

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE Pb^{2+} Y Zn^{2+} POR EL MATERIAL ADSORBENTE- FLOCULANTE NEONITE^{MR}

Eder C. Vicuña Galindo^{*a}, Alissa Soto Huamán^a

RESUMEN

Se determinaron las condiciones óptimas para maximizar el porcentaje de remoción de los metales pesados como iones Pb^{2+} y Zn^{2+} de soluciones binarias acuosas mediante el uso de una zeolita químicamente modificada llamado Neonite^{MR}. De la caracterización por DRX, FRX, FTIR y adsorción-desorción de N_2 , se establece que el Neonite^{MR} está compuesto principalmente por la zeolita natural clinoptilolita, teniendo SiO_2 , Na_2O , SO_3 y Al_2O_3 como los componentes principales; la relación Si/Al fue de 3,8 y los principales cationes intercambiables son Na^+ , Ca^{2+} y K^+ , el área de superficie BET fue de 24,31 m^2/g . El diseño Box Behnken para cuatro factores, $[Pb^{2+}]$, $[Zn^{2+}]$, dosis de Neonite y pH a tres niveles, fue usado para construir modelos cuadráticos de segundo orden, los que presentaron un coeficiente de determinación R^2 ajustado de 0.8680 y 0.9614 para el porcentaje remoción de Pb^{2+} y Zn^{2+} respectivamente; finalmente estos modelos fueron validados mediante los análisis de residuales, distancia de Cook y el valor de apalancamiento. En base a los modelos, no hay una clara influencia de los factores en la remoción del Pb^{2+} , mientras que el pH es muy influyente en la remoción del Zn^{2+} . Usando la función de deseabilidad global se determinó que la máxima remoción de los iones plomo y zinc fue 98,80% y 93,48% respectivamente, a las condiciones óptimas de concentración de Pb^{2+} y Zn^{2+} de 20 ppm, dosis del Neonite de 442,42 mg/L y pH igual a 8.

Palabras clave: Diseño Box Behnken, Pb^{2+} y Zn^{2+} , zeolita, distancia de Cook, apalancamiento, función de deseabilidad

Optimization of the Pb^{2+} and Zn^{2+} removal process by the adsorbent- flocculant material NeoniteTM

ABSTRACT

Optimal conditions were determined to maximize the removal percentage of heavy metals such as Pb^{2+} and Zn^{2+} ions from transparent binary solutions by using a zeolite chemically called NeoniteTM. From the characterization by XRD, XRF, FTIR and adsorption-desorption of N_2 , it is established that NeoniteTM is mainly composed of the natural zeolite clinoptilolite,

^a Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Cercado de Lima - Perú 15081. evicunag@unmsm.edu.pe

having SiO_2 , Na_2O , SO_3 and Al_2O_3 as the main components; the Si/Al ratio was 3,8 and the main exchangeable cations are Na^+ , Ca^{2+} and K^+ , the BET surface area was 24,31 m^2/g . The Box Behnken design for four factors, [Pb^{2+}], [Zn^{2+}], Neonite dose and pH at three levels, was used to build second order quadratic models, which presented an adjusted coefficient of determination R^2 of 0,8680 and 0,9614 for the removal percentage of Pb^{2+} and Zn^{2+} respectively; finally, these models were validated through residual analysis, Cook's distance and leverage value. Based on the models, there is no clear influence of the factors on the removal of Pb^{2+} , while the pH is very influential on the removal of Zn^{2+} . Using the global desirability function, it will be shown that the maximum removal of lead and zinc ions was 98,80% and 93,48%, respectively, at the optimal conditions of concentration of Pb^{2+} and Zn^{2+} of 20 ppm, dose of Neonite of 442,42 mg/L and pH 8.

Keywords: Box Behnken Design, Pb^{2+} and Zn^{2+} , zeolite, Cook's distance, leverage, desirability function.

INTRODUCCIÓN

La creciente contaminación por metales pesados en el agua trae consigo serios problemas para la salud humana, los seres vivos y los sistemas ecológicos. Las fuentes más comunes de estos metales pesados provienen de las corrientes de desechos acuosos de varias industrias, como las operaciones mineras, instalaciones de revestimiento de metales, proceso de fabricación de baterías, industrias de cerámicos y vidrio, etc., estas aguas residuales comúnmente incluyen metales como Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Co¹. Existen varios procesos para el tratamiento de metales pesados en soluciones acuosas, tales como precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa, ultrafiltración, electrodiálisis entre otros^{2,3}; siendo la técnica de adsorción la más empleada debido a su facilidad de operación y su alta eficiencia para remover metales pesados⁴. El uso de materiales alternativos de bajo costo ha sido estudiado como potenciales adsorbentes para la remoción de metales como la sílica, alúmina activada, arcillas y las zeolitas naturales⁵. Las zeolitas naturales y su forma modificada han sido ampliamente estudiadas y aplicadas debido a sus propiedades fisicoquímicas y su disponibilidad en grandes cantidades en el mundo, siendo la clinoptilolita la zeolita natural más abundante⁶. Las zeolitas son minerales del tipo aluminosilicatos, cuya estructura porosa tridimensional única le da diferentes aplicaciones, debido al exceso de carga negativa en la superficie de la zeolita, que resulta de la sustitución isomorfa del silicio por aluminio, lo que permite que la zeolita natural pertenezca al grupo de intercambiadores catiónicos⁷.

Los mecanismos involucrados para la captación de los metales pesados en la zeolita son atribuidos al intercambio iónico y adsorción, y también puede estar acompañada por la precipitación de los complejos de hidróxidos de los iones metálicos en los sitios activos de la superficie de la partícula². En relación a los adsorbentes, existen otros parámetros que afectan el proceso de remoción de metales pesados, para investigar el efecto de varias variables simultáneamente, se requiere de un método apropiado de diseño de experimentos (DOE), siendo la metodología de superficie de respuesta (MSR) un método útil para analizar la influencia de las variables independientes y también de sus interacciones sobre la respuesta⁸.

Dentro de la metodología RSM, el diseño Box Behnken (DBB), es un diseño muy eficiente y tiene una amplia aplicación en la optimización experimental de un proceso.

En la validación de un modelo es necesario identificar el conjunto pequeño de datos que ejerzan una influencia negativa sobre los modelos de regresión ajustados. Un valor atípico es aquella observación cuya respuesta no sigue la tendencia general de los demás datos, estos puntos se analizan a través de las gráficas residuales. Aproximadamente el 5% de los residuos estandarizados estarán fuera del rango de $\pm 1,96$ pero los valores atípicos extremos estarán fuera de ± 3 . El valor de *apalancamiento* evalúa qué tan distante está una observación con respecto de la media de todas las n observaciones; cuanto más alejado esté la observación, mayor *apalancamiento* tendrá y mayor será su impacto en los valores ajustados⁹. Una guía aproximada para identificar altos valores de *apalancamiento* es que sean mayores que $2p/n$, donde p es el número de términos del modelo (incluyendo la constante) y n es el número de observaciones⁸. Una observación será influyente si es un valor atípico con *apalancamiento* y si afecta significativamente en el análisis del modelo de regresión. Asimismo, la distancia de Cook (D) es utilizada para evaluar la influencia en el modelo de regresión cuando se elimina un punto⁸; valores grandes indican si una observación es influyente, por lo que estos deben revisarse para determinar si son debidos a errores sistemáticos o a que no se consideró algún factor que afecta al proceso. Existen varios criterios para determinar si una observación presenta un alto valor de D ; algunos autores indican que un valor D mayor a 1 indicaría que la observación es influyente⁹, mientras que otros indican que este sea mayor a $4/n$, donde n es el número de observaciones¹⁰.

El objetivo de este trabajo fue optimizar simultáneamente la capacidad de remoción de los metales pesados plomo y zinc usando el Neonite, aprovechando sus propiedades de adsorbente y floculante, empleando el diseño DBB para la remoción en un equipo de prueba de jarras y usando técnicas matemáticas-estadísticas, tales como *apalancamiento* y la distancia de Cook, para validar los modelos matemáticos obtenidos y predecir las condiciones del óptimo usando la función de *deseabilidad*.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El producto comercial Neonite^{MR} es usado directamente sin pretratamiento alguno; para la preparación de las soluciones sintéticas binarias se utilizaron las sales de grado analítico, nitrato de plomo $Pb(NO_3)_2$ de la marca Scharlab S.L., Barcelona, España y nitrato de zinc $Zn(NO_3)_2$ de la marca Loba Chemie Ltd., Mumbai, India. El hidróxido de sodio y el ácido clorhídrico fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania; el pH fue ajustado mediante las soluciones de HCl y NaOH 0,1M.

Caracterización del Neonite

El análisis de DRX fue usado para identificar las fases estructurales del Neonite^{MR}, la cual fue realizado con el difractómetro D8 ADVANCE- Bruker, la fuente consiste de: radiación de

$K\alpha_1$ de cobre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), 30kV de potencia, 35 mA de corriente, los patrones de difracción se registraron en el rango de ángulo 2θ de $5-70^\circ$ con una velocidad de $0,2^\circ \times s^{-1}$. La composición elemental fue obtenida mediante fluorescencia de rayos X efectuado en el espectrómetro S8 TIGER- Bruker. El espectro infrarrojo fue obtenido con el espectrofotómetro Platinum ATR- Bruker, el rango espectral usado fue de 4000 a 400 cm^{-1} . La isoterma de adsorción- desorción se obtuvo mediante la adsorción de N_2 a 77 K utilizando un equipo de Quadrasorb Evo, antes de la medición la muestra se desgasificó a 120°C al vacío durante 12 h .

Estudios de Remoción

Los estudios de remoción del adsorbente fueron realizados utilizando el equipo de Prueba de Jarras (Phipps & Bird PB 700TM). Cada vaso contiene soluciones sintéticas binarias de los iones Pb y Zn. El proceso de adsorción-floculación inicia a una velocidad de agitación rápida de 150 rpm por un lapso de 2 minutos, donde la zeolita comercial fue añadida a las soluciones mientras está en agitación rápida, seguido de una velocidad de agitación lenta de 38 rpm por un tiempo de 40 min , finalmente se deja reposar por 15 minutos. La solución sobrenadante fue filtrada por gravedad a través de un papel filtro Whatman N°42 y almacenada para su posterior análisis. Las concentraciones de los iones metálicos en la solución inicial y final se midieron utilizando un equipo de espectrofotometría de absorción atómica (AA7000, SHIMADZU). La eficiencia de remoción de los iones metálicos fue determinada como:

$$\text{Remoción } M(II)(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

donde C_0 y C_f son las concentraciones iniciales y finales de los iones metálicos $M(II)$ (ppm) = Pb^{2+} y Zn^{2+} .

Diseño Experimental

El diseño Box Behnken (DBB) fue utilizado para determinar la matriz experimental en concordancia con los factores considerados, los cuales fueron la concentración inicial de los iones (Pb^{2+} , Zn^{2+}), dosis del Neonite y pH de la solución, la respuesta (y) correspondió al porcentaje de remoción de los iones metálicos. La matriz consiste de 27 corridas e incluye tres puntos centrales. El software empleado para la generación del diseño y el análisis estadístico es Minitab versión $18.1.0$. Los factores codificados y sus niveles para los experimentos de remoción se muestran en la Tabla 1. Los niveles del pH son muy cercanos a 7 debido a la necesidad de evaluar el desempeño del Neonite^{MR} en situaciones de neutralidad a fin de cumplir con los límites máximos permisibles (LMP) para el agua potable, cuyos valores son 0.05 mg/L para el plomo y 5 mg/L para el zinc, según el D.S N° $004-2017\text{-MINAM}$ de la Legislación Peruana; además de reducir el costo y riesgo de efectos colaterales a la salud del personal humano y detrimento de los equipos.

Tabla 1. Factores codificados y sus niveles.

FACTOR	Código	NIVELES		
		Bajo (-1)	Central (0)	Alto (+1)
cc. inicial del Pb ²⁺ (ppm)	X ₁	20	60	100
cc. inicial del Zn ²⁺ (ppm)	X ₂	20	60	100
Dosis del Neonite (mg/L)	X ₃	300	450	600
pH	X ₄	6	7	8

*cc: Concentración

El porcentaje de remoción está correlacionado a los factores, variables independientes, mediante un modelo polinómico de segundo orden que incluye términos lineales, de interacción y cuadráticos, tal como se muestra en la ecuación (2).

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

donde y es la respuesta predicha; x_i y x_j son las variables independientes. Los parámetros β₀, β_r, β_{ij}, β_{ii} son los coeficientes calculados por el ajuste de los datos experimentales al modelo cuadrático por regresión no lineal.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del Neonite^{MR}

El análisis de DRX indica que el Neonite^{MR} está compuesto principalmente por la zeolita clinoptilolita siendo el pico distintivo en el ángulo 2θ de 9,88; y los picos de 6,51, 11,07, 21,9, 23,05, 29,4, 32,34 son los picos característicos de la mordenita, heulandita, esterellita, boggsita, calcita y termonatrita respectivamente. De acuerdo a los análisis de FRX mostrado en la Tabla 2, se establece que el SiO₂, Na₂O, SO₃ y Al₂O₃ son los componentes principales, los cuales contribuirán a una alta remoción de los metales pesados debido a la presencia de los sitios de silanol (≡Si-OH) y los grupos de aluminol (≡Al-OH) en la superficie del Neonite^{MR} 11. La relación Si/Al es 3,8 y los principales cationes intercambiables son el Na⁺, Ca²⁺ y K⁺.

Tabla 2. Composición química (%p) de la zeolita modificada Neonite^{MR} usando FRX.

Componentes	SiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂
Concentración (%)	44,50	18,30	15,30	11,70	6,98	1,19	1,00	0,533	0,194

En la Figura 1. se muestra el resultado del FTIR para el Neonite^{MR}, en las regiones de 3500 y 1630 cm⁻¹ se muestra las bandas discretas de absorción de agua lo que demuestra que las zeolitas están significativamente hidratadas. Las bandas de 3440 (grupo OH) y 1630 cm⁻¹ se

refieren a las moléculas de agua asociadas con Na y Ca en los canales y jaulas en la estructura de la zeolita¹². En la región de 1200-950 cm^{-1} se observó la banda de vibración más fuerte, se encuentra en todas las zeolitas debido a las vibraciones internas del tetraedro (TO4; T = Si y Al) y se le asigna un modo de estiramiento T- O^{12,13}. La banda 790 cm^{-1} corresponde a los modos de vibración de estiramiento de los grupos de enlaces Si – O – Si o Si – O – Al y en la región 400- 600 cm^{-1} hay bandas que se asignan a los modos de vibración de flexión Si – O y Al – O^{13,14}. La isoterma de adsorción-desorción de N_2 del Neonite^{MR}, según la clasificación IUPAC, es del tipo II, correspondiente a un material macroporoso; asimismo presenta un bucle de histéresis que no cierra a bajas presiones relativas ($P/P_0 < 0.05$) lo que indica la presencia de algunos microporos. El área de superficie BET fue de 24,31 m^2/g .

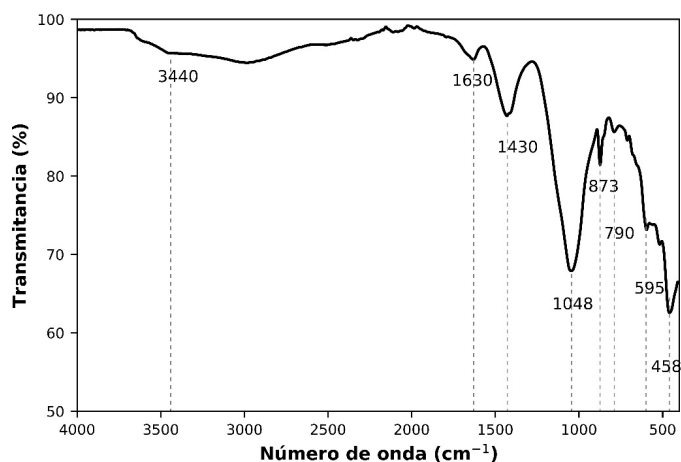


Figura 1. Espectros FTIR de la zeolita modificada Neonite^{MR}.

Estudios de Remoción

Los resultados experimentales, de acuerdo a la matriz experimental, del estudio de remoción se muestran en la Tabla 3, se aprecia que existe una fuerte influencia de los factores, dada la amplia variabilidad de los resultados.

Tabla 3. Condiciones experimentales y resultados de DBB para la remoción de los iones metálicos.

N° Corridas	Factores Independientes								Remoción (%)	
	Variables Reales				Variables codificadas				Pb^{2+}	Zn^{2+}
	$[Pb^{2+}]$	$[Zn^{2+}]$	[Neonite]	pH	X_1	X_2	X_3	X_4		
1	20	20	450	7	-1	-1	0	0	98,66	50,74
2	100	20	450	7	1	-1	0	0	75,30	24,86
3	20	100	450	7	-1	1	0	0	85,32	27,29
4	100	100	450	7	1	1	0	0	71,43	16,62
5	60	60	300	6	0	0	-1	-1	57,40	14,63
6	60	60	600	6	0	0	1	-1	88,53	20,48
7	60	60	300	8	0	0	-1	1	99,54	80,86
8	60	60	600	8	0	0	1	1	99,86	81,97
9	20	60	450	6	-1	0	0	-1	88,37	30,47
10	100	60	450	6	1	0	0	-1	63,99	15,75
11	20	60	450	8	-1	0	0	1	99,60	83,35
12	100	60	450	8	1	0	0	1	99,69	60,08
13	60	20	300	7	0	-1	-1	0	86,46	30,60
14	60	100	300	7	0	1	-1	0	71,99	13,80
15	60	20	600	7	0	-1	1	0	94,81	37,46
16	60	100	600	7	0	1	1	0	82,95	16,50
17	20	60	300	7	-1	0	-1	0	77,98	32,09
18	100	60	300	7	1	0	-1	0	74,26	14,48
19	20	60	600	7	-1	0	1	0	97,67	39,37
20	100	60	600	7	1	0	1	0	91,50	18,88
21	60	20	450	6	0	-1	0	-1	76,38	20,65
22	60	100	450	6	0	1	0	-1	79,44	15,24
23	60	20	450	8	0	-1	0	1	99,48	80,93
24	60	100	450	8	0	1	0	1	99,87	79,04
25	60	60	450	7	0	0	0	0	93,17	26,67
26	60	60	450	7	0	0	0	0	95,98	27,32
27	60	60	450	7	0	0	0	0	95,69	24,80

Análisis del diseño Box- Behnken

El análisis de varianza (ANOVA) para la superficie de respuesta usando un modelo cuadrático para el porcentaje de remoción para el plomo y zinc se muestra en las tablas 4 y 5 respectivamente.

Tabla 4. Resultados del ANOVA para la remoción del plomo por el Neonite^{MR}.

Fuente	Grados de Libertad (GL)	Suma de cuadrados	Cuadrados promedio	Valor F	Valor p Prob>F
Regresión	14	3641,28	260,09	10,58	0,000
X_1	1	425,14	425,14	17,3	0,001
X_2	1	133,87	133,87	5,45	0,038
X_3	1	640,84	640,84	26,08	0,000
X_4	1	1726,47	1726,47	70,26	0,000
X_1^2	1	152,91	152,91	6,22	0,028
X_2^2	1	165,13	165,13	6,72	0,024
X_3^2	1	158,86	158,86	6,46	0,026
X_4^2	1	17,46	17,46	0,71	0,416
X_1X_2	1	22,42	22,42	0,91	0,358
X_1X_3	1	1,5	1,5	0,06	0,809
X_1X_4	1	149,63	149,63	6,09	0,030
X_2X_3	1	1,71	1,71	0,07	0,796
X_2X_4	1	1,8	1,8	0,07	0,792
X_3X_4	1	237,33	237,33	9,66	0,009
Error Residual	12	294,88	24,57		
Falta de ajuste	10	290,11	29,01	12,16	0,078
Error puro	2	4,77	2,39		
Total	3936,16				

$R^2 = 92,51\%$, R^2 (ajustado) = $83,77\%$, R^2 (pred.) = $57,27\%$

Tabla 5. Resultados del ANOVA para la remoción del zinc por el Neonite^{MR}.

Fuente	Grados de Libertad (GL)	Suma de cuadrados	Cuadrados promedio	Valor F	Valor p
Regresión	14	15054	1075,3	39,12	0,000
X₁	1	1057,1	1057,1	38,45	0,000
X₂	1	490,8	490,8	17,85	0,001
X₃	1	66,2	66,2	2,41	0,147
X₄	1	10150	10150	369,23	0,000
X₁²	1	3,9	3,9	0,14	0,711
X₂²	1	3,7	3,7	0,13	0,722
X₃²	1	3,0	3,0	0,11	0,748
X₄²	1	2591,5	2591,5	94,27	0,000
X₁·X₂	1	57,8	57,8	2,1	0,173
X₁·X₃	1	2,1	2,1	0,08	0,789
X₁·X₄	1	18,3	18,3	0,67	0,431
X₂·X₃	1	4,3	4,3	0,16	0,699
X₂·X₄	1	3,1	3,1	0,11	0,743
X₃·X₄	1	5,6	5,6	0,2	0,659
Error Residual	12	329,9	27,5		
Falta de ajuste	10	326,4	32,6	19,07	0,051
Error puro	2	3,400	1,7		
Total	26	15383,9			

$$R^2 = 97.86\%. R^2 \text{ (ajustado)} = 95.35\%. R^2 \text{ (pred.)} = 87.73\%$$

La significancia estadística y la exactitud de los modelos se verifican por el alto valor de F , un bajo valor de p ($< 0,05$), un R^2 cercano a 1 y el p de la prueba de falta de ajuste mayor a 0,05. De la significancia estadística dada por los valores de F y de p , se establece que X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_1^2 , X_2^2 , X_3^2 , X_1X_4 y X_3X_4 son los términos significativos del modelo para la remoción del plomo, siendo el término más significativo el pH (X_1) seguido de la dosis del Neonite (X_3) y de la concentración inicial del Pb^{2+} (X_1); mientras que para el modelo de remoción de zinc los términos de mayor significancia son, en este orden, X_4 , X_4^2 , X_1 y X_2 , este último corresponde a la concentración inicial del Zn^{2+} .

El modelo cuadrático que se debe construir debe considerar solo los factores y sus interacciones que son estadísticamente significativos en su influencia en la respuesta, cuyos coeficientes son determinados por la herramienta Regresión General del software Minitab 18. Los resultados de los análisis de varianza (ANOVA) para los modelos cuadráticos de la remoción de los iones plomo y zinc se presentan en las tablas 6 y 7.

Tabla 6. ANOVA para el modelo cuadrático simplificado para la remoción del plomo.

Fuente	Grados de Libertad (GL)	Suma de cuadrados	Cuadrados promedio	Valor F	Valor p
Regresión	9	3596,38	399,6	19,99	0,000
X_1	1	425,14	425,14	21,27	0,000
X_2	1	133,87	133,87	6,7	0,019
X_3	1	640,84	640,84	32,06	0,000
X_4	1	1726,47	1726,47	86,38	0,000
X_1^2	1	135,45	135,45	6,78	0,019
X_2^2	1	147,68	147,68	7,39	0,015
X_3^2	1	141,4	141,4	7,07	0,016
$X_1 \cdot X_4$	1	149,63	149,63	7,49	0,014
$X_3 \cdot X_4$	1	237,33	237,33	11,87	0,003
Error Residual	17	339,77	19,99		
Falta de ajuste	15	335	22,33	9,36	0,101
Error puro	2	4,77	2,39		
Total	3936,16				

$$R^2 = 91,37\%, R^2 \text{ (ajustado)} = 86,80\%, R^2 \text{ (pred.)} = 79,66\%$$

Tabla 7. ANOVA para el modelo cuadrático simplificado para la remoción del zinc.

Fuente	Grados de Libertad (GL)	Suma de cuadrados	Cuadrados promedio	Valor F	Valor p
Regresión	4	14883,3	3720,8	163,1	0,000
X_1	1	1057,3	1057,3	46,35	0,000
X_2	1	490,9	490,9	21,52	0,000
X_4	1	10150,7	10150,7	444,96	0,000
X_4^2	1	3184,4	3184,4	139,59	0,000
Error Residual	22	501,9	22,8		
Falta de Ajuste	14	417,4	29,8	2,82	0,072
Error puro	8	84,5	10,6		
Total	26	15385,2			

$$R^2 = 96,74\%, R^2 \text{ (ajustado)} = 96,14\%, R^2 \text{ (pred.)} = 94,70\%$$

Se obtuvieron valores de R^2 de 0,9137 y 0,9674 para los modelos de remoción del ion plomo y zinc respectivamente, sin embargo, obtener valores grandes no implica necesariamente que el modelo de regresión sea adecuado, ya que el R^2 siempre se incrementa cuando se considera más términos en el modelo, independientemente si estos sean estadísticamente significativos o no. Por eso se prefiere utilizar el estadístico R^2 ajustado, que es una medida de la cantidad de variación alrededor de la media explicada por el modelo, acorde al número de términos existentes en el modelo; este es más sensible al sumarse o quitarse términos al modelo, disminuyendo a menudo si es que se agregan términos innecesarios⁹. El R^2

predicho es utilizado para determinar que tan bien el modelo predice la respuesta para nuevas observaciones. Los valores de R^2 predicho obtenidos están razonablemente de acuerdo con los valores de R^2 ajustado para los dos modelos, estando la diferencia entre estos dentro de $0,20^{15}$. El R^2 ajustado para el porcentaje de remoción de Zn^{2+} es de 0,9614 y para el Pb^{2+} es 0,8680, lo cual implica que el modelo para la remoción del ión zinc se ajusta mejor a los datos experimentales.

La prueba de falta de ajuste se utiliza para dar soporte a la adecuación del modelo ajustado; del análisis de varianza, los valores p de la falta de ajuste no son significativas, 0,101 y 0,072 para los modelos de remoción de Pb^{2+} y Zn^{2+} respectivamente, lo que sugiere que los modelos de regresión presentan una adecuada correlación de los factores e interacciones significativos con el porcentaje de remoción. Las ecuaciones (3) y (4) presentan los respectivos modelos en términos de los factores.

$$\begin{aligned} \% R_{Pb^{2+}} = & -161,69 - 0,86 \times [Pb^{2+}] + 0,29 \times [Zn^{2+}] + 0,60 \times [Neonite] + 25,93 \times pH \\ & + 0,15 \times [Pb^{2+}] \times pH - 0,05 \times [Neonite] \times pH - 0,003 \times [Pb^{2+}]^2 \\ & - 0,003 \times [Zn^{2+}]^2 - 2,16 \times 10^{-4} \times [Neonite]^2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\% R_{Zn^{2+}} = 917,74 - 0,24 \times [Pb^{2+}] - 0,16 \times [Zn^{2+}] - 276,88 \times pH + 21,86 \times pH^2 \quad (4)$$

Se puede establecer de la ecuación (3), remoción de Pb^{2+} , que el efecto de los factores tiene diferentes contribuciones significativas, con algunos de ellos favoreciendo la remoción mientras otros teniendo un efecto contrario, la prevalencia de un efecto positivo o negativo dependerá de la magnitud de sus valores. En el caso de la ecuación (4), remoción de Zn^{2+} , los términos $[Pb^{2+}]$ y $[Zn^{2+}]$ hacen contribuciones negativas significativas, así la presencia del Pb^{2+} interfiere negativamente en la remoción de Zn^{2+} , siendo contrario el efecto del pH, infiriéndose que a valores altos de pH se obtienen altos porcentajes de remoción de Zn^{2+} ; asimismo se aprecia que no existe contribución del [Neonite], debido a que no tendría influencia en las dosis trabajados.

En la Figura 3, a) y b), se muestran los valores predichos versus los valores experimentales para el porcentaje de remoción de los iones plomo y zinc respectivamente. Los $R^2 = 0,91$ y $0,97$, son aceptable y excelente para los casos de Pb^{2+} y Zn^{2+} respectivamente; los valores de las pendientes 0,914 y 0,967 son estadísticamente significativos (valores p extremadamente bajos) para Pb^{2+} y Zn^{2+} respectivamente. Los valores del intercepto, que deberían ser cercanamente a cero, no son estadísticamente significativos tanto para el Pb^{2+} como para Zn^{2+} , de lo que se infiere que para valores bajos de remoción los valores predichos no son confiables, esto es resaltante para el Pb^{2+} cuyos valores de remoción predichos están por encima del 60%, mientras que para el Zn^{2+} , es mayoritario los valores en el rango de 10 a 40%; debido a que los tratamientos son más eficientes en remover el Pb^{2+} que el Zn^{2+} . Existen puntos que están fuera del intervalo de confianza al 95%; probablemente por la influencia de muchos factores aleatorios en el proceso experimental del tratamiento, la medición con el espectrofotómetro de absorción atómica y en el grado de precisión del modelo matemático predictivo desarrollado.

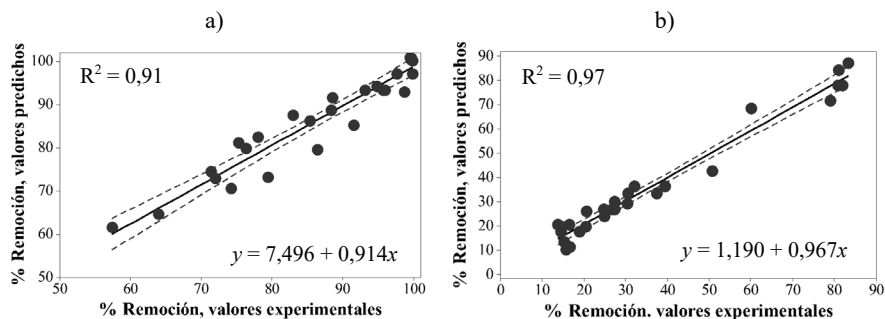


Figura 3. Porcentaje de remoción predichos vs. los experimentales, a) Pb^{2+} y b) Zn^{2+} .

Validación de los modelos matemáticos

Para evaluar la validez de los modelos, se emplearon los diagnósticos estadísticos distancia de Cook y el valor de apalancamiento. Para el modelo de remoción de Pb^{2+} , ver la Figura 4a), se observa que hay dos observaciones, valores atípicos, que son mayores al límite de la distancia de Cook, $4 \times 27 = 0,15$, lo cual indica que deben ser analizados para establecer si son influyentes, como valores atípicos extremos, en el modelo de regresión; por ello se los analiza mediante una gráfica de dispersión de los residuos estandarizados y los valores de apalancamiento, mostrados en la Figura 4b). De esta figura se aprecia que las observaciones están dentro de $\pm 1,96$, además de que los valores de apalancamiento están dentro del límite $2 \times 10 / 27 = 0,74$, lo que indica que no hay puntos de acción de palanca en esos datos y que no son valores atípicos extremos, por ende, no son influyentes en la regresión del modelo. Por lo tanto, el modelo matemático, ecuación 3, para el porcentaje de remoción de Pb^{2+} es adecuado, validado estadística y matemáticamente.

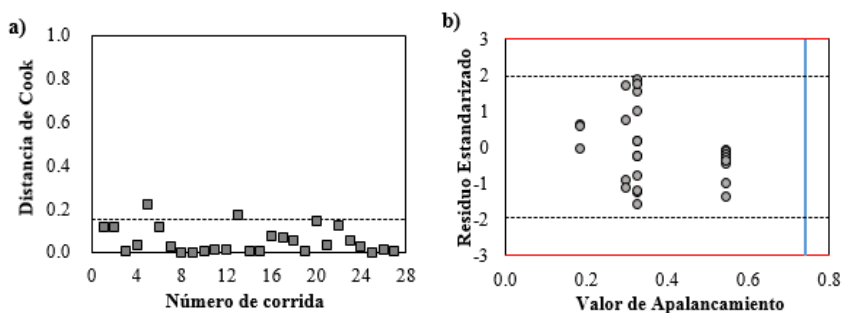


Figura 4. a) Distancia de Cook para la remoción de Pb^{2+} , la línea punteada corresponde al límite $4/n = 0,15$ y b) Gráfica de Residuo Estandarizado vs. Valor de Apalancamiento para la remoción de Pb^{2+} , línea azul es el límite del valor del apalancamiento, $2p/n = 0,74$.

Para el modelo del porcentaje de remoción de Zn^{2+} , de la Figura 5a), se observan 3 valores que se encuentran por encima del límite de la distancia de Cook $4/27 = 0,15$, para establecer si son puntos influyentes se analiza la Figura 5b), de la cual se puede notar que la observación 12 presenta un residuo estandarizado, valor de 1,996, fuera de $\pm 1,96$, sin embargo, no hay valores atípicos extremos porque no hay un residuo estandarizado fuera de ± 3 ; por otra parte, los valores de apalancamiento están por debajo del límite $2 \times 5/27 = 0,37$, por tanto no hay observaciones que tengan altos valores de apalancamiento. Por consiguiente, la observación 12 siendo un valor atípico, pero no extremo, no ejerce apalancamiento en los datos; esto se comprueba calculando nuevamente los R^2 de los resultados, pero sin considerar ese dato. De la nueva regresión se obtiene que el R^2 y R^2 ajustados fueron 97,22% y 96,69% respectivamente, observándose un insignificante aumento respecto a la regresión para los datos completos, el valor p también fue menor a 0,0001. Asimismo, los errores estándar de los coeficientes del modelo varían ligeramente, por ejemplo, para el coeficiente de X_j disminuye de 1,379 a 1,347, los que no tienen mayor influencia en el cuadrado medio del error, que es el que cuantifica las diferencias entre las respuestas observadas y las predichas. En conclusión, el modelo matemático planteando para la remoción de Zn^{2+} es correcto, como consecuencia de que no se observó diferencia significativa en los estadísticos R^2 ni en los coeficientes de la regresión, cuando se compararon los resultados para los datos completos respecto al caso cuando se elimina el dato en cuestión, observación 12.

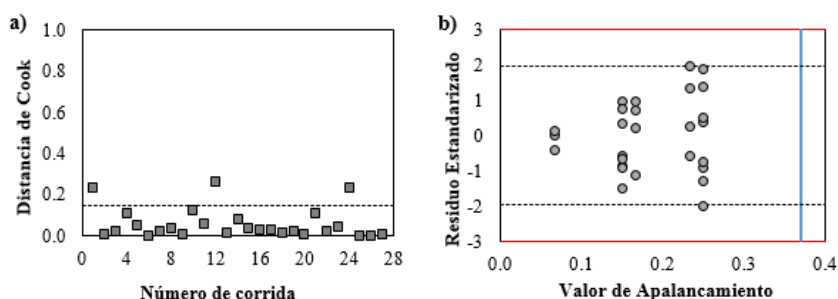


Figura 5. a) Distancia de Cook para la remoción de Zn^{2+} , la línea punteada corresponde al límite $4/n = 0,15$, y b) Gráfica de Residuo Estandarizado vs. Valor de Apalancamiento para la remoción del Zn^{2+} , donde la línea azul es el límite del valor de apalancamiento, $2p/n = 0,37$.

Optimización simultánea

Mediante el **optimizador de respuesta** del software Minitab 18, se obtienen las condiciones óptimas de la remoción simultánea del Pb^{2+} y Zn^{2+} de soluciones binarias, aplicando el método de la función de deseabilidad. El valor igual a 0,9611 indica que la deseabilidad global del proceso de remoción alcanza una respuesta óptima global, esto es tanto para la remoción de Pb^{2+} , 98,80%, como para la de Zn^{2+} , 93,48%, a las condiciones óptimas de concentración de Pb^{2+} y Zn^{2+} de 20 ppm, dosis del Neonite de 442,42 mg/L y pH igual a 8. Aunque las condiciones óptimas se establecen para dosis bajas de Pb^{2+} y Zn^{2+} , el Neonite^{MR} es muy efectivo para remover el Pb^{2+} para cualquier concentración dada, examine la tabla

8 en la que se evalúa concentraciones de Pb^{2+} y Zn^{2+} de 100 ppm y se obtienen valores de remoción en el rango de 74,71 a 99,13%. De los modelos se puede establecer que, luego de una remoción efectiva de Pb^{2+} , una etapa adicional, operando a pH mayores a 8, permitiría una remoción más completa del Zn^{2+} remanente.

Asimismo, al hacer variar las concentraciones de Pb^{2+} y Zn^{2+} , manteniendo la dosis y pH de trabajo óptimos, se obtienen diferentes valores de deseabilidad, tal como se indica en la Tabla 8; las que son aceptables de acuerdo a la escala presentada por Bacio L., 2007¹⁶, asimismo se puede inferir que para $[Pb^{2+}] = 20$ ppm y $[Zn^{2+}] = 100$ ppm y viceversa, las deseabilidades globales son estadísticamente iguales, aunque la remoción de $[Pb^{2+}]$ es mayor que la de $[Zn^{2+}]$ para ambas situaciones.

Tabla 8. Cuadro comparativo de valores de deseabilidad.

N°	$[Pb^{2+}]$	$[Zn^{2+}]$	[Neonite]	pH	%Rem. Pb	%Rem. Zn	Deseabilidad Global
1	20	100	442,42	8	92,12	80,69	0,8622
2	100	20	442,42	8	99,13	74,71	0,8606
3	20	20	442,42	8	98,80	93,48	0,9611

La remoción de los iones metálicos por este material es un proceso complejo, el cual involucra varios mecanismos simultáneos. A $pH < 7$, los mecanismos involucrados son el intercambio iónico, acomplejación de la esfera externa, la adsorción y la acomplejación de la esfera interna¹⁷; mientras que a $pH > 7$, los iones plomo y zinc forman complejos metálicos con el ligando OH^- : $ZnOH^+$, $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$, $PbOH^+$, $Pb(OH)_3^-$, $Pb(OH)_4^{2-}$ y los hidróxidos precipitados $Zn(OH)_2$ y $Pb(OH)_2$, como resultado de esto las especies de hidroxilo de zinc y plomo pueden participar en la adsorción y precipitar sobre la estructura del Neonite^{MR}. Por otro lado, una mayor concentración de iones metálicos suspendidos origina que se forme una mayor cantidad de flóculos durante este proceso, si alguna de las partículas originales no es atrapada al inicio de la precipitación los grandes flóculos pueden contactarlos rápidamente, dando lugar al posible mecanismo de floculación por barrido¹⁸.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el Neonite^{MR} presenta una alta afinidad para remover metales pesados, siendo más selectivo para el ión plomo; esto es atribuido a varios factores, tales como la energía de hidratación, la densidad de carga (radio de carga/radio iónico) y las dimensiones de los iones hidratados¹⁹. El radio de hidratación de los cationes Pb^{2+} y Zn^{2+} son 4,01 Å y 4,30 Å²⁰ respectivamente; los cationes pequeños, para el caso que corresponde a Pb^{2+} , deberían ser adsorbidos más rápidamente y en mayor cantidad en comparación con los cationes grandes, ya que los cationes pequeños pueden pasar a través de los microporos y los canales de la estructura zeolítica. La energía de hidratación para los iones Pb^{2+} y Zn^{2+} son -1481 kJ/mol y -2046 kJ/mol²⁰ respectivamente; esto se relaciona con que los cationes con mayores energías de hidratación prefieren la fase del adsorbato (solución), mientras que los cationes con menor energía de hidratación prefieren la fase del adsorbente (zeolita) 20. Estas deducciones concuerdan con varios estudios en las que se establece que el ion Pb^{2+} es usualmente el primero en orden de selectividad de remoción en soluciones de un solo metal o de multicomponentes^{21, 22}.

CONCLUSIONES

El Neonite^{MR} está compuesto principalmente por la zeolita clinoptilolita y otros minerales asociados como la helaundita, termonatrita, mordenita, esterelita, se determina que el SiO₂, Na₂O, SO₃ y Al₂O₃ son los componentes principales, los cuales contribuyen a la alta remoción de los metales pesados debido a la presencia de los sitios de silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) y los grupos de aluminol ($\equiv\text{Al-OH}$) en la superficie del Neonite^{MR}; la relación Si/Al fue de 3,8 y los principales cationes intercambiables son Na⁺, Ca²⁺ y K⁺. El área de superficie BET fue de 24,31 m²/g.

Los modelos cuadráticos obtenidos para ambas respuestas fueron significativos, $p < 0,05$, y presentaron un coeficiente de determinación R² ajustado de 0,9614 y 0,8680 para el porcentaje remoción de Pb²⁺ y Zn²⁺ respectivamente, la falta de ajuste no significativa ($p > 0,05$) sugiere que ambos modelos correlacionan adecuadamente los datos experimentales con la respuesta. Estos modelos fueron validados mediante los análisis de residuos, distancia de Cook y los valores de apalancamiento. Los resultados de la optimización simultánea de los iones plomo y zinc fueron de 98,80% y 93,48% respectivamente a las condiciones óptimas de concentración del plomo y zinc de 20 ppm, dosis del Neonite de 442,42 mg/L y pH igual a 8. Adicionalmente se evaluó la remoción de ambos iones, basado en los modelos, para las concentraciones extremas de 20 y 100 ppm, encontrándose que satisfacen el criterio de deseabilidad global (~0,86), pero con la diferencia que la remoción del ion Pb²⁺ es muy alto (> 0,92) respecto al del ion Zn²⁺.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abdel Salam OE, Reiad NA, ElShafei MM. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *J Adv Res.* 2011; 2: 297-303.
2. Perić J, Trgo M, Vukojević Medvidović N. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite a comparison of adsorption isotherms. *Water Res.* 2004; 38:1893-1899. Doi: 10.1016/j.watres.2003.12.035
3. Sprynskyy M, Buszewski B, Terzyk AP, Namiesnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺) adsorption on clinoptilolite. *J Colloid Interface Sci.* 2006; 304:21-28.
4. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage.* 2011; 92:407-418.
5. Iakovleva E, Sillanpää M. The use of low-cost adsorbents for wastewater purification in mining industries. *Environ Sci Pollut Res.* 2013; 20:7878-7899.
6. Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem Eng Sci.* 2010; 156:11-24.
7. Margeta K, Logar NZ, Šiljeg M, Farkas A. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use [Internet]. *Water Treatment.* IntechOpen; 2013 [citado 3 de noviembre de 2021]. Disponible en: <https://www.intechopen.com/chapters/41947>

8. Montgomery DC. Design and Analysis of Experiments. 8th edition. New York, USA: John Wiley & Sons; 2012.
9. Myers RH, Montgomery DC, Anderson- Cook CM. Response surface methodology, Process and product optimization using designed experiments. 4th edition. New York, USA: John Wiley & Sons; 2016.
10. Altman N, Krzywinski M. Analyzing outliers: influential or nuisance? *Nat Methods*. 2016; 13:281-282.
11. Chen G, Shi L. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from natural water using a low-cost synthetic mineral: behavior and mechanisms. *RSC Advances*. 2017; 7:43445-43454.
12. Mansouri N, Rikhtegar N, Ahmad H, Atabi F, Karimi B. Porosity, Characterization and structural properties of natural zeolite clinoptilolite as a sorbent. *Environ Prot Eng*. 2013; 39:139-152.
13. Tanaka H, Yamasaki N, Muratani M, Hino R. Structure and formation process of (K, Na)- clinoptilolite. *Mater Res Bull*. 2003; 38:713-722.
14. Kragovic M, Dakovic A, Markovic M, Krstic J, Gatta D, Rotiroti N. Characterization of lead sorption by the natural and Fe (III) -modified zeolite. *Appl Surf Sci*. 2013; 283:764-774.
15. Ridge E, Kudenko D. Sequential experiment designs for screening and tuning parameters of stochastic heuristics. [Internet]. Workshop on empirical methods for the analysis of algorithms, Reykjavik, Icel. 2006 [citado 21 de setiembre de 2021]. Disponible en: <https://imada.sdu.dk/~marco/EMAA/Papers/EMAA06-ridge.pdf>.
16. Bacio L. Optimización Multi-Objetivo en el Problema de Metodología de Superficie Multi-Respuesta. [Tesis de Maestría]. México: Centro de Investigación en matemáticas; 2007.
17. Suopajarvi T. Functionalized Nanocelluloses in Wastewater Treatment Applications. [Tesis de Doctorado]. Oulu, Finland: University of Oulu; 2015.
18. Benjamin M, Lawler D. Water Quality Engineering. Physical/ Chemical Treatment Processes. New York, USA: John Wiley & Sons; 2013.
19. Motsi T, Rowson NA, Simmons MJH. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int J Miner Process*. 2009; 92:42-48.
20. Oter O, Akcay H. Use of natural clinoptilolite to improve water quality: sorption and selectivity studies of lead (II), copper (II), zinc (II) and nickel (II). *Water Environ Res*. 2007; 79: 329-335.
21. Mihaly-Cozmuta L, Mihaly- Cozmuta A, Peter A, Nicula C, Tutu H, Silipas D, et al. Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies. *J Env Manag*. 2014; 137:69-80.
22. Ciosek AL, Luk GK. Lead Removal from Mine Tailings with Multiple Metallic Ions. *Int J Water Wastewater Treat*. 2017; 3:1-9.