

D. 25. Aguas.

Estudio de la eficiencia de remoción de arsénico y fosfatos mediante el empleo de columnas rellenas con ZVI en un sistema de operación continuo: Aplicación de herramientas quimiométricas.

Autor: Mosqueira, Sofía Lucrecia; sofialucreciamosqueira@gmail.com

Orientador/a: García Einschlag, Fernando Sebastián; fgarciae@quimica.unlp.edu.ar

UNLP /Ciencias Exactas, INIFTA

1. Resumen

La provisión de agua potable es un tema de gran importancia debido a la presencia de contaminantes como el arsénico (As) y fosfatos (PO_4^{3-}), que pueden tener efectos adversos en la salud humana y la calidad del recurso natural. En este estudio, se evaluó la eficacia de la remoción de As(V) y PO_4^{3-} utilizando columnas rellenas de hierro cero-valente (ZVI) en un sistema de operación continua. El objetivo principal fue optimizar el rendimiento de una planta potabilizadora en Pipinas, donde en el agua subterránea se registran concentraciones que exceden los límites establecidos. Para ello, se investigó la remoción de los contaminantes en sistemas continuos y a escala de laboratorio, utilizando un diseño de experimentos de Doehlert y la metodología de las superficies de respuesta (MSR) para evaluar estadísticamente y modelar los efectos tanto del pH de trabajo como del tiempo de residencia hidráulico (TRH). Los resultados mostraron que la interacción entre el pH y el TRH tuvo un impacto significativo en la remoción de As(V) y PO_4^{3-} . Se observó que el TRH experimento un efecto más pronunciado a pH 7 que a pH 4.

Se utilizó el método colorimétrico de azul de molibdeno para cuantificar las concentraciones de As(V) y PO_4^{3-} en las muestras. Debido al solapamiento espectral, se aplicó el algoritmo de resolución multivariada de curvas (MCR-ALS) para determinar las concentraciones de ambos analitos de manera simultánea. El método MCR-ALS demostró preciso para la cuantificación de los analitos. Los valores medidos en la etapa final del esquema experimental se encontraron por debajo de las concentraciones máximas permitidas según las normativas, lo cual confirma la efectividad del sistema empleado para reducir los niveles de As(V) y PO_4^{3-} en el agua tratada.

Palabras claves: Remoción de arseniatos y fosfatos, Hierro Cero-Valente, Quimiometría.

2. Introducción

El suministro de agua potable se ha convertido en un tema de creciente interés

debido a la vulnerabilidad del recurso natural. En los últimos años, se ha investigado la presencia generalizada de arseniatos (As(V)) y fosfatos (PO_4^{3-}) en el medio ambiente. La contaminación por As(V) en las aguas subterráneas representa un problema significativo que afecta a múltiples regiones, con niveles que superan los límites establecidos por la Organización mundial de la salud (OMS), los cuales se establecen en $10 \mu\text{g/L}$ (Dhar, Zheng, Rubenstone, & Van Geen, 2004) y las regulaciones locales en la provincia de Buenos Aires ($50 \mu\text{g/L}$).

Si bien es importante destacar que la legislación actual no establece un límite máximo para la concentración de fosfatos en agua potable, recientemente se han informado concentraciones de fosfatos por debajo de los $25 \mu\text{g/L}$ (Hegarty, Hayes, Regan, Bishop, & Clinton, 2021). en aguas naturales consideradas de alta calidad. Estos resultados enfatizan la importancia de mantener bajos niveles de PO_4^{3-} en el agua para asegurar su calidad. Se ha observado que las concentraciones elevadas de fosfato en las aguas dulces naturales suelen ser consecuencia de la descarga de agroquímicos, detergentes y productos de limpieza.

En este contexto, se han desarrollado diversas técnicas para la eliminación de contaminantes del agua, y una de ellas es la técnica conocida como "Hierro Cero-

Valente" (ZVI), que ha recibido especial debido a su probada eficiencia y alta relación costo/beneficio en la remediación de aguas contaminadas con diferentes sustancias, incluyendo pesticidas (Fjordbøge, Baun, Vastrup, Kjeldsen, 2013), nitratos (Liu, & Wang, 2019; Chen, Li, & Chen, 2005), nitritos, cromo hexavalente (Mitra, Sarkar, Chakrabarti, & Dutta, 2011), arsénico y metales pesados. La remoción de contaminantes por medio del ZVI se basa en complejos mecanismos fisicoquímicos que pueden involucrar tanto procesos de reducción química como fenómenos de adsorción y/o coprecipitación de los contaminantes durante la formación "in situ" de productos insolubles generados por la corrosión del hierro metálico.

Un ejemplo destacado de la aplicación de esta tecnología es la planta desarrollada por la Universidad Nacional de La Plata, la cual emplea el Hierro Cero Valente para el tratamiento de aguas contaminadas con arsénico. El esquema de tratamiento consiste en cuatro columnas reactivas, una etapa de coagulación-floculación, y una serie de módulos diseñados para la eliminación de partículas producidas en las etapas anteriores. La planta potabilizadora ha sido instalada en la localidad de Pipinas, cuyas aguas subterráneas han mostrado concentraciones de arsénico y fosfato de $168 \mu\text{g/L}$ y $720 \mu\text{g/L}$, respectivamente. Estas concentraciones superan los niveles recomendados para aguas de calidad.

Generalmente, para la cuantificación colorimétrica de As (V) y PO_4^{3-} en agua, se utiliza la técnica del azul de molibdeno (Dhar, Zheng, Rubenstone, & Van Geen, 2004; Lenoble, Deluchat, Serpaud, & Bollinger, 2003). Este método presenta diversas ventajas en comparación con otras técnicas, como su rapidez, bajo costo y la ausencia de generación de productos tóxicos. Sin embargo, debido a que ambos analitos en presencia del reactivo colorimétrico generan especies con espectros muy similares, presentan una severa interferencia mutua cuando se encuentran presentes simultáneamente en la muestra a analizar. En consecuencia, hemos un algoritmo de resolución multivariada de curvas (MCR-ALS) para la cuantificación simultánea de ambos contaminantes.

3. Objetivos

3.a Objetivos generales

El objetivo principal de este estudio es investigar la eficiencia de remoción de los contaminantes arsénico y fosfato mediante el uso de columnas rellenas con Hierro Cero-Valente en un sistema de operación continua a escala mediana. Para lograrlo, se utilizó un diseño estadístico de experimentos para analizar los factores principales y su interacción en el proceso de eliminación. Asimismo, para modelar la el comportamiento del sistema en el rango experimental ensayado se aplicó la

metodología de superficie de respuesta. El objetivo final es extrapolar los resultados obtenidos a nivel de laboratorio a la planta potabilizadora ubicada en Pipinas. A través de este enfoque, se busca obtener una mejor comprensión de los mecanismos y variables que influyen en la remoción de arsénico y fosfato, con el fin de optimizar el rendimiento de la planta y mejorar la calidad del agua tratada.

3.b Objetivos específicos:

- Investigar la cinética de formación del complejo colorimétrico para la determinación de arsénico y fosfato.
- Implementar un diseño de experimentos simple y la metodología de superficie de respuesta con el fin de modelar el sistema de remoción de As(V) y PO_4^{3-} empleando columnas rellenas de Hierro Cero-Valente.
- Analizar el efecto de los factores seleccionados y su interacción en el estudio de eficiencia de remoción de los contaminantes.
- Cuantificar tanto el contenido de arsénico como de fosfato utilizando un método sencillo basado en análisis de resolución multivariada.
- Determinar las cifras de mérito del método analítico empleado para la cuantificación simultánea de ambos analitos.

4. Materiales y Métodos

4.b Aplicación del diseño de experimentos y de la metodología de superficies de respuesta para el estudio de la eliminación de arsénico y fosfato mediante columnas rellenas con ZVI.

En el presente trabajo se utilizó el método colorimétrico azul de molibdeno para cuantificar el contenido de arsénico y fosfato. El procedimiento analítico se basa en la reacción del As(V) y PO_4^{3-} con la solución complejante de molibdato de amonio en presencia de ácido ascórbico para dar un complejo color azul.

Se estudio la cinética de formación de los complejos a través de la medida de la absorbancia en función del tiempo a dos temperaturas (30°C y 15°C).

Para llevar a cabo el estudio de la remoción de arsénico y fosfato, se aplicó un diseño de Doehlert. El número total de experimentos N

está dado por la Ecuación 1.

$$N = K^2 + K + C_p \quad (1)$$

Donde K indica la cantidad de factores investigados y C_p representa al número de réplicas del punto central.

En el caso específico de nuestro estudio, tanto para el fosfato como para el arsénico, se implementó el mismo diseño experimental (Tabla 1). Los dos factores que se investigaron fueron el pH, con un rango de 4 a 7, y el tiempo de retención hidráulica (TRH), con un rango de 3 a 20 minutos. Además, se realizaron 3 réplicas del punto central. En resumen, se llevaron a cabo un total de 9 experimentos para cada contaminante.

Es importante resaltar que la elección de este diseño de experimento permite una optimización eficiente de los recursos

Tabla 1. Puntos experimentales utilizados en la matriz de Doehlert.

Experimentos	Variable codificada X1(5 niveles)	Variable codificada X2 (3 niveles)	Columna	TRH	pH
1	-0,5	-0,817	1	8 min	4
2	0,5	-0,817	1	16 min	4
3	0	0	1	10 min	5,5
4	-1	0	2	3 min	5,5
5	0	0	2	10 min	5,5
6	1	0	2	20 min	5,5
7	0	0	3	10 min	5,5
8	-0,5	0,817	3	8 min	7
9	0,5	0,817	3	16 min	7

disponibles, al tiempo que nos brinda la oportunidad de examinar el efecto de los factores de interés en nuestro sistema. La matriz de Doehlert es especialmente adecuada para la metodología de superficie de respuesta debido a las siguientes razones: permite la estimación de parámetros en un modelo cuadrático, posibilita la construcción de diseños secuenciales, detección de falta de ajuste del modelo y utilización de bloques.

Además de estas ventajas, el diseño de Doehlert se ha utilizado ampliamente como herramienta quimiométrica debido a su eficiencia y robustez. En comparación con otros diseños de superficie de respuesta más comunes, como el central compuesto y el Box-Behnken, el diseño de Doehlert ofrece una mayor capacidad para explorar y optimizar los factores de interés con un menor número de experimentos, lo que lo

convierte en una elección atractiva en la investigación científica y química (Ferreira, Dos Santos, Quintella, Neto, & Bosque-Sendra, 2004).

La Figura 1 muestra el sistema continuo utilizado para llevar a cabo el proceso de remoción de contaminantes. Este sistema está compuesto por una columna rellena con virulana comercial, cuya altura de lecho es de 10 cm. En el marco de los experimentos realizados, se utilizaron soluciones de As(V) y fosfato con una concentración inicial de 0,6 ppm, variando los valores de pH iniciales en tres niveles: 4,5, 5 y 7. Estas soluciones fueron impulsadas a través de las columnas con una bomba peristáltica, y se emplearon diferentes caudales en cada caso.

Además, el esquema experimental cuenta con un módulo para medir el Potencial de Oxidación-Reducción (ORP), así como una etapa de aireación que permite la oxidación

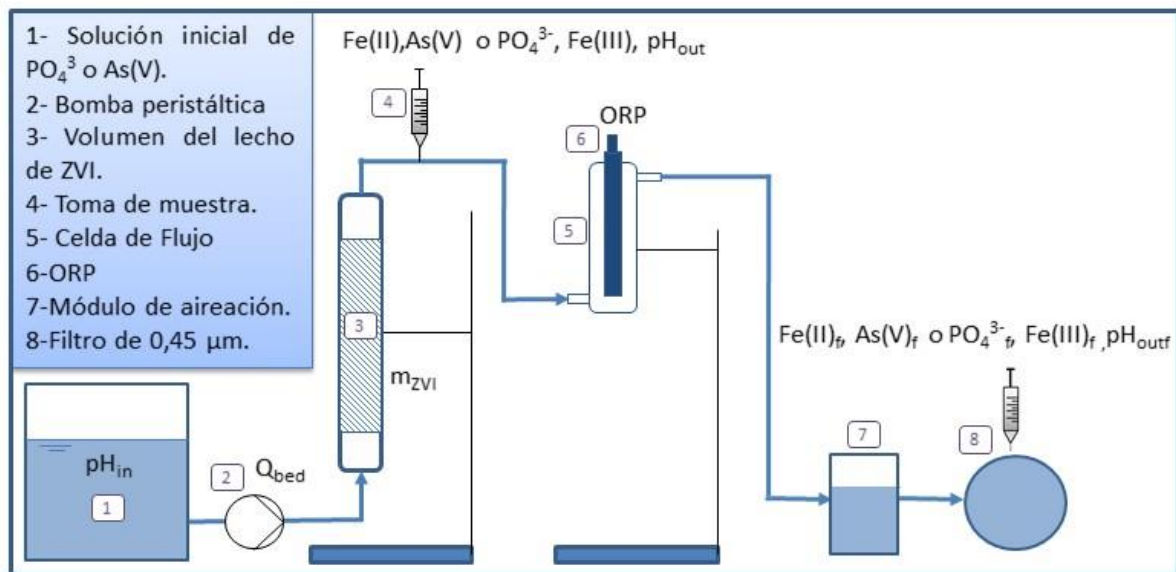


Figura 1. Esquema de la configuración experimental.

del Fe(II) formado en la columna a Fe(III). Cabe destacar que las especies férricas, al ser insolubles en el rango de valores de pH de trabajo, precipitan y contribuyen a remover la fracción residual de contaminante a la salida de la columna. Finalmente, las soluciones pasaron a través de un filtro de acetato de celulosa con un tamaño de poro de 0,45 micrones, con el propósito de retener las partículas presentes en la muestra procesada.

A continuación, se registraron los espectros de absorción utilizando un espectrofotómetro (UV-Vis Agilent Cary 60) y una celda de cuarzo con un camino óptico de 5 cm. Los espectros registrados permitieron determinar las concentraciones de As(V) tanto a la salida de la columna como después de pasar la muestra por el filtro (etapa 8). El mismo procedimiento se aplicó en el estudio de la remoción de fosfatos.

Luego de la recopilación de los datos experimentales, se procedió al análisis mediante el programa Statgraphics. Específicamente, se utilizó el método de las superficies de respuesta (MSR) para analizar las tendencias obtenidos.

Usando la MSR, se generaron modelos matemáticos a partir de los datos obtenidos en el diseño experimental. Estos modelos definen las relaciones entre las variables independientes (factores) y las variables dependientes (respuestas). A través de estos modelos, es posible analizar los

efectos de los factores independientes y sus interacciones sobre las respuestas, y también llevar a cabo la optimización del proceso (Nair, Makwana, & Ahammed, 2014).

Es importante resaltar que la aplicación de la MSR requiere la utilización de un diseño experimental estadísticamente robusto y métodos de optimización. Mediante la combinación de estos elementos, es posible obtener información valiosa para comprender y mejorar el sistema bajo estudio. Además, una vez que la respuesta predicha ha podido ajustarse a un polinomio, es posible analizar y predecir el comportamiento de la variable respuesta de interés en función de los factores y sus niveles correspondientes.

4.a Aplicación de análisis multivariado para la cuantificación simultánea de arsénico y fosfatos

Se prepararon patrones de concentraciones conocidas de arsénico, fosfato y una mezcla de ambas especies (Figura 2). Se utilizaron diferentes proporciones de estas sustancias en los ensayos, abarcando un rango de concentraciones de arsénico de 0 a 800 $\mu\text{g/L}$ y de fosfato de 0 a 1000 $\mu\text{g/L}$. A cada una de estas soluciones se les añadieron 0,30 mL de ácido ascórbico y 0,60 mL de una solución complejante. Luego, los tubos de ensayo se colocaron en un baño térmico a una temperatura constante de $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 50 minutos.

Posteriormente, se procedió a medir los espectros de absorción de las muestras utilizando un espectrofotómetro y una celda de cuarzo ($b=5\text{ cm}$). Se realizaron las mediciones en el rango de longitudes de onda comprendido entre 400 y 900 nm.

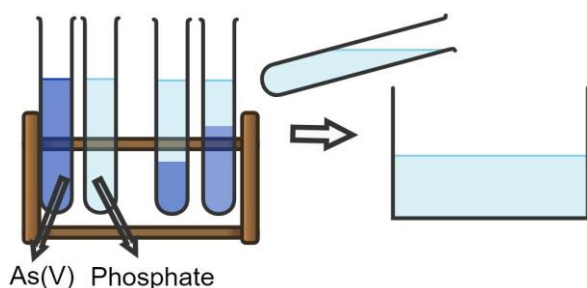


Figura 2. Esquema de la metodología experimental.

En total, se registraron cincuenta y tres espectros, los cuales fueron procesados a través del algoritmo de resolución multivariada (MCR-ALS). El MCR-ALS es un método que permite identificar la señal debida a cada analito a partir del análisis de los espectros de las mezclas, proporcionando un modelo bilineal (Rutan,

De Juan, & Tauler, 2009). El algoritmo se basa en la descomposición bilineal de la señal registrada que en forma matricial puede expresarse mediante la Ecuación 2.

$$A = CS^T + E \quad (2)$$

donde A representa la matriz de datos a analizar, C es la matriz de concentraciones y S^T es la matriz conteniendo los espectros asociados a cada analito (sensibilidades). Por último, la matriz E contiene la porción de la varianza no explicada por el modelo (residuos).

5. Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos en este estudio indican que la velocidad de formación del complejo del arsénico se ve afectada en cierta medida por la temperatura, como se observa en la Figura 3 a. Por lo tanto, los ensayos para determinar arsénico se llevaron a cabo a una temperatura de 30 °C. Es importante destacar que, a esta

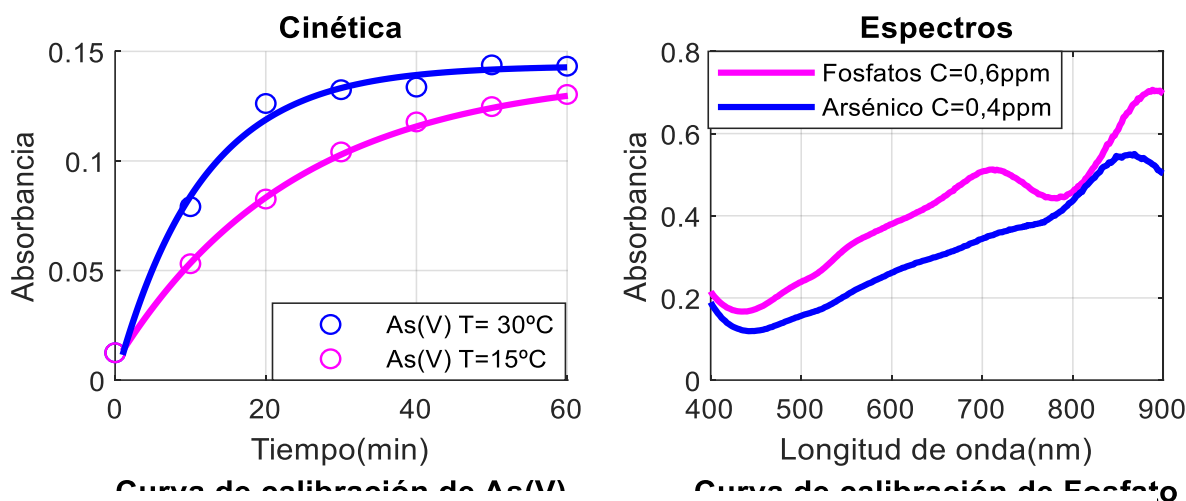
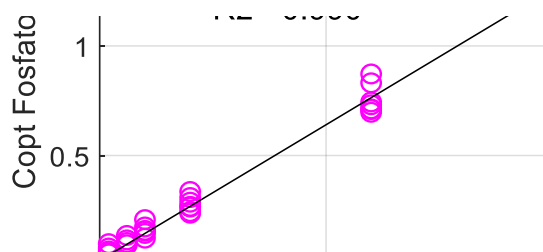
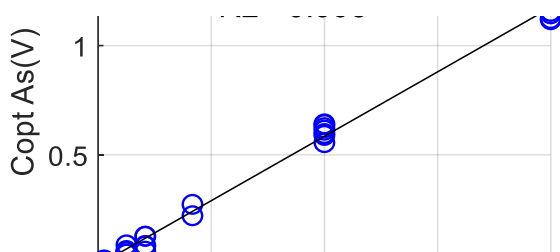


Figura 3. a) Cinética del As(V) b) Espectros de As(V) y PO_4^{3-} .



temperatura, la formación del complejo con fosfato es instantánea, por lo que no se realizó un estudio exhaustivo de la cinética.

Adicionalmente, se realizaron mediciones de los espectros de los complejos formados en presencia del reactivo colorimétrico (Figura 3b). A simple vista, se puede observar que ambos complejos presentan absorción en la misma región del espectro. Esto sugiere que fosfato y arseniato presentan una fuerte interferencia cruzada

Se utilizó el software Statgraphic para llevar a cabo el análisis utilizando la metodología de superficie de respuesta con el objetivo de evaluar el porcentaje de los contaminantes a la salida de la columna. En este estudio, nos enfocamos exclusivamente en la remoción de los contaminantes en la columna de ZVI, ya que las concentraciones de arsénico y fosfato que se registraron a la salida del filtro del sistema empleado (Figura 1) se

encontraban por debajo del límite de cuantificación del método utilizado.

Para analizar la remoción de arsénico, los datos fueron ingresados en el programa en forma matricial, con las variables (bloque, pH y TRH) y el porcentaje de remoción de arsénico obtenido a la salida de la columna como variable de respuesta. Este enfoque nos permitió explorar la relación entre las variables independientes (bloque, pH y TRH) y la respuesta estudiada.

A continuación, se presenta el análisis de varianza realizado para los datos analizados (Tabla 2). Puede observarse que cinco efectos tienen un p-valor menor a 0,05, lo que indica que tienen un efecto significativo en la remoción del arsénico con un nivel de confianza del 95%.

Además, se verificó la hipótesis de homocedasticidad al evaluar la amplitud de la dispersión residual entre las

Tabla 2. Análisis de variancia para el porcentaje de remoción de As(V).

Fuente	SC	GL	CM	F	valor-p
A=TRH+bloque	274,6	1	274,6	140,83	0
B=pH+bloque	2,18	1	2,18	1,12	0,3058
AA+bloque	11,66	1	11,66	5,98	0,0264
AB+bloque	316,6	1	316,6	162,41	0
BB+bloque	107,7	1	107,7	55,24	0
Bloques	72,50	1	72,50	37,19	0
Falta de ajuste	1,51	1	1,51	0,77	0,3922
Error	31,19	16	1,95		
Total	1246	23			

concentraciones de arsénico predichas por el modelo. Aunque los gráficos correspondientes no se presentan en este documento, los resultados indicaron que no hubo una variación significativa en la dispersión residual a lo largo de los diferentes niveles de las variables independientes. Esto implica que la variabilidad de los residuos se mantiene constante en todos los niveles de las variables independientes, lo cual es fundamental para asegurar la validez del modelo.

Por otra parte, mediante el estadístico de Durbin-Watson ($d=2,1$) se determinó que los residuos se distribuyen aleatoriamente y son independientes. Este resultado refuerza la confianza en la precisión de los análisis realizados y sugiere que no existen patrones sistemáticos ni autocorrelación en los errores del modelo.

En resumen, el análisis de varianza reveló que cinco de los efectos son significativos en la remoción del arsénico, lo que proporciona información relevante para comprender los factores que influyen en el proceso.

Por otro lado, el modelo de superficie de respuesta utilizado en este estudio logra explicar una gran parte de la variabilidad total de los datos, como se evidencia por el alto coeficiente de determinación (R^2) obtenido, que es igual a 0.9737. Este valor indica que el modelo es capaz de explicar aproximadamente el 97.37% de la

variabilidad total de los datos analizados. Este alto valor de R^2 proporciona una evidencia confiable de la calidad del ajuste del modelo de superficie de respuesta y respalda su capacidad para predecir y explicar la variabilidad en la remoción de arsénico en función de los factores considerados.

Además, se realizó un test de falta de ajuste para evaluar si el modelo es adecuado para los datos analizados. El resultado de este test indica que el p-valor obtenido es mayor a 0.05, lo cual significa que no hay evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula de que el modelo se ajusta adecuadamente a los datos con un nivel de confianza del 95%.

Los resultados obtenidos revelaron la presencia de una interacción significativa entre el pH y el TRH (Figura 4). Se observó que el porcentaje de remoción de As(V) es mucho más dependiente del tiempo de residencia hidráulico a un pH de 7 en comparación con un pH de 4.

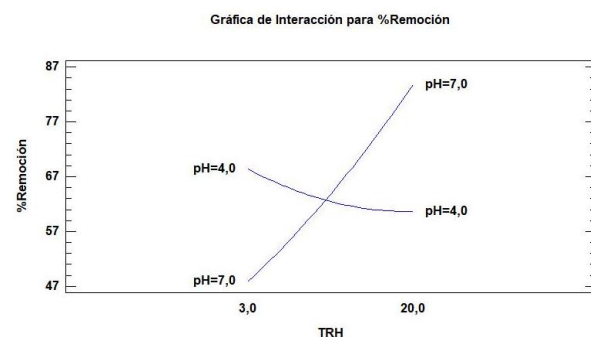


Figura 4. Interacción As(V) entre los factores estudiados.

Esto indica que la influencia del TRH en la

remoción de As(V) varía según el pH del sistema. A pH 7, el TRH tiene un impacto significativo en la eficiencia de remoción del arsénico, mientras que a pH igual a 4 su efecto es mucho menos pronunciado.

En la Figura 5 se muestra el diagrama de Pareto, el cual proporciona información sobre las contribuciones relativas de los diferentes factores al porcentaje de remoción de As(V). Según el diagrama, se puede observar claramente que tanto el tiempo de retención hidráulica como la interacción entre el TRH y el pH presentan contribuciones significativas en la remoción del contaminante.

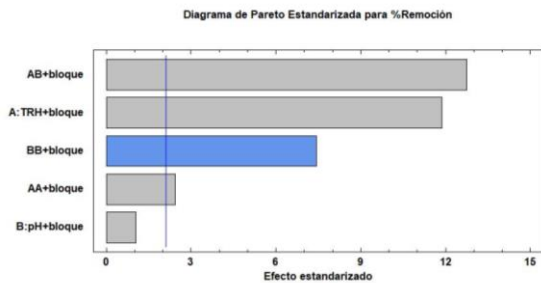


Figura 5. Diagrama de Pareto As(V).

A continuación, se presenta la ecuación obtenida a través del ajuste de datos para el modelo de remoción de arsénico:

$$\%R_{As(V)} = 5,96 - 4,5 * TRH + 31 * pH + 0,029 * TRH^2 + 0,86 * TRH * pH - 3,7 * pH^2$$

Asimismo, se utilizó el software Statgraphic para realizar el análisis mediante la metodología de superficie de respuesta con el objetivo de estudiar el porcentaje de remoción de fosfato a la salida de la columna de ZVI. Los datos fueron ingresados en forma matricial, incluyendo las variables de bloque, TRH y pH, junto con la respuesta asociada al porcentaje de remoción de fosfato obtenido en la salida de la columna.

A continuación, se presenta el análisis de varianza realizado para los datos analizados, como se muestra en la Tabla 3. Puede observarse que cuatro efectos muestran un valor p menor a 0,05, lo que indica que estos efectos tienen un impacto

Tabla 3. Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de PO₄³⁻.

Fuente	SC	GL	CM	F	valor-p
A=TRH+bloque	206	1	206	70,89	0
B=pH+bloque	12,48	1	12,48	0,43	0,5237
AA+bloque	11,44	1	11,44	6,00	0,0292
AB+bloque	113	1	113	38,88	0
Bloques	4,92	2	4,92	0,85	0,4512
Falta de ajuste	8,03	2	4,01	1,338	0,2857
Error	37,38	13	2,9		
Total	366,8	21			

significativo en la remoción del fosfato con un nivel de confianza del 95%.

Además, se cumplió la hipótesis de homocedasticidad, ya que la amplitud de la dispersión residual no varía significativamente entre las concentraciones de fosfatos predichas por el modelo (grafico no presentado en el trabajo).

Por otra parte, mediante el estadístico de Durbin-Watson ($d=2,2$) este resultado indica que no hay autocorrelación en los errores del modelo.

También se hizo un test de falta de ajuste para evaluar que el modelo es adecuado para los datos analizados. El resultado de este test muestra que el p-valor obtenido es mayor a 0.05, esto indica que el modelo es adecuado para los datos analizados.

Los resultados obtenidos revelaron una interacción significativa entre el pH y el tiempo de retención hidráulico (TRH), como se muestra en la Figura 6. Este patrón también se observó en el estudio realizado con As(V).

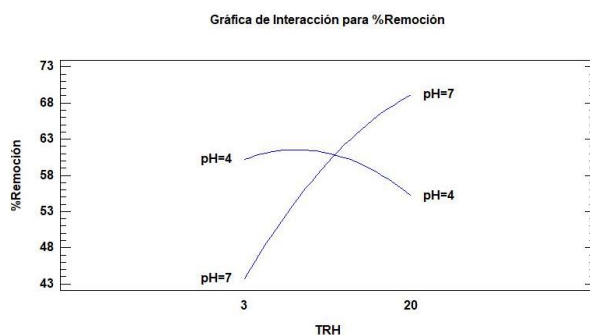


Figura 6. Interacción fosfato entre los factores estudiados.

En la Figura 7 se muestra el diagrama de Pareto. Al igual que en el estudio de As(V), se observó que el tiempo de retención hidráulica (TRH) y la interacción entre el TRH y el pH presentan contribuciones significativas en la remoción del contaminante.

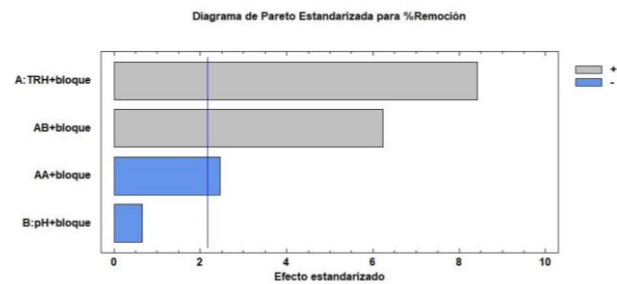


Figura 7. Diagrama de Pareto fosfato

A continuación, se presenta la ecuación obtenida a través del ajuste de datos para el modelo de remoción de fosfato:

$$\%R_{PO_4^{3-}} = 87,4 - 1,6 * TRH + 7,29 * pH + 0,047 * TRH^2 + 0,6 * TRH * pH$$

En futuras investigaciones, pretendemos analizar la remoción conjunta de arsénico y fosfato mediante columnas con ZVI, utilizando un diseño de experimentos de Doehlert con los mismos factores evaluados previamente: pH y tiempo de retención hidráulico. Sin embargo, necesitamos desarrollar un método que nos permita cuantificar simultáneamente la cantidad de arsénico y fosfato en las muestras, ya que ambos contaminantes se determinan mediante el mismo método colorimétrico, lo que genera interferencias en las mediciones

de las concentraciones de ambos analitos. La remoción conjunta de arsénico y fosfato es crucial en el tratamiento de agua contaminada, por lo que este enfoque de cuantificación simultánea proporcionará información valiosa sobre la eficiencia de remoción de los dos contaminantes y nos permitirá evaluar la efectividad del proceso de tratamiento.

Se realizó un estudio para la cuantificación simultánea de arsénico y fosfato, motivado por las razones expuestas anteriormente. En las Figuras 8a y 8b se puede observar una correlación lineal entre las concentraciones estimadas luego de aplicar la resolución

multivariada de curvas y las concentraciones reales en el tiempo. Esto sugiere que el método es confiable y puede proporcionar resultados precisos en la cuantificación de los analitos de interés en presencia de mezclas complejas. Para confirmar lo observado se aplicó un ensayo estadístico empleando las siguientes hipótesis:

confiante y puede proporcionar resultados precisos en la cuantificación de los analitos de interés en presencia de mezclas complejas. Para confirmar lo observado se aplicó un ensayo estadístico empleando las siguientes hipótesis:

H_0 : La curva sigue una tendencia lineal.

H_1 : La curva no sigue una tendencia lineal.

Para la curva de As(V) el estadístico F calculado (1,39) es menor que el F crítico (1,62) (para $\alpha=0.05$) por lo que H_0 no fue rechazada, por lo tanto, puede asumirse con un nivel de confianza del 95 % que la curva sigue una tendencia lineal. Por otro lado,

para la curva de fosfato el estadístico F calculado (1,39) es menor que el F crítico (1,62) (para $\alpha=0.05$) por lo que H_0 no fue rechazada, por lo tanto, puede asumirse con un nivel de confianza del 95 % que la curva sigue una tendencia lineal. Por otro lado,

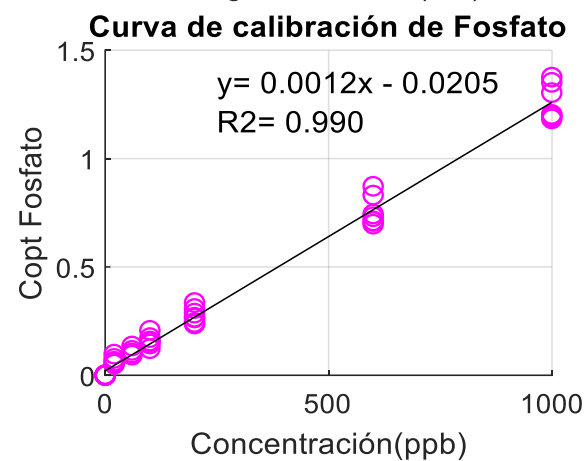
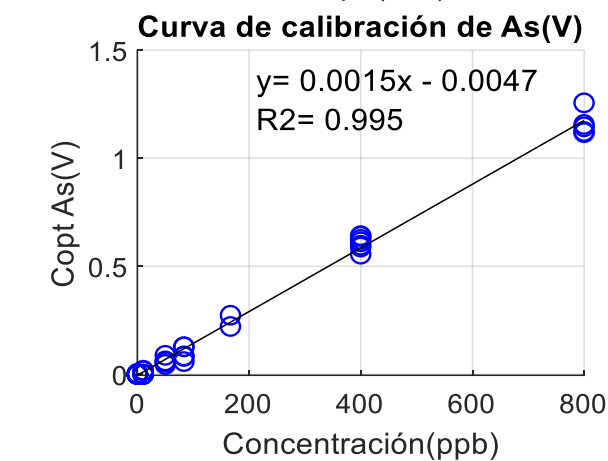


Figura 8. a) Curva de calibración de As(V) y b) Curva de calibración de PO_4^{3-} .

para fosfato. Estas cifras de mérito representan los parámetros evaluados para caracterizar la performance del método analítico utilizado en la cuantificación de ambos contaminantes.

Tabla 4. Cifras de mérito.

LOD $As(V)$	4 $\mu g/L$
LOQ $As(V)$	12 $\mu g/L$
LOD $PO43-$	4 $\mu g/L$
LOQ $PO43-$	12 $\mu g/L$
Rango lineal $As(V)$	12-800 $\mu g/L$
Rango lineal $PO43-$	12-1000 $\mu g/L$
Sensibilidad $As(V)$	0,0015 $copt^*L/ \mu g$
Sensibilidad $PO43-$	0,0012 $copt^*L/ \mu g$

El presente método analítico se ha aplicado para evaluar el rendimiento y funcionamiento de la planta de potabilizadora. Los resultados obtenidos demuestran que el método desarrollado es apropiado para la evaluación del desempeño de dicha planta, ya que permite la cuantificación simultánea de arsénico y fosfato. Los límites de detección y cuantificación para el arsénico son de 4 y 12 $\mu g/L$, respectivamente, y se encuentran por debajo de la concentración máxima permitida en la provincia de Buenos Aires.

6. Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que la técnica de Hierro Cero-Valente es efectiva para la remoción de fosfato y arsénico en el

agua. La remoción de ambos contaminantes no se vio afectada por el tiempo de residencia hidráulica a un pH de 4, debido a la rápida corrosión en medio ácido, lo cual contribuye a la eficacia de remoción. Sin embargo, a un pH de 7, la remoción de los analitos aumenta con el aumento del tiempo de residencia hidráulica, debido a la formación de Fe(III) en cantidades significativas. Los óxidos/hidróxidos de Fe(III) formados capturan tanto el arsénico como el fosfato a través de procesos de precipitación y/o adsorción, contribuyendo a la eliminación de los contaminantes presentes en el medio.

Por otro lado, a través de la metodología de superficie de respuesta se logró modelar los datos procesados. Dado que esta metodología presenta una serie de limitaciones, para futuros estudios está previsto el empleo de otras herramientas más potentes tales como regresión por cuadrados mínimos parciales (PLSR) y redes neuronales artificiales (ANN) para comprender exhaustivamente el mecanismo de remoción y su conexión con otras variables de respuesta a salida de las columnas tales como el pH, ORP, la concentración de Fe(II) y Fe(III).

Es relevante mencionar que las concentraciones de arsénico y fosfato obtenidas a la salida del filtro del sistema utilizado estuvieron por debajo del límite de cuantificación del método analítico utilizado.

Debido a esta limitación, el estudio se enfocó exclusivamente en la remoción de los contaminantes en la columna de ZVI, lo cual permitió obtener mediciones precisas y cuantitativas. Estos resultados son significativos, ya que proporcionan información relevante sobre la efectividad del proceso de eliminación de los contaminantes de interés. Además, es importante destacar que las concentraciones medidas por debajo de los límites de cuantificación confirman la eficacia del sistema empleado, cumpliendo con los estándares de calidad requeridos.

Asimismo, el método utilizado para cuantificar simultáneamente el arsénico y fosfato se mostró efectivo, especialmente en la planta de remoción de arsénico, para controlar el desempeño de la planta potabilizadora.

En resumen, los resultados obtenidos representan un avance relevante al asegurar que el agua tratada cumpla con los estándares adecuados para su consumo seguro. Se destaca la eficacia de la técnica de ZVI para la remoción de arsénico y fosfato, y se reconoce la importancia de continuar investigando y mejorando los métodos de análisis para aumentar la sensibilidad y cumplir con los límites establecidos por organismos internacionales de salud. En futuras investigaciones, se planea analizar la remoción conjunta de arsénico y fosfato utilizando columnas con

ZVI, empleando un diseño de experimentos de Doehlert con los mismos factores previamente evaluados.

7. Referencias Bibliográficas

Chen, Y., Li, C., & Chen, S. (2005). Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal. *Chemosphere*, 59(6), 753-759. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.11.02

Dhar, R., Zheng, Y., Rubenstone, J., & Van Geen, A. (2004). A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater. *Analytica Chimica Acta*, 526(2), 203-209. doi:10.1016/j.aca.2004.09.045

Ferreira, S., Dos Santos, W., Quintella, C., Neto, B., & Bosque-Sendra, J. (2004). Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review. *Talanta*, 63(4), 1061-1067. doi:10.1016/j.talanta.2004.01.015

Fjordbøge, A., Baun, A., Vastrup, T., Kjeldsen, P. (2013). Zero valent iron reduces toxicity and concentrations of organophosphate pesticides in contaminated groundwater. *Chemosphere*, 90(2), 627-633. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.08.058

Hegarty, S., Hayes, A., Regan, F., Bishop, I., & Clinton, R. (2021). Using citizen science to understand river water quality while filling data gaps to meet United Nations Sustainable Development Goal 6 objectives. *Science of the Total Environment*, 783,

146953.doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.146953

Lenoble, V., Deluchat, V., Serpaud, B., & Bollinger, J. (2003). Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdate blue method. *Talanta*, 61(3), 267-276.
doi:10.1016/S0039-9140(03)00274-1

Liu, Y., & Wang, J. (2019), Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: A review. *Science of the Total Environment*, 671, 388-403.
doi:10.1016/j.scitotenv.2019.03.317

Mitra, P., Sarkar, D., Chakrabarti, S., & Dutta, B. (2011). Reduction of hexa-valent chromium with zero-valent iron: Batch kinetic studies and rate model. *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 54-60.
doi:10.1016/j.cej.2011.03.037

Nair, A., Makwana, A., & Ahammed, M. (2014). The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: a review, *Water Science & Technology*, 69(3), 464-478. doi:10.2166/wst.2013.733

Rutan, S., De Juan, A., & Tauler, R. (2009). Introduction to Multivariate Curve Resolution. *Comprehensive Chemometrics*, 2, 249-259.
doi:10.1016/B978-044452701-1.00046-6