye la remoción de sólidos sedimentables. Por otra parte el cambio en la dosificación de nanocomposito señala que a menor cantidad de este mayor remoción de turbiedad y sólidos sedimentables,

Las condiciones de dosificación que permitieron la mayor eficiencia en la remoción de DQO en las aguas residuales de desmucilaginado de café al pH del agua residual de 3,75, se obtuvieron al adicionar 40 mM de H_2O_2 (1360mg/L) y 0,65 mM de Fe (2,8 g/L de nanocomposito de Fe_3O_4). Bajo estas condiciones se alcanzó una remoción de DQO de 26,6%, turbiedad del 21,8%, remoción del color aparente de 32,4%, remoción de sólidos sedimentables de 80% y el efluente presentó un pH de final de 3,8, aplicando velocidad de agitación de 25 ciclos* min^{-1} y tiempo de reacción de 1h. Al aplicar filtración con carbón activado a los efluentes del tratamiento se presentaron remociones significativas de 67,3% en DQO, 97,7% en turbiedad y 65,5%.en DBO_5 , y disminución del índice de biodegradabilidad. Los nanocompositos de Fe_3O_4 en fibras de fique mostraron mantener condiciones durante tres ciclos de uso para la remoción de DQO y durante cinco ciclos de uso para remoción de color y turbiedad.

Al aplicar tratamientos con Fenton empleando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como catalizador se observó mayor remoción de DQO y turbiedad, con generación de sólidos sedimentables y aumento del color aparente en comparación a los resultados obtenidos al aplicar Fenton con bionanocomposito Fe_3O_4 -Fique como catalizador que presentaron remoción del color aparente y sólidos sedimentables sin alteración apreciable del pH. Todos los efluentes requirieron corrección de pH para tratamientos biológicos posteriores, además los efluentes requieren tratamientos con Fenton con $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ requieren postratamiento de sedimentación.

Del presente estudio se concluye que procesos de oxidación con el reactivo de Fenton es un tratamiento competente para aguas residuales de desmucilaginado de café empleando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como catalizador homogéneo o Fe_3O_4 nanoestructurado sobre fibras de Fique como catalizadores heterogéneos. Al emplear $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se alcanzan remociones mayores de DQO y se generan lodos, por otra parte, el Fe_3O_4 nanoestructurado en Fique aumenta la habilidad del

H₂O₂ para remoción de DQO, disminuyendo la dosis H₂O₂ y requerimiento de Fe, logrando reusarse.

7. RECOMENDACIÓN

Evaluar costos para los tratamientos de Fenton en fase homogénea y heterogénea.

Disminución la degradación del soporte (fique) en el bionanocomposito para la reacción H_2O_2

Evaluación de características catalíticas del Fe_3O_4 nanoestructurado sobre fibras de Fique.

Evaluación a escala piloto del tratamiento de Fenton heterogéneo para las aguas residuales generadas por el despulpado de café.

REFERENCIAS

1. Tarazona, R. A.; Peña, D. P. *Estudio de la remoción de coliformes en aguas naturales utilizando un filtro tipo cartucho empacado con nanocompositos de fibras de fique con nanopartículas de plata*; Trabajo de grado; Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga, 2011
2. Quiroga, R. Y.; Salazar, L. A.; Castillo; L.F. *Diagnóstico del tratamiento de aguas residuales mediante los sistemas Cenicafé y Majavita del beneficio ecológico del café con módulo Becolsub en la Hacienda Majavita.*; Trabajo de grado; Universidad Libre: Socorro, 2013
3. Tello, R. *Optimización de Tecnologías Fotocatalíticas de Oxidación avanzada Aplicada al Tratamiento de Residuos Líquidos de Laboratorio.*; Tesis Doctoral; Universidad de las Palmas : Gran Canaria, 2000
4. Junior, S. A.; De Sousa, J. F.; Benachour, J. F.; y Rojas, L. O. Oxidación Húmeda de Fenoles con Catalizadores Fe-CeO₂, K-MnO₂/CeO₂/ Paligorsquita Fe/Paligorsquita. *Información Tecnológica* **2011**, 22 (3), 55-68
5. Arroyave, J. A.; Garcés, L. F.; Mejía, J. Empleo del reactivo de Fenton para la degradación del colorante Tartrazina. *Lasallista de Investigación* **2012**, 6 (1), 27-34
6. Sanabria, N. R.; Molina, R. a. M. S. Development of Pillared Clays for Wet Hydrogen Peroxide Oxidation of Phenol and Its Application in the Posttreatment of Coffee Wasterwater. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 17

7. Arroyave, J. A.; Garcés, L. F.; Arango, A. Mineralización del colorante Tartrazina mediante un proceso de oxidación avanzada. *Lasallista de Investigación* **2012**, 6 (2), 46 - 53
8. Aliaga, S. *Aplicación del proceso de Fenton y Coagulación-Floculación para la regeneración de aguas depuradas*; Tesis; Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial : Zaragoza, 2010
9. Kumar, B.; Ulavi, S.; Ramesh, H. S.; Asha, G.; & Pallavi, R. Pretreatment of coffee pulping wastewater by Fento's reagent. *Journal of Chemical Technology* **2012**, 19, 213 - 217
10. Méndez, R.; García, R. R.; Castillo, E. R.; y Sauri, M. R. Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton. *Ingeniería e Investigación* **2010**, 30 (1), 80 - 85
11. Primo, M. *Mejoras en el Tratamiento de Lixiviados de Vertedero de RSU Mediante Procesos de Oxidación Avanzada*; Tesis doctoral; Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicaciones, Universidad de Cantabria, 2008
12. Doménech, X.; Jardim, W. F.; y Litter, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Eds. M. Blesa. *La Plata, Argentina* **2001**, 3 - 26
13. Azabou, S. e. a. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants Part II. Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 77, 166 - 174

14. Brito, N.; Betancourt, P.; Rodríguez, D. Ozonización de fenol en soluciones empleando magnetita como catalizador en sistemas ozono y ozono-radiación ultravioleta. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad de Venezuela* **2010**, 25 (2), 12
15. Machaca G, L. F.). *Ingeniería de las Reacciones Químicas II: Catalíticas y No Catalíticas* ; Trabajo de investigación; Universidad Nacional de Callao: Callao, 2011
16. Salvador, M. D.; Amigo, V.; Nuez, A. *Caracterización de fibras vegetales utilizadas como refuerzo en matrices termoplásticas*; Monografía; Instituto Tecnológico de Materiales, Universidad de Valencia: España, 2007
17. Torres, A.; Carriazo, J. G.; Sanabria, N. R. Síntesis y caracterización de Bentonita modificada con especies de TiO₂ y Fe-TiO₂ obtenidas del mineral Ilmenita. *Colombian de Química* **2013**, 42 (1), 44 - 50
18. Romero V, R.; Zúñica R, L. *Métodos Estadísticos de Ingeniería.*, Primera ed.; Limusa: Mexico, 2008; pp 267-295
19. Montgomery, D. C.; Runger, G.; George, C. *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*; McGraw Hill, 1996
20. Spiegel, M. R. *Estadística.*; McGraw Hill: Madrid, 1991; pp 255-267 y 375-410
21. Ipiña, S. L.; Durand, A. I. *Inferencia estadística y análisis de datos*; Pearson Educacion S.A.; Madrid.; 2008; pp 318-326 y 377-389
22. Villafranca, ; Zúñica Ramajo,. *Métodos Estadísticos en Ingeniería*; Universidad Politécnica de Valencia.: México, 2008

23. Suarez, A. J. M. *Aprovechamiento De Los Residuos Sólidos Provenientes Del Beneficio Del Café, en el Municipio de Betania Antioquia: Usos y Aplicaciones*; Monografía; Corporación Universitaria Lasallista: Caldas, Antioquia, 2012
24. Del Real, J.; Islas, J. Biodegradación anaerobia de las aguas generadas en el despulpado del café. *Colombiana de Biotecnología* **2010**, XII (2), 230 - 239
25. Federación Nacional de Cafeteros-FNC. www.corpoica.org.co, 2005. <http://www.corpoica.org.co/sitioweb/Archivos/Foros/ExtensinFederacinCafeteros.pdf> (accessed June 07, 2014)
26. Puerta Q., G. I.; Rios A., S. Composición química del mucílago de café según el tiempo de fermentación y refrigeración. **2011**, 62 (2), 23-40
27. Vega, H.; y Martínez, H. Adaptación SMTA al tratamiento de aguas residuales del beneficio ecológico del café con el módulo Becolsub. *El Centauro* **2011**, 3 (6), 26-35
28. Ayala, M. J.; Reyes S, D. R. *Determinación de oportunidad de producción más limpia en el beneficio y planta de torrefacción de la Universidad Libre Seccional Socorro*; Monografía; Universidad Libre: Socorro, 2014
29. Del Panta, L.; Dario, R. G. E. G. P. Estudio Sistema de Tratamiento de Las Aguas Mieles en Salcedo. *Red Regional Para El Apoyo A Las Asociaciones De Pequeños Productores De Café. Equipo Técnico Local Del Programa Café y Caffé: República Dominicana* **2012**, 16

30. Rodríguez S., P. R. . F. M. Estudio de la biodegradabilidad anaerobia de las aguas residuales del beneficio húmedo de café. *Interciencia* **2000**, 25 (8), 386-390
31. Infostat. Infostat - software estadístico. <http://www.infostat.com.ar/> (accessed Nov 1, 2015)
32. American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed.; Washington, D.C., 2012
33. Amaya, R. J. L. *Evaluación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales producidas en el desmucilaginado del café*; Trabajo de grado; Universidad Libre: Socorro, 2014
34. Decreto 3930 de 2010. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. www.minambiente.gov.co, 2010. <https://www.minambiente.gov.co/index.php/normativa/decretos>
35. Federación Nacional de Cafeteros de Colombia. <http://www.federaciondecafeteros.org/>, 2013. <http://www.federaciondecafeteros.org/static/files/cifrasinstitucionalidad2013.pdf> (accessed June 06, 2014)
36. Cortés, C.; Plubio, D. *Diseños Factoriales Fraccionario y Metodología del Diseño Robusto de Parámetros*; Monografía; Universidad de Granada, 2013
37. Montgomery, D. C. *Diseño y análisis de experimentos segunda edición*; Editorial Limusa S.A. De C.V: Arizona, 2005
38. Cenicafé. Beneficio Ecológico del café. *Cafetera de Colombia* **1999**, 35 - 48

39. Méndez, R. I.; Pietrogiovanna, J. A.; Santos, B.; Sauri, M. R.; Giacoman, G.; Castillo, E. R. Determinación de la dosis óptima de reactivo de Fentón en un tratamiento de Lixiviados por Fenton-Adsorción. *Int. Contam. Ambie* **2010**, 211-220
40. Zambrano, D. A.; Rodríguez, N.; López, D.; Orozco, P. A.; Zambrano, A. J. *Tratamiento Anaerobio de las Aguas Mieles del Café*; Boletín Técnico No. 29; Cenicafé, 2006
41. U.S. Peroxide, LLC. <http://www.h2o2.com/>.
<http://www.h2o2.com/pages.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent>. (accessed Oct 11, 2014)
42. Portafolio.co. <http://www.portafolio.co>, 2014.
<http://www.portafolio.co/economia/produccion-cafe-colombia-2013-0> (accessed June 07, 2014)
43. Houbron, E.; Cano, V.; Reyes, L. C.; Rustrian, E. www.uv.mx.
http://www.uv.mx/gaceta/gaceta101/101/abciencia/abciencia_08.htm.
(accessed June 06, 2014)
44. Braham, J. E.; Bressani. *Coffee Pulp: Composition, Technology, and Utilization*; Ciudad de Panamá, 1979; pp 5-10 y 15-25
45. Cadena M., E. G.; Gutierrez A., E. J. *Determinación de la eficiencia del sistema de tratamiento Majavita-Cenicafé para la remoción de carga contaminante de las aguas residuales del beneficio de café con desmucilagador en la Hacienda Majavita Socorro Santander*; Monografía; Universidad Libre: Socorro, 2014

46. IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales.
www.ideam.gov.co. <http://www.ideam.gov.co/web/tiempo-y-clima/seguimiento-tiempo> (accessed Nov 10, 2015)

BIBLIOGRAFÍA

Aliaga, S. *Aplicación del proceso de Fenton y Coagulación-Floculación para la regeneración de aguas depuradas*; Tesis; Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial : Zaragoza, 2010

Amaya, R. J. L. *Evaluación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales producidas en el desmucilaginado del café*; Trabajo de grado; Universidad Libre: Socorro, 2014

American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st ed.; Washington, D.C., 2012

Arroyave, J. A.; Garcés, L. F.; Arango, A. Mineralización del colorante Tartrazina mediante un proceso de oxidación avanzada. *Lasallista de Investigación* **2012**, 6 (2), 46 – 53

Arroyave, J. A.; Garcés, L. F.; Mejía, J. Empleo del reactivo de Fenton para la degradación del colorante Tartrazina. *Lasallista de Investigación* **2012**, 6 (1), 27-34

Ayala, M. J.; Reyes S, D. R. *Determinación de oportunidad de producción más limpia en el beneficio y planta de torrefacción de la Universidad Libre Seccional Socorro*; Monografía; Universidad Libre: Socorro, 2014

Azabou, S. e. a. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants Part II. Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent. *Applied Catalysis B: Environmental* **2007**, 77, 166 – 174

Braham, J. E.; Bressani. *Coffee Pulp: Composition, Technology, and Utilization*; Ciudad de Panamá, 1979; pp 5-10 y 15-25

Brito, N.; Betancourt, P.; Rodríguez, D. Ozonización de fenol en soluciones empleando magnetita como catalizador en sistemas ozono y ozono-radiación ultravioleta. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad de Venezuela* **2010**, 25 (2), 12

Cadena M., E. G.; Gutierrez A., E. J. *Determinación de la eficiencia del sistema de tratamiento Majavita-Cenicafé para la remoción de carga contaminante de las aguas residuales del beneficio de café con desmucilagador en la Hacienda Majavita Socorro Santander*; Monografía; Universidad Libre: Socorro, 2014

Cenicafé. Beneficio Ecológico del café. *Cafetera de Colombia* **1999**, 35 – 48

Cortés, C.; Plubio, D. *Diseños Factoriales Fraccionario y Metodología del Diseño Robusto de Parámetros*; Monografía; Universidad de Granada, 2013

Decreto 3930 de 2010. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. www.minambiente.gov.co, 2010.
<https://www.minambiente.gov.co/index.php/normativa/decretos>

Del Panta, L.; Dario, R. G. E. G. P. Estudio Sistema de Tratamiento de Las Aguas Mieles en Salcedo. *Red Regional Para El Apoyo A Las Asociaciones De Pequeños Productores De Café. Equipo Técnico Local Del Programa Café y Caffé: República Dominicana* **2012**, 16

Del Real, J.; Islas, J. Biodegradación anaerobia de las aguas generadas en el despulpado del café. *Colombiana de Biotecnología* **2010**, XII (2), 230 - 239

Doménech, X.; Jardim, W. F.; y Litter, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Eds. M. Blesa. *La Plata, Argentina* **2001**, 3 - 26

Federación Nacional de Cafeteros de Colombia.
<http://www.federaciondecafeteros.org/>, 2013.
<http://www.federaciondecafeteros.org/static/files/cifrasinstitucionalidad2013.pdf>
(accessed June 06, 2014)

Federación Nacional de Cafeteros-FNC. www.corpoica.org.co, 2005.
<http://www.corpoica.org.co/sitioweb/Archivos/Foros/ExtensinFederacinCafeteros.pdf>
(accessed June 07, 2014)

Houbron, E.; Cano, V.; Reyes, L. C.; Rustrian, E. www.uv.mx.
http://www.uv.mx/gaceta/gaceta101/101/abciencia/abciencia_08.htm. (accessed June 06, 2014)

IDEAM Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales.
www.ideam.gov.co. <http://www.ideam.gov.co/web/tiempo-y-clima/seguimiento-tiempo> (accessed Nov 10, 2015)

Infostat. Infostat - software estadístico. <http://www.infostat.com.ar/> (accessed Nov 1, 2015)

Ipiña, S. L.; Durand, A. I. *Inferencia estadística y análisis de datos*; Pearson Educacion S.A.; Madrid:, 2008; pp 318-326 y 377-389

Junior, S. A.; De Sousa, J. F.; Benachour, J. F.; y Rojas, L. O. Oxidación Húmeda de Fenoles con Catalizadores Fe-CeO₂, K-MnO₂/CeO₂/ Paligorsquita Fe/Paligorsquita. *Información Tecnológica* **2011**, 22 (3), 55-68

Kumar, B.; Ulavi, S.; Ramesh, H. S.; Asha, G.; & Pallavi, R. Pretreatment of coffee pulping wastewater by Fento's reagent. *Journal of Chemical Technology* **2012**, *19*, 213 – 217

Machaca G, L. F.). *Ingeniería de las Reacciones Químicas II: Catalíticas y No Catalíticas* ; Trabajo de investigación; Universidad Nacional de Callao: Callao, 2011

Méndez, R. I.; Pietrogiovanna, J. A.; Santos, B.; Sauri, M. R.; Giacoman, G.; Castillo, E. R. Determinación de la dosis óptima de reactivo de Fentón en un tratamiento de Lixiviados por Fenton-Adsorción. *Int. Contam. Ambie* **2010**, 211-220

Méndez, R.; García, R. R.; Castillo, E. R.; y Sauri, M. R. Tratamiento de lixiviados por oxidación Fenton. *Ingeniería e Investigación* **2010**, *30* (1), 80 – 85

Montgomery, D. C. *Diseño y análisis de experimentos segunda edicion*; Editorial Limusa S.A. De C.V: Arizona, 2005

Montgomery, D. C.; Runger, G.; George, C. *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería*; McGraw Hill, 1996

Portafolio.co. <http://www.portafolio.co>, 2014.
<http://www.portafolio.co/economia/produccion-cafe-colombia-2013-0> (accessed June 07, 2014)

Primo, M. *Mejoras en el Tratamiento de Lixiviados de Vertedero de RSU Mediante Procesos de Oxidación Avanzada*; Tesis doctoral; Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicaciones, Universidad de Cantabria, 2008
Puerta Q., G. I.; Rios A., S. Composición química del mucílago de café según el tiempo de fermentación y refrigeración. **2011**, *62* (2), 23-40

Quiroga, R. Y.; Salazar, L. A.; Castillo; L.F. *Diagnóstico del tratamiento de aguas residuales mediante los sistemas Cenicafé y Majavita del beneficio ecológico del café con módulo Becolsub en la Hacienda Majavita.*; Trabajo de grado; Universidad Libre: Socorro, 2013

Rodríguez S., P. R. . F. M. Estudio de la biodegradabilidad anaerobia de las aguas residuales del beneficio húmedo de café. *Interciencia* **2000**, 25 (8), 386-390

Romero V, R.; Zúnica R, L. *Métodos Estadísticos de Ingeniería.*, Primera ed.; Limusa: Mexico, 2008; pp 267-295

Salvador, M. D.; Amigo, V.; Nuez, A. *Caracterización de fibras vegetales utilizadas como refuerzo en matrices termoplásticos*; Monografía; Instituto Tecnológico de Materiales, Universidad de Valencia: España, 2007

Sanabria, N. R.; Molina, R. a. M. S. Development of Pillared Clays for Wet Hydrogen Peroxide Oxidation of Phenol and Its Application in the Posttreatment of Coffee Wasterwater. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 17

Spiegel, M. R. *Estadística.*; McGraw Hill: Madrid, 1991; pp 255-267 y 375-410

Suarez, A. J. M. *Aprovechamiento De Los Residuos Sólidos Provenientes Del Beneficio Del Café, en el Municipio de Betania Antioquia: Usos y Aplicaciones*; Monografía; Corporación Universitaria Lasallista: Caldas, Antioquia, 2012

Tarazona, R. A.; Peña, D. P. *Estudio de la remoción de coliformes en aguas naturales utilizando un filtro tipo cartucho empacado con nanocompositos de fibras de fique con nanopartículas de plata*; Trabajo de grado; Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga, 2011

Tello, R. *Optimización de Tecnologías Fotocatalíticas de Oxidación avanzada Aplicada al Tratamiento de Residuos Líquidos de Laboratorio.*; Tesis Doctoral; Universidad de las Palmas : Gran Canaria, 2000

Torres, A.; Carriazo, J. G.; Sanabria, N. R. Síntesis y caracterización de Bentonita modificada con especies de TiO₂ y Fe-TiO₂ obtenidas del mineral Ilmenita. *Colombian de Química* **2013**, 42 (1), 44 – 50

U.S. Peroxide, LLC. <http://www.h2o2.com/>.
<http://www.h2o2.com/pages.aspx?pid=143&name=General-Chemistry-of-Fenton-s-Reagent>. (accessed Oct 11, 2014)

Vega, H.; y Martínez, H. Adaptación SMTA al tratamiento de aguas residuales del beneficio ecológico del café con el módulo Becolsub. *El Centauro* **2011**, 3 (6), 26-35

Villafranca, ; Zúnica Ramajo,. *Métodos Estadísticos en Ingeniería*; Universidad Politécnica de Valencia.: México, 2008

Zambrano, D. A.; Rodríguez, N.; López, D.; Orozco, P. A.; Zambrano, A. J. *Tratamiento Anaerobio de las Aguas Mielles del Café*; Boletín Técnico No. 29; Cenicafé, 2006

ANEXOS

ANEXO A. Tabla de remoción de DQO dosificando H₂O₂ y FeSO₄·7H₂O

| Tratamiento | H ₂ O ₂ mM | Fe ⁺² mM | pH | n | Remoción DQO Media % | D.E. | Mínimo | Máximo |
|-------------|-------------------------------------|------------------------|-----|---|----------------------------|-------|--------|--------|
| 1 | 166 | 11 | 2,8 | 3 | 31,8 | 11,7 | 21,1 | 44,3 |
| 2 | 166 | 11 | 3,9 | 3 | 25,27 | 1,8 | 23,9 | 27,3 |
| 3 | 166 | 11 | 7 | 3 | 25,47 | 10,28 | 13,6 | 31,4 |
| 4 | 166 | 22 | 2,8 | 3 | 31,6 | 9,9 | 25,2 | 43 |
| 5 | 166 | 22 | 3,9 | 3 | 25,23 | 16,92 | 6,1 | 38,2 |
| 6 | 166 | 22 | 7 | 3 | 47,73 | 8,26 | 38,2 | 52,5 |
| 7 | 166 | 169 | 2,8 | 3 | 20,2 | 17,07 | 2,7 | 36,8 |
| 8 | 166 | 169 | 3,9 | 3 | 30,9 | 12,41 | 19,8 | 44,3 |
| 9 | 166 | 169 | 7 | 3 | 42,77 | 3,06 | 39,6 | 45,7 |
| 10 | 270 | 11 | 2,8 | 3 | 37,07 | 3,25 | 33,4 | 39,6 |
| 11 | 270 | 11 | 3,9 | 3 | 38,87 | 8,05 | 30 | 45,7 |
| 12 | 270 | 11 | 7 | 3 | 15,23 | 8,12 | 10,2 | 24,6 |
| 13 | 270 | 22 | 2,8 | 3 | 46,37 | 10,75 | 36,8 | 58 |
| 14 | 270 | 22 | 3,9 | 3 | 38,87 | 2,99 | 36,8 | 42,3 |
| 15 | 270 | 22 | 7 | 3 | 50,67 | 12,25 | 36,8 | 60 |
| 16 | 270 | 169 | 2,8 | 3 | 42,53 | 6,53 | 35,5 | 48,4 |
| 17 | 270 | 169 | 3,9 | 3 | 48,87 | 3,06 | 45,7 | 51,8 |
| 18 | 270 | 169 | 7 | 3 | 45,93 | 3,36 | 43,7 | 49,8 |
| 19 | 333 | 11 | 2,8 | 3 | 49,37 | 5,01 | 43,7 | 53,2 |
| 20 | 333 | 11 | 3,9 | 3 | 48,43 | 8,28 | 40,9 | 57,3 |
| 21 | 333 | 11 | 7 | 3 | 7,47 | 13,31 | -5,5 | 21,1 |
| 22 | 333 | 22 | 2,8 | 3 | 49,33 | 12,31 | 36,8 | 61,4 |
| 23 | 333 | 22 | 3,9 | 3 | 42,53 | 6,45 | 36,2 | 49,1 |
| 24 | 333 | 22 | 7 | 3 | 50,27 | 14,65 | 35,5 | 64,8 |
| 25 | 333 | 169 | 2,8 | 3 | 38,63 | 2,08 | 36,8 | 40,9 |

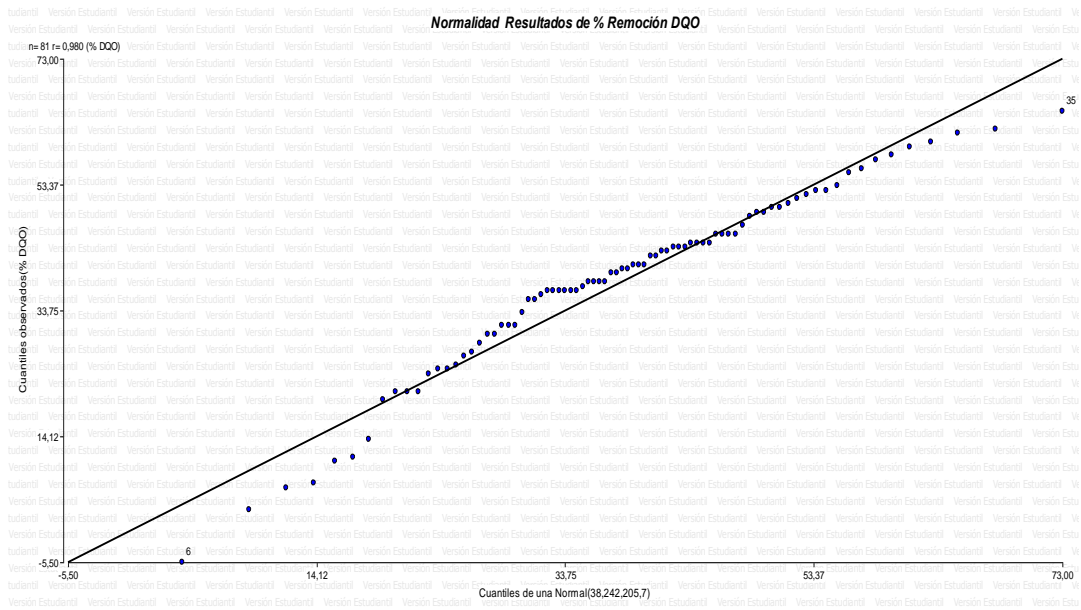
| Tratamiento | H ₂ O ₂ mM | Fe ⁺² mM | pH | n | Remoción DQO Media % | D.E. | Mínimo | Máximo |
|-------------|-------------------------------------|------------------------|-----|---|----------------------------|-------|--------|--------|
| 26 | 333 | 169 | 3,9 | 3 | 51,8 | 10,19 | 40,2 | 59,3 |
| 27 | 333 | 169 | 7 | 3 | 49,33 | 11,39 | 40,2 | 62,1 |

Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de porcentaje de remoción de DQO dosificando H₂O₂ y FeSO₄·7H₂O

| Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|----------------|----|----------------|-------------------|------|
| % Remoción DQO | 81 | 0,69 | 0,54 | 25,4 |

| Variables | Suma de cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | F calculado | p-valor |
|---|-------------------|--------------------|------------------|-------------|---------|
| Modelo | 11359,63 | 26 | 436,91 | 4,63 | <0,0001 |
| H ₂ O ₂ | 2084,21 | 2 | 1042,1 | 11,04 | 0,0001 |
| Fe ⁺² | 2148,8 | 2 | 1074,4 | 11,38 | 0,0001 |
| pH | 45,84 | 2 | 22,92 | 0,24 | 0,7852 |
| H ₂ O ₂ *Fe ⁺² | 323,83 | 4 | 80,96 | 0,86 | 0,4952 |
| H ₂ O ₂ *pH | 1582,69 | 4 | 395,67 | 4,19 | 0,005 |
| Fe ⁺² *pH | 4633,35 | 4 | 1158,34 | 12,27 | <0,0001 |
| H ₂ O ₂ *Fe ⁺² *pH | 540,92 | 8 | 67,61 | 0,72 | 0,676 |
| Error | 5096,69 | 54 | 94,38 | | |
| Total | 16456,32 | 80 | | | |

Gráfico de normalidad para porcentaje de remoción de DQO dosificando H_2O_2 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$



**ANEXO B. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de remoción de
Turbiedad dosificando H₂O₂ y FeSO₄.7H₂O**

| Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|-----------------------------|----|----------------|-------------------|-------|
| % Remoción Turbiedad | 81 | 0,53 | 0,3 | 67,87 |

| Variables | Suma de | Grados de | Cuadrados | F calculado | p-valor |
|--|-----------|-----------|-----------|-------------|---------|
| Modelo | 63785,57 | 26 | 2453,29 | 2,3 | 0,005 |
| H₂O₂ | 11475,38 | 2 | 5737,69 | 5,37 | 0,0075 |
| Fe⁺² | 13748,67 | 2 | 6874,34 | 6,43 | 0,0031 |
| pH | 1434,05 | 2 | 717,02 | 0,67 | 0,5153 |
| H₂O₂*Fe⁺² | 6323,87 | 4 | 1580,97 | 1,48 | 0,2212 |
| H₂O₂*pH | 6314,21 | 4 | 1578,55 | 1,48 | 0,2218 |
| Fe⁺²*pH | 7163,7 | 4 | 1790,92 | 1,68 | 0,1689 |
| H₂O₂*Fe⁺²*pH | 17325,7 | 8 | 2165,71 | 2,03 | 0,0603 |
| Error | 57692,87 | 54 | 1068,39 | | |
| Total | 121478,43 | 80 | | | |

**Tabla de efectos de variables en la remoción de turbiedad dosificando H₂O₂ y
FeSO₄.7H₂O**

1. EFECTOS SENCILLOS

| H ₂ O ₂ mM | Remoción Turbiedad % Media | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | |
|----------------------------------|-------------------------------|----|-------|--------|--------|-----|---|
| 166 | 33,36 | 27 | 51,48 | -155,8 | 95 | A | |
| 270 | 48,62 | 27 | 29,16 | -1,5 | 96,6 | A | B |
| 333 | 62,5 | 27 | 27,01 | -8,7 | 94,2 | | B |

| Fe ⁺² mM | Remoción Turbiedad % Media | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | |
|---------------------|-------------------------------|----|-------|--------|--------|-----|---|
| 11 | 33,17 | 27 | 33,19 | -11 | 95 | A | |
| 169 | 46,38 | 27 | 22,24 | 17,1 | 96,6 | A | |
| 22 | 64,93 | 27 | 50,47 | -155,8 | 94,2 | | B |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

ANEXO C. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de porcentaje de remoción de color aparente dosificando H₂O₂ y FeSO₄.7H₂O

| Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|-------------------------|----|----------------|-------------------|-------|
| Remoción color aparente | 81 | 0,52 | 0,28 | 126,3 |

| Variables | Suma de cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | F calculado | p-valor |
|---|-------------------|--------------------|------------------|-------------|---------|
| Modelo | 6273727,2 | 26 | 241297,2 | 2,21 | 0,0072 |
| H ₂ O ₂ | 38724,88 | 2 | 19362,44 | 0,18 | 0,8383 |
| Fe ⁺² | 4748739,4 | 2 | 2374369,7 | 21,7 | <0,0001 |
| pH | 286461,7 | 2 | 143230,85 | 1,31 | 0,2785 |
| H ₂ O ₂ *Fe ⁺² | 490072,93 | 4 | 122518,23 | 1,12 | 0,3568 |
| H ₂ O ₂ *pH | 305084,56 | 4 | 76271,14 | 0,7 | 0,5973 |
| Fe ⁺² *pH | 64087,04 | 4 | 16021,76 | 0,15 | 0,9638 |
| H ₂ O ₂ *Fe ⁺² *pH | 340556,65 | 8 | 42569,58 | 0,39 | 0,9218 |
| Error | 5907924,2 | 54 | 109406 | | |
| Total | 12181651 | 80 | | | |

Tabla de efectos de variables en la remoción del color aparente de FeSO₄.7H₂O

1. EFECTO SENCILLOS

| Fe ⁺² mM | Remoción Color | | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | |
|---------------------|-------------------|----|--------|--------|--------|-----|---|
| | Aparente Medias % | n | | | | | |
| 169 | -600,4 | 27 | 406,72 | -1804 | -23,1 | A | |
| 11 | -138,01 | 27 | 342,09 | -1745 | 28,4 | | B |
| 22 | -47,55 | 27 | 58,63 | -240 | 18,5 | | B |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,05)

ANEXO D. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de remoción de Conductividad dosificando H₂O₂ y FeSO₄.7H₂O

| Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|------------------------------|----|----------------|-------------------|-------|
| Aumento Conductividad, mS/cm | 81 | 0,8 | 0,7 | 35,22 |

| Variables | Suma de cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | F calculado | p-valor |
|---|-------------------|--------------------|------------------|-------------|---------|
| Modelo | 1171,47 | 26 | 45,06 | 8,13 | <0,0001 |
| H ₂ O ₂ | 3,85 | 2 | 1,93 | 0,35 | 0,708 |
| Fe ⁺² | 1013,44 | 2 | 506,72 | 91,43 | <0,0001 |
| pH | 47,33 | 2 | 23,66 | 4,27 | 0,019 |
| H ₂ O ₂ *Fe ⁺² | 16,18 | 4 | 4,04 | 0,73 | 0,5756 |
| H ₂ O ₂ *pH | 31,18 | 4 | 7,8 | 1,41 | 0,2442 |
| Fe ⁺² *pH | 4,04 | 4 | 1,01 | 0,18 | 0,9466 |
| H ₂ O ₂ *Fe ⁺² *pH | 55,45 | 8 | 6,93 | 1,25 | 0,2886 |
| Error | 299,28 | 54 | 5,54 | | |
| Total | 1470,76 | 80 | | | |

Tabla de medias de aumento de la conductividad dosificando H₂O₂ y FeSO₄.7H₂O

1. EFECTOS SENCILLOS

| Fe ⁺² mM | Medias mS/cm | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | |
|---------------------|--------------|----|------|--------|--------|-----|---|
| 11 | 3,62 | 27 | 1,99 | 1,73 | 11,43 | A | |
| 22 | 4,8 | 27 | 2,37 | 2,93 | 14,95 | A | |
| 169 | 11,64 | 27 | 2,83 | 1,73 | 14,88 | | B |
| pH | Medias mS/cm | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | |
| 7 | 5,66 | 27 | 3,86 | 1,73 | 12,3 | A | |
| 3,9 | 6,90 | 27 | 4,71 | 1,73 | 14,95 | A | B |
| 2,8 | 7,49 | 27 | 4,2 | 2,41 | 14,88 | | B |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

ANEXO E. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de aumento de sólidos sedimentables H₂O₂ y FeSO₄.7H₂O

| Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|----------------------------|----|----------------|-------------------|-------|
| Sólidos Sedimentables mL/L | 81 | 0,79 | 0,69 | 55,42 |

| Factores Variables | Suma de cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | F calculado | p-valor |
|---|-------------------|--------------------|------------------|-------------|---------|
| Modelo | 60016,85 | 26 | 2308,34 | 7,74 | <0,0001 |
| H ₂ O ₂ | 9255,31 | 2 | 4627,66 | 15,52 | <0,0001 |
| Fe ⁺² | 29404,16 | 2 | 14702,08 | 49,32 | <0,0001 |
| pH | 777,75 | 2 | 388,87 | 1,3 | 0,2797 |
| H ₂ O ₂ *Fe ⁺² | 5460,75 | 4 | 1365,19 | 4,58 | 0,0029 |
| H ₂ O ₂ *pH | 1658,99 | 4 | 414,75 | 1,39 | 0,2493 |
| Fe ⁺² *pH | 10222,12 | 4 | 2555,53 | 8,57 | <0,0001 |
| H ₂ O ₂ *Fe ⁺² *pH | 3237,76 | 8 | 404,72 | 1,36 | 0,2361 |
| Error | 16097,45 | 54 | 298,1 | | |
| Total | 76114,3 | 80 | | | |

Tabla de medias de sólidos sedimentables presentes dosificando H₂O₂ y FeSO₄.7H₂O

1. EFECTOS SENCILLOS

| H ₂ O ₂ mM | Sólidos Sedimentables Medias mL/L | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | |
|----------------------------------|-----------------------------------|----|-------|--------|--------|-----|---|
| 333 | 20,54 | 27 | 16,9 | 1,1 | 146,1 | A | |
| 270 | 27,14 | 27 | 21,81 | 1,1 | 95,5 | A | |
| 166 | 45,79 | 27 | 16,9 | 1,1 | 79,5 | | B |

| Fe +2 mM | Sólidos Sedimentables Medias mL/L | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | |
|-----------------|--|----------|-------------|---------------|---------------|------------|---|
| 22 | 17,42 | 27 | 12,89 | 1,1 | 47,6 | A | |
| 11 | 17,95 | 27 | 10,53 | 4,4 | 50,6 | A | |
| 169 | 58,1 | 27 | 38,98 | 16,7 | 146,1 | | B |

2. EFECTOS DE INTERACCIÓN

| H₂O₂ mM | Fe +2 mM | Sólidos Sedimentables Medias mL/L | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | | | | |
|--------------------------------------|-----------------|--|----------|-------------|---------------|---------------|------------|---|---|--|---|
| 333 | 22 | 11,06 | 9 | 5,23 | 4,4 | 18,8 | A | | | | |
| 333 | 11 | 11,8 | 9 | 6,62 | 1,1 | 20,5 | A | | | | |
| 270 | 11 | 17,41 | 9 | 11,14 | 1,1 | 31,3 | A | | | | |
| 270 | 22 | 17,62 | 9 | 14,52 | 4,8 | 50,6 | A | | | | |
| 166 | 22 | 23,59 | 9 | 5,83 | 15,4 | 33,3 | A | B | | | |
| 166 | 11 | 24,63 | 9 | 16,7 | 1,1 | 47,6 | A | B | | | |
| 333 | 169 | 38,77 | 9 | 17,2 | 20,5 | 79,5 | | B | C | | |
| 270 | 169 | 46,4 | 9 | 24,2 | 22 | 95,5 | | | C | | |
| 166 | 169 | 89,13 | 9 | 48,98 | 16,7 | 146,1 | | | | | D |

| Fe +2 mM | pH | Sólidos Sedimentables Medias mL/L | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | | | | |
|-----------------|-----------|--|----------|-------------|---------------|---------------|------------|---|---|--|---|
| 11 | 7 | 8,79 | 9 | 9,49 | 1,1 | 27,8 | A | | | | |
| 22 | 7 | 12,6 | 9 | 11,14 | 4,4 | 33,3 | A | B | | | |
| 11 | 2,8 | 18,64 | 9 | 14,03 | 2,5 | 47,6 | A | B | | | |
| 22 | 3,9 | 19,11 | 9 | 13,27 | 8,4 | 50,6 | A | B | | | |
| 22 | 2,8 | 20,56 | 9 | 4,47 | 14,7 | 27,5 | A | B | | | |
| 11 | 3,9 | 26,41 | 9 | 8,8 | 16,5 | 38,5 | | B | | | |
| 169 | 2,8 | 43,92 | 9 | 23,83 | 16,7 | 94,7 | | | C | | |
| 169 | 3,9 | 46,1 | 9 | 32,99 | 22 | 126,8 | | | C | | |
| 169 | 7 | 84,28 | 9 | 46,08 | 20,5 | 146,1 | | | | | D |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

ANEXO F. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de disminución de pH al dosificar H₂O₂ y FeSO₄·7H₂O

| Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|----------------|----|----------------|-------------------|-------|
| Disminución pH | 81 | 0,95 | 0,93 | 21,07 |

| Factores Variables | Suma de cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | F calculado | p-valor |
|---|-------------------|--------------------|------------------|-------------|---------|
| Modelo | 170,85 | 26 | 6,57 | 41,74 | <0,0001 |
| H ₂ O ₂ | 0,83 | 2 | 0,42 | 2,64 | 0,0803 |
| Fe ⁺² | 3,47 | 2 | 1,74 | 11,03 | 0,0001 |
| pH | 163,21 | 2 | 81,61 | 518,42 | <0,0001 |
| H ₂ O ₂ *Fe ⁺² | 0,22 | 4 | 0,05 | 0,35 | 0,8436 |
| H ₂ O ₂ *pH | 0,51 | 4 | 0,13 | 0,82 | 0,5203 |
| Fe ⁺² *pH | 1,76 | 4 | 0,44 | 2,8 | 0,0349 |
| H ₂ O ₂ *Fe ⁺² *pH | 0,83 | 8 | 0,1 | 0,66 | 0,7225 |
| Error | 8,5 | 54 | 0,16 | | |
| Total | 179,35 | 80 | | | |

Tabla resultados de Disminución del pH

1.EFECTOS SENCILLOS

| Fe ⁺² mM | Medias | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | |
|---------------------|--------|----|------|--------|--------|-----|---|
| 11 | 1,6 | 27 | 1,45 | -1,06 | 4,78 | A | |
| 22 | 1,95 | 27 | 1,39 | 0,48 | 4,11 | | B |
| 169 | 2,1 | 27 | 1,65 | 0,29 | 4,54 | | B |

| pH | Medias | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | |
|-----|--------|----|------|--------|--------|-----|---|
| 2,8 | 0,47 | 27 | 0,43 | -1,06 | 0,83 | A | |
| 3,9 | 1,36 | 27 | 0,22 | 0,78 | 1,59 | | B |
| 7 | 3,82 | 27 | 0,62 | 2,46 | 4,78 | | C |

2. EFECTOS DE INTERACCIÓN

| Fe ⁺² mM | pH | Medias | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | | | | | |
|---------------------|-----|--------|---|------|--------|--------|-----|---|---|---|---|---|
| 11 | 2,8 | 0,25 | 9 | 0,69 | -1,06 | 0,74 | A | | | | | |
| 169 | 2,8 | 0,52 | 9 | 0,13 | 0,29 | 0,67 | A | B | | | | |
| 22 | 2,8 | 0,63 | 9 | 0,13 | 0,48 | 0,83 | | B | | | | |
| 11 | 3,9 | 1,22 | 9 | 0,27 | 0,78 | 1,48 | | | C | | | |
| 22 | 3,9 | 1,39 | 9 | 0,18 | 1,1 | 1,58 | | | C | | | |
| 169 | 3,9 | 1,47 | 9 | 0,11 | 1,3 | 1,59 | | | C | | | |
| 11 | 7 | 3,34 | 9 | 0,8 | 2,46 | 4,78 | | | | D | | |
| 22 | 7 | 3,82 | 9 | 0,23 | 3,45 | 4,11 | | | | | E | |
| 169 | 7 | 4,31 | 9 | 0,19 | 3,91 | 4,54 | | | | | | F |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

**ANEXO G. Tabla de remociones al efluente del postratamiento con carbón
activado**

| H ₂ O ₂ | Fe ⁺² | pH | n | REMOCIÓN | | |
|-------------------------------|------------------|-----|---|-----------|---------|---------------|
| | | | | Turbiedad | Color | Conductividad |
| mM | mM | UpH | | % Media | % Media | % Media |
| 166 | 11 | 2,8 | 3 | 98,5 | 91,9 | 6,5 |
| 166 | 11 | 3,9 | 3 | 96,3 | 83,9 | -6,1 |
| 166 | 11 | 7 | 3 | 85,4 | 81,1 | -1,7 |
| 166 | 22 | 2,8 | 3 | 95,3 | 90,6 | 10,9 |
| 166 | 22 | 3,9 | 3 | 98,8 | 90,2 | 3,1 |
| 166 | 22 | 7 | 3 | 89,4 | 66,4 | 13,6 |
| 166 | 169 | 2,8 | 3 | 98,1 | 81,6 | 3,2 |
| 166 | 169 | 3,9 | 3 | 94,9 | 78,2 | -3,4 |
| 166 | 169 | 7 | 3 | 95,8 | 89,1 | 6,1 |
| 270 | 11 | 2,8 | 3 | 98,4 | 85,0 | -9,8 |
| 270 | 11 | 3,9 | 3 | 99,4 | 81,4 | 1,7 |
| 270 | 11 | 7 | 3 | 98,8 | 81,4 | -3,6 |
| 270 | 22 | 2,8 | 3 | 97,9 | 83,1 | 6,5 |
| 270 | 22 | 3,9 | 3 | 49,8 | 85,5 | 16,2 |
| 270 | 22 | 7 | 3 | 89,5 | 72,9 | 3,9 |
| 270 | 169 | 2,8 | 3 | 99,8 | 84,4 | -8,5 |
| 270 | 169 | 3,9 | 3 | 99,3 | 84,7 | -12,9 |
| 270 | 169 | 7 | 3 | 96,4 | 73,2 | 2,5 |
| 333 | 11 | 2,8 | 3 | 99,2 | 68,3 | 45,4 |
| 333 | 11 | 3,9 | 3 | 98,5 | 74,9 | -8,0 |
| 333 | 11 | 7 | 3 | 99,7 | 86,0 | -6,9 |
| 333 | 22 | 2,8 | 3 | 99,3 | 88,0 | -26,9 |
| 333 | 22 | 3,9 | 3 | 98,2 | 81,7 | -62,3 |
| 333 | 22 | 7 | 3 | 98,0 | 61,1 | 5,2 |
| 333 | 169 | 2,8 | 3 | 99,2 | 76,0 | -12,8 |
| 333 | 169 | 3,9 | 3 | 98,3 | 83,2 | -4,4 |
| 333 | 169 | 7 | 3 | 87,9 | 69,1 | 1,3 |
| PROMEDIO | | | | 94,8 | 80,5 | -1,5 |

**ANEXO H. Tabla de separación de sólidos del agua residual de
desmucilagianado de café**

| Tiempo separación | Sólidos Flotantes | | Sólidos Sedimentables | | Agua residual separada |
|-------------------|-------------------|------------------|-----------------------|------|------------------------|
| | media, mL/L | Desvi. Est, mL/L | media, mL/L | D.E. | media mL/L |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 31 | 172 | 0 | 0 | 31 |
| 5 | 120 | 317 | 0 | 0 | 120 |
| 6 | 143 | 307 | 2 | 9 | 141 |
| 7 | 183 | 355 | 2 | 6 | 182 |
| 8 | 682 | 270 | 10 | 23 | 672 |
| 9 | 452 | 201 | 27 | 65 | 425 |
| 10 | 316 | 98 | 15 | 38 | 301 |
| 11 | 260 | 61 | 18 | 33 | 242 |
| 12 | 221 | 49 | 28 | 47 | 193 |
| 13 | 267 | 58 | 70 | 113 | 197 |

ANEXO I. Tabla resultados para la remoción DQO por H₂O₂-Nanocomposito Fe₃O₄

| H ₂ O ₂ mM | Fe mM | Remoción DQO Medias % | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS |
|----------------------------------|-------|-----------------------|---|-------|--------|--------|-----|
| 40 | 1,29 | -7,1 | 2 | 1,13 | -7,9 | -6,3 | A |
| 156 | 1,29 | 15,45 | 2 | 5,02 | 11,9 | 19,0 | A |
| 97 | 1,29 | 15,45 | 2 | 11,81 | 7,1 | 23,8 | A |
| 97 | 0,65 | 19,4 | 2 | 19,66 | 5,5 | 33,3 | A |
| 97 | 2,79 | 23 | 2 | 1,13 | 22,2 | 23,8 | A |
| 156 | 0,65 | 23,75 | 2 | 38,11 | -3,2 | 50,7 | A |
| 156 | 2,79 | 25,35 | 2 | 21,28 | 10,3 | 40,4 | A |
| 40 | 0,65 | 26,55 | 2 | 6,15 | 22,2 | 30,9 | A |
| 40 | 2,79 | 29,3 | 2 | 24,61 | 11,9 | 46,7 | A |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

**ANEXO J. Tabla resultados para la remoción turbiedad por H₂O₂-
Nanocomposito Fe₃O₄**

| H2O2 mM | Fe mM | Medias | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS |
|----------------|--------------|---------------|----------|-------------|---------------|---------------|------------|
| 156 | 1,29 | 7,65 | 2 | 17,3 | -4,6 | 19,9 | A |
| 40 | 2,79 | 8,9 | 2 | 22,1 | -6,7 | 24,5 | A |
| 97 | 2,79 | 11,5 | 2 | 12,3 | 2,8 | 20,2 | A |
| 97 | 1,29 | 13,75 | 2 | 14,2 | 3,7 | 23,8 | A |
| 97 | 0,65 | 16,3 | 2 | 14,3 | 6,2 | 26,4 | A |
| 156 | 0,65 | 16,8 | 2 | 18,8 | 3,5 | 30,1 | A |
| 156 | 2,79 | 19,4 | 2 | 4,2 | 16,4 | 22,4 | A |
| 40 | 0,65 | 21,85 | 2 | 3,8 | 19,2 | 24,5 | A |
| 40 | 1,29 | 24,75 | 2 | 8,8 | 18,5 | 31 | A |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

**ANEXO K1. Tabla resultados para la remoción color aparente por H₂O₂-
Nanocomposito Fe₃O₄**

| H ₂ O ₂ mM | Fe mM | Remoción Color Aparente Medias % | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | |
|----------------------------------|-------|--|---|-------|--------|--------|-----|---|
| 40 | 1,29 | 14,85 | 2 | 21 | 0 | 29,7 | A | |
| 97 | 1,29 | 16,2 | 2 | 15,27 | 5,4 | 27 | A | |
| 40 | 2,79 | 21,6 | 2 | 19,09 | 8,1 | 35,1 | A | |
| 40 | 0,65 | 32,4 | 2 | 0 | 32,4 | 32,4 | A | B |
| 97 | 0,65 | 35,1 | 2 | 3,82 | 32,4 | 37,8 | A | B |
| 97 | 2,79 | 37,8 | 2 | 0 | 37,8 | 37,8 | A | B |
| 156 | 2,79 | 43,2 | 2 | 0 | 37,8 | 37,8 | A | B |
| 156 | 1,29 | 43,25 | 2 | 11,53 | 35,1 | 51,4 | A | B |
| 156 | 0,65 | 52,7 | 2 | 21,07 | 37,8 | 67,6 | | B |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

ANEXO L. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de remoción de conductividad al dosificar H₂O₂ y Nanocomposito Fe₃O₄-Fique

| Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|--------------------------|----|----------------|-------------------|--------|
| % Remoción conductividad | 18 | 0,79 | 0,61 | 127,21 |

| Factores Variables | Suma de cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | F calculado | p-valor |
|--|-------------------|--------------------|------------------|-------------|---------|
| Modelo. | 715,94 | 8 | 89,49 | 4,32 | 0,0214 |
| H ₂ O ₂ mM | 113,67 | 2 | 56,84 | 2,74 | 0,1175 |
| Fe mM | 505,89 | 2 | 252,94 | 12,2 | 0,0027 |
| H ₂ O ₂ mM*Fe mM | 96,38 | 4 | 24,1 | 1,16 | 0,3887 |
| Error | 186,55 | 9 | 20,73 | | |
| Total | 902,49 | 17 | | | |

Tabla resultados para la remoción de Conductividad por H₂O₂-Nanocomposito Fe₃O₄

1. Efecto sencillo Fe

| Fe mM | Medias | n | DE | Mínimo | Máxima | DMS | |
|-------|--------|---|------|--------|--------|-----|---|
| 2,79 | -9,46 | 6 | 5,56 | -14,41 | -1,69 | A | |
| 1,29 | -4,66 | 6 | 6,69 | -12,71 | 5,08 | A | |
| 0,65 | 3,39 | 6 | 1,93 | 0,85 | 5,08 | | B |

2. Efecto interacción H₂O₂-Fe

| H ₂ O ₂ mM | Fe mM | Medias | n | DMS | | |
|----------------------------------|-------|--------|---|-----|---|---|
| 97 | 2,79 | -14,41 | 2 | A | | |
| 156 | 2,79 | -8,9 | 2 | A | | |
| 156 | 1,29 | -8,05 | 2 | A | B | |
| 97 | 1,29 | -7,63 | 2 | A | B | |
| 40 | 2,79 | -5,08 | 2 | A | B | C |
| 40 | 1,29 | 1,7 | 2 | | B | C |
| 40 | 0,65 | 2,97 | 2 | | | C |
| 156 | 0,65 | 3,39 | 2 | | | C |
| 97 | 0,65 | 3,81 | 2 | | | C |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

**ANEXO M. Tabla resultados para la remoción de Sólidos Sedimentables por
H₂O₂-Nanocomposito Fe₃O₄**

| H₂O₂ mM | Fe mM | Remoción Sol. Sedimentables Medias % | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS |
|--------------------------------------|--------------|---|----------|-------------|---------------|---------------|------------|
| 97 | 2,79 | 60 | 2 | 0 | 60 | 60 | A |
| 40 | 2,79 | 60 | 2 | 28,28 | 40 | 80 | A |
| 156 | 0,65 | 60 | 2 | 0 | 60 | 60 | A |
| 156 | 1,29 | 60 | 2 | 0 | 60 | 60 | A |
| 97 | 1,29 | 70 | 2 | 14,14 | 60 | 80 | A |
| 156 | 2,79 | 80 | 2 | 0 | 80 | 80 | A |
| 40 | 0,65 | 80 | 2 | 0 | 80 | 80 | A |
| 40 | 1,29 | 80 | 2 | 0 | 80 | 80 | A |
| 97 | 0,65 | 80 | 2 | 0 | 80 | 80 | A |

ANEXO N. Análisis de Varianza (ANOVA) para los datos de consumo de H₂O₂ al dosificar H₂O₂ y Nanocomposito Fe₃O₄-Fique

| Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|--|----|----------------|-------------------|-------|
| Consumo H ₂ O ₂ mg/L | 18 | 0,89 | 0,8 | 29,87 |

| Factores Variables | Suma de cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | F calculado | p-valor |
|--|-------------------|--------------------|------------------|-------------|---------|
| Modelo. | 20584964 | 8 | 2573120,5 | 9,26 | 0,0015 |
| H ₂ O ₂ mM | 17501630,7 | 2 | 8750815,35 | 31,5 | 0,0001 |
| Fe mM | 444444,44 | 2 | 222222,22 | 0,8 | 0,4789 |
| H ₂ O ₂ mM*Fe mM | 2638888,89 | 4 | 659722,22 | 2,38 | 0,1293 |
| Error | 2500000 | 9 | 277777,78 | | |
| Total | 23084964 | 17 | | | |

Tabla de resultados para el consumo de H₂O₂ por dosificación de H₂O₂-Nanocomposito Fe₃O₄

| H ₂ O ₂ mM | Consumo Medias, mg/L | n | D.E. | Mínimo | Máximo | DMS | | |
|----------------------------------|----------------------|---|--------|--------|--------|-----|---|---|
| 40 | 681,23 | 6 | 258,2 | 347,9 | 847,9 | A | | |
| 97 | 1544,8 | 6 | 821,58 | 794,8 | 2294,8 | | B | |
| 156 | 3066,5 | 6 | 612,37 | 2816,5 | 4316,5 | | | C |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,05)

**ANEXO O. Tabla de remociones para tratamiento con H₂O₂ y FeSO₄.7H₂O
para diferentes pHs**

| pH | H ₂ O ₂ mM | Fe ⁺² mM | [H ₂ O ₂]/ [Fe ⁺²] | n | Remoción | | | Aumento | | Disminución |
|-----|-------------------------------------|------------------------|--|---|---------------|---------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| | | | | | DQO %Media | turbiedad %Media | Color Aparente %Media | Cond Media mS/cm | Sólidos Sedim. Media mL/L | pH efluente Media UpH |
| 2,8 | 166 | 11 | 15,1 | 3 | 31,8 | 12,7 | -243,23 | 3,17 | 27,7 | -0,04 |
| 2,8 | 166 | 22 | 7,5 | 3 | 31,6 | 46,3 | -44,57 | 5,4 | 22,77 | 0,54 |
| 2,8 | 166 | 169 | 1,0 | 3 | 20,2 | 36,6 | -269,5 | 10,45 | 58,87 | 0,38 |
| 2,8 | 270 | 11 | 24,5 | 3 | 37,07 | 18,6 | -59,87 | 4,12 | 15,93 | 0,07 |
| 2,8 | 270 | 22 | 12,3 | 3 | 46,37 | 32,8 | -32,8 | 5,76 | 22,17 | 0,58 |
| 2,8 | 270 | 169 | 1,6 | 3 | 42,53 | 37,6 | -645,1 | 13,4 | 32,93 | 0,52 |
| 2,8 | 333 | 11 | 30,3 | 3 | 49,37 | 63,9 | -35,3 | 5,85 | 12,3 | 0,73 |
| 2,8 | 333 | 22 | 15,1 | 3 | 49,33 | 62,8 | -30,27 | 5,87 | 16,73 | 0,78 |
| 2,8 | 333 | 169 | 2,0 | 3 | 38,63 | 73,5 | -650,7 | 13,41 | 39,97 | 0,64 |
| 3,9 | 166 | 11 | 15,1 | 3 | 25,27 | 34,1 | -597,07 | 5,01 | 35,53 | 1 |
| 3,9 | 166 | 22 | 7,5 | 3 | 25,23 | 46,5 | -71,5 | 3,05 | 21,5 | 1,18 |
| 3,9 | 166 | 169 | 1,0 | 3 | 30,9 | 49,3 | -820,67 | 12,41 | 72,27 | 1,42 |
| 3,9 | 270 | 11 | 24,5 | 3 | 38,87 | 25,6 | -1,57 | 2,35 | 25,37 | 1,19 |
| 3,9 | 270 | 22 | 12,3 | 3 | 38,87 | 71,9 | -168,97 | 7,64 | 24,47 | 1,44 |
| 3,9 | 270 | 169 | 1,6 | 3 | 48,87 | 56,6 | -632,23 | 11,85 | 34,13 | 1,51 |
| 3,9 | 333 | 11 | 30,3 | 3 | 48,43 | 73 | -22,2 | 3,13 | 18,33 | 1,46 |
| 3,9 | 333 | 22 | 15,1 | 3 | 42,53 | 73,5 | -42,43 | 4,43 | 11,37 | 1,55 |
| 3,9 | 333 | 169 | 2,0 | 3 | 51,8 | 46,7 | -757,3 | 12,24 | 31,9 | 1,48 |
| 7 | 166 | 11 | 15,1 | 3 | 25,47 | 36 | -93,87 | 3,31 | 10,67 | 3,55 |
| 7 | 166 | 22 | 7,5 | 3 | 47,73 | 75,4 | -17,7 | 3,83 | 26,5 | 3,55 |
| 7 | 166 | 169 | 1,0 | 3 | 42,77 | -36,6 | -465,23 | 11,89 | 136,27 | 4,22 |
| 7 | 270 | 11 | 24,5 | 3 | 15,23 | 20,9 | -79 | 2,87 | 10,93 | 3,33 |
| 7 | 270 | 22 | 12,3 | 3 | 50,67 | 87,5 | -0,13 | 3,5 | 6,23 | 3,94 |

| pH | H ₂ O ₂ mM | Fe ⁺² mM | [H ₂ O ₂]/ [Fe ⁺²] | n | Remoción | | | Aumento | | Disminución |
|----|-------------------------------------|------------------------|--|---|----------|-----------|-------------------|----------------|-------------------|-------------|
| | | | | | DQO | turbiedad | Color Aparente | Cond | Sólidos Sedim. | pH efluente |
| | | | | | %Media | %Media | %Media | Media mS/cm | Media mL/L | Media UpH |
| 7 | 270 | 169 | 1,6 | 3 | 45,93 | 86,1 | -533,1 | 11,43 | 72,13 | 4,42 |
| 7 | 333 | 11 | 30,3 | 3 | 7,47 | 13,8 | -109,97 | 2,73 | 4,77 | 3,14 |
| 7 | 333 | 22 | 15,1 | 3 | 50,27 | 87,67 | -19,6 | 3,69 | 5,07 | 3,95 |
| 7 | 333 | 169 | 2,0 | 3 | 49,33 | 67,63 | -629,8 | 7,68 | 44,43 | 4,31 |

■ dosis con mayores remociones de DQO

■ dosis óptima escogida

ANEXO P. Análisis de Varianza (ANOVA) para datos de remoción de DQO por tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo

| pH | Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|-----|----------------|----|----------------|-------------------|-------|
| 3,9 | % Remoción DQO | 45 | 0,65 | 0,43 | 42,04 |

| Variables | Suma de cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | F calculado | p-valor |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------|---------|
| Modelo. | 8618 | 17 | 506,94 | 2,99 | 0,0054 |
| H ₂ O ₂ | 6408,9 | 5 | 1281,78 | 7,55 | 0,0002 |
| Fe | 1465,92 | 4 | 366,48 | 2,16 | 0,1008 |
| H ₂ O ₂ *Fe | 743,19 | 8 | 92,9 | 0,55 | 0,8105 |
| Error | 4583,47 | 27 | 169,76 | | |
| Total | 13201,48 | 44 | | | |

Tabla de resultados para la remoción de DQO por tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo

1. Efecto sencillo H₂O₂

| H ₂ O ₂ mM | Remoción DQO Medias % | n | D.E. | DMS | |
|----------------------------------|-----------------------|---|------|-----|---|
| 40 | 16,25 | 6 | 5,32 | A | |
| 97 | 19,28 | 6 | 5,32 | A | |
| 156 | 21,52 | 6 | 5,32 | A | |
| 166 | 27,13 | 9 | 4,34 | A | |
| 270 | 42,2 | 9 | 4,34 | | B |
| 333 | 47,59 | 9 | 4,34 | | B |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

ANEXO Q. Análisis de Varianza (ANOVA) para datos de remoción de turbiedad por tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo

| pH | Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|-----|----------------------|----|----------------|-------------------|-------|
| 3,9 | % Remoción Turbiedad | 45 | 0,62 | 0,38 | 60,01 |

| Variables | Suma de cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | F calculado | p-valor |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------|---------|
| Modelo. | 22804 | 17 | 1341,41 | 2,57 | 0,0138 |
| H ₂ O ₂ | 17191,07 | 5 | 3438,21 | 6,59 | 0,0004 |
| Fe | 1896,65 | 4 | 474,16 | 0,91 | 0,4731 |
| H ₂ O ₂ *Fe | 3716,28 | 8 | 464,54 | 0,89 | 0,538 |
| Error | 14093,53 | 27 | 521,98 | | |
| Total | 36897,53 | 44 | | | |

Tabla de resultados para la remoción de turbiedad por tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo

1. Efecto sencillo H₂O₂

| H ₂ O ₂ mM | Remoción turbiedad Medias % | n | D.E. | DMS | |
|----------------------------------|--------------------------------|---|------|-----|---|
| 97 | 13,85 | 6 | 9,33 | A | |
| 156 | 14,62 | 6 | 9,33 | A | |
| 40 | 18,5 | 6 | 9,33 | A | |
| 166 | 43,29 | 9 | 7,62 | | B |
| 270 | 51,38 | 9 | 7,62 | | B |
| 333 | 64,39 | 9 | 7,62 | | B |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

ANEXO R. Análisis de Varianza (ANOVA) para datos de remoción de color aparente por tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo

| pH | Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|-----|------------------|----|----------------|-------------------|--------|
| 3,9 | % Remoción Color | 45 | 0,57 | 0,31 | 179,77 |

| Variables | Suma de cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | F calculado | p-valor |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------|---------|
| Modelo. | 4439380,35 | 17 | 261140,02 | 2,14 | 0,0376 |
| H ₂ O ₂ | 1858730,2 | 5 | 371746,04 | 3,04 | 0,0263 |
| Fe | 2118971,87 | 4 | 529742,97 | 4,34 | 0,0077 |
| H ₂ O ₂ *Fe | 461678,28 | 8 | 57709,78 | 0,47 | 0,8646 |
| Error | 3297197,75 | 27 | 122118,44 | | |
| Total | 7736578,1 | 44 | | | |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Tabla de resultados para la remoción de turbiedad por tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo

1. Efecto sencillo H₂O₂

| H ₂ O ₂ mM | Remoción color aparente Medias % | n | D.E. | DMS | |
|----------------------------------|-------------------------------------|---|--------|-----|---|
| 166 | -496,41 | 9 | 116,48 | A | |
| 333 | -273,98 | 9 | 116,48 | A | B |
| 270 | -267,59 | 9 | 116,48 | A | B |
| 40 | 22,95 | 6 | 142,66 | | B |
| 97 | 29,7 | 6 | 142,66 | | B |
| 156 | 46,38 | 6 | 142,66 | | B |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

2. Efecto sencillo Fe

| Fe | Remoción color aparente Medias % | n | D.E. | DMS | |
|-----|--|---|--------|-----|---|
| 169 | -736,73 | 9 | 116,48 | A | |
| 11 | -206,94 | 9 | 116,48 | | B |
| 22 | -94,3 | 9 | 116,48 | | B |
| 1,3 | 24,77 | 6 | 142,66 | | B |
| 2,8 | 34,2 | 6 | 142,66 | | B |
| 0,6 | 40,07 | 6 | 142,66 | | B |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

**ANEXO S. Análisis de Varianza (ANOVA) para datos de cambio del pH para
tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo**

| pH | Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|-----|-----------|----|----------------|-------------------|-------|
| 3,9 | Cambio pH | 45 | 0,98 | 0,96 | 17,27 |

| Variables | Suma de cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | F calculado | p-valor |
|-----------|-------------------|--------------------|------------------|-------------|---------|
| Modelo. | 21,74 | 17 | 1,28 | 66,36 | <0,0001 |
| H2O2 | 21,24 | 5 | 4,25 | 220,46 | <0,0001 |
| Fe | 0,29 | 4 | 0,07 | 3,81 | 0,0139 |
| H2O2*Fe | 0,21 | 8 | 0,03 | 1,33 | 0,2712 |
| Error | 0,52 | 27 | 0,02 | | |
| Total | 22,26 | 44 | | | |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Tabla de resultados para cambio del pH para tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo

1. Efecto sencillo H₂O₂

| H ₂ O ₂ mM | cambio pH Medias % | n | D.E. | DMS | | |
|----------------------------------|-----------------------|---|------|-----|---|---|
| 97 | -0,06 | 6 | 0,06 | A | | |
| 156 | -0,04 | 6 | 0,06 | A | | |
| 40 | 0,02 | 6 | 0,06 | A | | |
| 166 | 1,2 | 9 | 0,05 | | B | |
| 270 | 1,38 | 9 | 0,05 | | | C |
| 333 | 1,5 | 9 | 0,05 | | | C |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

2. Efecto sencillo Fe

| Fe | Aumento pH Medias % | n | D.E. | DMS | | |
|-----|------------------------|---|------|-----|---|---|
| 0,6 | -0,05 | 6 | 0,06 | A | | |
| 1,3 | -0,04 | 6 | 0,06 | A | | |
| 2,8 | 0,01 | 6 | 0,06 | A | | |
| 11 | 1,22 | 9 | 0,05 | | B | |
| 22 | 1,39 | 9 | 0,05 | | | C |
| 169 | 1,47 | 9 | 0,05 | | | C |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

ANEXO T. Análisis de Varianza (ANOVA) para datos de remoción de sólidos sedimentables para tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo

| pH | Variable | N | R ² | R ² Aj | CV |
|-----|-----------------------|----|----------------|-------------------|-------|
| 3,9 | Sólidos sedimentables | 45 | 0,74 | 0,58 | 94,57 |

| Variables | Suma de cuadrados | Grados de Libertad | Cuadrados Medios | F calculado | p-valor |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------|---------|
| Modelo. | 19847,14 | 17 | 1167,48 | 4,56 | 0,0002 |
| H ₂ O ₂ | 14894,63 | 5 | 2978,93 | 11,63 | <0,0001 |
| Fe | 3508,36 | 4 | 877,09 | 3,42 | 0,0218 |
| H ₂ O ₂ *Fe | 1444,15 | 8 | 180,52 | 0,7 | 0,6848 |
| Error | 6916,35 | 27 | 256,16 | | |
| Total | 26763,48 | 44 | | | |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Tabla de resultados remoción de sólidos sedimentables para tratamientos de Fenton Homogéneo y Heterogéneo

1. Efecto sencillo H₂O₂

| H ₂ O ₂ mM | Sólidos sedimentables | Medias | n | D.E. | DMS | | |
|----------------------------------|-----------------------|--------|---|------|-----|---|---|
| 166 | -43,1 | | 9 | 5,34 | A | | |
| 270 | -27,99 | | 9 | 5,34 | A | B | |
| 333 | -20,53 | | 9 | 5,34 | | B | |
| 156 | 3,33 | | 6 | 6,53 | | | C |
| 97 | 3,5 | | 6 | 6,53 | | | C |
| 40 | 3,67 | | 6 | 6,53 | | | C |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

2. Efecto sencillo Fe

| Fe | Sólidos sedimentables | n | D.E. | DMS | | |
|-----|-----------------------|---|------|-----|---|---|
| | Medias | | | | | |
| 169 | -46,1 | 9 | 5,34 | A | | |
| 11 | -26,41 | 9 | 5,34 | | B | |
| 22 | -19,11 | 9 | 5,34 | | B | |
| 2,8 | 3,33 | 6 | 6,53 | | | C |
| 1,3 | 3,5 | 6 | 6,53 | | | C |
| 0,6 | 3,67 | 6 | 6,53 | | | C |

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)