

Modelado de un Proceso Electroquímico y de su Consumo Energético para la Remoción de Arsénico en Aguas, utilizando el Método de Superficie de Respuesta

Paula Sarmiento, Verónica Frossasco, Graciela Marín, Diego Semprini, Miguel Rosa,
José Peralta*.

Dpto Química - Universidad Tecnológica Nacional
Facultad Regional Villa María
Avda Universidad 450
5900 Villa María
*josperalt@yahoo.com

Resumen. Se estudió el proceso de electrocoagulación (EC) para la eliminación de arsénico en una muestra sintética de agua con alto contenido en arsénico utilizando electrodos de Fe. El objetivo fue el modelado, evaluación del ajuste y las condiciones de control de las variaciones del proceso con fines predictivos para la remoción de As y la energía consumida. Se utilizó una Metodología de Superficie de Respuesta (MSR) con un diseño de Box Behnken con cuatro factores. El diseño experimental fue validado previo a los ensayos resultando adecuado para el objetivo propuesto. El estudio de la significación de los efectos de los factores permitió la obtención de un modelo cuadrático para la remoción del As y para la energía consumida. Ambos presentaron buen grado de ajuste, coeficiente de correlación y relación señal/ruido elevados, residuos externamente estudentizados distribuidos normalmente, con un error constante y ausencia de valores atípicos que permiten la exploración adecuada del espacio experimental definido.

Palabras Claves: Modelado, Electrocoagulación, MSR, Remoción Arsénico, Energía Consumida.

Modeling an Electrochemical Process and its Energy Consumption for Removing Arsenic in Water using the Response Surface Method.

Abstract: An electrocoagulation process (EC) for removing arsenic in a sample of synthetic water with high arsenic content was studied using two Fe electrodes. The objective was modeling, evaluation of the fitting and adjustment of the control conditions of process variations for As removal and energy consumption with a predictive purpose. A Response Surface Methodology (RSM) Box Behnken design with four factors was used. This experimental design was validated before the assays, being suitable for the intended purpose. A quadratic model for both, the removal of As and energy consumed, was obtained from the analysis of the significance of the factor effects considered for the model. Both had a good degree of adjustment and high correlation coefficient and signal/noise ratio. The externally studentized residuals normally distributed with a constant error and no outliers, allow proper exploration of the experimental space with the developed models.

Keywords: Modeling, Electrocoagulation, RSM, Arsenic Removal, Energy Consumption.

INTRODUCCIÓN

El proceso de EC, propuesto por varios investigadores para el tratamiento de aguas para consumo, es considerado una forma simple y eficiente de disminuir la concentración de ciertos componentes considerados tóxicos (nitratos, fluoruros,

fosfatos, entre otros) o eliminar el color y turbidez presente en aguas naturales (Malakootian et al., 2011), (Emamjomeh y Sivakumar, 2009), (Joffe y Knieper, 2000), (Mollah y otros, 2001), (Mollah et al., 2004), (Rajeshwar et al., 1994).

Frente a los tratamientos químicos convencionales por coagulación, la EC tiene la ventaja de un menor consumo de reactivos y una menor producción de barros (Rajeshwar y Ibanez, 1997), (Holt et al., 2002), (Hernández Lehmann, 2011). Arango Ruiz, A., (2005) y Restrepo Mejía et al., (2006), resumen algunas ventajas y desventajas de la electrocoagulación frente a los procesos químicos de coagulación. Entre las primeras pueden mencionarse como más relevantes el menor costo de operación con respecto al de procesos convencionales por adición de precipitantes químicos, dentro de los cuales cabe destacar que los equipos requeridos son simples y de fácil operación, y que se elimina la necesidad de almacenamiento y uso de productos químicos. El paso de la corriente eléctrica favorece el movimiento de las partículas de contaminante más pequeñas, incrementando la coagulación. Los flóculos son más grandes que aquellos formados en la coagulación química y con menos agua ligada, lo que genera lodos más compactos y en menor cantidad por lo que la problemática en la disposición de los mismos es menor. Dentro de las desventajas debe considerarse en particular, que puede ser un tratamiento costoso en regiones en las cuales el precio de la energía eléctrica es alto. Es necesario reponer periódicamente los electrodos de sacrificio con los costos que esto implica. Los lodos contienen altas concentraciones del material del electrodo de sacrificio utilizado lo cual debe considerarse al momento de tratar los mismos para su disposición final. Es importante recordar que la eficiencia del proceso puede disminuir por una posible polarización del ánodo con la formación y deposición de óxidos formando una capa sobre su superficie. Esto requiere un mayor consumo de energía para mantener la misma eficiencia, por lo que la despolarización frecuente del ánodo es necesaria.

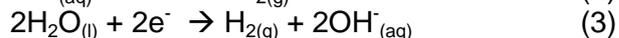
Según Balasubramanian et al (2009) el mecanismo de remoción de arsénico mediante EC consiste en la generación in situ

de coagulantes mediante la disolución eléctrica de electrodos de aluminio o hierro. La generación de cationes metálicos tiene lugar en el ánodo, mientras que en el cátodo se produce H_2 junto con la liberación de OH^- . Los iones de hierro o aluminio generados por la oxidación electroquímica del electrodo pueden formar especies monómeras o complejos poliméricos de hidróxidos metálicos, dependiendo del pH del medio acuoso, los cuales tienen una elevada afinidad por las partículas dispersas y por contra iones para causar la coagulación. El mecanismo de EC empleando electrodos de hierro se resume en las ecuaciones (1) a (7):

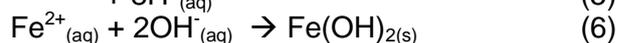
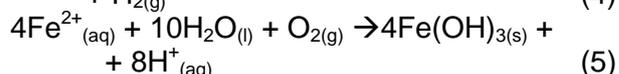
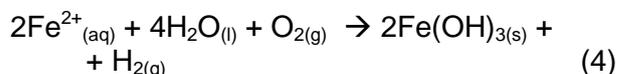
Reacciones en el ánodo (Oxidación)



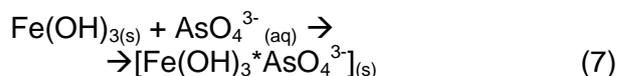
Reacciones en el cátodo (Reducción)



Reacciones globales



Los flóculos formados capturan el arsénico presente en solución mediante mecanismos de precipitación y/o adsorción.



Existen antecedentes relacionados con este proceso para la eliminación del As inorgánico en cualquiera de sus formas (As^{3+} y As^{5+}) habiéndose estudiado distintos factores controlables como son, entre otros: tipo de electrodos utilizado (hierro o aluminio) y su conexión en la celda electrolítica, la densidad de corriente, el voltaje, la separación entre placas, el área de electrodo sometido a la carga eléctrica, el pH del agua, la conductividad, la concentración del arsénico y la influencia de otros iones inorgánicos presentes (Koby et al., 2011), (Amrose et al., 2013), (Majunder y Gupta, 2011), (Litter et al.,

2010), (Castro de Esparza, 2006), Balasubramanian et al., 2009).

Amrose Addy (2008) indicó también que diversos óxidos e hidróxidos férricos, formados a partir de la oxidación del electrodo de Fe absorben fuertemente el arsénico.

En el presente trabajo y sobre la base de los antecedentes disponibles y ensayos previos, se estudió el proceso a través de un diseño experimental de Superficie de Respuesta (Montgomery, 2009) con el fin de determinar la influencia de algunos de estos factores en la remoción del Arsénico total en un muestra de agua para consumo. La meta fue el desarrollo de modelos polinomiales con términos cuadráticos representativos de la remoción del arsénico en la muestra de agua y de la energía consumida para este proceso (Behbahania et al., 2011).

DESARROLLO

Celda electrolytica

En la Fig. 1 se muestra un esquema de la configuración de la celda electroquímica utilizada para la remoción del arsénico en muestras de agua. Se emplearon un ánodo y un cátodo de hierro como electrodos, ya que son más efectivos que los de aluminio, para la remoción de arsénico en agua (Koby et al., 2011), (Amrose et al., 2013), (Ratna Kumar et al., 2004

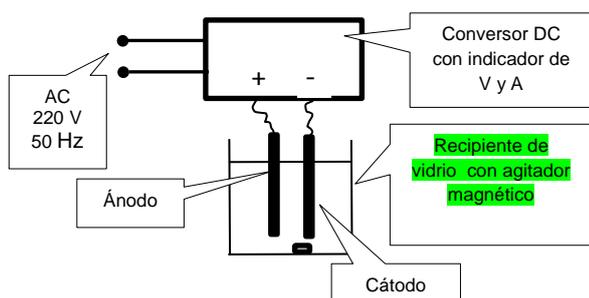


Fig. 1: Diagrama de la celda electroquímica

Las experiencias se realizaron utilizando un convertidor DC con control de corriente y/o voltaje. A la vez que permite la inversión de polaridad, para evitar la polarización de los electrodos (Amrose et al., 2013).

Preparación de la muestra de agua sintética

Según lo reportado por Koby et al. (2011), los resultados obtenidos por EC de aguas artificiales preparadas con agua destilada o desmineralizada difieren de aquellos en que se utiliza aguas naturales o aguas de red. Las muestra de agua sintética se prepararon adicionando 32 ml de patrón de arseniato de sodio 125 mg/L a una muestra de agua potable de red para lograr 4L de solución de trabajo, con una concentración inicial mínima de 1 mg/L. El arsénico utilizado para la solución de enriquecimiento fue arseniato de sodio heptahidratado p.a. ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (ACS) Biopack Cod. 9796.05 CAS [10048-95-0] utilizando para la solución agua de conductividad $< 0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$. El agua potable utilizada es de origen subterráneo y tiene una alcalinidad y dureza total de 213 y 148 mg CaCO_3/L respectivamente. Los sólidos disueltos totales alcanzan los 459 mg/L; el contenido de alguna de las sustancias presentes es de 86 mg de SO_4^-/L , 34 mg Cl^-/L , 20 mg NO_3^-/L , 0.95 mg F^-/L , 0.02 mg As/L , 0.2 mg Cl_2/L , entre otros y es típico de aguas disponibles para consumo en esta región. Los valores iniciales de pH y de conductividad son respectivamente 8.02, mientras que la conductividad inicial esta entre 702 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Estos valores no se consideran un factor de perturbación en el proceso electroquímico de remoción de As, por ello no fueron considerados como factores de estudio (Koby et al., 2011), (Wan et al., 2011).

Condiciones de operación

Se utilizó un vaso de precipitados como recipiente de vidrio que permitió tratar en cada corrida 600 ml de muestra enriquecida con As. Se operó con inversión de polaridad cada 4 minutos y agitación magnética constante. Durante todo el experimento se mantuvo la temperatura ambiente en 28 ± 2 °C. El área de electrodo, la distancia entre electrodos y la densidad de corriente fueron considerados factores de diseño del experimento.

Acondicionamiento de las muestras tratadas con EC

Luego de realizar la EC, en las condiciones de cada corrida del experimento, la muestra se dejó decantar naturalmente durante 1 hora.

Es de destacar que la agitación durante todo el proceso facilita una rápida eliminación del hidrógeno gaseoso producido por la reacción representada por la ecuación (4) disminuyendo el arrastre de los flóculos a la superficie. La decantación permite separar estos flóculos adecuadamente, aun cuando el líquido sobrenadante requiera un proceso de clarificación posterior para evitar que el material en suspensión afecte las lecturas espectrofotométricas en la determinación del As. Pasado este periodo se tomó un volumen de sobrenadante y se centrifugó durante 10 minutos a 3200 rpm. El líquido clarificado se filtró a través de papel de 0,45 μm , se midieron la conductividad y el pH y se determinó el arsénico remanente.

Determinación del Arsénico en la muestra

La determinación del arsénico en la muestra se realizó por el método del azul de molibdeno. Estudios previos sobre el método determinaron que en las condiciones de trabajo del laboratorio el nivel de detección se encuentra en 20 ppb. Se realizó el pretratamiento de 50 mL de la muestra original o del líquido clarificado, adicionando con 0,5 ml de HCl concentrado y 100 μL de solución de fosfatos 1 mM. Esto se realizó para conservar la muestra y asegurar que contuviera la concentración mínima de fosfatos requerida para la formación de color (2 $\mu\text{mol/L}$).

El método se basa en la formación de complejos coloreados entre el molibdato reducido y las especies PO_4^{3-} y AsO_4^{3-} , mientras que estos complejos no se forman con la especie AsO_3^{3-} . Para la determinación del arsénico total se tomaron dos alícuotas de muestra; en la primera se adicionó un agente oxidante de manera tal que todo el arsénico presente se encontrara en su forma As^{5+} , mientras que en la segunda alícuota se adicionó un agente reductor para que todo el arsénico pase a su estado As^{3+} . Se agregó una mezcla colorante que contenía molibdato de amonio y ácido ascórbico en medio ácido, dejando transcurrir la reacción para el desarrollo de color. Se midió la absorbancia de las dos alícuotas a 880 nm, (Dhar et al., 2004), (Johnson, 1971), (Hu et al., 2012), (Johnson y Pilson, 1972). La absorbancia

correspondiente al arsénico total se calculó de acuerdo con la ecuación (8):

$$\text{Abs}_{\text{As Total}} = \text{Abs}_{\text{As oxidado}} - \text{Abs}_{\text{As reducido}} \quad (8)$$

En este caso particular es de interés el % de remoción, por lo tanto no se determina la concentración puntual de arsénico en la muestra, sino la relación entre la muestra sin tratar y la muestra tratada (ecuación (9)).

$$\% \text{ remoción de As} = 1 - \frac{\text{Abs}_{\text{As total final}}}{\text{Abs}_{\text{As total inicial}}} \quad (9)$$

Medición de la Energía Consumida

El consumo de energía se calcula a través de la expresión (10):

$$E = I \times V \times t \quad (10)$$

Donde E es la energía consumida, I es la intensidad de corriente en Amperes, medida como la densidad de corriente multiplicada por el área del electrodo en la corrida correspondiente, V es el voltaje medido en Voltios y t es el tiempo utilizado en el proceso en minutos.

Diseño del Experimento por el Método de Superficie de Respuesta (MSR)

En la investigación experimental se utilizó el MSR con un diseño de Box-Behnken. Este diseño asigna 3 niveles para cada factor y es particularmente usado para modelos polinomiales cuadráticos. En general es de menor tamaño que el Diseño Central Compuesto, rotable (o casi rotable) y hace que la estimación de los coeficientes de primer y segundo orden sea más eficiente (Montgomery, 2009).

Los factores considerados como controlables para el estudio de la remoción del As y los niveles de tratamiento son los citados en la Tabla 1.

El diseño original propuesto de 30 corridas en 1 bloque fue modificado ya que si bien presentaba un número de grados de libertad (gl) suficiente para la evaluación de la falta de ajuste, para el cálculo del error puro el número de gl no era el adecuado.

Tabla 1: Factores de diseño y sus niveles

Factores	Niveles de los Factores		
	Mínimo (-1) ^(*)	Medio (0) ^(*)	Máximo (1) ^(*)
A - Densidad de corriente (mA/cm ²)	1	1.5	2
B - Área de electrodo (cm ²)	42	60	78
C - Tiempo de tratamiento (min)	10	20	30
D - Distancia entre electrodos (cm)	5	10	15

(*) Valores codificados

Para el diseño experimental y el análisis del diseño y de los datos se utilizó el software comercial Design Expert de Stat-Ease Inc. Versión 9.0.6.2.

Al aumentar el número de corridas a 32 a través de réplicas de puntos centrales, se logró aumentar la precisión de la respuesta estimada y obtener una estimación independiente de la variabilidad experimental en el espacio de diseño considerado (Montgomery 2009).

En la Tabla 2 se muestran los gl del diseño original y del diseño modificado. Los valores para la evaluación de la falta de ajuste y el error puro se adecuaron a los valores mínimos recomendados de 5 y 4 respectivamente.

Tabla 2: Grados de libertad (gl) del Diseño MSR propuesto

Asignación de gl	Diseño original	Diseño Ampliado
Bloques	4	4
Modelo	12	14
Residuales	13	13
Falta de ajuste	11	9
Error Puro	2	4
Total Corregido	29	31

En la Tabla 3 se muestra la matriz de diseño y los resultados experimentales obtenidos para las dos variables de salida: Porcentaje de Remoción de Arsénico y Energía Consumida en el Proceso. Por otro lado, el número de bloques se redefinió en 5 por razones de logística de trabajo.

Tabla 3: Matriz de diseño y resultados del experimento

Nº de corrida	A:	B:	C	D	% remoción As	Energía consumida
1	2	78	20	10	97.23	16.63
2	1.5	60	10	5	90.00	2.15
3	1.5	60	30	15	98.81	10.53
4	1	42	20	10	95.26	2.05
5	1.5	60	20	10	98.42	5.78
6	1	78	20	10	98.02	4.07
7	2	42	20	10	99.13	5.64
8	1.5	60	10	15	92.21	3.40
9	1.5	60	30	5	100.00	5.62
10	1.5	78	30	10	99.57	9.81
11	1.5	42	10	10	90.48	1.79
12	1.5	42	30	10	99.57	5.03
13	2	60	20	15	99.57	11.33
14	1.5	78	10	10	94.42	3.94
15	1	60	20	5	97.85	2.16
16	1	60	20	15	93.56	3.33
17	1.5	60	20	10	99.14	5.64
18	2	60	20	5	99.14	6.62
19	1.5	78	20	15	99.57	8.24
20	2	60	10	10	96.57	4.49
21	1.5	42	20	5	98.71	2.31
22	1.5	78	20	5	99.57	5.70
23	1.5	60	20	10	99.57	5.90
24	1	60	30	10	99.14	4.00
25	1	60	10	10	87.00	1.23*
26	1.5	42	20	15	99.10	4.74
27	2	60	30	10	100.00	11.29
28	1.5	60	20	10	99.10	5.03
29	1.5	60	20	10	99.50	5.03
30	1.5	60	20	10	100.00	5.44
31	1.5	60	20	10	98.50	5.44
32	1.5	60	20	10	99.10	4.83

La remoción de As se expresó en porcentaje referido al contenido inicial de As en el agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación del Diseño Experimental

La evaluación del diseño en sí se basó en el análisis avanzado de la matriz de regresión para el modelo de superficie de respuesta seleccionado (Krajnik, Kopac y Sluga, 2005). Para el modelo cuadrático escogido no se presentaron alias y el número de grados de libertad para la falta de ajuste y el error puro se consideró adecuado para el desarrollo del modelo. Como la multicolinealidad entre las variables predictoras puede afectar seriamente las estimaciones de los coeficientes del modelo se hizo necesaria su evaluación en términos del coeficiente de determinación que muestra valores $\ll 10$ indicando un muy bajo nivel de no colinealidad tanto para los términos lineales como los cuadráticos y de interacción. Otro indicador tenido en cuenta fue el número de condicionamiento k con un valor de 1.33 sin considerar los bloques y 49.95 al considerar los bloques del diseño utilizado. Este valor de $k \ll 100$ validó el diseño ortogonal propuesto con baja multicolinealidad.

Un criterio adicional de evaluación fue el de *leverage* que se relaciona con el valor de influencia a priori del experimento. Este indicador se refiere a la influencia potencial de un punto de diseño en el cálculo de los coeficientes de regresión. Los valores cercanos a 1 indican la necesidad de realizar el experimento cuidadosamente para estos casos ya que pueden ser puntos que deben pasar obligatoriamente por la superficie de regresión. En nuestro caso el valor de

leverage promedio fue de 0.59, con valores en el rango de 0.19 a 0.80. Sin embargo, debe considerarse que la predicción de la varianza promedio como porcentaje de la máxima varianza predicha expresada como Eficiencia-G, estuvo lejos del 50% asociado a un experimento óptimo y una mayor precisión en la estimación de los parámetros. Este alejamiento está relacionado en un principio por el propio diseño de Box Behnken que requiere un número excesivo de corridas para alcanzar los valores recomendados cuando el número de factores es mayor que tres. Sin lugar a dudas la decisión de definir un número elevado de bloques llevó a un valor de G próximo a 10% asociado a un experimento no óptimo y precisión más baja en la estimación de los parámetros. A menudo, la adaptación del modelo a cuestiones de organización física del experimento, se realiza a costas de esta menor precisión.

Para la evaluación del error o la varianza en el espacio de diseño investigado fue de mucha utilidad el uso de gráficos. En la Fig. 2 se muestra el gráfico de contorno para la predicción de la varianza en función de las variables de diseño: densidad de corriente y tiempo. La misma exhibe contornos aproximadamente circulares y simétricos que indicaron un diseño casi rotable con un error aceptable alrededor de los puntos centrales. La varianza promedio calculada fue de 0.513 comprendida entre 0.149 y 5.026 en el espacio experimental adoptado.

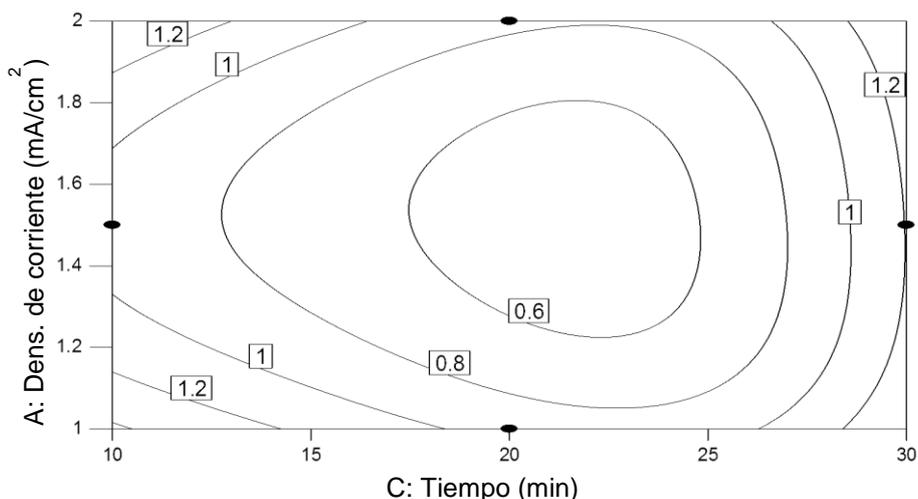


Fig. 2: Gráfico de contorno de la Varianza del diseño

ANOVA y Análisis de Residuos.

Los resultados del experimento se trataron utilizando un análisis de varianza (ANOVA) que permitió evaluar la significancia del modelo polinomial propuesto y de los factores principales, interacciones y términos cuadráticos. La Tabla 4 muestra detalles del ANOVA para el modelo completo y el reducido. Se observó que la interacción entre bloques no puede eliminarse, ya que se consideró de influencia en el desarrollo del modelo. El valor de $p < 0.05$ validó el modelo

cuadrático propuesto. De los 4 factores principales sólo 2 de ellos fueron significativos: A- Densidad de corriente y C-Tiempo. Los términos cuadráticos correspondientes a A y C definidos como significativos por valores $p < 0.05$ validaron la curvatura de la superficie de respuesta para estos factores. La falta de ajuste con un $p > 10\%$ (14.07%) garantiza un modelo adecuado que representa satisfactoriamente los datos del proceso.

Tabla 4: Resultados del ANOVA: Valores de F y p

Fuente	ANOVA Modelo		ANOVA Modelo Reducido no Categóricamente	
	Valor F	Valor-p	Valor F	Valor-p
Bloques	---	---	---	---
Modelo	29.29	< 0.0001	49.24	< 0.0001
A-Densidad de corriente	50.43	< 0.0001	65.48	< 0.0001
B-Área electrodo	0.12	0.7346	---	---
C-Tiempo	232.30	< 0.0001	299.31	< 0.0001
D-Distancia de celda	0.65	0.4357	---	---
AB	10.70	0.0061	16.05	0.0009
AC	14.89	0.0020	19.33	0.0004
AD	7.28	0.0182	8.74	0.0088
BC	0.32	0.5828	---	---
BD	0.031	0.8636	---	---
CD	7.25	0.0185	13.78	0.0017
A ²	13.69	0.0027	21.70	0.0002
B ²	2.12	0.1694	3.36	0.0842
C ²	17.14	0.0012	24.05	0.0001
D ²	1.58	0.2316	2.53	0.1305
Residual	---	---	---	---
Falta de ajuste	3.15	0.1407	2.37	0.2101
Error puro	---	---	---	---
Total corregido	---	---	---	---

La reducción del modelo completo con un criterio jerárquico, es decir, eliminando primero los factores principales no significativos (B y D) y luego las interacciones y términos cuadráticos asociados a estos factores, llevó a que la falta de ajuste se viera afectada negativamente. Se optó por una reducción no jerárquica del modelo que llevó

la falta de ajuste al 21.01% como puede verse en la Tabla 4.

Puede observarse que todos los términos del modelo son significativos a excepción de B² y D² a pesar de lo cual estos términos se incluyeron, dado que los valores de p se consideraron próximos al nivel de

significancia considerado y el aporte a la bondad de ajuste fue apreciable.

El modelo para la remoción de arsénico resultante de este análisis y en términos de valores codificados (-1 valor mínimo y +1

valor máximo para cada factor) se muestra en la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \% \text{ remoción de As} = & 98.61 + 1.94*A + \\ & + 4.13*C - 1.78*AB - 2.16*AC + \\ & + 1.18*AD - 2.09*CD - 1.53*A^2 + \\ & + 0.68*B^2 - 1.86*C^2 - 0.52*D^2 \end{aligned} \quad (4)$$

Debe aclararse que sólo en los modelos jerárquicos puede generarse un modelo basado en los valores reales de sus variables, ya que en este caso son independientes de la escala y pueden transformarse en unidades reales.

La ecuación en términos de factores codificados tiene sus ventajas ya que sus coeficientes indican el cambio de respuesta cuando el factor codificado cambia en una unidad (1 a 0 o -1 a 0) o sirve para comparar los efectos sobre la respuesta cuando el factor considerado pasa de su nivel más bajo a su nivel más alto (-1 a 1) es decir el impacto de cada término sobre la respuesta al cambiar el nivel de los factores.

La Tabla 5 muestra algunos índices estadísticos de valor para la evaluación de la variabilidad del modelo. Los valores de la desviación estándar, del coeficiente de variación y el coeficiente de variación porcentual para el modelo son relativamente bajos y satisfacen las expectativas del diseño. Los valores de R^2 y R^2 -ajustado son indicadores que miden la variación de la media explicados por el modelo. Estos valores son bastante similares y relativamente elevados revelando una baja contribución del ruido experimental al modelo. Por otro lado la diferencia entre el valor de R^2 y R^2 de predicción es menor de 0.2 considerada conveniente para un uso predictivo adecuado del modelo desarrollado.

Un índice interesante que mide la contribución del ruido al modelo es el de la Relación Señal/Ruido. Se considera que un valor mayor que 4 indica una señal aceptable.

Tabla 5: Índices Estadísticos para la evaluación de la variabilidad del modelo para el % de Remoción de As

Desviación estándar	0.80	R^2	0.97
Media	97.44%	R^2 ajustado	0.97
C.V. %	0.82	R^2 de predicción	0.83
PRESS (*)	56.02	Relación Señal/Ruido(**)	23.99

(*) En inglés Predicted Residual Sum of Squares.

(**) En inglés Adequate Precision.

Por último, a los fines de validar el modelo desarrollado se evaluaron los residuos en busca de la falta de normalidad, constancia de los errores y la presencia de valores atípicos.

Este análisis pudo realizarse mediante diversos gráficos de residuos estudentizados incluyendo el gráfico de probabilidad normal. Estos residuos se calculan como los residuos para los pares de valores reales-estimados, cada uno dividido por su desviación estándar calculada a partir de la varianza en la cual no se incluye el propio valor.

Los residuos basados en el método de supresión de la observación son más sensibles a encontrar problemas de distribución de los residuos que deben mostrar una dispersión aleatoria. La ampliación de la varianza (patrón megáfono) en este terreno indica la necesidad de una transformación de la variable de salida. Para evaluar la necesidad de transformaciones de la respuesta es aconsejable tener en cuenta el gráfico de Box-Cox.

La prueba de normalidad de los residuos de Shapiro-Wilk muestran un valor de $p = 0.333$ por lo no se puede rechazar la hipótesis de que estos residuos tengan una distribución normal a un nivel de confianza del 95%. De la misma manera la prueba de bondad de ajuste de Kolmogorov-Smirnov que sirve para confirmar que los residuos pueden modelarse adecuadamente con una distribución normal, muestra valores de $p=0.63$. Puede observarse en la Fig. 3 que los puntos de la variable respuesta se ubican próximos a la recta de ajuste de valores con probabilidad normal validando gráficamente las conclusiones arribadas analíticamente.

La Fig. 3 muestra una distribución normal de los residuos estudentizados y de la observación de las Fig. 4 y 5, surge que no se encuentran observaciones por fuera de los límites y que estas mediciones muestran una distribución aleatoria alrededor de cero que estaría indicando una varianza pequeña y constante.

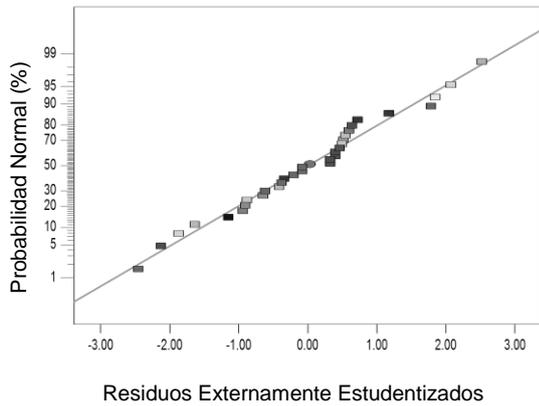


Fig. 3. Distribución Normal de los Residuos Externamente Estudentizados. Modelo: % Remoción As.

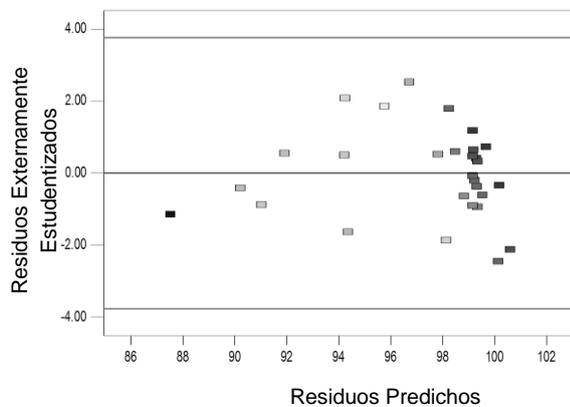


Fig. 4: Residuos Externamente Estudentizados vs. Predichos. Modelo: % Remoción As.

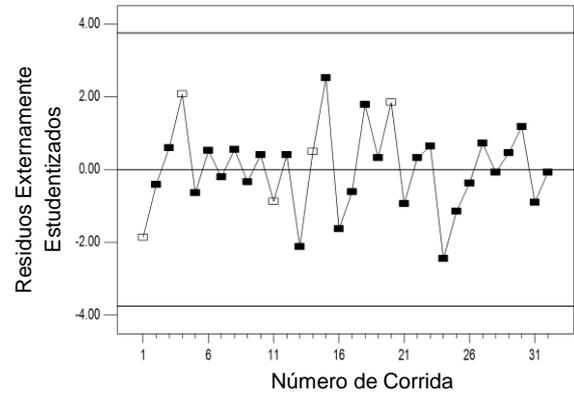


Fig. 5. Residuos Externamente Estudentizados por Número de Corrida. Modelo: % Remoción As

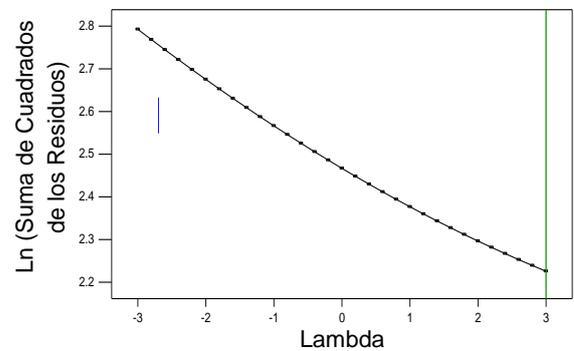


Fig. 6: Gráfico de Box Cox. Modelo: % Remoción As

El gráfico de la Fig. 6 de Box-Cox orienta sobre la necesidad de realizar algún tipo de transformación que permita mejorar la distribución de los residuos y el ajuste del modelo acorde a una ley adecuada, de los datos del experimento. Esta transformación se basa en un valor óptimo de lambda, 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, para la remoción del As el mejor valor sería 3, pero no se requiere transformación ya que se cumple la regla mencionada.

En el caso de la variable de salida Energía Consumida, el gráfico de Box Cox (Fig. 7) muestra la necesidad de transformar los datos sugiriendo la transformación a Log_{10} o Ln. Se utiliza entonces el logaritmo natural con lo que la variable queda expresada como $y' = \ln(y)$ siendo "y" los valores del modelo sin

transformar. En la Tabla 6 se ven los índices estadísticos utilizados para evaluar el modelo de remoción del arsénico, los que muestran además, una baja contribución de ruido y validan el uso predictivo del modelo ajustado, respondiendo a la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \text{Ln}(\text{Energía Consumida}) = & 1.73 + 0.60*A + \\ & + 0.37*B + 0.51*C + 0.27*D + 0.073*AB \\ & - 0.11*BD - 0.089*A^2 - 0.057*B^2 - \\ & - 0.20*C^2 - 0.070*D^2 \end{aligned} \quad (5)$$

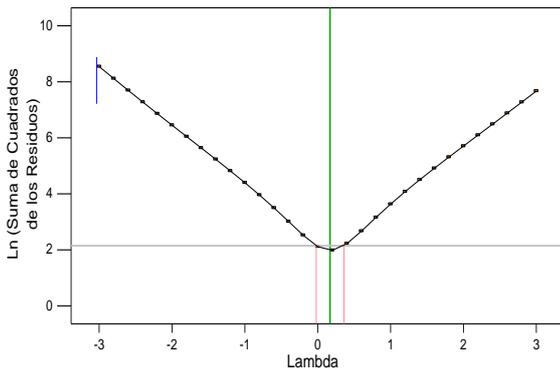


Fig. 7: Gráfico de Box Cox. Modelo: Energía Consumida.

Tabla 6: Índices Estadísticos para la evaluación de la variabilidad del modelo Ln(Energía Consumida).

Desviación estándar	0.06	R ²	0.998
Media	1.57 VA-min	R ² ajustado	0.992
C.V. %	3.62	R ² de predicción	0.973
PRESS (*)	0.26	Relación Señal/Ruido(**)	64.12

(*) En inglés Predicted Residual Sum of Squares. (**) En inglés Adequate Precision.

Los gráficos de las figuras 8 y 9 sirvieron para evaluar el comportamiento de la distribución de los residuos con respecto a la normal y de los residuos estudentizados para el modelo del Ln(Energía Consumida) con el criterio utilizado anteriormente. Puede observarse que sólo un valor de la variable de respuesta se aleja marcadamente, pero siempre manteniéndose dentro de los límites considerados para el análisis de los residuos estudentizados.

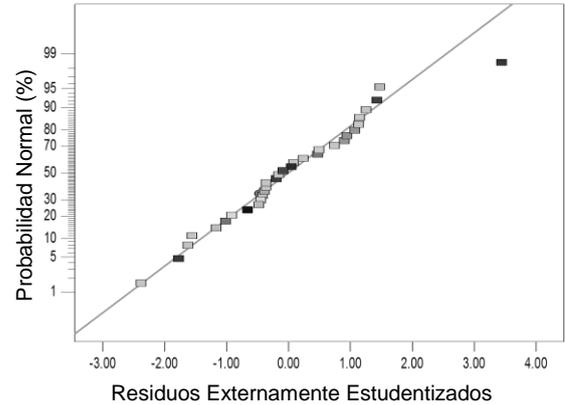


Fig. 8: Distribución Normal de los Residuos Externamente Estudentizados. Modelo: Ln(Energía Consumida)

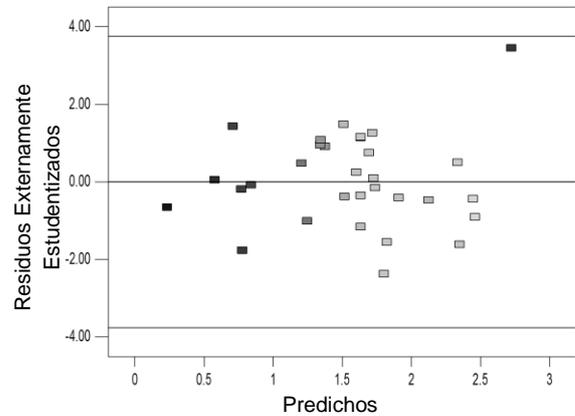


Fig. 9: Residuos Externamente estudentizados vs. Predichos. Modelo: Ln(Energía Consumida)

Las Fig. 10 y 11 muestran el ajuste del modelo a través de la representación de los valores obtenidos a través del modelo de diseño y los valores experimentales observados. Se observó un menor error para el caso del modelo de la Energía Consumida luego de la transformación, lo que también valida esta transformación de los datos.

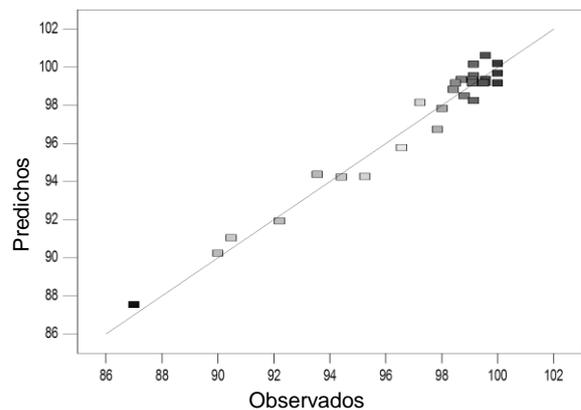


Fig. 10: Valores predichos versus observados.
Modelo: % Remoción As

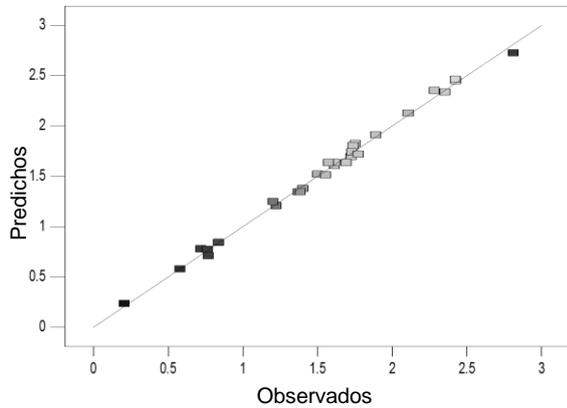


Fig. 11: Valores predichos versus observados.
Modelo: Ln(Energía Consumida)

El modelo cuadrático adoptado de la Fig. 12 representa el comportamiento de la remoción del arsénico considerando los dos factores principales significativos. Esta superficie de respuesta muestra una curvatura debida a la significancia de los factores cuadráticos y posibilita el proceso de optimización en la que se busca maximizar esta variable “% de remoción de As”.

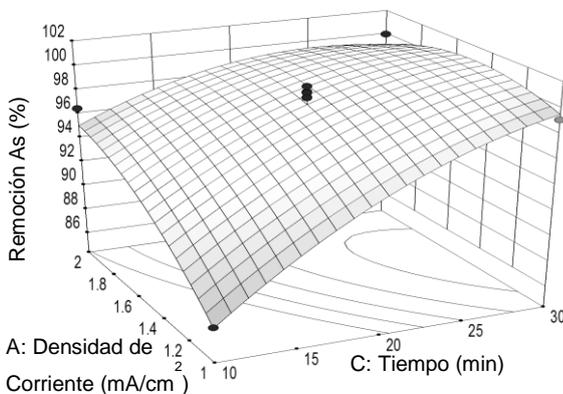


Fig. 12: Gráfico 3D de superficie de respuesta.
Modelo: % Remoción de As

En la Fig. 13 se graficó la superficie de respuesta para el Ln(Energía Consumida). En el espacio de diseño considerado no se observa un máximo relativo para la variable de respuesta.

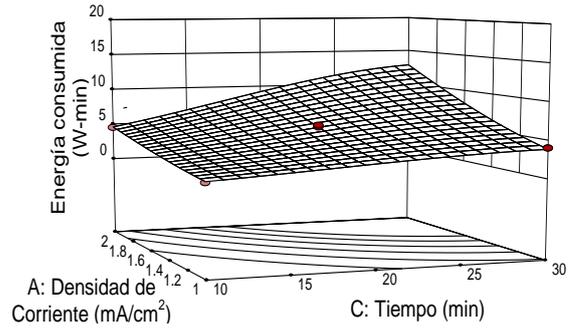


Fig. 13: Gráfico 3D de superficie de respuesta.
Modelo: Energía Consumida

CONCLUSIONES

El estudio de la remoción de arsénico en aguas naturales y de la energía consumida a través del método de superficie de respuesta permitió validar un modelo cuadrático para el caso de la remoción y un modelo lineal modificado con un término de interacción significativo para la energía que pueden utilizarse para explorar el espacio de diseño definido en este trabajo. Tanto el diseño experimental como los modelos desarrollados pudieron ser validados a través de índices y análisis gráficos y estadísticos de los residuos del modelo. Es de importancia poner de manifiesto las limitaciones de estos modelos a las condiciones de laboratorio en las que se llevaron a cabo los experimentos, la muestra de agua estudiada y los niveles de los factores considerados para este trabajo. Índices estadísticos como R^2 y R^2 ajustados junto con la Relación Señal/Ruido mostraron un ajuste adecuado y un nivel de ruido aceptable para el modelo.

En ambos casos la reducción del modelo propuesto inicialmente fue no-jerárquico y en el caso de la energía consumida requirió de una transformación logarítmica que resolvió la falta de ajuste observada inicialmente. El modelo cuadrático desarrollado para la remoción de arsénico permitirá en una próxima etapa el estudio de la optimización del proceso en función de aquellos factores considerados como importantes desde el punto de vista ingenieril, a saber: el tiempo de tratamiento, la densidad de corriente a los fines de maximizar la remoción o para ciertos valores de remoción minimizar el tiempo de tratamiento y la densidad de corriente. Por otro lado, es de interés poder evaluar la

optimización del proceso considerando conjuntamente el porcentaje de remoción y la energía consumida.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la colaboración de la Licenciada Bibiana Fernández por sus aportes a la redacción de este trabajo.

REFERENCIAS

Johnson, D. L. "Simultaneous determination of arsenate and phosphate in natural waters", *Environmental science and technology*, 5, (5), 411-414, 1971.

Johnson, D. L., y Pilson M. E. Q. "Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate, and phosphate in natural water", *Analytica Chimica Acta*, 58, 289-299, 1972.

Rajeshwar, K., Ibanez, J., y Swain, G., M. "Electrochemistry and the Environment", *Journal of Appl. Electrochem*, 24, 1077, 1994.

Rajeshwar, K, y Ibanez, J. "Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement", En *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutans.*, editado por M. A. Tarr, 720. Academic USA Press, 1997.

Joffe, L., y Knieper L. "Electrocoagulation Technology removes Barium, Total Suspended Solids from Water Retention Pond for Fractions of a Cent per Gallon", *Industrial Wastewater*, 1-5, 2000.

Mollah, M. Y., Schennach, R., Parga, J. R., y Cocke D. L. "Electrocoagulation (EC) - Science and Applications", *Journal of Hazardous Materials*, 84, (1), 29-41, 2001.

Holt, P., Barton, G., Wark, M., y Mitchell, C. "A Quantitative Comparison between Chemical Dosing and Electrocoagulation", *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp* 211, (2-3), 233-248, 2002.

Mollah, M., Y., Morkovsky, P., J., Gomes, A., Kesmez, M., Parga, J., y Cocke, D., L. "Fundamentals, Present and Future

Perspectives", *Journal of Electrocoagulation of Hazardous Materials*, B114, 199-210, 2004.

Ratna Kumar P., Chaudhari S., Khilar, K. C., Mahajan S. P. "Removal of arsenic from water by electrocoagulation", *Chemosphere* 55, 1245-1252, 2004.

Dhar, R. K., Zheng Y., Rubenstone J., y Van Green A.. "A Rapid Colorimetric Method for Measuring Arsenic Concentrations in Groundwater". *Analytica Chimica Acta*, 526, (2), 203-209, 2004.

Arango Ruiz, A. "La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales". *Revista Lasallista de Investigación* 1(2), 49-56, 2005

Krajnik, P., Kopac J., Sluga A. "Design of Grinding Factors based on Response Surface Methodology", *Journal of Materials Processing Technology*, 162-163, 629-636, 2005.

Restrepo Mejía, A. P., Arango Ruiz, A. y Garcés Giraldo, L. F. "La Electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas", *Producción + Limpia* 2(1), 59-74, 2006

Castro de Esparza, M. L. "Remoción de Arsénico en el Agua para Bebida y Biorremediación de Suelos". *International Congress Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America.*, Mexico City, 20-24 junio 2006.

Amrose Addy, S. E. *Electro chemical Arsenic Remediation for Rural Bangladesh*, Tesis: Doctor of Philosophy in Physics, University of California, Berkeley, 2008.

Balasubramanian, N., Kojima, T, Basha, C. A., Srinivasakannan, C "Removal of arsenic from aqueous solution using electrocoagulation", *Journal of hazardous materials* 167 (1), 966-969, 2009.

Emamjomeh, M., M., y Sivakumar, M. "Review of Pollutants Removed by Electrocoagulation and Electrocoagulation /Flotation Processes", *Journal of Environmental Management* 90, 1663-1679, 2009.

Montgomery, D. C. *Statistical Quality Control. A Modern Introduction*. 6th. Ed. John Wiley & Sons, Inc (Asia), 2009.

Litter, M., Morgada, M., y Bundschuh, J. "Possible Treatments for Arsenic Removal in Latin American Waters for Human Consumption", *Environmental Pollution*, 158, 1105-1158, 2010.

Malakootian, M., Yousefi, N., y Fatehizadeh, A., "Survey efficiency of electrocoagulation on nitrate removal from aqueous solution", *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 8, (1), 107-114, 2011.

Hernández Lehmann, P., S. Investigación sobre Procesos Avanzados de Tratamiento y Depuración de las Aguas mediante Electrocoagulación. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2011.

Koby, M., Gebologlu, U., Ulu, F., Oncel, S., y Demirbas, E. "Removal of Arsenic from Drinking Water by Electrocoagulation using Fe and Al Electrodes". *Electrochimica Acta*, 56, 5060-5070, 2011.

Majunder, C., y Gupta, A. "Prediction of Arsenic Removal by Electrocoagulation: Model Development by factorial design", *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste* 15, (1), 48-54, 2011.

Behbahania, M., Alavi Moghaddam M. R., y Arami M.. "Techno-Economical Evaluation of Fluoride Removal by Electrocoagulation Process: Optimization through Response Surface Methodology". *Desalination* 271, 209-218, 2011.

Koby, M., Ulu F., Gebologlu U., Demirbas E., y Incel M. S.. "Treatment of Potable Water Containing Low Concentration of Arsenic with Electrocoagulation: Different connection modes of Fe-Al Electrodes", *Separation and Purification Technology*, 77, 263-293, 2011.

Wan, W., Pepping T. J., Chaudhari S., y Giammar D. E.. "Effects of Water Chemistry on Arsenic Removal from Drinking Water by Coagulation". *Water Res.*, 45, (1), 384-392, 2011.

Hu, S., Lu J., y Jing C.. "A Novel Colorimetric Method for Field Arsenic Speciation Analysis". *Journal of Environmental Sciences*, 24, (7), 1341 -1346, 2012.

Amrose S., Gadgil A., Srinivasan V., Kowolik K., Muller M., Huang J. y Kostecki, R.. "Arsenic Removal from Groundwater using Iron Electrocoagulation: Effect of charge dosage rate", 48, (9), 1019-1030, 2013.