



Análisis de regresión: Enfoque del desempeño de la curva de ruptura en un sistema dinámico

Regression analysis: Breakthrough curve performance approach in a dynamic system

Burgos-Huezo Humberto

Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua

Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca

Correo: hburgoshuezo@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-4608-7052>

Garfias-Soliz Jaime

Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua

Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca

Correo: jgarfiass@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-6388-2109>

Martel Richard

Institut National de la Recherche Scientifique, Québec

Correo: richard.martel@ete.inrs.ca

<https://orcid.org/0000-0003-4219-5582>

Salas-García Javier

Facultad de Ingeniería (FI-UAEM)

Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca

Correo: proyectos@javiersalag.com

<https://orcid.org/0000-0002-1297-7893>

Resumen

La presencia de arsénico disuelto en agua para consumo humano es un problema sanitario de importancia global. El objetivo de este trabajo fue evaluar la incidencia que tienen el análisis de regresión lineal (RL) y no lineal, sobre la estimación de los parámetros de adsorción de diversos modelos matemáticos para explicar el proceso de remoción de contaminantes desde la fase acuosa. Para ello, se utilizaron zeolitas químicamente modificadas para la adsorción de $As(V)$ en un sistema dinámico de columna de lecho fijo (CLF). La cinética de adsorción se analizó con los modelos lineales y no lineales de Thomas y Yan y la Ecuación de Advección de Dispersión (EAD). La regresión lineal muestra la baja idoneidad del modelo lineal de Yan (YL) para representar la curva de ruptura experimental (CRE), causada por una mayor sensibilidad a la linealización del modelo. En la regresión no lineal (RNL), el modelo de mejor ajuste fue evaluado utilizando seis índices de ajuste, mostrando, a partir de ello, la existencia de una variación en la curva de ruptura de predicción, producto de una distribución del error (DDE) diferente a partir de cada uno de ellos. Existe divergencia en la estimación paramétrica a partir del enfoque de modelación utilizado, lineal o no lineal, derivada de los cambios inducidos en la DDE por la linealización de los modelos. La idoneidad para explicar el proceso de adsorción sigue el orden: Thomas no lineal (TNL) > EAD > Yan no lineal (YNL) > Thomas lineal (TL) > YL. Se puede concluir que la regresión no lineal fue más apropiada para el proceso de estimación paramétrica de los modelos de adsorción.

Descriptor: Arsénico, adsorción, zeolitas, sistema dinámico, índices de ajuste, suma del error normalizado, modelación matemática, análisis de regresión lineal y no lineal.

Abstract

The presence of arsenic dissolved in water for human consumption is a health problem of global importance. The objective of this work was to evaluate the impact that linear (RL) and nonlinear regression analysis have on the estimation of the adsorption parameters of various mathematical models, to explain the process of removal of pollutants from the aqueous phase. For this, chemically modified zeolites were used for the adsorption of $As(V)$ in a dynamic fixed-bed column system. The adsorption kinetics was analyzed with the Thomas and Yan linear and non-linear models and the Dispersion Advection Equation (EAD). The results obtained from the linear regression show the low suitability of the Yan linear model to represent the experimental breakthrough curve, possibly due to a greater sensitivity to the linearization process of the model. In the non-linear regression (RNL), the best fit model was evaluated using six fit indices, showing, from this, the existence of a variation in the predicted breakthrough curve, product of an error distribution other than starting from each of them. There is divergence in the parametric estimation from the modeling approach used, linear or non-linear, derived from the changes induced in the DDE by the linearization of the models. The suitability to explain the adsorption process follows the order: TNL > EAD > YNL > Thomas linear (TL) > Yan linear (YL). It can be concluded that nonlinear regression was more appropriate for the parametric estimation process of the adsorption models.

Keywords: Arsenic, sorption, zeolite, dynamic system, fit indices, sum of normalized error, mathematical modeling, linear and non-linear regression analysis.

INTRODUCCIÓN

La presencia de arsénico disuelto en agua para consumo humano es un riesgo constante de daños a la salud de millones de personas a nivel mundial. Su consumo ha sido vinculado a la condición médica denominada hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE). Por ello, la Organización Mundial de la Salud (2006) estableció un límite máximo permisible (LMP) de 10 µg As/L para agua de consumo humano. En consecuencia, su remoción del medio acuoso se vuelve una actividad de importancia sanitaria estratégica. Para tal fin, el proceso de adsorción ha sido ampliamente investigado por sus múltiples ventajas, entre las cuales Biswas & Mishra (2015) destacan “su simplicidad, alta capacidad de remoción y bajo costo de operación”. La capacidad de adsorción de un material se evalúa, frecuentemente, en pruebas dinámicas de CLF (Yunnen *et al.*, 2017). El comportamiento depurativo de estos sistemas se describe por CRE, expresada por la concentración normalizada en función del tiempo de operación de la columna. Esta CRE se representa con el uso de diversos modelos matemáticos, cuyos parámetros involucrados tienen relación con el escalamiento y diseño de un sistema de tratamiento a mayor escala (Sarici & Onay, 2018). Por ello, mientras mejor estos modelos describan el proceso experimental de adsorción, más precisa será esta estimación paramétrica de interés (Radnia *et al.*, 2013).

La RL es frecuentemente utilizada para la estimación paramétrica de los modelos empleados donde representa la adsorción de contaminantes (Chiavola, *et al.*, 2012). Adicionalmente, la RNL ha sido evaluada para dicha estimación en diversas investigaciones (Radnia *et al.*, 2013; Fil *et al.*, 2015). Esta implica la evaluación del análisis del error a través del uso de diversos índices de ajuste (Sarici & Onay, 2018), para evaluar la minimización de la DDE entre los resultados experimentales y modelados (Vasanth *et al.*, 2008).

Foo & Hameed (2010), profundizan teóricamente en once índices de ajuste reportados en la literatura relacionada a procesos de adsorción de contaminantes, así como en sus respectivas expresiones matemáticas. Algunos de estos índices han sido utilizados en sistemas dinámicos para minimizar la DDE. Vieira *et al.* (2020) evaluaron la adsorción de Co^{2+} y Cu^{2+} sobre bagazo oxidado de caña de azúcar, utilizando como función objetivo de la RNL la minimización de la raíz del error cuadrático medio (RMSE). Adicionalmente, la adsorción de cefalosporina C sobre la resina Amberlita XAD-2 (Rohm & Haas Company) fue evaluada por Burkert *et al.* (2011), empleando únicamente, la suma del cuadrado del error (ERRSQ) para la estimación paramétrica de los modelos utilizados. En ese sentido, el estudio de la

influencia del uso de diversos índices de ajuste en la variación de la estimación paramétrica de los modelos de adsorción no lineales ha sido abordado, casi exclusivamente, en sistemas estáticos por lotes (Vasanth *et al.*, 2008; Sivarajasekar & Baskar, 2013; Sivarajasekar & Baskar, 2014; Shahmohammadi & Babazadeh, 2014; Reza *et al.*, 2017). Esto demuestra que no se ha brindado la atención necesaria a dicho análisis en los sistemas dinámicos, a pesar de ser importante para fines de diseño (Lodeiro *et al.*, 2006). En consecuencia, no existen estudios completos que evalúen a profundidad la precisión de estos índices de ajuste para valorar la DDE en estos sistemas, por lo que su abordaje se considera prioritario a ser desarrollado.

Consecuentemente, el objetivo principal de esta investigación fue evaluar la incidencia que tienen la RL y no lineal, sobre la estimación de los parámetros de adsorción de diversos modelos matemáticos; además de explicar el proceso dinámico de adsorción de $As(V)$ sobre zeolitas modificadas químicamente. Las siguientes metas se propusieron como estratégicas para el cumplimiento del objetivo antes descrito:

1. Sustentar la conveniencia de la realización de la RNL a los datos de la CRE, respecto de las formas lineales de los modelos.
2. Demostrar la variación en los parámetros de adsorción de los modelos producto de la minimización de la DDE, generada en la RNL, por el uso de diferentes índices de ajuste.
3. Analizar los cambios en el comportamiento de las CRP como función de la optimización de los distintos índices de ajuste.
4. Definir una secuencia lógica aplicada a estos sistemas para la determinación del modelo más adecuado para la representación del proceso de sorción.

Este enfoque será útil para la comprensión del proceso de adsorción, en términos de optimización paramétrica, con fines de diseño y evaluación del desempeño de sistemas dinámicos de remoción de contaminantes disueltos en agua.

DESARROLLO

PREPARACIÓN DEL AGUA SINTÉTICA UTILIZADA EN LA PRUEBA DE ADSORCIÓN

El agua sintética utilizada consistió en una solución multiiónica que emuló las concentraciones iónicas mayoritarias y de $As(V)$ de una fuente natural, clasificada como kárstica, en el municipio de Ixtapan de la Sal, en el Estado de México. Su formulación está descrita en la

literatura relacionada (Smith *et al.*, 2002). El As(V) fue incorporado a partir de una solución patrón, utilizando cantidades adecuadas de sal de $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, disueltas en agua desionizada. La composición de origen (agua natural) y la del agua sintética se muestran en la Tabla 1. El pH de esta solución se ajustó a 8 por ser considerado adecuado para este material en investigaciones previas (Shokrolahzadeh *et al.*, 2017).

Tabla 1. Concentración catiónica y aniónica promedio utilizada para la composición del agua sintética y su comparación con los resultados experimentales

| Variable química | Concentración | | |
|------------------------|-----------------|-----------------|---------------------------|
| | Original (mg/L) | Ajustada (mg/L) | Solución sintética (mg/L) |
| HCO_3^- | 537.82 | 515.53 | 429.59 |
| NO_3^- | 3.15 | 3.10 | 1.40 |
| Cl^- | 288.75 | 276.94 | 184.16 |
| SO_4^{2-} | 142.2 | 136.41 | 123.07 |
| Na^+ | 200.45 | 209.53 | 225.25 |
| Mg^{2+} | 16.69 | 17.39 | 22.18 |
| K^+ | 19.24 | 19.94 | 21.62 |
| Ca^{2+} | 155.54 | 162.52 | 82.68 |
| As(V) | 0.285 | – | 0.2598 |
| Electroneutralidad (%) | -4.25 | 0 | 4.74 |

ACONDICIONAMIENTO QUÍMICO DE LA ZEOLITA TIPO CLINOPTILOLITA

El material adsorbente evaluado consistió en zeolitas naturales (ZN) tipo clinoptilolita. Su acondicionamiento se basó en la acidificación de su superficie, retomando la metodología descrita por Shokrolahzadeh *et al.* (2017). La ZN fue molida y tamizada en tamaño de partícula de 8 a 10 *mesh* (diámetros de 2.36 y 1.68 mm) y, posteriormente, se enjuagó con agua destilada por 6 h. El sólido separado de la fase líquida se secó a 65 °C por 24 h. Este material obtenido fue agitado en una solución de ácido sulfúrico 1 M por 24 h, para luego ser filtrado y enjuagado con agua destilada para su secado, en una última etapa, a 70 °C por 24 h. Este material fue denominado zeolita modificada químicamente (ZMQ).

PRUEBA DE ADSORCIÓN EN COLUMNA DE LECHO FIJO EMPACADA CON ZEOLITA

La prueba de adsorción de arsénico se realizó sin replicación, en una columna de acrílico de 40 cm de alto y 5 cm de diámetro interno, empacada con un total de 772 g de ZMQ. La solución sintética se inyectó a una tasa de flujo (Q_v) de 10 mL/min con un flujo vertical ascendente y, a determinados tiempos, se tomaron muestras para la medición del arsénico total por medio del método de flama con generador de hidruros utilizando celda de cuarzo. El funcionamiento de la columna y las etapas desarrolladas en la investigación se muestran en la Figura 1.

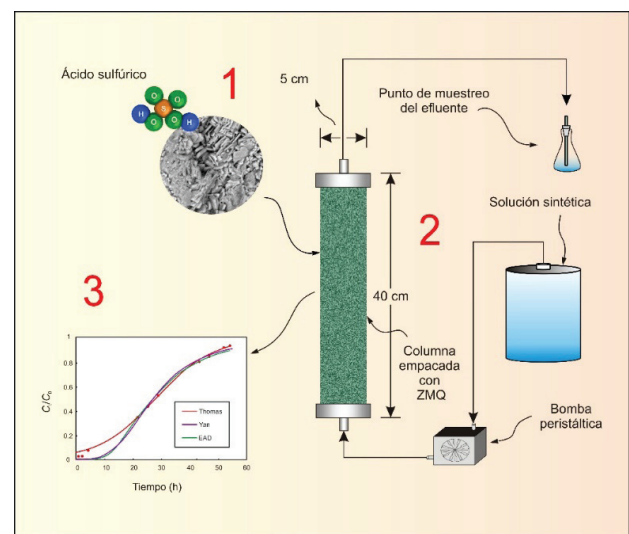


Figura 1. Esquema desarrollado para evaluar la adsorción de As (V) utilizando ZMQ: 1. Modificación química ácida de la ZN, 2. Prueba de adsorción en columna de lecho fijo y 3. Modelación de la cinética de adsorción. Las flechas rectas indican dirección de flujo de la solución sintética inyectada (modificado de Bibiano *et al.*, 2016)

ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS DEL DISEÑO DE LA COLUMNA

La Ecuación 1 define el área bajo la CRE que establece la adsorción total en la columna hacia el punto de saturación ($C_t/C_0 = 0.9$), expresada en mg (q_{tot}) (Keshtkar *et al.*, 2012).

$$q_{tot} = \frac{Q_v \cdot C_0}{1000} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_s}{C_0}\right) dt \quad (1)$$

Donde:

- t_s = tiempo de saturación de la columna (min)
- Q_v = tasa de flujo (mL/min)
- C_0 = concentración inicial de arsénico (mg/L)

C_s = concentración de arsénico hacia el punto de saturación

Al dividir el q_{tot} por la masa de material sorbente (M) empacado en la columna (g), puede establecerse la capacidad máxima de adsorción experimental q_e (mg/g) (Ecuación 2):

$$q_e = \frac{q_{tot}}{M} \quad (2)$$

MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA CURVA EXPERIMENTAL DE RUPTURA

Diversidad de modelos matemáticos han sido desarrollados para el estudio dinámico de la remoción de contaminantes (Sarici & Onay, 2018). En la investigación se utilizaron las formas lineales como no lineales de los modelos descritos a continuación.

EL MODELO DE THOMAS

Este modelo (Thomas, 1944) ha sido ampliamente utilizado en sistemas dinámicos de remoción de contaminantes de interés. La Ecuación 3 representa su forma no lineal (Bibiano *et al.*, 2016):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_T q_T M}{Q_v} - k_T C_0 t\right)} \quad (3)$$

Donde:

- C_0 = concentración influente (mg/L)
- C_t = concentración efluente a un tiempo t (mg/L)
- Q_v = tasa de flujo (mL/min)
- M = peso seco total (g) de material empacado
- k_T = constante de velocidad de Thomas (mL/min mg)
- q_T = concentración máxima en la fase sólida estimada por el modelo (mg/g)

La forma lineal del modelo de Thomas se muestra en la Ecuación 4 (Chiavola *et al.*, 2012):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_T q_T M}{Q_v} - k_T C_0 t \quad (4)$$

EL MODELO DE YAN

Yan *et al.* (2001) propusieron un modelo modificado de dosis-respuesta, el cual minimiza el error que resulta

del uso del modelo de Thomas, especialmente a muy corto o muy largo tiempo de operación. La forma no lineal (YNL) se representa en la Ecuación 5:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{V}{b}\right)^a} \quad (5)$$

Donde:

- a (L^{-1}) y b (L) = constantes del modelo
- V (L) = volumen de rendimiento

Los parámetros k_Y y q_Y pueden ser determinados a partir de $a = k_Y C_0 / Q_v$ y $b = q_Y M / C_0$ (Usman *et al.*, 2014). En estas expresiones C_0 , Q_v , k_Y y q_Y se definen de forma análoga a lo establecido en la Ecuación 3.

Su forma lineal (YL) se expresa en la Ecuación 6:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t}\right) = a_{mdr} \ln V - a \ln\left(\frac{M q_Y}{C_0}\right) \quad (6)$$

Donde a_{mdr} (L^{-1}) es la constante del modelo dosis-respuesta modificada. El resto de variables se establecen de acuerdo con lo ya definido para el modelo de Thomas (Ecuación 3). El parámetro k_Y puede ser obtenido a partir de $a_{mdr} = k_Y C_0 / Q_v$.

ECUACIÓN DE ADVECCIÓN DISPERSIÓN

Wierenga & Van-Genuchten (1989) desarrollaron la Ecuación de advección dispersión (EAD), la cual, de acuerdo con Zhao *et al.* (2017) es útil para “describir el transporte unidimensional de un soluto adsorbente bajo condiciones de flujo en estado estable a través de un medio poroso” (p. 421). La Ecuación diferencial 7 representa dicho transporte unidimensional en suelos homogéneos.

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

Donde:

- x y t = profundidad (cm) y el tiempo (min)
- C = concentración del soluto de interés (mg/L)
- D = coeficiente de dispersión hidrodinámico (cm^2/min)
- v = velocidad promedio del flujo (cm/min)
- R = factor de retardación, el cual describe el efecto del equilibrio de adsorción lineal sobre el transporte (adimensional)

El programa CXTFIT/Microsoft Excel, desarrollado por Tang *et al.* (2010) se utilizó para la estimación de los parámetros hidrodinámicos R , D y v , utilizando la función *Solver add-in* de Microsoft Excel (Microsoft Corporation®) (Hossain *et al.*, 2013)

MODELACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE $As(V)$ SOBRE ZEOLITA MODIFICADA QUÍMICAMENTE

ANÁLISIS DE REGRESIÓN LINEAL

La estimación paramétrica de los modelos lineales de Thomas (k_T y q_T) y Yan ($a_{m,dr}$ y q_Y) se basó en el ajuste lineal de los datos experimentales de la CRE a las Ecuaciones 4 y 6, graficando para ello, respectivamente, $\ln((C_0/C_t)-1)$ vs. t y $\ln(C_0/(C_0-C_t))$ vs. $\ln V$ para un determinado Q_v (Chiavola *et al.*, 2012), utilizando las herramientas de análisis del software Microsoft Excel (Microsoft Corporation®) (Arik, 2018). Para determinar la adecuación y precisión de las formas lineales de los modelos, el índice de ajuste r^2 fue utilizado (Vasanth, 2006).

ANÁLISIS DE REGRESIÓN NO LINEAL

La utilización de la RNL en la estimación paramétrica de los modelos matemáticos de adsorción implica la evaluación del análisis del error. Su fundamento metodológico, tomado como base en esta investigación se retoma a profundidad en literatura especializada relacionada (Sivarajasekar & Baskar, 2013; Sivarajasekar & Baskar, 2014; Reza *et al.*, 2017).

Para su abordaje, un total de seis índices de ajuste se utilizaron, a saber:

- a) El coeficiente de determinación (r^2).
- b) El error híbrido fraccional (HYBRID).
- c) La desviación estándar porcentual de Marquardt (MPSD).
- d) El error relativo promedio (ARE).
- e) La suma del cuadrado del error (ERRSQ).
- f) La suma del error absoluto (EABS).

Ayawei *et al.* (2017) describe sus expresiones matemáticas representativas de la siguiente manera:

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{calc} - \overline{C_{exp}})_i^2}{\sum_{i=1}^n (C_{calc} - \overline{C_{exp}})_i^2 - \sum_{i=1}^n (C_{calc} - C_{exp})_i^2} \tag{8}$$

$$ERRSQ = \sum_{i=1}^n (C_{calc} - C_{exp})_i^2 \tag{9}$$

$$HYBRID = \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(C_{exp} - C_{calc})^2}{C_{exp}} \right] \tag{10}$$

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_{exp} - C_{calc}}{C_{exp}} \right)_i^2} \tag{11}$$

$$ARE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{C_{exp} - C_{calc}}{C_{exp}} \right| \tag{12}$$

$$EABS = \sum_{i=1}^n |C_{calc} - C_{exp}|_i \tag{13}$$

Donde:

- n = número de puntos experimentales
- p = número de parámetros en el modelo
- $\frac{C_{exp}}{\overline{C_{exp}}}$ = concentración normalizada al tiempo t
- $\overline{C_{exp}}$ = promedio de las concentraciones normalizadas determinadas en los tiempos t
- C_{calc} = concentración normalizada al tiempo t calculada por el modelo

Los parámetros de los modelos no lineales utilizados (Ecuaciones 3, 5 y 7) se obtuvieron a través de RNL por minimización o maximización de los índices de ajuste seleccionados (Ecuaciones 8-13) a través de la función *Solver add-in* de *Microsoft spread sheet, Excel* (Hossain *et al.*, 2013). Si todos los valores experimentales y modelados fueran iguales, estos índices de ajuste adoptan los valores de $r^2=1$, mientras que para los índices HYBRID = MPSD = ARE = ERRSQ = EABS = 0.

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

REGRESIÓN LINEAL DE LOS MODELOS PARA LA ADSORCIÓN DE $As(V)$ SOBRE LA ZMQ

La Figura 2 muestra las CRP de la prueba de adsorción de $As(V)$ sobre ZMQ para los modelos TL y YL. Puede apreciarse que el primero ($r^2=0.9890$), genera una mejor representación de la CRE del proceso de adsorción, comparado con el segundo ($r^2=0.6802$), el cual presenta una mayor sensibilidad a la linealización, pues su CRP se aleja considerablemente de los datos experimentales. Estos resultados son congruentes con los reportados por Hanbali *et al.* (2014), al comparar los modelos lineales de Yan ($r^2=0.857$), Thomas ($r^2=0.9950$), Yoon-Nelson ($r^2=0.9950$) y Clark ($r^2=0.9890$) para representar la adsorción de plomo sobre algas rojas pretratadas. Esto

hace inferir la no conveniencia de su uso para representar el proceso de adsorción en sistemas dinámicos de remoción. Este fenómeno podría asociarse al proceso llevado a cabo para la linealización del modelo, pues dependiendo del mismo, la DDE mejora o empeora, implicando consecuencias en su desempeño de modelación (Longhinotti *et al.*, 1998).

Los parámetros de adsorción de los modelos lineales, así como la cuantificación de los índices de ajuste se muestran en la Tabla 2. En ella se aprecia que el modelo TL presenta las mejores cuantificaciones para los seis índices de ajuste utilizados (Ecuaciones 8-13), situándolo como el más representativo para el proceso de adsorción. Los resultados de modelación, mostrados en la Figura 2 y en la Tabla 2, confirman las implicaciones relacionadas al uso de la RL en la estimación paramétrica de los modelos de adsorción. Vasanth *et al.* (2008) expresan que esto se debe a que “la linealización de los datos experimentales no lineales podría distorsionar la estructura de la distribución del error del modelo”, generando con ello, una alteración en la relación existente entre las variables “independiente” y “dependiente”

(Hossain *et al.*, 2013). De esta manera, la forma lineal de la ecuación del modelo podría considerarse inapropiada para la obtención de los parámetros de adsorción, por lo que la RNL se situaría en una posición más adecuada para tal fin (Vasanth, 2006).

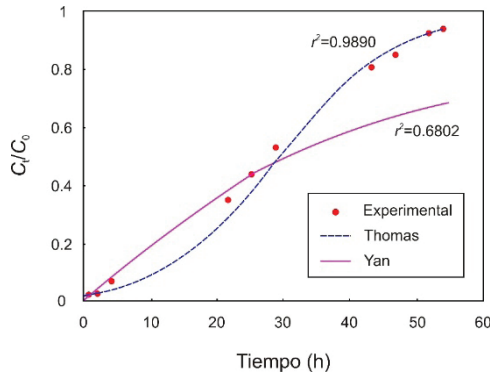


Figura 2. Resultados experimentales y curvas de ruptura predicción de la adsorción de As(V) en la columna empacada con ZMQ para los modelos lineales de Thomas y Yan utilizando RL

Tabla 2. Parámetros de los modelos obtenidos por minimización del error empleando seis diferentes índices de ajuste para la adsorción de As(V) sobre ZMQ, utilizando regresión lineal y no lineal de los modelos

| Modelo/parámetro | r ² | ERRSQ | HYBRID | MPSD | ARE | EABS |
|--|----------------|---------------|--------|---------|--------|--------|
| Thomas (lineal) | | | | | | |
| | 0.9890 | 0.0091 | 0.3781 | 42.5476 | 0.7204 | 0.2193 |
| q _T (mg g ⁻¹) | 0.0059 | | | | | |
| k _T (L min ⁻¹ mg ⁻¹) | 0.0073 | | | | | |
| Yan (lineal) | | | | | | |
| | 0.6802 | 0.2237 | 4.5681 | 45.0704 | 2.064 | 1.0482 |
| q _Y (mg g ⁻¹) | 0.0063 | | | | | |
| k _Y (L min ⁻¹ mg ⁻¹) | 0.0524 | | | | | |
| Thomas (no lineal) | | | | | | |
| FO | 0.9975 | 0.0018 | 0.3245 | 40.8751 | 0.4115 | 0.0840 |
| q _T (mg g ⁻¹) | 0.0056 | 0.0056 | 0.0056 | 0.0055 | 0.0056 | 0.0056 |
| k _T (L min ⁻¹ mg ⁻¹) | 0.0064 | 0.0064 | 0.0075 | 0.0083 | 0.0083 | 0.0066 |
| Yan (no lineal) | | | | | | |
| FO | 0.9945 | 0.0042 | 0.5762 | 40.9657 | 1.1935 | 0.1536 |
| q _Y (mg g ⁻¹) | 0.0055 | 0.0054 | 0.0054 | 0.0054 | 0.0055 | 0.0055 |
| k _Y (L min ⁻¹ mg ⁻¹) | 0.1266 | 0.1266 | 0.1228 | 0.1172 | 0.1225 | 0.1225 |
| EAD (no lineal) | | | | | | |
| FO | 0.9959 | 0.0032 | 0.6617 | 44.8520 | 1.1655 | 0.1355 |
| v (cm h ⁻¹) | 1.7785 | 1.7956 | 1.7116 | 1.5968 | 1.6517 | 1.6517 |
| R (adimensional) | 1.3662 | 1.3792 | 1.3189 | 1.2383 | 1.2941 | 1.2941 |
| D (cm ² h ⁻¹) | 9.8532 | 9.9467 | 9.9492 | 9.8223 | 9.8689 | 9.8689 |

FO: Función Objetiva optimizada que brinda el resultado de los parámetros de modelo q, k, v, R y D mostrado

REGRESIÓN NO LINEAL DE LOS MODELOS PARA LA ADSORCIÓN DE $As(V)$ SOBRE LA ZMQ

La Figura 3 muestra los datos experimentales de adsorción y las CRP de los modelos no lineales de Thomas (Figura 3a), Yan (Figura 3b) y la EAD (Figura 3c), obtenidas por la minimización de la DDE, utilizando diferentes índices de ajuste (Ecuaciones 8-13). Puede apreciarse que la CRP obtenida varía respecto al índice utilizado, situación que determina la representación, ya sea más o menos adecuada, de la CRE. Esto concuerda con las observaciones realizadas por distintos autores (Allen *et al.*, 2003; Vasanth *et al.*, 2008; Sivarajasekar & Baskar, 2014).

Las mayores desviaciones se presentan para las CRP obtenidas con el modelo de Thomas (Figura 3a). De esta Figura puede inferirse que los resultados de modelación obtenidos con los índices de ajuste r^2 y ERRSQ se traslapan, generando CRP bastante similares. La tendencia de las CRP varía con el uso de los índices MPSD, ARE, HYBRID y EABS. Para el caso específico de los índices MPSD, HYBRID y ARE, el modelo de Thomas no se ajusta a los datos experimentales al final de la curva, pero se adecúa mejor a los valores iniciales. Este hecho es de importancia, pues algunos autores especifican que la utilización de dicho modelo supone un problema para la representación de los estadios iniciales de operación de los sistemas dinámicos. Por otra parte, los modelos de Yan y EAD (Figuras 3b y c) muestran una incapacidad para representar, tanto la parte inicial, como la final de los datos experimentales para los seis índices de ajuste.

La Tabla 2 muestra la variación de los parámetros calculados para los modelos y el valor correspondiente del índice de ajuste optimizado para su obtención. El análisis del error sitúa, con base a estos índices, el modelo TNL como el más adecuado para representar la adsorción estudiada. Esta mayor idoneidad del modelo de Thomas, sobre otros modelos matemáticos, fue igualmente evaluada por diversos autores (Hanbali *et al.*, 2014; Biswas & Mishra, 2015), lo que confirma el por qué es de los modelos más seleccionados en este tipo de investigación. De forma complementaria, a partir de la Tabla 2, puede situarse al modelo de la EAD y Yan, respectivamente, como el segundo y tercer modelo más representativo del proceso de adsorción.

La capacidad de adsorción máxima experimental (q_e) para la ZMQ fue de 0.005 mg/g. Al compararlo con los valores obtenidos con los diferentes índices de ajuste (Tabla 2) puede apreciarse que para los modelos TNL y YNL, estos son bastante consistentes entre sí. Por ello, el modelo de Yan podría considerarse, también, de importancia para fines de modelación del proceso de adsorción estudiado (Radnia *et al.*, 2013). Estos resultados de similitud entre los valores de q_e y el obtenido por el modelo TNL (q_T), concuerdan con los reportados en otros sistemas dinámicos de remoción de contaminantes (Chamberlain *et al.*, 2021), lo que confirmaría la idoneidad de este modelo en el sistema estudiado.

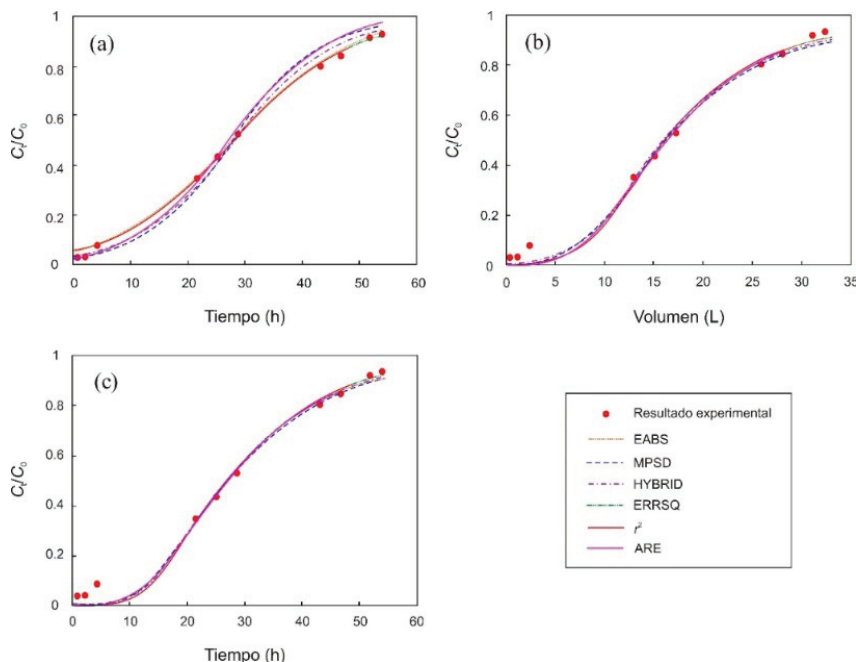


Figura 3. Resultados experimentales y curvas de ruptura de predicción para la adsorción de $As(V)$ sobre ZMQ, utilizando seis diferentes índices de ajuste para minimizar la distribución de error para los modelos no lineales de: a) Thomas, b) Yan y c) Ecuación de advección dispersión

COMPARACIÓN DE LA REGRESIÓN LINEAL Y NO LINEAL PARA LA PREDICCIÓN DE LA ADSORCIÓN DE $As(V)$ SOBRE LAS ZMQ

Los parámetros estimados para los modelos lineales y no lineales de Thomas y Yan se muestran en la Tabla 2. Para el modelo de Thomas el valor de adsorción máxima estimado para el modelo lineal ($q_T = 0.0059$) es bastante similar a los generados por los diferentes índices de ajuste para el modelo no lineal. Para el caso del parámetro k_T , las funciones r^2 , ERRSQ y EABS generan valores menores (0.0064, 0.0064 y 0.0066) al obtenido por la RL (0.0073).

Para el caso del modelo YNL, ambos parámetros q_Y y k_Y , para todos los índices de ajuste, tienen bastante similitud. Sin embargo, a diferencia del modelo de Thomas, difieren considerablemente al compararlos con la estimación lineal ($q_Y = 0.0063$ y $k_Y = 0.0524$). Esto confirmaría, por un lado, la diferencia medible en la estimación de los parámetros en función del tipo de regresión realizada y, por otro, la mayor idoneidad de la RNL para la estimación paramétrica de los modelos de adsorción. Esto lleva a inferir el hecho de que la selección del enfoque de regresión utilizado, en gran medida, tiene impacto sobre la estimación paramétrica obtenida, repercutiendo como fin último en el proceso de escalamiento del sistema de tratamiento para la remoción de contaminantes. Distintos autores concuerdan en la mayor aptitud de los modelos no lineales sobre sus respectivas formas lineales utilizando el análisis del error para evaluar la DDE (Zhang *et al.*, 2013; Bibiano *et al.*, 2016).

Un análisis adicional que puede obtenerse de la Tabla 2, mediante la revisión de los índices de ajuste utilizados, es que los modelos no lineales se sitúan en mejor cualificación para representar el proceso de adsorción estudiado. Esta representación, de mejor a peor, sigue el orden siguiente: TNL>EAD>YNL> TL>YL. Vasanth (2006) explica este fenómeno de la siguiente manera: "el método lineal asume que la dispersión de los puntos alrededor de la línea sigue una distribución Gaussiana y que la DDE es la misma en cada valor de X " (p. 202). Sin embargo, este comportamiento es prácticamente imposible en términos de la CRE del proceso de adsorción, pues por su naturaleza, su tendencia es no lineal, resultando con ello en la mencionada alteración de la DDE (Wong *et al.*, 2004). Esta situación conduce a una equivocada estimación paramétrica del modelo de adsorción a partir de la RL, afectando dicho proceso tanto en la consistencia como en la precisión de sus resultados (Foo & Hameed, 2010). Esto lleva, inexorablemente, al uso de la RNL como herramienta más adecuada, puesto que se evalúan los resultados de adsorción bajo una condición de DDE uniforme en todo el rango analizado de los datos experimentales (Vasanth, 2006).

CONCLUSIONES

La remoción de arsénico desde la fase acuosa ha sido un área estratégica de investigación en los últimos años. En este trabajo se investigó bajo condiciones dinámicas, la capacidad de la zeolita tipo clinoptilolita químicamente modificada para la remoción de $As(V)$ desde la fase acuosa y, en una etapa posterior, evaluar la influencia del enfoque de modelación sobre la representación de la cinética experimental de adsorción generada en dicho sistema dinámico. El análisis de la minimización de la DDE entre los resultados experimentales y modelados, basado en diferentes índices de ajuste: r^2 , ERSSQ, HYBRID, MPSD, ARE y EABS, empleados fue fundamental para lograr el entendimiento del proceso de adsorción desarrollado. En ese sentido, este análisis fue usado tanto para la estimación de los parámetros implicados en los modelos como en la selección del modelo más idóneo de ajuste para los datos experimentales. La evaluación de dichos índices demostró que el modelo no lineal de Thomas provee el mejor ajuste de la CRE.

Se evidenció la presencia de pequeñas discrepancias entre la capacidad máxima de adsorción experimental (q_e), respecto de los valores cuantificados por los modelos no lineales de Thomas y Yan. Estos resultados refuerzan la afirmación de que, a pesar de existir diferencia estadística en su capacidad de representación de la CRE, ambos modelos se consideran adecuados para la representación de la cinética de adsorción en términos de su capacidad de estimación de dicho parámetro.

Existen variaciones importantes a partir del uso de diferentes índices de ajuste en la estimación de los parámetros involucrados en los modelos no lineales. Adicionalmente, para los modelos de Thomas y Yan, existen diferencias significativas en la estimación paramétrica establecida por regresión lineal y no lineal. Las mayores variaciones se presentan para el segundo modelo debido, muy posiblemente, a una significativa afectación de la DDE, producto del proceso de la linealización del mismo, indicando que el enfoque de modelación adoptado afecta directamente el análisis del sistema de adsorción.

Puede concluirse que la RNL se consolida como el mejor método sobre la RL para la modelación de la cinética de adsorción y la estimación paramétrica involucradas en el desempeño del sistema dinámico implementado para la remoción de $As(V)$ desde la fase acuosa. Investigaciones futuras podrían enfocar sus esfuerzos en el análisis de índices de ajuste adicionales u otros modelos matemáticos comúnmente reportados en la literatura. Estos aspectos aportarían nuevos elementos sobre la comprensión del proceso de depuración de contaminantes desde la fase acuosa, bajo condiciones

dinámicas de operación y con miras hacia la optimización orientada al diseño de un sistema de tratamiento a escala funcional.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), al Departamento de Química Ambiental de la Facultad de Química UAE-Mex, la que por medio del apoyo del Analista Jesús Palemón-Rodríguez, apoyó en la realización de los análisis de arsénico. Al Laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA) por el apoyo técnico brindado y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la provisión de financiamiento para el desarrollo de esta investigación.

REFERENCIAS

- Allen, S., Gan, Q., Matthews, R., & Johnson, P. (2003). Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudu. *Bioresource Technology*, 88(2), 143-152. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00281-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00281-X)
- Arik-Kibar, E. (2018). Adsorptive recovery of phenolics from apple juice via batch and fixed bed. *Journal of Food Engineering*, 239, 114-121. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.07.005>
- Ayawei, N., Newton-Ebelegi, A., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of Chemistry*, 2017, 1-11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Bibiano-Cruz, L., Garfias, J., Salas-García, J., & Martel, R. (2016). Batch and column test analyses for hardness removal using natural and homoionic clinoptilolite: breakthrough experiments and modeling. *Sustainable Water Resources Management*, 2, 183-197. <https://doi.org/10.1007/s40899-016-0050-y>
- Biswas, S., & Mishra, U. (2015). Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of lead ion from aqueous solution by charcoal originated from chemical carbonization of rubber wood sawdust. *Journal of Chemistry*, 1-9. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/907379>
- Burkert, C., Barbosa, G., Mazutti, M., & Mauger, F. (2011). Mathematical modeling and experimental breakthrough curves of cephalosporin C adsorption in a fixed-bed column. *Process Biochemistry*, 46(6), 1270-1277. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.02.016>
- Chamberlain-Iheanacho, O., Tagbo-Nwabanne, J., Chiedozi-Obi, C., & Elijah-Onu, C. (2021). Packed bed column adsorption of phenol onto corn cob activated carbon: linear and nonlinear kinetics modeling. *South African Journal of Chemical Engineering*, 36, 1-39. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.02.003>
- Chen, C. (2013). Evaluation of equilibrium sorption isotherm equations. *The Open Chemical Engineering Journal*, 7, 24-44. <https://doi.org/10.2174/1874123101307010024>
- Chiavola, A., D'Amato, E., & Bachicchi, R. (2012). Ion exchange treatment of groundwater contaminated by arsenic in the presence of sulphate. Breakthrough Experiments and Modeling. *Water Air Soil Pollution*, 223, 2373-2386. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-1031-2>
- Fil, B. A., Korkmaz, M., & Ozmetin, C. (2015). Application of nonlinear regression analysis for Methyl Violet (MV) dye adsorption from solutions onto illite clay. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37(7), 991-1001. <https://doi.org/10.1080/01932691.2015.1077455>
- Foo, K., & Hameed, B. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Hanbali, M., Holail, H., & Hammud, H. (2014). Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 7(4), 342-358. <https://doi.org/10.1080/17518253.2014.955062>
- Hossain, M., Hao Ngo, H., & Guo, W. (2013). Introductory of microsoft excel solver function-spreadsheet method for isotherm and kinetics modelling of metals biosorption in water and wastewater. *Journal of Water Sustainability*, 3(4), 223-237.
- Keshtkar, A., Kafshgari, F., & Mousavian, M. (2012). Binary biosorption of uranium (VI) and nickel (II) from aqueous solution by Ca-pretreated *Cystoseira indica* in a fixed-bed column. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292, 501-512. <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1436-9>
- Lodeiro, P., Herrero, R., & Sastre-de-Vicente, M. (2006). The use of protonated *Sargassum muticum* as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 1, 244-253. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.061>
- Longhinotti, E., Pozza, F., Furlan, L., Klug, M., Laranjeira, M., & Fávere, V. (1998). Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(5), 435-440. <https://doi.org/10.1590/S0103-50531998000500005>
- Organización Mundial de la Salud. (2006). *Guías para la calidad del agua potable*. Génova, Suiza: Ediciones de la OMS. Recuperado de https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/dwq3_es_full_lowres.pdf
- Radnia, H., Ghoreyshi, A., Younesi, H., Masomi, M., & Pirzadeh, K. (2013). Adsorption of Fe (II) from aqueous phase by chitosan: Application of physical models and artificial neural network for prediction of breakthrough. *International Journal of Engineering*, 26(8), 845-858.
- Reza-Ghaffari, H., Pasalari, H., Tajvar, A., Dindarloo, K., Goudarzi, B., Alipour, V., & Ghanbarnejad, A. (2017). Linear and nonlinear two-parameter adsorption isotherm. *The International Journal of Engineering and Science*, 6(9), 1-11. Recuperado de <https://www.theijes.com/papers/vol6-issue9/A0609010111.pdf>
- Sarici-Ozdemir, C., & Onay, M. (2018). Determination of parameters in fixed bed with industrial waste used as adsorbent. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 27-35.

- Recuperado de <https://dergipark.org.tr/en/pub/jphcfum/issue/38721/448734>
- Shahmohammadi-Kalalagh, S., & Babazadeh, H. (2014). Isotherms for the sorption of zinc and copper onto kaolinite: comparison of various error functions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 111-118. <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0260-x>
- Shokrolahzadeh, A., Shokuhi-Rad, A., & Adinehvand, J. (2017). Modification of nano clinoptilolite zeolite using sulfuric acid and its application toward removal of arsenic from water sample. *Journal of Nanoanalysis*, 4(1), 48-58. <https://doi.org/10.22034/jna.2017.01.006>
- Sivarajasekar, N., & Baskar, R. (2013). Adsorption of basic red 9 onto activated carbon derived from immature cotton seeds: isotherm studies and error analysis. *Desalination and Water Treatment*, 52, 40-42. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.834518>
- Sivarajasekar, N., & Baskar, R. (2014). Adsorption of basic magenta II onto H onto H₂SO₄ activated immature Gossypium hirsutum seeds: Kinetics, isotherms, mass transfer, thermodynamics and process design. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7), 1-16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.040>
- Smith, E., Davison, W., & Hamilton-Taylor, J. (2002). Methods for preparing synthetic freshwaters. *Water Research*, 36(5), 1286-1296. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00341-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00341-4)
- Tang, G., Mayes, M., Parker, J., & Jardine, P. (2010). CXTFIT/Excel-A modular adaptable code for parameter estimation, sensitivity analysis and uncertainty analysis for laboratory or field tracer experiments. *Computers & Geosciences*, 36(9), 1200-1209. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2010.01.013>
- Thomas, H. (1944). Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. American Chemistry Society*, 66(10), 1664-1666. <https://doi.org/10.1021/ja01238a017>
- Usman, M., Martin, S., Cimetiere, N., Giraudet, S., Chatain, V., & Hanna, K. (2014). Sorption of nalidixic acid onto micrometric and nanometric magnetites: experimental study and modeling. *Applied Surface Science*, 299, 136-145. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.197>
- Vasanth-Kumar, K. (2006). Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 136(2), 197-202. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.018>
- Vasanth-Kumar, K., Porkodi, K., & Rocha, F. (2008). Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 794-804. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.056>
- Vieira-Rodriguez, J., Martins, L., Furtado, L., Pedrosa X., A., Rezende de Almeida, F., Lage-Moreira, A., Sacramento, T., Frédéric, L., Alves-Gurgel, L. (2020). Oxidized renewable materials for the removal of cobalt(II) and copper(II) from aqueous solution using in batch and fixed-bed column adsorption. *Advances in Polymer Technology*, 1-17. <https://doi.org/10.1155/2020/8620431>
- Wierenga, P., & Van-Genuchten, M. (1989). Solute transport through small and large unsaturated soil columns. *Groundwater*, 27(1), 35-42. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1989.tb00005.x>
- Wong, Y., Szeto, Y., Cheung, W., & McKay, G. (2004). Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, 39(6), 695-704. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00152-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00152-3)
- Yan, G., Viraraghavan, T., & Chen, M. (2001). A new model for heavy metal removal in a biosorption column. *Adsorption Science & Technology*, 19(1), 25-43. <https://doi.org/10.1260/0263617011493953>
- Yunnen, C., Ye, W., Chen, L., Lin, G., Jinxia, N., & Rushan, R. (2017). Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of arsenate and arsenic in aqueous solution by organic modified spent grains. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(4), 1847-1854. <https://doi.org/10.15244/pjoes/68869>
- Zhang, X., Shang, Y., Wang, L., Song, Y., Han, R., & Li, Y. (2013). Comparison of Linear and nonlinear regressive analysis in estimating the Thomas model parameters for anionic dye adsorption onto CPB modified peanut husk in fixed-bed column. *Advanced Materials Research*, 791-784. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.2179>
- Zhao, P., Zhang, X., Sun, C., Wu, J., & Wu, Y. (2017). Experimental study of conservative solute transport. *Environ Earth Sciences*, 76, 421. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6734-2>

Cómo citar:

Burgos-Huezo, H., Garfias-Soliz, J., Martel, R., & Salas-García, J. (2024). Análisis de regresión: Enfoque del desempeño de la curva de ruptura en un sistema dinámico. *Ingeniería Investigación y Tecnología*, 25 (01), 1-10. <https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2024.25.1.003>