

Modelado del Tratamiento de Efluentes Lácteos por Electroflocculación mediante Aplicación del Método de Taguchi Residuales

Resumen: Los efluentes industriales en la actualidad poseen una matriz constitutiva de gran complejidad y el tratamiento de los mismos plantea un problema medioambiental y económico para las industrias lácteas. La electroflocculación es una alternativa atractiva debido a los numerosos beneficios que presenta. En este trabajo se estudia el empleo de esta tecnología en el tratamiento de un efluente lácteo sintético, con el fin de disminuir la demanda química de oxígeno.

Se aplica un diseño experimental de Taguchi para evaluar la influencia de parámetros del proceso, como voltaje, tiempo, conductividad y composición del efluente. Se analizan los efectos de estos factores y se desarrolla un modelo predictivo para el proceso. De los factores considerados, se determinó que la composición del efluente es la más significativa seguida por el voltaje aplicado, mientras que los demás factores tienen efectos similares. Se plantea la ampliación del espacio del diseño para futuros ensayos.

Palabras Claves: Electroflocculación; Efluente lácteo; Diseño de experimentos; Método de Taguchi; Tratamiento de efluentes.

Abstract: Industrial wastewaters currently have a very complex constitutive matrix. The treatment process of these wastewaters to reduce pollution has become a challenging environmental issue for dairy industries. Electroflocculation is an attractive alternative due to the benefits this process offers. In this work, a synthetic dairy wastewater was treated this way in order to reduce its chemical oxygen demand.

A Taguchi experimental design was used for the evaluation of the effects of some process parameters such as voltage, time, conductivity and effluent composition on the chemical oxygen demand removal, as well as for the development of a response model.

The composition of the wastewater was established to be the most significant factor. The other factors became less significant with similar effects on the response. For future research a wider design space should be considered.

Keywords: Electroflocculation; Dairy wastewater; Design of experiments; Taguchi method; Wastewater treatment.

Fiorina Gassmann, Diego Semprini, Verónica Frossasco, Paula V. Sarmiento, José Peralta, Miguel A. Rosa

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Villa María, Av. Universidad 450, Villa María, Argentina

Mail: paulasarmiento@hotmail.com

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las principales industrias alimenticias en la región centro de la Provincia de Córdoba son lácteas, producen queso, manteca, yogurt y leche pasteurizada, entre otros productos. Los efluentes de estas empresas tienen como principal característica su contenido de proteínas, carbohidratos y grasas, los cuales generan elevadas demandas biológica y química de oxígeno (DBO₅ y DQO respectivamente), una alta concentración de sólidos suspendidos grasos y no grasos, y sólidos totales disueltos. También presentan detergentes y desinfectantes ácidos y/o alcalinos, provenientes de los procesos de lavado e higienización. (Demirel y Yenigun, 2005).

Un importante aporte en la carga orgánica lo realiza el suero, líquido que permanece después de la recuperación de la cuajada formada durante la producción de queso, el cual contiene entre un 80-90% del volumen total de la leche procesada para la fabricación del queso. El suero puede ser procesado y utilizado para la alimentación animal o para el consumo humano. No obstante, en pequeñas queserías la reutilización del mismo no es posible dado su costo de traslado por lo que en estos casos se descarga conjuntamente con el resto de las aguas residuales.

Se puede tomar como parámetro de referencia que se producen entre 0.2 a 10 litros de efluente por litro de leche procesada (Balannec, 2005), siendo que en Argentina se procesan anualmente 11300 millones de litros de leche (Linari et al, 2014). Estos efluentes, antes de ser desechados o reutilizados, deben recibir tratamiento, el cual involucra un gran número de operaciones y en determinados casos estas no contribuyen significativamente a minimizar el impacto ambiental. La electrofloculación se emplea con éxito en una amplia variedad de sistemas para el tratamiento de efluentes industriales, debido a numerosas razones:

ambientales, versatilidad, eficiencia energética, seguridad, selectividad, posibilidades de automatización y rentabilidad (Rajeshwar e Ibanez, 1997).

Ghahremani et al. (2012) emplearon la electrofloculación como procedimiento para reducir la DQO de un efluente lácteo logrando un 82% de remoción, utilizando electrodos de hierro con una separación de 2 cm y aplicando un voltaje de 30 V durante 120 min. Sugiere la electrofloculación como un método rápido, fácil, económico y efectivo para el tratamiento de este tipo de efluente.

Bazrafshan et al. (2013) investigaron el efecto de los parámetros operativos de la electrofloculación de un efluente lácteo obteniendo una remoción de hasta el 99% de DQO, aplicando un voltaje de 60 V durante 60 min. Estos resultados demuestran la factibilidad técnica del proceso de electrofloculación empleando electrodos de aluminio, y sugieren que este tipo de electrodo es más efectivo para este tratamiento.

Sobre la base de los antecedentes disponibles y ensayos previos realizados, se estudió el proceso de remoción de DQO de un efluente lácteo sintético a través de un diseño experimental de Taguchi con la finalidad de evaluar la influencia de determinados factores.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Preparación y Realización del Experimento

Para cada corrida se preparó 1 litro de efluente sintético, adicionando 1 g/L y 2 g/L de leche en polvo descremada, correspondientes a una concentración inicial de 1000 y 2000 mg O₂/L, respectivamente. Se utiliza este tipo de leche ya que su composición se asemeja considerablemente a la de los efluentes provenientes de la industria láctea. El ajuste de conductividad se realizó mediante el agregado de cloruro de sodio.

La electrofloculación se efectuó empleando electrodos de aluminio con una separación de 16 mm. Una vez terminado el tiempo de electrofloculación se dejó en reposo el efluente durante unos minutos, se tomó una muestra y se determinaron DQO, pH, turbidez y conductividad.

Para la determinación de la DQO se centrifugaron las muestras durante 10 minutos y se utilizaron viales de digestión marca Hanna, los cuales se calentaron durante 2 horas a una temperatura de 180 °C en un reactor térmico (Termotest TT150). Se midió la absorbancia en un espectrofotómetro de haz simple UV/Visible Mecasys Optizen POP con celdas de 1 cm de paso óptico, a una longitud de onda de 440 nm. para rango bajo y 600 nm. para rango medio y alto. Esta absorbancia medida es directamente proporcional a la cantidad de DQO que contiene el efluente tratado.

Diseño de Experimentos

Se aplica un diseño de experimentos con el objetivo de determinar cuáles son los parámetros de proceso que afectan significativamente la remoción de DQO mediante electrofloculación. El método empleado es el de Taguchi, el cual utiliza un diseño en arreglo ortogonal para estudiar todo el espacio de los parámetros con el menor número de experimentos. Dicho arreglo consiste en la matriz de combinaciones más pequeña posible, donde todos los parámetros varían simultáneamente y sus efectos e interacciones se evalúan al mismo tiempo para determinar qué factores tienen mayor o menor influencia. Es un diseño adecuado cuando solo se quiere determinar cuáles son los factores más influyentes, ya que permite establecer su significancia con una mínima cantidad de corridas, cuando un diseño factorial completo demandaría una gran cantidad de tiempo y materiales.

El método de Taguchi recomienda el uso de una función de pérdida para medir las desviaciones de la ejecución respecto a los valores deseados. El valor de esta función de pérdida luego se transforma en una relación señal-ruido (S/R), la que representa un indicador de calidad mediante el cual se evalúa el efecto de cambiar un solo parámetro de proceso en particular sobre el rendimiento del proceso en general. Una buena señal se obtiene cuando el ruido es pequeño, por lo tanto una elevada S/R produce los mejores resultados. (Martínez-Villafañe y Montero-Ocampo, 2010).

Se diseña un experimento de Taguchi L16 (24), esto significa que se realizan 16 corridas para analizar cuatro factores con dos niveles cada uno. La variable de respuesta medida es el nivel de DQO final, en mg O₂/L. La Tabla 1 muestra los factores analizados y sus correspondientes niveles, mientras que en la Tabla 2 puede observarse la matriz de diseño y los resultados de la aplicación del mismo.

Factores	Niveles de los factores	
	Mínimo (-1)	Máximo (1)
A. Voltaje (V)	15	20
B. Tiempo (min)	10	20
C. Conductividad (mS/cm)	1.3	1.5
D. Composición (g/L)	1	2

Tabla 1. Niveles de los factores empleados en el diseño.

Los valores de DQO marcados con (*) fueron estimados por el método empleado por Baek et al. (2010). Los resultados hallados experimentalmente diferían para corridas con factores en los mismos niveles (5 y 6, 11 y 12), mientras que los valores de pH y turbidez indican que estos deben ser similares, por lo tanto la diferencia puede atribuirse a alguna falla durante la técnica analítica. Como la determinación analítica fue efectuada posteriormente a la realización del experimento, la repetición de estas corridas en condiciones

N° de Corr.	A: Voltaje	B: Tiempo	C: Conductividad	D: Composición	DQO final	% de Remoción	Turbidez	pH
1	15	10	1.3	1	744	26%	141	7.85
2	15	10	1.3	1	781	22%	135	7.83
3	15	10	1.3	2	1998	0%	220	8.05
4	15	10	1.3	2	1865	7%	237	7.97
5	15	20	1.5	1	533	47%	0.51	8.75
6	15	20	1.5	1	643*	36%	0.3	8.51
7	15	20	1.5	2	1035	48%	36.6	8.63
8	15	20	1.5	2	1056	47%	39.3	8.76
9	20	10	1.5	1	447	55%	74	7.34
10	20	10	1.5	1	500	50%	90	8.05
11	20	10	1.5	2	863*	57%	184	8.37
12	20	10	1.5	2	905	55%	186	7.87
13	20	20	1.3	1	493	51%	0.35	8.38
14	20	20	1.3	1	415	59%	0.47	8.45
15	20	20	1.3	2	1195	40%	31	8.12
16	20	20	1.3	2	999	50%	27.5	8.51

Tabla 2. Matriz de diseño aplicada y resultados.

diferentes hubiese generado una variabilidad superior a la introducida por la estimación empleada.

El método de estimación aplicado para evaluar los valores faltantes consiste en aproximaciones sucesivas. Se toma como aproximación inicial de los valores la media de todas las mediciones realizadas, se construye un modelo aproximado representativo de los datos y con este se calcula un nuevo valor para los faltantes. Se itera hasta que la diferencia porcentual entre el último valor calculado y su precedente sea despreciable.

El modelo se desarrolla de manera tal de estimar los efectos principales, ya que una de las desventajas de aplicar el modelo de Taguchi es que las interacciones entre los factores se encuentran confundidas. Se plantea un modelo factorial para estimar los efectos de los factores principales, mientras que las interacciones de segundo orden se emplean para evaluar el error y se ignoran las de orden superior. La Tabla 3 resume los grados de libertad (GL) del diseño. Para asegurar que la prueba de falta de ajuste sea válida, se requieren como mínimo 3 GL para la falta

de ajuste y 4 GL para el error puro. Estos requisitos se cumplen en el diseño propuesto.

Modelo	4
Residuales	11
Falta de Ajuste	3
Error Puro	8
Total Corregido	15

Tabla 3. Grados de libertad del diseño propuesto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del experimento se trataron utilizando un análisis de varianza (ANOVA) que permitió evaluar la significancia del modelo propuesto y la contribución de cada factor a la variable de respuesta. Para realizar dicho análisis, se empleó el software comercial Design Expert de Stat-Ease Versión 9.0.6.2. El estudio de los efectos principales de cada factor permite distinguir la tendencia general de la influencia de cada uno sobre el proceso. Para determinar qué factores e interacciones son significativos se empleó

el gráfico de Pareto presentado en la Figura 1. En la misma puede observarse que todos los factores principales son significativos, así como la interacción CD. A simple vista, el factor composición es el que ejerce mayor influencia en el proceso, seguido por el voltaje.

El primer ANOVA obtenido para los datos de DQO presentaba un valor significativo de falta de ajuste, por lo que se analiza el gráfico de diagnóstico de Box-Cox el cual orienta sobre la necesidad de efectuar alguna transformación de los datos del experimento. Esta transformación se basa en un valor lambda óptimo, que se encuentra en el punto correspondiente al mínimo de la curva generada por el logaritmo de la suma de los cuadrados de los residuos. Si el intervalo de confianza al 95% alrededor de este valor de lambda incluye al 1, no se recomienda ninguna transformación específica. En este caso como puede observarse en la Figura 2 esto no se cumple, por lo tanto se recomienda aplicar una transformación logarítmica a los datos del experimento. La Tabla 4 muestra los detalles del ANOVA obtenido para los datos transformados.

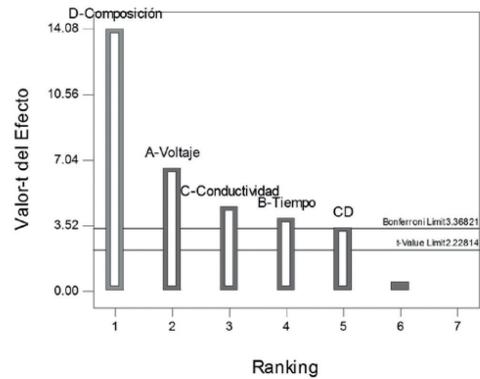


Figura 1. Diagrama de Pareto.

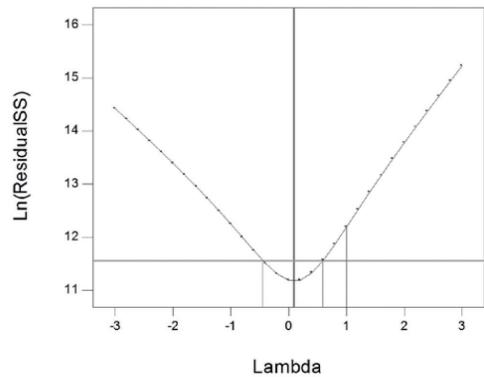


Figura 2. Gráfico de Box-Cox.

Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrados medios	Valor F	Valor-p
Modelo	0.59	5	0.12	57.97	< 0.0001
A-Voltaje	0.088	1	0.088	43.79	< 0.0001
B-Tiempo	0.031	1	0.031	15.43	0.0028
C-Conductividad	0.042	1	0.042	20.71	0.0011
D-Composición	0.40	1	0.40	198.18	< 0.0001
CD	0.024	1	0.024	11.74	0.0065
Residual	0.020	10	2.019E-003		
Falta de ajuste	5.251E-004	2	2.626E-004	0.11	0.9000
Error puro	0.020	8	2.458E-003		
Total corregido	0.61	15			

Tabla 4. Resultados del ANOVA.

El valor F del modelo es de 57.97, lo cual implica que el modelo es significativo y por lo tanto proporciona un buen ajuste de los datos experimentales. Los valores-p menores a 0.05 indican que los términos del modelo son significativos. En este caso, se confirma que todos los factores y la interacción considerada (CD) son significativos. El valor-p de 90% asegura una falta de ajuste no significativa, lo cual indica que el modelo representa satisfactoriamente los datos del proceso.

El valor de R2 indica que el modelo desarrollado explica el 96.67% de la variabilidad en la respuesta. Los valores de R2 de predicción (0.9146) y R2 ajustado (0.95) son elevados y presentan una diferencia menor a 0.2, por lo tanto el modelo desarrollado es confiable y puede emplearse con fines predictivos.

Un requisito esencial para que el modelo otorgue un buen ajuste es que la relación S/R sea mayor a 4. En este caso, S/R es de 22.903, lo cual sugiere que el modelo puede emplearse para explorar el espacio de diseño propuesto.

La Ecuación (1) expresa el modelo obtenido en términos de valores codificados (-1 valor mínimo y +1 valor máximo para cada factor). Esta permite ver con claridad el impacto relativo de cada factor sobre la variable de respuesta mediante la comparación de los coeficientes. Se observa que la composición del efluente (D) es el factor que tiene mayor peso sobre la DQO final, seguido por el voltaje aplicado (A), mientras que los demás factores presentan efectos similares. Cabría esperar que el tiempo de proceso (B) presente una influencia mayor sobre la respuesta, lo cual no se observa en el modelo obtenido. Esto, sumado a los efectos similares que presentan los factores, podría ser un indicativo de la necesidad de ampliar el espacio de diseño para obtener una mejor evaluación del impacto de las variables estudiadas.

$$\text{Log}_{10}(\text{DQO}) = 2.91 - 0.074 \cdot A - 0.044 \cdot B - 0.051 \cdot C + 0.16 \cdot D - 0.038 \cdot CD \quad (1)$$

La Ecuación (2) expresa el modelo en términos de los valores reales de los factores, por lo tanto los niveles deben especificarse en las unidades originales de cada factor, y no puede emplearse para evaluar el impacto relativo de los mismos.

$$\text{Log}_{10}(\text{DQO}) = 2.19 - 0.0297 \cdot \text{Voltaje} - 8.825 \times 10^{-3} \cdot \text{Tiempo} + 0.644 \cdot \text{Conductividad} + 1.394 \cdot \text{Composición} - 0.77 \cdot \text{Conductividad} \cdot \text{Composición} \quad (2)$$

Para evaluar la significancia del modelo se analizan algunos gráficos de diagnóstico. La Figura 3 muestra la normalidad de los residuos estudentizados, los cuales se distribuyen uniformemente a lo largo de la recta de probabilidad normal y no presentan patrones anormales. En la Figura 4 se observa una distribución aleatoria de los valores respecto a la línea central, y la ausencia de puntos más allá de los límites de confianza.

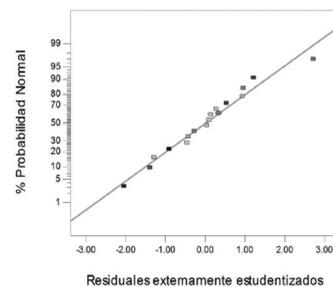


Figura 3. Probabilidad Normal de Residuales.

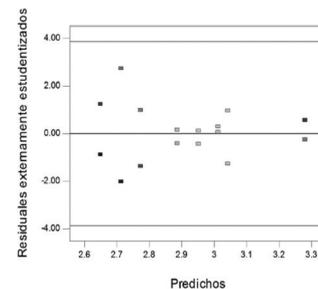


Figura 4. Residuales vs. Predichos.

Los gráficos obtenidos por el modelo se muestran en la Figura 5. El gráfico de Perturbación (5.a) permite comparar el efecto de todos los factores sobre un punto particular del espacio de diseño. En este caso se muestran los efectos sobre el punto central del diseño, donde todos los factores se encuentran en un valor codificado igual a 0. La pendiente abrupta del factor D indica que la respuesta es muy sensible al mismo, mientras que los restantes no presentan una pendiente muy pronunciada, lo cual denota un pobre efecto de los mismos sobre la respuesta.

Las figuras 5.c) a 5.f) muestran el efecto individual de cada factor sobre la DQO final. Se observa una tendencia similar a la analizada en el gráfico de perturbación, los factores A, B y C no tienen un marcado efecto sobre la DQO final. En la figura 5.b) se puede observar la interacción existente entre los efectos de C y D, ya que la respuesta depende de cómo se combinen estos factores.

El bajo efecto de los factores hallado en el análisis, sumado al hecho de que el porcentaje de remoción de DQO obtenido no supera el 60% da una pauta de la necesidad de ampliar el espacio de diseño estudiado, con el fin de determinar mejor la influencia de los factores.

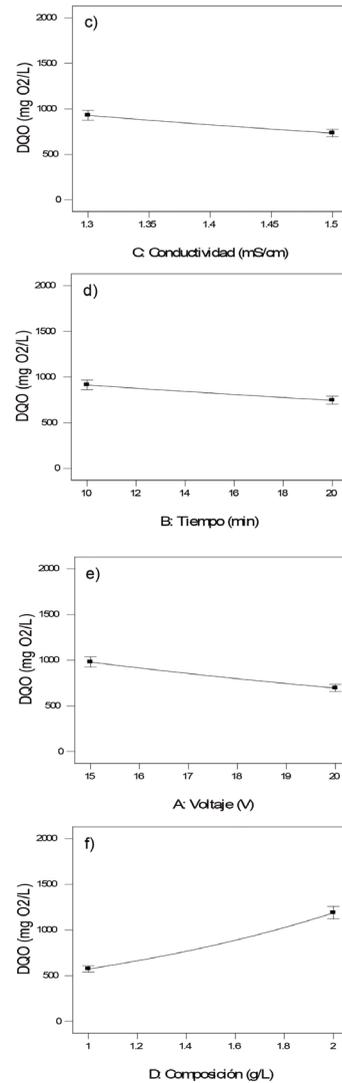
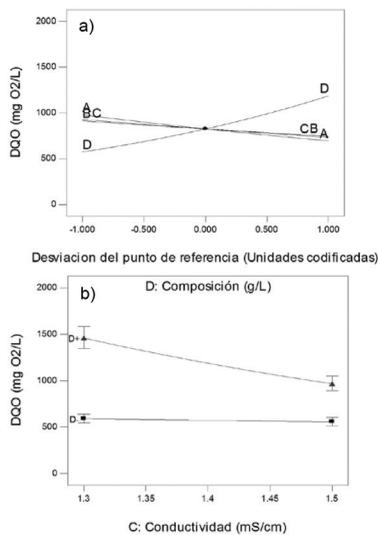


Figura 5. a) Perturbación. b) Interacción CD. c) Efecto del factor A sobre la variable de respuesta. d) Efecto del factor B. e) Efecto del factor C. f) Efecto del factor D.

CONCLUSIONES

El análisis del diseño experimental de Taguchi aplicado a la remoción de la DQO de un efluente lácteo mediante electrofloculación, sugiere que todos los factores analizados son significativos e influyen en el nivel de remoción logrado, siendo los

factores composición y voltaje los que mayor efecto tienen sobre la variable de respuesta. Dentro del espacio de diseño analizado, las condiciones que producen los mejores resultados son alto voltaje, elevado tiempo, alta conductividad y baja DQO inicial (composición).

Se obtuvo un modelo factorial representativo de los datos experimentales, el cual puede aplicarse a diferentes condiciones del proceso para predecir el comportamiento del mismo, con un alto nivel de confianza.

Dentro del espacio de diseño considerado se obtuvieron niveles de remoción de hasta el 60%, ratificando el proceso de electrofloculación como una alternativa conveniente para el tratamiento de efluentes lácteos. Para lograr mayores porcentajes de remoción y obtener una mejor evaluación de la influencia de los factores considerados es necesario ampliar el rango de los niveles empleados, particularmente el del factor tiempo, el cual no presenta un efecto tan marcado como cabría de esperar.

REFERENCIAS

- Baek, S., Hong, S., Cho, S., Jang, D., Joo, W. (2010). Optimization of process parameters for recycling of mill scale using Taguchi experimental design. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 24, 2127-2134.
- Balannec, B. (2005). Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. *Separation and Purification Technology*, 42, 195-200.
- Bazrafshan, E., Moein, H., Mostafapour, F., Nakhaie, S. (2013) Application of electrocoagulation process for dairy wastewater treatment. *Journal of Chemistry*, Hindawi Publishing Corporation, 2013. <http://www.hindawi.com/journals/jchem/2013/640139/>
- Demirel, B., Yenigun, O. (2005). Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review. *Process Biochemistry*, 40, 2583-2595.
- Ghahremani, H., Bagheri, S., Hassani, S., Khoshchereh, M. (2012). Treatment of dairy industry wastewater using an electrocoagulation process. *Advances in Environmental Biology*, 6, 1897-1901.
- Linari, J., Casarino, G., Snyder, M. (2014). Aportes para una política lechera. *Fundación Argentina Equilibrio*. Buenos Aires.
- Martínez-Villafañe, J., Montero-Ocampo, C. (2010). Optimization of energy consumption in arsenic electro-removal from groundwater by the Taguchi method. *Separation and purification technology*, 70, 302-305.
- Rajeshwar, K., Ibanez, J. (1997). Capítulo 5. En: *Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement*. San Diego: Academic Press, Inc.