UNIVERSIDAD DE CUENCA

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

Herramientas avanzadas en el proceso de biosorción de Ciprofloxacina en columna

Trabajo de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico

Autores:

Jonnathan Andres Aguilar Pacheco

CI: 0106204266

jonathan.aguilar@outlook.es

Stalin Mauricio Coronel Romero

CI: 1104660046

stalin_coronel@hotmail.com

Directora:

Dra. Luisa Mayra Vera Cabezas

CI: 0151512225

Cuenca, Ecuador

30-junio-2021

Resumen

En este trabajo, se investigó la remoción de ciprofloxacina en aguas sintéticas en columna de lecho fijo a escala de laboratorio y planta piloto utilizando como bioadsorbentes el bagazo de caña (BCA) y la mazorca de maíz (MZM). Se utilizó herramientas avanzadas como redes neuronales artificiales (RNAs) y software especializado para el modelado y simulación de la adsorción de ciprofloxacina (CFX) con ambos residuos agroindustriales. A escala de laboratorio la MZM presentó una capacidad de adsorción de 1,98 $mg \cdot g^{-1}$ mientras que con BCA se obtuvo 1,28 $mg \cdot g^{-1}$ en iguales condiciones de operación (concentración de CFX=5 $mg \cdot L^{-1}$, caudal=7 $mL \cdot min^{-1}$, diámetro de la columna= 2,2 cm). A escala de planta piloto (caudal=28 $mL \cdot min^{-1}$, diámetro de la columna= 4,4 cm) la capacidad de adsorción para el BCA fue de 1,097 $mg \cdot g^{-1}$, y para la MZM de 0,786 $mg \cdot g^{-1}$. El modelo empírico matemático que mejor reprodujo la curva de ruptura de CFX en ambos biosorbentes y ambas escalas fue el modelo de Dosis-Respuesta. El modelado de las curvas de ruptura con redes neuronales artificiales presentó coeficientes de correlación (R^2) muy altos, mediante un análisis de sensibilidad se determinó que la red creada en Tensorflow es más robusta que la red en Matlab para ambas escalas y ambos materiales biosorbentes. La simulación dinámica a escala de laboratorio para el BCA con Aspen Adsorption se generó una curva de avance con mejor ajuste a los datos experimentales que usando Comsol Multiphysics, sin embargo, usando MZM el ajuste es mayor en Comsol Multiphysics para ambas escalas.

Palabras clave: Ciprofloxacina. Bagazo de caña. Mazorca de maíz. Biosorción. Modelado. Simulación. Redes neuronales artificiales. Aspen Adsorption. Comsol Multiphysics. Tensorflow. Matlab.

Jonnathan Andrés Aguilar Pacheco
Stalin Mauricio Coronel Romero

Abstract

In this work, the removal of ciprofloxacin in synthetic waters was investigated in fixed bed column at laboratory and pilot plant scale using sugarcane bagasse (SCB) and corn cob (CC) as bioadsorbents. Advanced tools such as artificial neural networks(ANN) and specialized software were used for the modeling and simulation of the adsorption of ciprofloxacin (CFX) with both agro-industrial wastes. On a laboratory scale, corncob has an adsorption capacity of 1.98 $mg \cdot g^{-1}$ while sugarcane bagasse has 1,28 $mg \cdot g^{-1}$ under the same operating conditions (CFX concentration=5 $mg \cdot L^{-1}$, flow rate = 7 $mL \cdot min^{-1}$, column diameter = 2.2 cm). At the pilot plant scale (flow rate= 28 $mL \cdot min^{-1}$) the adsorption capacity for the SCB is 1,097 $mg \cdot g^{-1}$ as for the CC is 0.786 $mg \cdot g^{-1}$, being lower in both cases. The empirical mathematical model that best reproduced the CFX breakthrough curve in SCB and CC at both scales was the Dose-Response model. The modeling of the rupture curves with ANN presented very high correlation coefficients (R^2), it was determined that the network created in Tensorflow is more robust than the network in Matlab for both scales and both biosorbent materials by means of a sensitivity analysis. The dynamic simulation at laboratory scale for the SCB with Aspen Adsorption generated a breakthrough curve with better fit to the experimental data than using Comsol Multiphysics, however, using CC the fit is greater in Comsol Multiphysics for both scales.

Keywords: Ciprofloxacin. Sugarcane bagasse. Corncobs. Biosorption. Modeling. Simulation. Artificial neural networks. Aspen Adsorption. Comsol Multiphysics. Tensorflow. Matlab.

Jonnathan Andrés Aguilar Pacheco
Stalin Mauricio Coronel Romero

Índice de Contenido

1. Marco Teórico 23
1.1. Contaminantes Emergentes 23
1.1.1 Contaminación del Agua 23
1.1.2 Contaminantes Emergentes: Definición y Características 23
1.1.3 Clasificación y Tipos de Contaminantes Emergentes 25
1.1.4 Fármacos 25
1.1.5 Ciprofloxacina 28
1.1.6 Métodos de Remoción de Contaminantes Emergentes 30
1.1.7 Marco Legal Para Contaminantes Emergentes 33
1.2. Proceso de Biosorción 34
1.2.1 Mecanismos del Proceso de Biosorción 34
1.2.2 Biosorción en Tanque Agitado 36
1.2.3 Biosorción en Columnas 37
1.2.4 Factores de Importancia en la Biosorción 37
1.3. Residuos Agroindustriales 38
1.3.1 Generalidades 38
1.3.2 Bagazo de Caña 39
1.3.3 Mazorca de Maíz 40
1.4. Modelado de Procesos 40
1.4.1 Modelado: Generalidades 40
1.4.2 Modelado en Procesos de Adsorción 40
1.5. Redes Neuronales Artificiales 45
1.5.1 Definición, Importancia y Ventajas 45
1.5.2 Elementos Básicos 47
1.5.3 Arquitectura, Aprendizaje y Validación 50
1.5.4 Maneras de Programar Redes Neuronales 53
1.5.5 Uso de Redes Neuronales en Ingeniería Química 55
1.6. Simulación de Procesos 56
1.6.1 Generalidades 56
1.6.2 Simulación Dinámica 57
1.6.3 Softwares de Simulación 57
2. Metodología 59
2.1. Experimentación 59
2.1.1 Preparación de Biosorbentes 59
2.1.2 Preparación de las Soluciones Acuosas. 62

2.1.3 Parámetros de las Columnas 62
2.1.4 Experimentación a Escala de Laboratorio 63
2.1.5 Experimentación a Escala de Planta Piloto 65
2.2. Modelado Empírico Matemático 67
2.3. Modelado y Simulación Dinámica en Redes Neuronales 68
2.3.1 Construcción de la Arquitectura de la RNA en Matlab 68
2.3.2 Construcción de la Arquitectura de la RNA en Tensorflow-Keras 70
2.3.3 Análisis de Sensibilidad 71
2.4. Simulación Dinámica. 72
2.4.1 Simulación en Aspen Adsorption 73
2.4.2 Simulación en Comsol Multiphysics 80
3. Resultados y Discusión 84
3.1. Curvas de Ruptura 84
3.1.1 Escala de Laboratorio 84
3.1.2 Escala de Planta Piloto 86
3.2. Modelado Empírico-Matemático 89
3.1.1 Escala de Laboratorio 89
3.1.2 Escala de Planta Piloto 99
3.3. Modelado y Simulación Usando RNAs 109
3.3.1 Optimización de la Arquitectura de la RNA en Matlab 109
3.3.2 Modelado del Proceso con la RNA de Matlab 112
3.3.3 Optimización de la Arquitectura de la RNA en Tensorflow Keras 117
3.3.4 Modelado del Proceso con la RNA de Tensorflow Keras 128
3.3.5 Análisis de Sensibilidad 135
3.4. Simulación Dinámica 136
3.4.1 Simulación a Escala de Laboratorio 136
3.4.2 Simulación a Escala de Planta Piloto 141
4. Conclusiones y Recomendaciones 147
5. Bibliografía 149
6. Anexos 166

Índice de Figuras

Figura 1. Rutas y Destinos de los Contaminantes Emergentes 24
Figura 2. Mapa Conceptual de la Clasificación de Contaminantes Emergentes 25
Figura 3. Ruta metabólica para aumentar la polaridad de fármacos 26
Figura 4. Representación esquemática de la Ciprofloxacina y del Norfloxacino 28
Figura 5. Formas iónicas de la Ciprofloxacina basadas en el pKa 29
Figura 6. Tipos de filtración por membrana clasificado por rangos de tamaño de poro 31
Figura 7. Curvas de las ecuaciones 42
Figura 8. Elementos básicos de una neurona 47
Figura 9. Ejemplo de una red neuronal y sus capas completamente conectadas 50
Figura 10. Perceptrón simple 50
Figura 11. Perceptrón multicapa 51
Figura 12. Esquema de un Grafo Computacional usado en Tensorflow 54
Figura 13. Bagazo de Caña (BCA) seco 59
Figura 14. Proceso de trituración del bagazo de caña 59
Figura 15. Tamizado del bagazo de caña 60
Figura 16. Mazorca de maíz seca 60
Figura 17. Proceso de trituración de la mazorca de maíz 61
Figura 18. Tamizado de la mazorca de maíz 61
Figura 19. Columna de adsorción y esquema de montaje a escala de laboratorio 63
Figura 20. Montaje de las columnas de adsorción a escala de laboratorio 64
Figura 21. Bomba peristáltica 64
Figura 22. Efluentes del lavado de la columna 66
Figura 23. Montaje de las columnas de adsorción a escala piloto 67
Figura 24. Diagrama del montaje de las columnas de adsorción a escala piloto 67
Figura 25. Estructura de la red neuronal en Neural Net Fitting de Matlab 69
Figura 26. Transferencia de masa en la columna de adsorción y en el adsorbente 74
Figura 27. Esquema de la difusión en macroporos 76
Figura 28. Diagrama de flujo para el proceso de adsorción en Aspen Adsorption. 80
Figura 29. Geometría y malla de la columna de adsorción en Comsol Multiphysics 81
Figura 30. Curva de ruptura Ciprofloxacina en BCA a escala de laboratorio 85
Figura 31. Curva de ruptura Ciprofloxacina en MZM a escala de laboratorio 86
Figura 32. Curva de ruptura Ciprofloxacina en Bagazo de caña a escala de planta piloto 87

Figura 33. Curva de ruptura Ciprofloxacina en Mazorca de Maíz a escala de planta piloto ... 87
Figura 34. Efecto del escalado en las curvas de ruptura ... 88
Figura 35. Modelos de Adams-Bohart y Adams-Bohart 2 para BCA a escala de laboratorio 89
Figura 36. Comparación de modelos Adams Bohart y Adams Bohart 2 para BCA a escala de laboratorio ... 90
Figura 37. Modelos de Dosis-Respuesta y Thomas para BCA a escala de laboratorio ... 90
Figura 38. Comparación de modelos Dosis-Respuesta y Thomas para BCA a escala de laboratorio ... 91
Figura 39. Modelos de Wolborska y Yoon-Nelson para BCA a escala de laboratorio ... 91
Figura 40. Modelo de Clark para BCA a escala de laboratorio ... 92
Figura 41. Comparación de modelos Yoon-Nelson, Wolborska y Clark para BCA a escala de laboratorio ... 92
Figura 42: Modelos de Wang y BDST para BCA a escala de laboratorio ... 93
Figura 43. Comparación de modelos BDST y Wang para BCA a escala de laboratorio ... 93
Figura 44. Modelos de Adams-Bohart y Adams-Bohart 2 para MZM a escala de laboratorio ... 94
Figura 45. Comparación de modelos Adams Bohart y Adams Bohart 2 para MZM a escala de laboratorio ... 94
Figura 46. Modelos de Thomas y Dosis-Respuesta para MZM a escala de laboratorio ... 95
Figura 47. Comparación de los modelos de Thomas y Dosis Respuesta para MZM a escala de laboratorio ... 95
Figura 48. Modelos de Wolborska y Yoon y Nelson para MZM a escala de laboratorio ... 96
Figura 49. Modelo de Clark para MZM a escala de laboratorio ... 96
Figura 50. Comparación de los modelos Yoon y Nelson, Wolborska y Clark para MZM a escala de laboratorio ... 97
Figura 51. Modelos de BDST y Wang para MZM a escala de laboratorio ... 97
Figura 52. Comparación de los modelos BDST, Wang y Clark para MZM a escala de laboratorio ... 98
Figura 53. Modelos de Adams Bohart y Adams Bohart 2 para BCA a escala de planta piloto ... 100
Figura 54. Comparación de modelos Adams-Bohart 1 y 2 para BCA a escala de planta piloto ... 100
Figura 55. Modelos Dosis-Respuesta y Thomas para BCA a escala de planta piloto ... 101

Figura 56. Comparación de modelos Dosis-respuesta y Thomas para BCA a escala de planta piloto 101
Figura 57. Modelos de Yoon-Nelson y Wolborska para BCA a escala de planta piloto 102
Figura 58. Modelo de Clark para BCA a escala de planta piloto 102
Figura 59. Comparación de modelos de Clark, Wolborska y Yoon y Nelson para BCA a escala de planta piloto 103
Figura 60. Modelos de BDST y Wang para BCA a escala de planta piloto 103
Figura 61. Comparación de modelos BDST y Wang para BCA a escala de planta piloto 104
Figura 62. Modelos de Adams Bohart 1 y 2 para MZM a escala de planta piloto 104
Figura 63. Comparación de modelos Adams Bohart y Adams Bohart 2 para MZM a escala de planta piloto 105
Figura 64. Modelos de Thomas y Dosis-Respuesta para MZM a escala de planta piloto 105
Figura 65. Comparación de los modelos de Thomas, Dosis Respuesta para MZM a escala de planta piloto 106
Figura 66. Modelos de Yoon y Nelson y Wolborska para MZM a escala de planta piloto 106
Figura 67. Modelo de Clark para MZM a escala de planta piloto 107
Figura 68. Comparación de los modelos Yoon y Nelson, Wolborska y Clark para MZM a escala de planta piloto 107
Figura 69. Modelos de BDST y Wang para MZM a escala de planta piloto 108
Figura 70. Comparación de los modelos BDST y Wang para MZM a escala de planta piloto 108
Figura 71. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa oculta para BCA con matlab 111
Figura 72. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa oculta para MZM con matlab 111
Figura 73. Topología de la red neuronal construida en nftools de matlab para BCA y MZM. 112
Figura 74. Rendimiento del entrenamiento de las RNAs para BCA y MZM en matlab. 113
Figura 75. Regresión lineal de los valores experimentales y predichos por la red para BCA en matlab 113
Figura 76. Regresión lineal de los valores experimentales y predichos por la red para MZM en matlab 114

Figura 77. Comparación de curvas de ruptura con BCA a escala de laboratorio usando la RNA de matlab. 115
Figura 78. Comparación de curvas de ruptura con BCA a escala de planta piloto usando la RNA de matlab. 115
Figura 79. Comparación de curvas de ruptura con MZM a escala de laboratorio usando la RNA de matlab. 116
Figura 80. Comparación de curvas de ruptura con MZM a escala de planta piloto usando la RNA de matlab. 116
Figura 81. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 1 para BCA, en la capa 2 18 neuronas. 122
Figura 82. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 1 para BCA, la capa 2 está desactivada. 123
Figura 83. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 1 para MZM, en la capa 2 18 neuronas. 123
Figura 84. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 1 para MZM, la capa 2 está desactivada. 124
Figura 85. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 2 para BCA, en la capa 1 58 neuronas. 124
Figura 86. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 2 para BCA, en la capa 1 44 neuronas. 125
Figura 87. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 2 para MZM, en la capa 1 32 neuronas. 125
Figura 88. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 2 para MZM, en la capa 1 64 neuronas. 126
Figura 89. Gráfica para optimización del número de iteraciones para BCA, capa 1 44 neuronas, capa 2 4 neuronas. 127
Figura 90. Gráfica para optimización del número de iteraciones para MZM, capa 1 32 neuronas, capa 2 22 neuronas. 127
Figura 91. Gráfica para optimización del número de iteraciones para MZM, capa 1 64 neuronas, capa 2 8 neuronas. 128
Figura 92. Topología de la red neuronal construida en tensorflow para BCA 129
Figura 93. Primera topología de la red neuronal 1 construida en tensorflow para MZM. 129
Figura 94. Segunda topología de la red neuronal 2 construida en tensorflow para MZM. ... 130

Figura 95. Regresión lineal de los valores experimentales y predichos por la red para BCA en Tensorflow. 131
Figura 96. Regresión lineal de los valores experimentales y predichos por la red (32-22) para MZM en Tensorflow. 131
Figura 97. Regresión lineal de los valores experimentales y predichos por la red (64-8) para MZM en Tensorflow. 132
Figura 98. Comparación de curvas de ruptura con BCA a escala de laboratorio usando la RNA de Tensorflow. 133
Figura 99. Comparación de curvas de ruptura con BCA a escala de laboratorio usando la RNA de Tensorflow. 133
Figura 100. Comparación de curvas de ruptura con MZM a escala laboratorio usando la RNA de Tensorflow. 134
Figura 101. Comparación de curvas de ruptura con MZM a escala piloto usando la RNA de Tensorflow. 134
Figura 102. Curva de ruptura experimental y simulada en Aspen Adsorption en BCA 137
Figura 103. Curva de ruptura experimental y simulada en Aspen Adsorption en Mazorca de Maíz 137
Figura 104. Curva de ruptura experimental y simulada en Comsol Multiphysics en BCA a escala de laboratorio 138
Figura 105. Curva de ruptura experimental y simulada en Comsol Multiphysics en Mazorca de Maíz a escala de laboratorio. 139
Figura 106. Saturación del lecho de BCA a escala de laboratorio con respecto al tiempo ... 140
Figura 107. Saturación del lecho de Mazorca de maíz con respecto al tiempo 140
Figura 108. Curva de ruptura experimental y simulada en Aspen Adsorption en BCA 141
Figura 109. Curva de ruptura experimental y simulada en Aspen Adsorption en MZM 142
Figura 110. Curva de ruptura experimental y simulada en Comsol Multiphysics en BCA a escala de planta piloto. 143
Figura 111. Curva de ruptura experimental y simulada en Comsol Multiphysics en Mazorca de Maíz a escala de planta piloto 143
Figura 112. Saturación del lecho de BCA a escala de planta piloto con respecto al tiempo . 144
Figura 113. Saturación del lecho de MZM a escala de planta piloto con respecto al tiempo 145

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de la Ciprofloxacina y Norfloxacino.....29
Tabla 2. Diferencias entre la adsorción física y química 35
Tabla 3. Composición química de varios residuos agroindustriales.....38
Tabla 4. Funciones de Activación.....49
Tabla 5. Parámetros de operación ensayos a escala de laboratorio 63
Tabla 6. Parámetros de operación ensayos a escala piloto 66
Tabla 7. Resumen de los modelos empíricos.....68
Tabla 8. Mecanismos de aprendizaje en nftool.....69
Tabla 9. Funciones de activación en Tensorflow.....71
Tabla 10. Optimizadores en Tensorflow.....71
Tabla 11. Propiedades físico-químicas del bagazo de caña y mazorca de maíz.....72
Tabla 12. Parámetros de la isoterma de Langmuir 80
Tabla 13. Parámetros de las columnas a escala de laboratorio 84
Tabla 14. Parámetros de las columnas a escala de planta piloto 86
Tabla 15. Parámetros de los modelos Yoon y Nelson y Wang.....98
Tabla 16. Parámetros de los modelos Thomas y Dosis Respuesta 99
Tabla 17. Parámetros de los modelos Yoon y Nelson y Wang.....109
Tabla 18. Parámetros de los modelos Thomas y Dosis Respuesta 109
Tabla 19. Evaluación del mecanismo de aprendizaje RNA de matlab para BCA 110
Tabla 20. Evaluación del mecanismo de aprendizaje de la RNA de matlab para MZM 110
Tabla 21. Parámetros de evaluación de curvas de ruptura elaboradas con la RNA de matlab 114
Tabla 22. Función de activación en Tensorflow para BC.....117
Tabla 23. Función de activación en Tensorflow para BC.....118
Tabla 24. Función de activación en Tensorflow para MZ 119
Tabla 25. Función de activación en Tensorflow para MZM 120
Tabla 26. Resumen de la selección de la función de activación en Tensorflow.....120
Tabla 27. Optimizador en Tensorflow para BC.....121
Tabla 28. Optimizadores en Tensorflow para MZM 121
Tabla 29. Resumen de la selección del optimizador en Tensorflow.....121
Tabla 30. Resumen del número de neuronas óptimo para cada red neuronal.....126
Tabla 31. Resumen del número de iteraciones óptimo para cada red neuronal.....128

Tabla 32. Parámetros de evaluación de curvas de ruptura elaboradas con la RNA de Tensorflow 132
Tabla 33. Resumen de los parametros promed obtenidos en el analisis de sensibilidad de la RNA con matlab y tensorflow para el BCA a sus diferentes escalas 135
Tabla 34. Resumen de los parametros promedios obtenidos en el analisis de sensibilidad de la RNA con matlab y tensorflow para la MZM a sus diferentes escalas 136
Tabla 35. Evaluación de la simulación con Aspen Adsorption a escala de laboratorio 138
Tabla 36. Parámetros de la columna a escala de laboratorio Comsol Multiphysics 139
Tabla 37. Parámetros de la columna a escala piloto Aspen Adsorption 142
Tabla 38. Parámetros de la columna a escala piloto Comsol Multiphysics 144
Tabla 39. Resumen del R^2 obtenido por los modelos empíricos para las curvas de ruptura de BCA y MZM 145
Tabla 40. Resumen del R^2 obtenido para las simulaciones de las curvas de ruptura de BCA y MZM a sus diferentes escalas 146

Índice de Ecuaciones

Ecuación (1). Expresión matemática del modelo de Thomas 41
Ecuación (2). Expresión linealizada del modelo de Thomas 41
Ecuación (3). Expresión matemática del modelo de Adams-Bohart 42
Ecuación (4). Expresión alternativa del modelo de Adams Bohart. 42
Ecuación (5). Segunda expresión matemática del modelo de Adams-Bohart 42
Ecuación (6). Segunda expresión alternativa del modelo de Adams-Bohart 42
Ecuación (7). Expresión matemática del modelo de Yoon y Nelson 43
Ecuación (8). Expresión linealizada del modelo de Yoon y Nelson 43
Ecuación (9). Expresión matemática del modelo Dosis-Respuesta en función del volumen .. 43
Ecuación (10). Expresión linealizada del modelo Dosis-Respuesta en función del volumen . 43
Ecuación (11). Expresión matemática del modelo Dosis-Respuesta en función del tiempo ... 44
Ecuación (12). Expresión linealizada del modelo Dosis-Respuesta en función del tiempo 44
Ecuación (13). Expresión linealizada del modelo de Wolborska 44
Ecuación (14). Expresión matemática del modelo BDST linealizada por Hutchins 44
Ecuación (15). Expresión matemática del modelo de Wang 45
Ecuación (16). Expresión matemática del modelo de Clark 45
Ecuación (17). Expresión linealizada del modelo de Clark 45
Ecuación (18). Función sumatoria de entradas ponderadas 48
Ecuación (19). Función productoria de entradas ponderadas 48
Ecuación (20). Función máximo de las entradas ponderadas 48
Ecuación (21). Ecuación del mecanismo de aprendizaje de neuronas 52
Ecuación (22). Expresión matemática para el Volumen del efluente 62
Ecuación (23). Expresión para la capacidad de adsorción útil 62
Ecuación (24). Expresión para la capacidad de adsorción total 63
Ecuación (25). Expresión para la altura del lecho no utilizada 63
Ecuación (26). Primera expresión para la similitud geométrica 65
Ecuación (27). Segunda expresión para la similitud geométrica 65
Ecuación (28). Ecuación para determinar el área transversal 65
Ecuación (29). Expresión para el volumen del lecho 65
Ecuación (30). Expresión para la densidad del lecho 65
Ecuación (31). Expresión para la masa de biosorbente 65
Ecuación (32). Expresión del error cuadrado medio (MSE) 70

Ecuación (33). Expresión para la sensibilidad de la entrada i 72
Ecuación (34). Expresión de la suma de errores cuadrados (SSE) 72
Ecuación (35). Expresión de la suma media de errores porcentuales (MPE) 73
Ecuación (36). Expresión del coeficiente de determinación (R^2) 73
Ecuación (37). Balance de masa en la fase líquida 74
Ecuación (38). Balance de masa en la fase líquida de Aspen en función del lecho 74
Ecuación (39). Expresión para el cálculo de la dispersión axial 75
Ecuación (40). Expresión para determinar el número de Peclet 75
Ecuación (41). Expresión de balance de masa para la difusión en macroporos 76
Ecuación (42). Expresión para el coeficiente de difusión molecular 76
Ecuación (43). Expresión para el coeficiente de Knudsen 77
Ecuación (44). Expresión para el coeficiente de difusión de los poros 77
Ecuación (45). Expresión para la tortuosidad 77
Ecuación (46). Expresión para el coeficiente de difusión superficial 78
Ecuación (47). Expresión para el coeficiente de difusión efectivo 78
Ecuación (48). Capacidad de adsorción para la isoterma de Langmuir 78
Ecuación (49). Derivada de la función de transferencia de masa en el adsorbente 78
Ecuación (50). Tasa de adsorción del adsorbato según el modelo de parámetros agrupados . 78
Ecuación (51). Expresión de Wakao para determinación de resistencia a la transferencia de masa externa 79
Ecuación (52). Expresión de Wakao para el número de Sherwood 79
Ecuación (53). Expresión para el número de Schmidt 79
Ecuación (54). Expresión para la resistencia global a la transferencia de masa 79
Ecuación (55). Expresión para la resistencia global a la transferencia de masa incluyendo la difusión superficial 79
Ecuación (56). Balance de masa para transporte de especies diluidas en medios porosos 82
Ecuación (57). Vector de flujo de masa 82
Ecuación (58). Expresión para el coeficiente de difusión 82
Ecuación (59). Expresión de la ley de Darcy 82
Ecuación (60). Expresión de Carman-Kozeny 82
Ecuación (61). Expresión para el módulo de EDP en forma de coeficientes 83
Ecuación (62). Expresión simplificada para el módulo de EDP en forma de coeficientes 83

Nomenclatura

A	Área transversal de la columna (cm^2)
A_C	Constante del modelo de Clark
α	Constante del modelo de Dosis-Respuesta ($mL \cdot mL^{-1}$).
α_a	Coeficiente de adsorción del módulo EDP en forma de coeficientes (m^{-2})
α_c	Coeficiente de convección del flujo del módulo EDP en forma de coeficientes (m^{-1})
β	Coeficiente de convección del módulo EDP en forma de coeficientes (m^{-1}).
β_a	Coeficiente cinético de trasferencia de masa externo (min^{-1})
C	Concentración final ($mg \cdot L^{-1}$)
C_e	Concentración en el equilibrio ($mg \cdot L^{-1}$)
C_{exp}	Concentración final experimental($mg \cdot L^{-1}$)
C_{pred}	Concentración final predicha por la RNA ($mg \cdot l^{-1}$)
C_o	Concentración inicial ($mg \cdot L^{-1}$)
$C_{L,i}$	Concentración de CFX en la fase líquida ($mol \cdot m^{-3}$)
$C_{S,i}$	Concentración de CFX en la fase sólida ($mol \cdot m^{-3}$)
c_d	Coeficiente de difusión del módulo EDP en forma de coeficientes
γ	Fuente de flujo conservarito del módulo EDP en forma de coeficientes (m^{-1}).
D	Diámetro de la columna a escala de planta piloto (cm)
D_e	Coeficiente efectivo de difusión ($m^2 \cdot s^{-1}$)
$D_{F,i}$	Coeficiente de transferencia de masa en los macroporos ($m^2 \cdot s^{-1}$)
$D_{F,i}$	Coeficiente de difusión del fármaco en el fluido ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_i	Coeficiente de difusión del fármaco en Comsol Multiphysics ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_m	Coeficiente de difusión molecular ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_p	Coeficiente efectivo de difusión porosa ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_s	Coeficiente de difusión superficial ($m^2 \cdot s^{-1}$)
D_k	Coeficiente de Knudsen ($m^2 \cdot s^{-1}$)
d	Diámetro de la columna a escala de laboratorio (cm)
d_a	Coeficiente de masa o amortiguación ($s^2 \cdot m^{-2}$).
d_p	Diámetro de las partículas del lecho (m)
E_z	Coeficiente de dispersión axial
M_S	Peso molecular del solvente ($g \cdot mol^{-1}$)
M_{CFX}	Peso molecular de la ciprofloxacina ($g \cdot mol^{-1}$)
m_B	Masa del biosorbente (mg)
n	Número total de datos.
n_M	Parámetro empírico del solvente del modelo de difusión en macroporos.
n_F	Constante de Freundlich determinada por lotes
N_o	Capacidad dinámica del lecho (mg $dm^{-3)}$
Pe	Número de Peclet.
Q	Caudal de alimentación (mL/min)
q_b	Capacidad de adsorción útil ($mg \cdot g^{-1}$)
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio ($mg \cdot g^{-1}$)
q_m	Capacidad de adsorción máxima en la isoterma de Langmuir($mg \cdot g^{-1}$)
q_{prom}	Capacidad de adsorción promedio ($mg \cdot g^{-1}$)
q_o	Capacidad de adsorción en el modelo de Thomas
q_s	Capacidad de adsorción total ($mg \cdot g^{-1}$),
R^2	Coeficiente de determinación
r	Constante del modelo de Clark (min^{-1})
r_p	Radio de las partículas del biosorbente (m)
Re	Número de Reynolds.
ρ_B	Densidad del lecho ($kg \cdot m^{-3}$)
ρ_P	Densidad de partícula ($kg \cdot m^{-3}$)
ρ_s	Densidad del biosorbente($kg \cdot m^{-3}$)
S_i	Sensibilidad del modelo i
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
SSE	Suma de errores cuadrados
T	Temperatura (°C o K)
t	Tiempo (min)
t_b	Tiempo de ruptura(min), cuando C/C_o=0,05

e_a	Coeficiente de masa ($s^2 \cdot m^{-2}$)
ϵ_B	Porosidad del medio absorbente (lecho empacado)
f	Término fuente del módulo EDP en forma de coeficientes (m^{-2})
H	Altura del lecho a escala de planta piloto (cm)
h	Altura del lecho a escala de laboratorio (cm)
$\boldsymbol{J}_i$	Vector de flujo de masa ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
κ	permeabilidad del medio poroso (m^2)
K	Constante de velocidad de adsorción del modelo BDST ($l\ mg^{-1}\ min^{-1}$)
K_{AB}	Constante de cinética del modelo de Adams - Bohart ($l \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$)
K_i	Coeficiente global de transferencia de masa (s^{-1}),
K_f	Coeficiente de película del modelo LDF
K_L	Constante de la isoterma de Langmuir ($l \cdot mg^{-1}$)
K_{th}	Constante de velocidad del modelo de Thomas ($mL \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}$)
K_W	Constante de velocidad de Wang (min^{-1})
K_{YN}	Constante de proporcionalidad de Yoon-Nelson (min^{-1})
LUB	Longitud de lecho no utilizada (cm)
MSE	Error cuadrado medio
MSE_i	Error cuadrado del modelo cuando falta la entrada *i*
MPE	Suma media de los errores porcentuales
t_b	Tiempo de saturación (min)cuando C/C_o=0,85
τ	Tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial (min)
$\tau_{F,i}$	Tortuosidad de la solución en el adsorbente
$\tau_{P,i}$	Tortuosidad de la partícula en el adsorbente
u_D	Velocidad de Darcy ($m \cdot s^{-1}$)
u_{EDP}	Variable dependiente del módulo EDP en forma de coeficientes
U_o	Velocidad de flujo lineal ($cm\ min^{-1}$)
μ	Viscosidad dinámica del fluido (Pa·s o cP)
μ_s	Viscosidad dinámica de la solución (Pa·s o cP)
V_{ef}	Volumen del efluente (mL o L)
V_B	Volumen del lecho (l)
V_m	Volumen molar del adsorbato o soluto ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
v	Velocidad superficial del fluido sobre el lecho poroso.
w_{ij}	Peso de conexión entre la neurona *i* y la neurona *j*
x_{ij}	Valores de entrada a la neurona *i* hacia la neurona *j*
$X_{i,exp}$	Valores de C/Co obtenidos experimentalmente
$X_{i,pred}$	Valores de C/Co obtenidos en simuladores o RNAs
Z	Altura del lecho a cualquier escala (cm)

Cláusula de Propiedad Intelectual

Jonnathan Andres Aguilar Pacheco autor del trabajo de titulación "Herramientas avanzadas en el proceso de biosorción de Ciprofloxacina en columna", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 30 de junio de 2021

Jonnathan Andres Aguilar Pacheco

C.I: 0106204266

Cláusula de Propiedad Intelectual

Stalin Mauricio Coronel Romero autor del trabajo de titulación "Herramientas avanzadas en el proceso de biosorción de Ciprofloxacina en columna", certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, 30 de junio de 2021

Stalin Mauricio Coronel Romero

C.I: 1104660046

Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Jonnathan Andres Aguilar Pacheco en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Herramientas avanzadas en el proceso de biosorción de Ciprofloxacina en columna", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 29 de junio de 2021

Jonnathan Andres Aguilar Pacheco

C.I: 0106204266

Cláusula de licencia y autorización para publicación en el Repositorio Institucional

Stalin Mauricio Coronel Romero en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "Herramientas avanzadas en el proceso de biosorción de Ciprofloxacina en columna", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el repositorio institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, 30 de junio de 2021

Stalin Mauricio Coronel Romero

C.I: 1104660046

Dedicatoria

A:

Dios, pilar fundamental en mi vida, el cual la ha fortalecido y ha llenado de bendiciones.

Mis padres Fausto y Luz, por su sacrificio, consejos, apoyo y amor incondicional, los cuales han sido la razón para seguir adelante sin mirar atrás y sin ellos este trabajo no sería posible, mis hermanos por sus palabras de aliento y motivación para cumplir cada uno de mis objetivos.

Jonnathan

A toda mi familia, amigos y cada persona en mi camino que me ha brindado su confianza, apoyo y cariño necesario para llegar a este punto de la vida.

Stalin.

Agradecimientos

En primer lugar, es necesario agradecer enormemente al personal del Centro de Estudios Ambientales de la Universidad de Cuenca por ofrecernos sus instalaciones, recursos, servicios tiempo y ayuda profesional que sin duda fueron esenciales para el desarrollo de este trabajo en tiempos tan difíciles.

A la Dra. Mayra Vera, tutora de este trabajo, quien con sus conocimientos y apoyo nos guio a través de cada una de las etapas de este proyecto para alcanzar los resultados esperados.

Al Ing. Daniel Bermejo, el Ing. Diego Juela y la Ing. Diana Brazales por todo su tiempo, entrega, ayuda y confianza en el desarrollo de este proyecto.

Finalmente, a nuestras familias, docentes, amigos y compañeros de la universidad por los buenos momentos y el crecimiento personal.

Jonnathan y Stalin

1. Marco Teórico

1.1. Contaminantes Emergentes

1.1.1 Contaminación del Agua

El agua es un recurso natural escaso, de vital importancia para el desarrollo sostenible del medio ambiente; durante muchos años, varias toneladas de sustancias químicas activas utilizadas en la agricultura, la industria, la medicina y otros campos se han descargado al medio ambiente, sin tener en consideración las posibles consecuencias a futuro. El problema de la contaminación se comenzó a hacer más evidente a principios del siglo XIX, ya que además comenzó a aumentar el problema de la escasez, el cambio climático y la creciente desertificación del planeta (Barceló & López, 2008).

Un contaminante puede ser definido como un agente físico, químico o biológico que, bajo ciertas condiciones, causan un efecto estético o perjudicial para la vida acuática o aquellos que la consumen. (Goel, 2006). La aparición de estos elementos, así como los cambios en su concentración, se originan en el reconocido "ciclo del agua". Según el ciclo, la principal vía de entrada de los contaminantes al medio acuático son las aguas residuales, incluidas las de origen urbano, industrial, agrícola o ganadero; la prevalencia de cada contaminante depende en gran medida de su tipo y el nivel de eliminación o de atenuación natural que experimenten (Barceló & López, 2008).

La calidad del agua es uno de los retos más grandes que la humanidad enfrenta, por lo que hacerse cargo de estos problemas requiere de políticas, tecnologías y avances científicos a diferentes escalas dependiendo del caso y del contaminante, hasta asegurar que el ciclo del agua no sea una vía de transporte para los contaminantes (Schwarzenbach et al., 2010).

1.1.2 Contaminantes Emergentes: Definición y Características

El término Contaminantes Emergentes (CE) se utiliza a menudo para referirse a compuestos de diferente origen y propiedades químicas, históricamente han sido ignorados debido al desconocimiento de su presencia en el ambiente; aunque por su elevada producción, consumo y continua introducción al medio ambiente no necesitan ser contaminantes persistentes para ocasionar efectos negativos, es por esto que en los últimos años distintos compuestos pertenecientes a este grupo han sido ampliamente estudiados con el fin de conocer los efectos adversos sobre la ecología y la salud (Gil et al., 2012; Petrović et al., 2003).

Hoy en día el término de contaminantes emergentes engloba a distintos y una gran variedad de compuestos químicos (Kuster et al., 2008). Existe información limitada sobre sus posibles efectos sobre la salud humana y el medioambiente, la mayoría de las investigaciones recientes se centran en averiguar la aparición de estos contaminantes orgánicos en aguas superficiales y posibles tecnologías de remoción (Terzić et al., 2008)

Tal como lo indica la Figura 1 los contaminantes emergentes llegan al medio ambiente a partir de diversas fuentes antropogénicas y se distribuyen por varias matrices ambientales, su aparición puede ser puntual o difusa, y depende de varias propiedades como volatilidad, polaridad y propiedades de adsorción, persistencia e interacciones con otras sustancias (Geissen et al., 2015). Estos contaminantes pueden ser móviles y persistentes en el aire, el agua, el suelo, los sedimentos y los receptores ecológicos incluso en concentraciones bajas, por lo que resulta muy difícil conocer el destino y comportamiento en el medio ambiente de cada uno, así como las amenazas a la flora, fauna y la salud humana, ya que la gran mayoría de información sigue siendo desconocida, y a menudo no existen datos satisfactorios para determinar su riesgo (Gavrilescu et al., 2015).

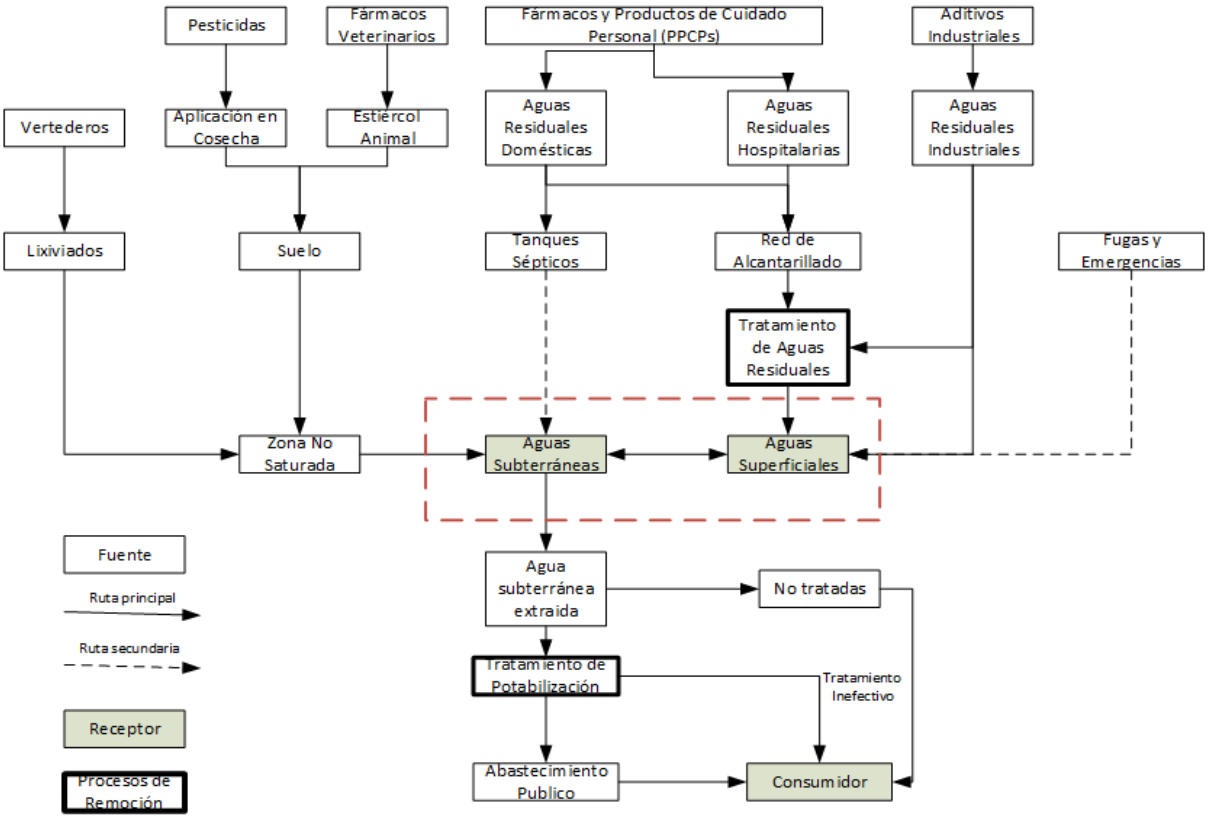


Figura 1. Rutas y Destinos de los Contaminantes Emergentes

Fuente: Modificado a partir de (Gavrilescu et al., 2015)

1.1.3 Clasificación y Tipos de Contaminantes Emergentes

Los contaminantes emergentes pueden ser clasificados de diversas maneras: en base a su origen, naturaleza, uso, efectos potenciales o destino ambiental; muchas veces estas categorías pueden llegar a superponerse para algunos casos particulares creando confusión, así que no existe una lista estandarizada de categorías, pero los principales grupos que se puede encontrar en artículos científicos son los que se detallan en la *Figura 2* (Barceló & López, 2008; Calvo-Flores et al., 2018; González Fuenzalida, 2016; Pérez Álvarez, 2017) .

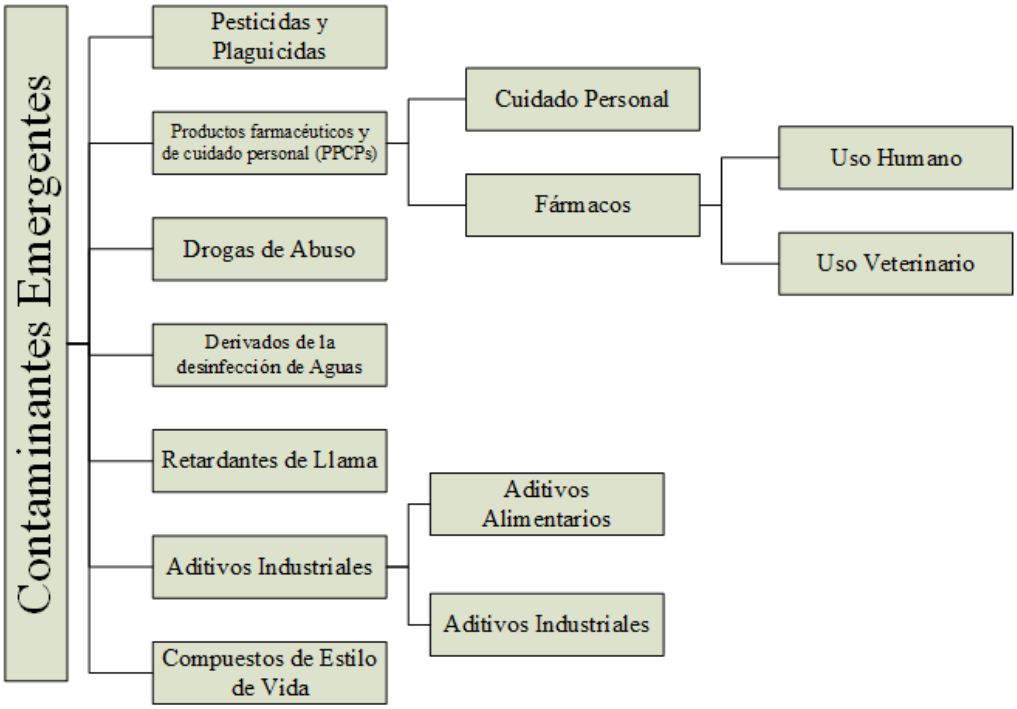


Figura 2. Mapa Conceptual de la Clasificación de Contaminantes Emergentes

Fuente: Autores

1.1.4 Fármacos

Los compuestos farmacéuticos son productos sintéticos o naturales ampliamente utilizados en medicina humana y veterinaria, sus principios activos están diseñados para producir un efecto farmacológico en el organismo implicado y contribuir a su bienestar; los fármacos por lo general son obtenidos por síntesis orgánica y su paso a través de los organismos biológicos no significa una total transformación, son formulaciones complejas cuyos principios activos interactúan con la materia orgánica y bajo condiciones del ecosistema pueden ser potencialmente más tóxicos, más recalcitrantes o más bioacumulables (Cartagena, 2011).

Comportamiento Ambiental. Para poder comprender cómo los fármacos llegan al medio ambiente tras ser excretados por el ser humano es necesario conocer los mecanismos de transformación dentro del organismo, los cuales están muy estudiados para los mamíferos y especies vertebradas acuáticos como se describe en el esquema de la Figura 3, básicamente se trata de reacciones en donde intervienen múltiples tipos de enzimas formando frecuentemente metabolitos más polares que el compuesto original, con la finalidad de mejorar la excreción, por otra parte el mecanismo para organismos invertebrados se encuentra menos estudiado (Daughton & Ternes, 1999).

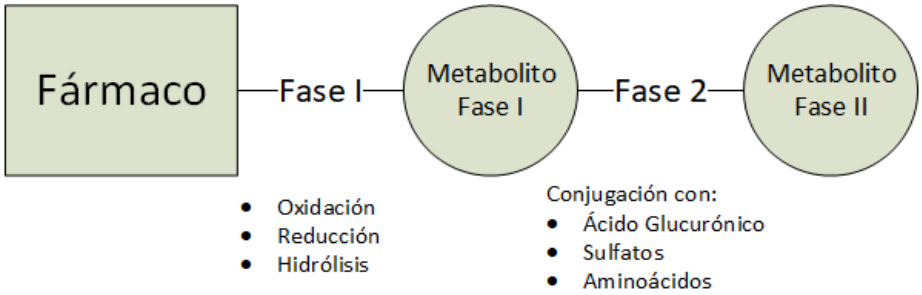


Figura 3. Ruta metabólica para aumentar la polaridad de fármacos

Fuente: Daughton & Ternes (1999)

Las características fisicoquímicas del fármaco, además de los procesos fisiológicos del organismo, influyen en gran medida en la velocidad de transformación del compuesto. Muchos medicamentos y productos metabólicos, se concentran en la bilis de peces (frente a sangre o grasa) a medida que sube la duración de la exposición (Guarino & Lech, 1986). Cuando estos compuestos sobreviven a los cambios metabólicos y otras acciones degradantes o secuestradoras, se dice que presentan persistencia ambiental y esto puede significar un riesgo de exposición para los organismos del medio ambiente, incluso algunos productos de degradación pueden ser más bioactivos que el compuesto original (T. A. Ternes et al., 1999; Velagaleti, 1997).

Aguas Residuales. Las aguas residuales son consideradas la fuente más importante de PPCPs en medioambiente acuático, los sistemas de tratamiento de aguas residuales convencionales los eliminan únicamente de forma parcial (Behera et al., 2011); por lo que generalmente llegan como efluentes a las aguas superficiales receptoras permaneciendo sujetos a atenuación natural baja (Gurr & Reinhard, 2006), gradualmente pueden transferirse a aguas subterráneas a través de zonas hiporreicas (Lewandowski et al., 2011).

En Ecuador se ha encontrado presencia de fármacos en las aguas residuales del Hospital del IESS en Puyo, por ejemplo, el antihistamínico loratadina y los analgésicos antipiréticos antiinflamatorios no esteroideos: diclofenaco, paracetamol, ibuprofeno y ketorolaco(Buenaño Naula & Cevallos Freire, 2018), o antibióticos como los betalactámicos, sulfamidas y tetraciclinas han sido detectados en los ríos de captación y descarga de Balsas, Marcabelí y Piñas (Ordoñez & Gutiérrez, 2019).

En el estudio de Mancero Viscaíno (2019) se determinó que en Unidades de Salud de Tercer Nivel el remanente de PPCPs como sevoflurano, paracetamol y ranitidina que se vierte a fuentes hídricas no está siendo registrado; en el río San Pedro-Guayllabamba-Esmeraldas se encuentran de forma persistente la carbamazepina y el acesulfamo, mientras que sustancias como la cafeína, sulfametoxazol, venlafaxina, O-desmetilvenlafaxina logran degradarse a lo largo del río (Carrasco et al., 2017); mientras que en Ibarra se encontró los fármacos Carbamazepina y Diclofenaco en puntos específicos a lo largo del río Tahuando, en el tramo Olmedo –Ibarra, esta carga de medicamento puede causar toxicidad crónica en organismos acuáticos y perjudicar a los habitantes de la zona que usan el agua para sus actividades de agricultura y acuicultura (García Campaña & Bolaños Guerrón, 2020).

Vertederos. Los vertederos son una práctica común para eliminar residuos sólidos y semisólidos, constituyen la disposición final de muchos fármacos, dentro de éstos los compuestos son metabolizados, disueltos en los lixiviados o adsorbidos en residuos sólidos (Musson & Townsend, 2009). Holm et al. (1995) reportaron grandes cantidades de sulfonamidas y barbitúricos que se habían desechado y permanecido en un vertedero durante años, otros contaminantes en lixiviados de rellenos sanitarios son el ibuprofeno, naproxeno, carbamazepina y fenazona (Eggen et al., 2010) (Daughton & Ternes, 1999). (Kosjek et al., 2009; Slack et al., 2005).

Agua potable. Se ha identificado productos farmacéuticos en agua potable doméstica, la principal causa es la escasez de monitoreos en las rutinas habituales de análisis, esto porque los límites de detección requeridos son muy bajos; varios investigadores han encontrado diclofenaco, bezafibrato, fenazona y carbamazepina en agua potable de Alemania en rangos de nanogramos por litro, su presencia podría provocar efectos a largo plazo de exposición de dosis subterapéutica durante largos periodos de tiempo que deben ser estudiados (Daughton & Ternes, 1999; Schmidt-Bäumler et al., 1999; Stumpf et al., 1996; T. A. Ternes et al., 1999).

Animales Domésticos y Cría de Ganado. Los productos farmacéuticos usados en la acuicultura, la cría de animales de granja o el cuidado de animales no se absorben ni metabolizan completamente *in vivo*, por lo que es más probable encontrarse con concentraciones terapéuticas perjudiciales para humanos (Kim et al., 2011). Se ha reportado altas frecuencias de detección de tetraciclinas y sulfonamidas en aguas superficiales y suelo cerca de instalaciones de compostaje de estiércol porcino (Awad et al., 2014); en Ecuador los resultados de los análisis de (Ramírez-Cando et al., 2019) en las parroquias de Uyumbicho–Amaguaña–Sangolquí en Pichincha demostraron que existen antibióticos del tipo betalactámicos y sulfamidas en el agua de los ríos San Pedro y Pita, este valor se relacionado con la cercanía de las industrias ganaderas a la zona de muestreo.

1.1.5 Ciprofloxacina

Características. La ciprofloxacina (CFX) junto con el norfloxacino pertenecen a la segunda generación de las quinolonas con flúor en la posición 6 del anillo de naftiridina, es decir son fluoroquinolonas (FQ), antibióticos sintéticos utilizados en el tratamiento antimicrobiano contra bacterias gram-negativas y gram-positivas a través de la inhibición de la girasa del ADN. Esta generación se caracteriza por presentar una mayor actividad ante gérmenes gramnegativos comparado con su generación predecesora por a la adición del átomo de flúor, una actividad moderada frente a gram-positivos y nulas ante anaerobios. En la Figura 4. se muestra la estructura química de la ciprofloxacina.(Suárez & Vera, 2011; Veclani & Melchior, 2020)

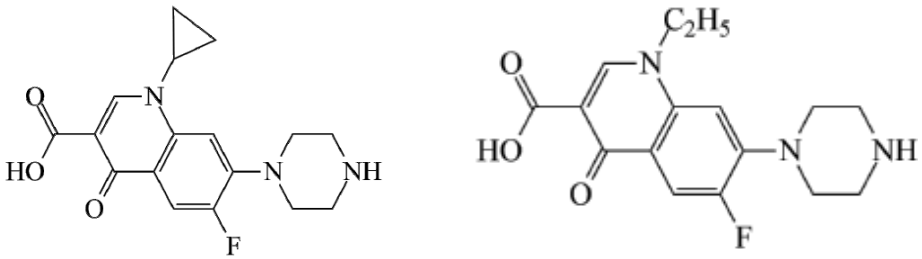


Figura 4. Representación esquemática de la Ciprofloxacina y del Norfloxacino

Fuente: (Veclani & Melchior, 2020)

La ciprofloxacina (CFX) es la fluoroquinolona (FQ) prescrita con mayor frecuencia, debido a que se absorbe rápido y su biodisponibilidad alcanza hasta el 70% de absorción, la administración puede ser por vía oral, intravenosa y en forma oftálmica. La dosis administrada va a depender de la edad, peso del paciente, gravedad y del tipo de infección, sensibilidad del

microorganismo, de esta dosis el 45-62% se excreta sin metabolizar por la orina mientras que el 15-25% por las heces (Alós, 2009; Cué Brugueras et al., 2005; Girardi et al., 2011)

Tabla 1.
Propiedades fisicoquímicas de la Ciprofloxacina y Norfloxacino

Propiedad	Ciprofloxacina	Norfloxacino
Fórmula	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$	$C_{16}H_{18}FN_3O_3$
Peso Molecular (g/mol)	331.35	319.33
Solubilidad (mg/l) (pH=5-7)	150–6190	400–161000
Constante de disociación (p_{Ka})	p_{Ka1} = 5.9 p_{Ka2} = 8.89	p_{Ka1} = 6.2 p_{Ka2} = 8.5

Fuente. (Igwegbe et al., 2021; Wu et al., 2015)

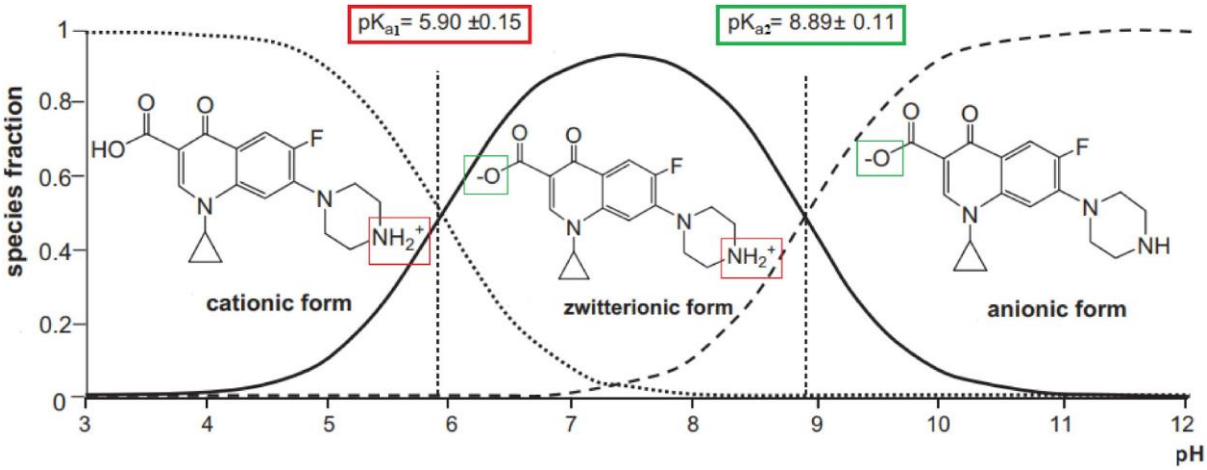


Figura 5. Formas iónicas de la Ciprofloxacina basadas en el pKa

Fuente: Igwegbe et al. (2021)

Peligros en el Ambiente. Los contaminantes emergentes tienen múltiples efectos , algunos pueden ser cancerígenos, mutagénicos, teratogénicos o actuar alterando el sistema endócrino de los organismos (Pachés, 2020), afectando la reproducción de especies acuáticas, algunas veces provocando el desarrollo de intersexualidad y reducción en fecundidad; en los seres humanos una exposición a largo plazo se ha visto relacionada a efectos en la función reproductiva, otros peligros conocidos son la resistencia microbiana y el desarrollo de tumores en animales y humanos (Dhillon et al., 2015; Du et al., 2014; Niemuth & Klaper, 2015; Shore et al., 2014). La presencia de antibióticos promueve la proliferación de bacterias resistentes a antibióticos en aguas receptoras de efluentes de aguas residuales (Martínez, 2008; Valdés & Ángel, 2017; Watkinson et al., 2009); esta resistencia microbiana frente a los antibióticos se

lleva a cabo cuando los fármacos utilizados comúnmente para erradicarlos ya no son eficaces contra ellos (Gestal et al., 2014) estas exposiciones podrían conducir a la formación de comunidades microbianas alteradas que afectan a la cadena alimentaria superior, como en el caso de antibióticos en acuicultura que resulta en un eventual consumo humano (Hirsch et al., 1999).Todo esto constituye un riesgo para seres humanos y medio ambiente, y es actualmente un fenómeno que puede conducir a una crisis global; otro peligro de los antibióticos es que presentan alta genotoxicidad para las algas, en especial las fluoroquinolonas como la Ciprofloxacina (Hartmann et al., 1998), además, los antibióticos tienen el potencial de afectar la fertilidad de suelos (Costanzo et al., 2005; Kinney et al., 2006).

La ciprofloxacina, al no ser metabolizada al 100%, puede llegar al medio ambiente a través de las descargas provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, descarga de las industrias farmacéuticas, actividades de agricultura, acuacultura y ganaderas. Al ingresar estos antibióticos al suelo se desconoce su destino, lo que ha generado un problema de resistencia microbiana (Girardi et al., 2011; Veclani & Melchior, 2020). En un estudio llevado a cabo en india por Larsson *et al.* (2007) se encontró que la concentración de CFX era de 31 mg/l en los efluentes de la planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) para las industrias farmacéuticas. Martínez-Carballo et al. (2007) determinaron que en los suelos fertilizados con estiércol de cerdo pollo y pavo de Austria la concentración de CFX oscila 0,37 mg/kg y al usar los lodos provenientes las depuradoras esta concentración puede aumentar hasta 0,45 mg/kg, resaltando la relevancia de la ecotoxicología de la CFX, dado que esta no es biodegradable. Por el intercambio catiónico se absorbe fuertemente al suelo, pudiendo actuar como reservorio de este y otros antibióticos debiéndose considerar como crítico en términos de ecotoxicidad (K. Kümmerer et al., 2000; Rooklidge, 2004; Vasudevan et al., 2009). Al estudiar los efectos de la CFX en las aguas residuales, arroyos y sedimentos marinos, se detectó una reducción de la diversidad de algas. (Brittan et al., 2003)

1.1.6 Métodos de Remoción de Contaminantes Emergentes

Tratamientos Químicos: Oxidación Avanzada. La oxidación avanzada es una tecnología basada en la generación de radicales hidroxilo que tienen un alto potencial redox capaces de degradar o mineralizar contaminantes orgánicos, por lo que se han utilizado en gran medida como oxidantes en tratamientos de aguas potables y residuales (Beltrán, 2004; Comninellis et al., 2008; Sirtori et al., 2009). Los experimentos de (Westerhoff et al., 2005) de oxidación

con cloro y ozono demostraron que es posible disminuir la concentración de un grupo amplio de contaminantes emergentes. Entre las ventajas del método se encuentran su capacidad de actuar en matrices complejas gracias a su carácter no-selectivo y su baja producción de lodos residuales (Sanz et al., 2013), por otra parte las desventajas consisten en altos costos de operación y recuperación de oxidantes, que en caso de ser vertidos al medio sin un correcto tratamiento pueden agravar los problemas de contaminación (Krichevskaya et al., 2011).

Tratamientos Fisicoquímicos. Diferentes tratamientos fisicoquímicos se han utilizado tradicionalmente para eliminar contaminantes emergentes en aguas residuales (Huber et al., 2005) como por ejemplo:

Coagulación/Floculación/Sedimentación. Consiste en neutralizar la carga eléctrica de un coloide aplicando sales de aluminio o hierro al agua; cuando se trata de remoción de contaminantes emergentes los estudios revelan que no son eliminados aunque cuando están en contacto con los lodos generados durante periodos prolongados se pueden adsorber fácilmente a esta matriz (Adams et al., 2002; Petrović et al., 2003; Vieno et al., 2006).

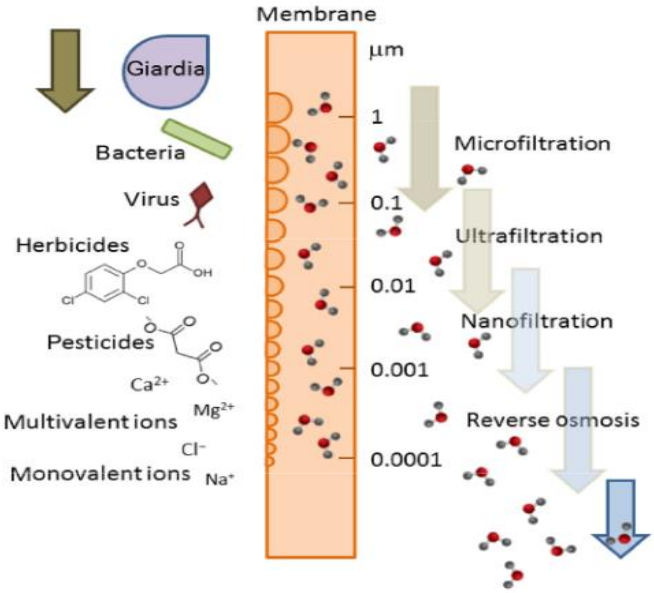


Figura 6. Tipos de filtración por membrana clasificado por rangos de tamaño de poro

Fuente: (Meng et al., 2015)

Filtración con Membranas. La filtración por membrana se define como un proceso de separación impulsado por presión o vacío donde los compuestos a ser separados son rechazados por un medio poroso denominado membrana, el tamaño de poro de las membranas cambia de acuerdo al tipo de contaminante que se quiera eliminar. (V. K. Gupta & Ali, 2013; Rodriguez-

Narvaez et al., 2017). El principal limitante para su implementación a nivel industrial es la disminución del flujo de permeado, que obliga a detener el proceso y recuperar la permeabilidad de las membranas mediante lavados químicos a altas temperaturas, esto puede terminar modificando la estructura y composición de las membranas obligando a su reposición continua, esto junto a los tiempos de producción altos aumentan los costos de producción significativamente(Gallego, 2011).

Adsorción. La adsorción es un fenómeno superficial de transferencia de materia entre una fase móvil (líquida o gas) y una fase sólida, razón por la cual se la emplea para remoción de diversos contaminantes orgánicos en el tratamiento de aguas potables y aguas residuales (Ovín Ania, 2011). Es un método prometedor para la eliminación de CE, ya que su costo inicial de implementación es bajo, altamente eficiente y con un diseño operativo simple (Sophia A. & Lima, 2018).

Tratamientos Biológicos. Los tratamientos biológicos consisten en someter a las sustancias a un proceso de biodegradación por parte de microorganismos dentro de reactores (Oller et al., 2011).Dentro de los sistemas de tratamientos biológicos se tiene:

Procesos de Lodos Activados. Es el más utilizado, son reactores con un sistema de recirculación y eliminación de lodos (Gernaey et al., 2004). Algunos fármacos como el diclofenaco e ibuprofeno se logran eliminar en condiciones ácidas (Urase & Kikuta, 2005)

Filtros Percoladores Biológicos. Son un tipo de reactor que consta de cultivos fijos de microorganismos inmovilizados en materiales sólidos (Ramalho, 2015). Para contaminantes emergentes como estrógenos se requiere de tiempos largos de retención (días a meses) (Clara et al., 2005; Servos et al., 2005; Thomas A. Ternes et al., 1999).

Biorreactores de membrana (BRMs). Combinan filtración con membranas y biodegradación permitiendo un mejor tratamiento de aguas residuales, la operación aerobia es más eficiente (Mutamim et al., 2012; Petrović et al., 2003; Tambosi et al., 2010). Se reportan remociones del 99% en el caso de ciclofosfamida y ciprofloxacina usando BRM con Microfiltración (MF) y ultrafiltración (UF) (Zaviska et al., 2013) Bisfenol-A (Seyhi et al., 2013) o antibióticos del grupo de las quinolonas (Dorival-García et al., 2013), a través de largos tiempos de retención (Tambosi et al., 2010), entre las desventajas de éste método están la colmatación de las membranas y los altos costos de operación y mantenimiento (Le-Clech et al., 2006).

1.1.7 Marco Legal Para Contaminantes Emergentes

Internacionalmente, la Unión Europea y Estados Unidos son pioneros en políticas alusivas a la presencia de productos farmacéuticos en el medio ambiente, en el caso de la Unión Europea se enfocan en la precaución y prevención más que en la solución del problema.(Comisión Europea Dirección General de Medio Ambiente, 2014; Kampa et al., 2010) la Directiva Marco del Agua (*WFD* por sus siglas en inglés) tiene desarrollado un programa de monitoreo masivo de aguas superficiales además de una lista de sustancias peligrosas prioritarias, lamentablemente los productos farmacéuticos no se encuentran en esa lista pero los estados miembros son libres de establecer límites y parámetros no establecidos siempre y cuando sea necesario para proteger la salud humana (Quevauviller et al., 2012).

En Estados Unidos la entidad encargada de regular los productos farmacéuticos en el medio ambiente es la Agencia de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en Inglés) que se encarga de hacer estudios sobre las prácticas de eliminación de fármacos en hospitales con el fin de identificar prácticas eficientes para reducir la contaminación y ha propuesto una lista de sustancias candidatas a contaminantes (que incluye a productos farmacéuticos y de cuidado personal), además de desarrollar métodos de análisis para varios de los contaminantes considerados emergentes como PPCPs, hormonas y esteroides (Caviedes et al., 2017), mientras que la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA es la responsable de evaluar el impacto ambiental de los productos farmacéuticos a través de la Ley Federal de Alimentos, Medicamentos y Cosméticos (FFDCA) (McVey, 2012). La red Norman es un proyecto financiado por la Comisión Europea (proyecto NORMAN - 6º Programa Marco - Prioridad 6.3 - Contrato N ° 018486) que se dedica a la investigación y monitoreo de sustancias ambientales emergentes y actualmente ha desarrollado la lista más completa de contaminantes emergentes, este tipo de iniciativas pueden generar el suficiente soporte científico para elaborar normativas (Norman Association, s. f.).

En países latinoamericanos, se presentan vacíos para establecer normativas o reglamentos con respecto a la generación, fuente, transporte, comercialización y post-consumo de productos farmacéuticos y otros contaminantes emergentes, y en los casos de países donde existen acciones de vigilancia de la calidad del agua los productos farmacéuticos no son incluidos en la lista de prioridades (Bellan et al., 2012; Caviedes et al., 2017). En Ecuador existen vacíos legales que deben ser llenados desde el Código Orgánico del Ambiente (COA) ya que, aunque sí está contemplado en el artículo 196 el fomento del tratamiento de aguas residuales con fines de reutilización cuando se recuperen niveles cualitativos y cuantitativos adecuados, no hay

menciones específicas con respecto a qué hacer con los contaminantes emergentes ni tampoco están considerados como una prioridad (Asamblea Nacional de la República del Ecuador, 2017) aun así el derecho ambiental ha avanzado enormemente en el país y el reconocimiento del agua como derecho humano fundamental y como sujeto de derechos es fundamental (ya que da la entrada a realizar propuestas de normativas que ya se están aplicando en Europa y Estados Unidos), se debe resaltar la importancia de la Red Norman para que su influencia se propague por todo el mundo en especial en países en desarrollo.

1.2. Proceso de Biosorción

La biosorción se basa en la extracción por biomasa, la cual al ser sustancia química compleja, sus diversos grupos activos muestran tendencias a formar una unión pasiva con sustancias químicas presentes en una solución acuosa, atrayendo y ligando a la biomasa sólida. (Bina et al., 2006; Volesky & Holan, 1995) La biosorción es una alternativa al tratamiento de fármacos debido a que representa bajos costos de la biomasa ya que son residuos agroindustriales, la reutilización continua de la biomasa mediante la regeneración.(Veglió et al., 1997) Desde el punto de vista físico-químico los mecanismos que pueden intervenir en la biosorción son la adsorción, quelación/complejación, intercambio iónico y precipitación superficial, esto generalmente depende del tipo de biomasa que se va a emplear.(Bilal et al., 2018; Coronel Romero, 2016). Estos mecanismos dan como resultado que la biosorción pueda ser rápida y reversible con propiedades análogas a las resinas de intercambio iónico (Gok & Aytas, 2014).

1.2.1 Mecanismos del Proceso de Biosorción

Adsorción. La adsorción es la concentración preferencial de especies sobre la superficie de sólidos adsorbentes con el fin de separar, eliminar y recolectar componentes, esto ocurre cuando la atracción de la especie química (Adsorbato) en fase de vapor o en solución es mayor con la superficie del sólido (adsorbente) que la energía cohesiva de la propia sustancia, la adsorción está presente en la cromatografía y en el intercambio iónico (Tien, 2019). Se puede tener una adsorción física fisisorción y una química quimisorción, en la primera intervienen las fuerzas Van Der Waals, en el caso de la quimisorción se da una formación de enlaces, en la **Tabla 2** se presenta las principales diferencias entre la fisisorción y la quimisorción. (Chiou, 2002; Nakao et al., 2019; Tien, 2019)

Una ventaja de los procesos de adsorción es que no generan subproductos indeseables en el agua, pero se requiere altas tasas de consumo de adsorbente para contaminantes orgánicos polares (Quinlivan et al., 2005). El adsorbente más empleado en los procesos de tratamiento de aguas residuales es el carbón activado en polvo (CAP) o granular (CAG). En los estudios de Rossner et al. (2009) se llegó a la conclusión de que los adsorbentes deben mostrar heterogeneidad en el tamaño y la forma de los poros y un gran volumen de poros para la eliminación de Contaminantes Emergentes.

Tabla 2.
Diferencias entre la adsorción física y química

Tipo	Fisisorción	Quimisorción
Fuerza	Fuerzas de Van Der Waals	Enlaces químicos (transferencia de electrones)
Selectividad	Baja selectividad	Alta selectividad
Calor de Adsorción	El calor de adsorción es bajo 8-20 kJ/mol	El calor de adsorción es bajo 40-800 kJ/mol
Reversibilidad	Es reversible	Pueden existir casos de irreversibilidad
Velocidad	Rápida	Lenta (requiere energía de activación)

Fuente: (Tien, 2019)

Isotermas de adsorción. Una isoterma de adsorción representa la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de peso de sorbente sólido y la cantidad del soluto que queda en la solución en equilibrio, los modelos de isotermas de adsorción proporcionan información sobre el mecanismo del proceso de adsorción, esta información es de utilidad para el diseño de los adsorbentes y de los sistemas de adsorción (Al-Sou'od, 2012; Wang & Guo, 2020).

El modelado de los datos de adsorción mediante los modelos de isotermas es muy usado y de alta conveniencia ya que pueden proporcionar información acerca de la capacidad máxima de adsorción, el cual es parámetro de interés para la evaluación del adsorbente. Una de las características de las isotermas de equilibrio experimentales es su capacidad de exhibir diferentes formas de curvas, dicha forma parece tener una gran influencia por parte de la heterogeneidad del adsorbente, la mayoría de los datos de equilibrio medidos de los contaminantes de agua según Chu (2020b) exhiben una forma convexa hacia arriba o más conocida como isoterma favorable, esta forma se puede representar mediante el modelo de Hill-Langmuir y Freundlich, aunque existen casos especiales donde es necesario aplicar modelos más complejos.

En los últimos años ha tomado mayor importancia las isotermas de adsorción en forma Sigmoidea o forma de S, esto se debe a que tiene el potencial de reducir el uso de energía en separaciones basadas en cambio de presión o temperatura, a pesar de que esta forma de curva se encuentra frecuentemente en la literatura no dispone de modelos convenientes por lo que dificulta la evaluación de muchos adsorbentes potencialmente prometedores (Ga et al., 2020). Chu (2020b) presenta un modelo de isoterma para las curvas sigmoideas, es un modelo simple y fue propuesto por Krishnamurti en 1951, consta de 3 parámetros y se basa en un mecanismo de adsorción cooperativo, en este mismo estudio se presenta la aplicación de del modelo de Krishnamurti y su modificación en la absorción de ciprofloxacina por un nanoadsorbente magnético.

Intercambio Iónico. Para Bilal et al. (2018) el intercambio iónico se considera el mecanismo principal de biosorción, el cual se produce por los diferentes grupos funcionales (Amino, Carboxilo, Fosfato, Sulfato y grupos Hidroxilo) presentes en la pared celular de la biomasa que está compuesta principalmente de polisacáridos, proteínas y lípidos, estos grupos funcionales hacen que pueda considerarse al biosorbente como intercambiadores catiónicos ácidos débiles los cuales interactúan con los iones presentes en la solución acuosa (Chojnacka, 2009; Tien, 2019). Existe una fuerte afinidad entre el adsorbente y el fármaco debido al intercambio iónico producido por protonación, la competencia de los protones por los sitios de unión dan como resultado que el pH sea unos de los parámetros de proceso más importantes (Akhtar et al., 2016; Chojnacka, 2009).

1.2.2 Biosorción en Tanque Agitado

La biosorción en tanque agitado en discontinuo, se considera la forma más simple de lograr un contacto entre el adsorbente y el fluido, se coloca en un recipiente una cantidad fija del adsorbente la cual está en relación con respecto al volumen de la solución a una concentración de soluto conocida. Agitadores giratorios mantienen en suspensión al adsorbente para que se mantenga uniforme en toda la solución. La operación en discontinuo es recomendada para tratar grandes volúmenes de solución, pero es muy utilizada para la caracterización de nuevos adsorbentes(Tien, 2019).

La biosorción en tanque agitado en continuo, en cambio es empleada cuando se quiere tratar grandes volúmenes de solución.

1.2.3 Biosorción en Columnas

En la biosorción en lecho fijo, se hace pasar la solución a través de una columna de sorción en donde las partículas del biosorbente están empaquetadas. Es un proceso en discontinuo su operación consiste en un ciclo de carga el adsorbente está en un estado fresco o recién regenerado, una vez que el absorbente se satura es necesario regeneración que no es más que la desorción y por último se realiza el enjuague (Gok & Aytas, 2014); sin embargo se puede utilizar varias columnas idénticas para tener una operación en continuo (Tien, 2019).

Esta es la configuración más adecuada para el funcionamiento continuo con biomasa, dado que hace mejor uso de la diferencia de concentración conocida como la fuerza impulsora para la adsorción y permite un uso más eficiente de la capacidad del biosorbente y como resultado una mejor calidad en el efluente. Desde el punto de vista ingenieril la columna de lecho empacado presenta ventajas como el alto rendimiento que ofrece, el proceso de escalado sencillo y el proceso puede ser automatizado (Aksu & Gönen, 2004).

1.2.4 Factores de Importancia en la Biosorción

pH. El pH es uno de los factores ambientales más importantes, ya que provoca modificaciones en las propiedades químicas de la solución y además produce alteraciones en la actividad de los grupos funcionales, afectando la disociación del sitio activo en la superficie de la biomasa. El valor del pH altera solubilidad de la ciprofloxacina la cual en un valor de pH=4 alcanza su mayor valor de solubilidad, la mayoría de los biosorbentes tienen un pH óptimo de ácido a neutro (4-7). (Chojnacka, 2009; Fallati et al., 1994; Gok & Aytas, 2014).

Temperatura. La temperatura tiene un efecto significativo en el proceso de biosorción, por lo general las temperaturas óptimas se encuentran en un rango de 10-25ºC, pero temperaturas altas mejora algunas interacciones de la biosorción, pero no se opera a altas temperaturas dado que esto aumentaría los costos de operación (Gok & Aytas, 2014).

Concentración inicial del fármaco y de la biomasa. Si la cantidad de biomasa se mantiene constante, la tasa de adsorción del fármaco aumenta si se aumenta la concentración inicial, contrario a eso la capacidad de biosorción de los fármacos es inversamente proporcional a la concentración de biomasa cuando la concentración inicial del fármaco se mantiene constante, con concentraciones bajas de biomasa el fármaco no solo se absorberá en la superficie si no también entraría en la pared celular aumentando el gradiente de concentración (Gok & Aytas, 2014).

Altura del lecho y caudal de la solución. La variación del caudal o tasa de flujo de la solución, determina el tiempo de contacto entre el adsorbente y el adsorbato el cual es el responsable de la alta remoción en la columna, como resultado afecta la eficiencia del sistema de adsorción continua, un segundo parámetro que modifica esta eficiencia es la altura del lecho la cual depende directamente de la cantidad del adsorbente presente en la columna el cual a su vez proporciona los sitios en los cuales se da las interacciones (Leudjo Taka et al., 2020).

1.3. Residuos Agroindustriales

1.3.1 Generalidades

Los recursos basados en biomasa lignocelulósica son un recurso renovable con diversas aplicaciones industriales como biocombustibles, productos químicos con valor agregado y polímeros.(Arevalo-Gallegos et al., 2017; Hoarau et al., 2018; Tian et al., 2018)

La biomasa de lignocelulosa consta principalmente de tres componentes estructurales principales: hemicelulosa, celulosa y lignina, las proporciones son variables y se pueden observar en la Tabla 3 (X. Han et al., 2019).

Tabla 3.
Composición química de varios residuos agroindustriales

Material	Lignina(%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa(%)	Cenizas(%)	Pared Celular (%)	Total
Aserrín de Madera	27,09	46,79	16,62	0,45	9,05	100
Bagazo de Caña	29,68	52,18	7,24	0,01	10,89	100
Mazorca de Maíz	38,15	45,95	9,95	0,34	5,61	100
Hojas de maíz	5,44	29,19	24,63	1,71	39,03	100

Fuente: Adaptado de (Agudelo-Escobar et al., 2017)

Para que un biosorbente pueda ser considerado como eficaz debe cumplir las siguientes características: encontrarse abundante de forma natural o como producto de desecho, debe tener alta eficiencia y alta afinidad, ser estable mecánica y químicamente, que no produzca compuestos secundarios y bajo costo (Bulut & Tez, 2007; Morosanu et al., 2017).

La capacidad de adsorción de un material biosorbente de naturaleza biológica va a depender de sus sitios activos (como los pueden ser los grupos carboxilos, xilanos, hidroxilo, carbonilo, amino y fenólicos) además de la naturaleza del componente a eliminar (Sarabia-Meléndez et al., 2018). El pH de la solución juega un papel fundamental, ya que la carga superficial del

material de éste y del punto de carga cero (PZC) del material biosorbente, por debajo de este valor el material se carga positivamente, mientras que si está por encima la superficie será negativa y los grupos funcionales del bioadsorbente podrán participar en la remoción de contaminantes. Otro factor de importancia es la temperatura, ya que en el caso de residuos agrícolas, a mayor temperatura la remoción tiende a ser más eficiente (R. Han et al., 2006; Morosanu et al., 2017; Moubarik & Grimi, 2015; Park et al., 2010; Salazar-Rabago & Leyva-Ramos, 2016; Taty-Costodes et al., 2003).

Según Sarabia-Meléndez et al. (2018) el uso de residuos agrícolas para remoción de contaminantes es recomendable ya que sus propiedades fisicoquímicas proporcionan suficiente afinidad para remoción de contaminantes, que puede ser mejorada mediante modificaciones físicas, químicas y térmicas (Qureshi et al., 2020), además de resultar una alternativa económicas al estar siempre disponibles., esto significa una ventaja doble a la contaminación ambiental, ya que a la par que se reduce el volumen de materiales desecho se obtiene un adsorbente de bajo costo para tratar aguas residuales (Bhatnagar & Jain, 2005; Jain et al., 2003).

1.3.2 Bagazo de Caña

El bagazo de caña de azúcar (BCA) es uno de los más grandes desechos agroindustriales a lo largo del Ecuador y del mundo, y representan el 30% en peso del total de producción de caña de azúcar *(Saccharum officinarum*),el cual es un cultivo de alta importancia en Ecuador del que se extrae el azúcar que es un ingrediente fundamental de muchos alimentos elaborados y semielaborados de consumo masivo (Castillo Torres & Silva Cifuentes, 2004). La producción de la caña de azúcar contribuye con el 1,4% al PIB nacional (Barcia, 2012).

La composición química del bagazo de la caña de azúcar depende de la variedad y edad de la caña, se compone de aproximadamente, químicamente el bagazo contiene aproximadamente 50% de α-celulosa, 30% de pentosanos y 2,4% de cenizas, este contenido tan bajo en cenizas le da ventajas de aprovechamiento a comparación de otros residuos agroindustriales (Pandey et al., 2000). El bagazo de caña de azúcar, por su estructura morfológica puede eliminar eficientemente una amplia gama de adsorbatos objetivo de soluciones acuosas, incluidos metales pesados tóxicos, colorantes, derivados del petróleo, compuestos fenólicos y compuestos orgánicos en general (Sarker et al., 2017).

1.3.3 Mazorca de Maíz

La Mazorca de Maíz (MZM) es el residuo obtenido tras separar el grano de maíz (*Zea Mays L.*) que es el cereal más cultivado del mundo; Ecuador produce 1,2 millones de toneladas de maíz, de las cuales 900.000 toneladas las adquiere la industria nacional para la elaboración de alimento proteínico, a pesar de no representar más allá del 8% de la producción agrícola, constituye la base de una de las principales cadenas productivas que contribuye a la seguridad alimentaria del Ecuador ya que es el componente principal del alimento balanceado para las aves, ganado, camarón y porcinos (Bernal & Rodríguez, 2019). Constituye un aporte del 0,5% al PIB nacional (Triviño & Villena, 2019).

El cultivo de maíz genera una gran cantidad de biomasa verde, de la cual únicamente el 50% corresponde al grano, por lo que los residuos consisten en cáscaras, tallos, hojas, panojas y mazorcas, siendo ésta última la más predominante ya que del 15 al 20% de los residuos de maíz sobre el suelo son mazorcas de maíz, que generalmente se dejan en el campo o se acumulan en pilas, dependiendo del tipo de recolección (Bonilla & Usca, 2015; Kaliyan & Morey, 2010). Se han realizado varios estudios que informan del potencial de las mazorcas de maíz, ya sean modificadas o no, para eliminar varios metales de las aguas residuales industriales y municipales. Estas características, más la disponibilidad de grandes cantidades de residuo a bajo costo, convierten a este residuo como un potente biosorbente(Sarker et al., 2017; Vaughan et al., 2001).

1.4. Modelado de Procesos

1.4.1 Modelado: Generalidades

El modelado matemático de los procesos de separación, es de utilidad para la obtención de información fundamental acerca del macro-comportamiento de los sistema y también de los fenómenos involucrados a microescala.(Salehi et al., 2020)

1.4.2 Modelado en Procesos de Adsorción

El diseño exitoso de un sistema de biosorción requiere la predicción del perfil de concentración con respecto al tiempo (Curva de ruptura), la obtención de esta curva es de suma importancia ya que aporta información básica, pero sin ella no se puede determinar de forma racional la escala de adsorción de la columna para que esta se pueda aplicar de forma práctica. Para obtener

la curva de avance de un sistema de adsorción existen dos enfoques el primero es la experimentación directa y el segundo es el modelado matemático. El proceso experimental da como resultado una curva directa y concisa pero no es muy recomendado desde el punto de vista económico, consume mucho tiempo y depende en gran medida de las condiciones experimentales como la temperatura y el tiempo de residencia. El modelado matemático es simple y se realiza sin la necesidad de equipos experimentales (Xu et al., 2013; Yan et al., 2001)

El modelado de una columna sólido-líquido es teóricamente más difícil a comparación de una columna solido-gas, dado que la presencia del solvente implica una interacción intrínseca entre las especies presentes, por lo que para modelar se necesita dividir en cuatro pasos. El primer paso es la transferencia de masa en la fase líquida incluida por convección y difusión molar, el segundo paso es la difusión desde la interfaz del líquido hacia la superficie del sólido, el tercer paso es la difusión hacia el interior de los poros y el último paso implica el proceso de desorción.(Xu et al., 2013)

Del modelado de la columna de adsorción se puede obtener datos importantes para la operación, optimización y escalado como son: el tiempo de ruptura (tiempo en el cual la relación entre la concentración de entrada y de salida no es superior al 5%), capacidad máxima del lecho, tasa de agotamiento del lecho y el efecto de los parámetros de operación sobre el rendimiento de la columna de adsorción (Salehi et al., 2020).

Modelo de Thomas. Como se mencionó anteriormente que para el diseño exitoso de una columna de adsorción se requiere la predicción del perfil de concentración con respecto al tiempo, además se necesita la máxima capacidad de adsorción del adsorbente, para esto se utiliza el modelo tradicional de Thomas, el cual tiene la siguiente forma:

$$\frac{C}{Co} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{th}}{Q}}\left(q_o \cdot m_B - C_o \cdot V_{ef}\right)} \qquad (1)$$

$$ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = \frac{K_{th} \cdot C_o}{Q} \cdot V_{ef} + \frac{K_{th} \cdot q_o \cdot m_b}{Q} \qquad (2)$$

Donde C es la concentración a la salida de la columna (mg·L^{-1}), C_o es la concentración inicial del contaminante (mg·L^{-1}), t es el tiempo (min), K_{th} es la constante de velocidad del modelo de Thomas (ml·min^{-1}·mg^{-1}), q_o es la capacidad de adsorción en el modelo de Thomas, (mg·g^{-1}), m_B es la masa del adsorbente (g), V_{ef} es el volumen del efluente (m) y Q es el caudal de alimentación (mL·min^{-1})

En este modelo se asume que en el flujo no existe una dispersión axial y que la cinética adsorción-desorción obedece a la isoterma de Langmuir y la cinética de reacción es reversible y es de segundo orden, esta suposición se convierte en la debilidad de este modelo ya que la adsorción so se limita por la cinética de la reacción química más bien está controlada por la transferencia de masa entre las fases .(Aksu & Gönen, 2004)

Modelo de Adams-Bohart. Adams y Bohart en 1920 sugirieron las ecuaciones fundamentales que describen la relación entre C/C_oy el tiempo, este modelo supone que la tasa de adsorción es irreversible y es proporcional a la capacidad residual del adsorbente y a la concentración de las especies absorbentes, este modelo se emplea para la descripción de la parte inicial de la curva de avance y la expresión matemática que representa este modelo es:

$$ln\frac{C}{C_o} = k_{AB} \cdot C_o \cdot t - k_{AB} \cdot N_o \frac{Z}{U_o} \qquad (3) \qquad \frac{C}{Co} = e^{b \cdot t - a} \qquad (4)$$

Donde: N_o es la capacidad dinámica del lecho en mg dm^{-3} , U_o es la velocidad de flujo lineal en cm min^{-1} , K_{AB} es la constante cinética en L·mg^{-1}·min^{-1} , Z es la altura del lecho en cm.(Aksu & Gönen, 2004).

Muchos autores han señalado que este modelo no se ajusta a sus curvas, Chu (2020a) realizó una disección a la expresión matemática (3) y propone la siguiente linealización:

$$ln\left(\frac{C}{C_o} - 1\right) = \frac{k_{AB} \cdot N_o \cdot Z}{U_o} - k_{AB} \cdot C_o \cdot t \qquad (5) \qquad \frac{C}{Co} = \frac{1}{1 + e^{a - b \cdot t}} \qquad (6)$$

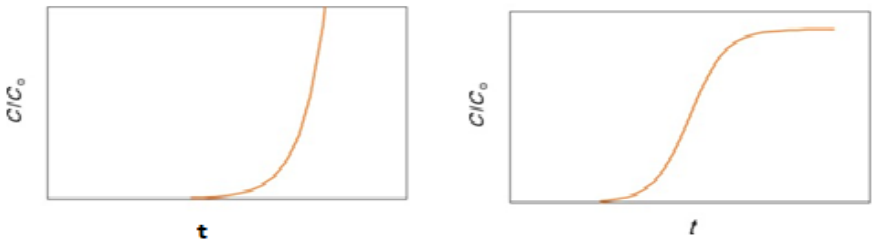


Figura 7. Curvas de las ecuaciones

Izquierda ec. (4) y derecha ec. (6).

Fuente Chu (2020a)

Al graficar las ecuaciones (4) y (6) con valores arbitrarios para a y b, se tiene que la ecuación (4)produce una curva en forma de J mientras que la ecuación (6) produce una curva sigmoidea, esto se debe a que la primera está expresada como una función exponencial es decir que mientras más avanza el tiempo la concentración tiende al infinito, contrariamente pasa con la ecuación (6) en la cual la concentración de salida presenta un valor asintótico superior. La mayoría de las curvas de ruptura asumen la forma de una curva sigmoidea cuando se alcanza la saturación de la columna y tratar de ajustar la ecuación (4) el modelo está condenado a fracasar (Chu, 2020a).

Modelo de Yoon y Nelson. Yoon y Nelson en 1984 desarrollaron un modelo simple ya que no requiere datos detallados del adsorbato, tipo de adsorbente y las propiedades físicas del lecho. Aplicaron para la adsorción y avance de los gases o vapores absorbidos con respecto al carbón activado, en este modelo parte del supuesto de que la disminución de la probabilidad de adsorción para cada molécula del adsorbato es proporcional a la probabilidad de su adsorción y de penetración en el adsorbente(Aksu & Gönen, 2004).

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{(\tau - t)\cdot K_{YN}}} \qquad (7)$$

$$\ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) = -K_{YN} \cdot t + K_{YN} \cdot \tau \qquad (8)$$

Donde K_{YN} constante de proporcionalidad de Yoon-Nelson (min^{-1}) y τ es el tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial (min).

Modelo Dosis-Respuesta Modificado. En 2001 Yan *et al*, sugirieron una ecuación empírica basada en matemáticas más no en fundamentos mecánicos como resultado se obtuvo una ecuación análoga a los modelos de Thomas y de Yoon y Nelson, pero la ventaja es la reducción del error resultante en la aplicación del modelo de Thomas en particular en los tiempos más bajos y más altos de la curva de ruptura. Este modelo generalmente es aplicado en farmacología y para describir la biosorción en columnas (Araneda et al., 2011; Podder & Majumder, 2018).

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \left(\frac{C_o \cdot V_{ef}}{q_o \cdot m_B}\right)^{\alpha}} \qquad (9)$$

$$ln\left(\frac{C}{C_o - C}\right) = \alpha \cdot lnV_{ef} - \alpha \cdot ln(\frac{q_o \cdot m_b}{C_o}) \qquad (10)$$

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \left(\frac{Q \cdot t}{q_o \cdot m_B}\right)^{\alpha}} \qquad (11)$$

$$ln\left(\frac{C}{C_o - C}\right) = \alpha \cdot ln(t) + \alpha \cdot ln\left(\frac{Q}{q_o \cdot m_B}\right) \qquad (12)$$

Donde α es la constante del modelo de dosis-respuesta ($mL \cdot mL^{-1}$).

Modelo de Wolborska. El modelo de Wolborska es utilizado para la descripción dinámica de la adsorción utilizando ecuaciones de transferencia de masa por mecanismos difusión en la zona de baja concentración de la curva de ruptura.

$$ln\frac{C}{C_o} = \frac{\beta_a C_o}{N_o} \cdot t - \frac{\beta_a Z}{U_o} \qquad (13)$$

Donde β_a es el coeficiente cinético de transferencia de masa externo (min^{-1})

Modelo del Tiempo de Servicio del Lecho (Bed Depth Service Time BDST). Este modelo se basa en la ecuación de Adams y Bohart, ayuda a predecir el rendimiento de la columna bajo condiciones fijas determinadas. En este modelo se asume que las resistencias de película externa e interna de la partícula son insignificantes en la adsorción de las moléculas, resultando en una adsorción directa sobre la superficie del adsorbente. Este modelo relaciona la profundidad del lecho con el tiempo de servicio en término de los parámetros de absorción y la concentración del proceso es decir se relaciona la profundidad del lecho requerida para un tiempo de servicio dado (Kumari et al., 2021; Yan et al., 2001).

$$t = \frac{N_o}{C_o \cdot U_o} \cdot Z - \frac{1}{K \cdot C_o} \cdot ln(\frac{C_o}{C} - 1) \qquad (14)$$

Donde: C es la concentración a la salida de la columna ($mg \cdot L^{-1}$), C_o es la concentración inicial del contaminante ($mg \cdot L^{-1}$), t es el tiempo en el punto de ruptura(min), N_o es la capacidad dinámica del lecho ($mg \cdot L^{-1}$), U_o es la velocidad de flujo lineal ($cm\ min^{-1}$), K es la constante de velocidad de adsorción ($L \cdot min^{-1} \cdot mg^{-1}$), Z es la Altura del lecho (cm)

Modelo de Wang. Es una ecuación de predicción de transferencia de masa simplificada y puede aplicarse de manera factible en columnas de lecho fijo, este modelo se basa en que la adsorción es proporcional a la capacidad de sorción del sólido y a la concentración de especies que se absorben desde la solución(Araneda et al., 2011).

$$\frac{C}{Co} = \frac{1}{1 + e^{K_W \cdot (\tau - t)}} \qquad (15)$$

Donde K_w es la constante de la velocidad de Wang (min^{-1})

Modelo de Clark. La mayoría de las curvas de ruptura no son simétricas debido a la naturaleza del sistema de adsorción investigado, Clark en 1978 definió un nuevo modelo de simulación para las curvas de ruptura, el cual considera la transferencia de masa y la adsorción en equilibrio,(Aksu & Gönen, 2004; Podder & Majumder, 2018). Este modelo supone que el flujo en la entrada de la columna es del tipo pistón además que la transferencia de ,asa sigue el modelo de isoterma de Freundlich, puede proporcionar un mejor ajuste que el modelo de Yoon y Nelson debido a que el parámetro hace que el ajuste de la curva sea más flexible (Kumari et al., 2021).

$$\frac{C}{C_o} = \left(\frac{1}{1 + A_c \cdot e^{-n_F}}\right)^{\frac{1}{n_F - 1}} \qquad (16) \qquad \ln\left(\left(\frac{C}{C_o}\right)^{n_F - 1} - 1\right) = -r \cdot t + lnA_c \qquad (17)$$

Dónde: n_F es la constante de Freundlich determinada por lotes, r (min^{-1}) y A_c son constantes del modelo de Clark.

1.5. Redes Neuronales Artificiales

1.5.1 Definición, Importancia y Ventajas

Definición. La inteligencia artificial, según Barr & Feigenbaum (1981), es la parte de la ciencia de la computación que se encarga de diseñar sistemas computacionales inteligentes que exhiben características que se asocian con la inteligencia de los seres humanos, resolviendo problemas a través de métodos simbólicos (Buchanan, 2005). Una red neuronal artificial (RNA) es un concepto dentro de la inteligencia artificial que consiste en un esquema computacional de procesamiento de información conformado por múltiples procesadores elementales denominados neuronas, similar a la estructura del sistema nervioso de los seres humanos, siendo cada una de ellas un sistema adaptativo con un algoritmo que ajusta pesos ponderados para alcanzar los requerimientos de desempeño basado en datos de entrada recibidos para reconocer patrones de comportamiento para futuros grupos de datos (Izaurieta & Saavedra, 2000; Salas, 2004).

Características. Las RNAs están inspiradas en las redes neuronales biológicas del ser humano, por lo que, la manera de organizar estas unidades de procesamiento brinda características parecidas al cerebro humano, por ejemplo:

- Aprendizaje: adquirir un conocimiento a través del ejercicio y la experiencia, cambiando su comportamiento en función al entorno.
- Generalización: debido a su naturaleza las RNAs proceden a generalizar las entradas que tengan ligeras diferencias como ruido o distorsión para brindar una respuesta correcta.
- Abstracción: Aíslan o separan las cualidades de un conjunto de datos que aparentemente no presentan similitudes.

Por este motivo, al igual que un cerebro humano, una RNA puede aprender de las experiencias, abstrayendo las características principales de una serie de datos, comparándolas con experiencias anteriores y generando respuestas en forma de salidas (Nascimento et al., 2000; Olabe, 1998),

Ventajas. Las características principales de las RNAs que brindan ventajas ante otro tipo de procesamiento computacional son las siguientes (Hilera & Martínez, 1995; Matich, 2001).

- Aprendizaje adaptativo: aprenden a llevar a cabo tareas mediante entrenamiento, pueden llegar a diferenciar patrones mediante ejemplos, no es necesario elaborar modelos ni especificar funciones, pueden estar constantemente cambiando para adaptarse a nuevas condiciones, por lo que únicamente es cuestión de obtener la arquitectura apropiada sin importar cómo la red aprenderá a discriminar hasta llegar al resultado requerido.
- Auto-organización: mediante el aprendizaje adaptativo pueden organizar la información que reciben durante el aprendizaje y operación, además permite que el sistema dé una solución, incluso cuando la información de entrada está especificada de forma incompleta.
- Procesado no Lineal y paralelo: al contar con un gran número de nodos de procesado, aumenta su capacidad de aproximar funciones, clasificar patrones y distinguir e ignorar el ruido.

Aplicaciones. La computación neuronal provee un acercamiento mayor al reconocimiento y percepción humana que los métodos tradicionales de cálculo. Las redes neuronales artificiales

presentan resultados razonables en aplicaciones donde las entradas presentan ruido o las entradas están incompletas. Las RNAs se aplican a la optimización, detección de errores y clasificación de datos, gracias a su estructura son de gran utilidad para resolver problemas de clasificación ya que identifican tendencias en datos y patrones, siendo útiles en tareas que hoy en día están integradas en la sociedad como modelado de procesos, reconocimiento de voz, visión computacional, detección y alineamiento de rostros, detección en diagnósticos médicos y seguridad (Abiodun et al., 2018).

1.5.2 Elementos Básicos

Neuronas. El elemento primordial de una red neuronal artificial es la neurona, una neurona *i* es un nodo al cual se le asocia una variable de estado x_i, para cada conexión entre la neurona *i* y la neurona *j* se asocia un peso sináptico w_{ij}, que mide la intensidad de interacción entre las neuronas conectadas, estos dos valores se relacionan mediante una función de entrada *F* formando una entrada ponderada total o potencial post-sináptico, a este valor se le resta un umbral θ_i y al resultado se le aplica una función $f_i(x_1,...,x_n;w_{ij},...,w_{in},\theta_i)$ generando una salida de la neurona y_i que representa el nuevo estado del nodo (Larranaga et al., 1997).

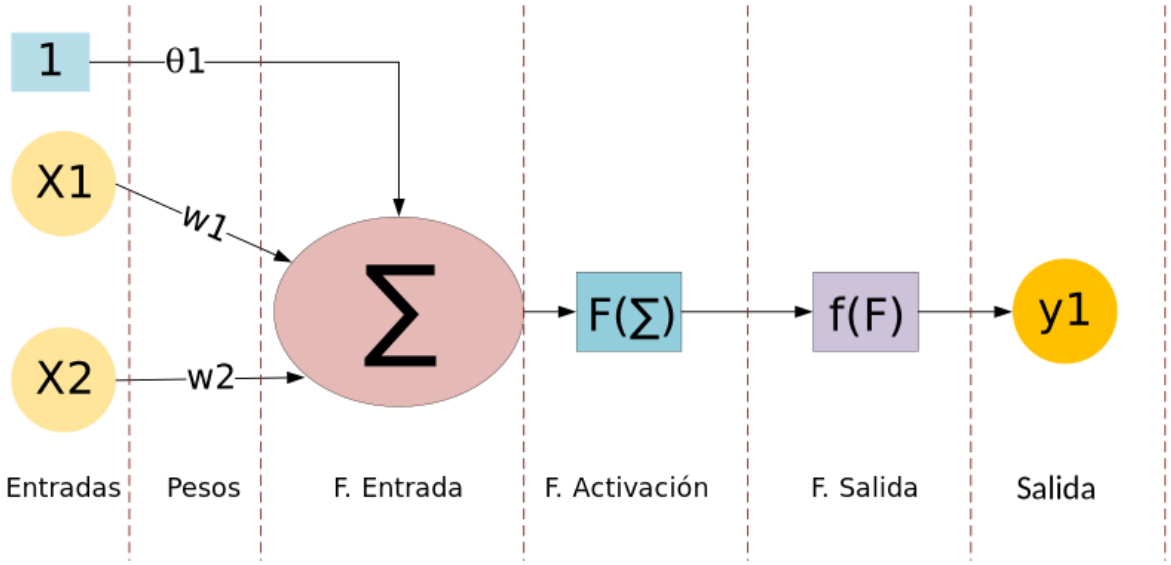


Figura 8. Elementos básicos de una neurona

Fuente: Modificado a partir de Palacios (2003)

Entradas. El conjunto de entradas x_i es un conjunto de patrones los cuales codifican la información de un problema que se quiere resolver (Garro et al., 2012).

Pesos. Los pesos sinápticos w_{ij} son variables relacionadas con la conexión entre neuronas, vienen a representar la intensidad de las interacciones entre las neuronas, si su valor es positivo

tiende a excitar a la neurona, y por el contrario cuando su valor es negativo tendrá un efecto de inhibición (Garro et al., 2012).

Umbral/Sesgo. Es una entrada a la neurona con valor constante y ese valor es la unidad, es otra conexión a la neurona que se adiciona a la suma ponderada entre las entradas y los pesos y que sirve para situar el punto de corte de la función resultante a la salida, es decir que matemáticamente modifica su ordenada al origen (Garro et al., 2012).

Función de Entrada o Regla de propagación. La función de entrada es procesar todas las entradas y sus pesos asociados para convertirlos en un solo valor, el cual será procesado en la siguiente fase (Caja García, 2020, p.; Matich, 2001), las funciones más utilizadas y conocidas son:

- Sumatoria de las entradas pesadas: es la suma de todos los valores de entrada a la neurona, multiplicados por sus correspondientes pesos.

$$\sum_{j}(x_{ij} \cdot w_{ij}) \text{ con j} = 1,2,\ldots,\text{n} \tag{18}$$

- Productoria de las entradas pesadas: es el producto de todos los valores de entrada a la neurona, multiplicados por sus correspondientes pesos.

$$\prod_{j}\left(x_{ij} \cdot w_{ij}\right) \text{con j} = 1,2,\ldots,\text{n} \tag{19}$$

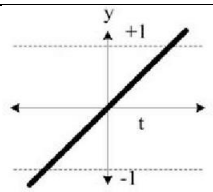
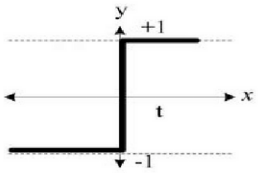
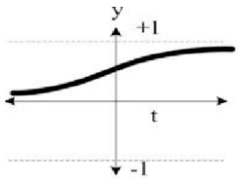
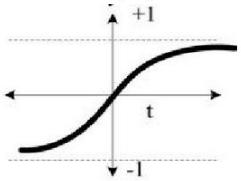
- Máximo de las entradas pesadas: solamente toma en consideración el valor de entrada más fuerte, previamente multiplicado por su peso correspondiente.

$$\max\left(x_{ij} \cdot w_{ij}\right) \text{ con j} = 1,2,\ldots,\text{n} \tag{20}$$

Función de activación. La función de activación es la encargada de procesar el dato entregado en la función de entrada y definir la salida de la neurona, matemáticamente calcula el estado de actividad de una neurona transformando la entrada global (a excepción del umbral θ_i) en un valor de activación de un rango que normalmente va de (0 a 1) o de (–1 a 1), su implementación ayuda a que las neuronas no se comporten como únicamente modelos de regresión lineal, al agregar no linealidad con las funciones de activación se hacen asignaciones no lineales de entradas a salidas, una característica importante de una función de activación es que debe ser diferenciable para poder implementar las respectivas estrategias de aprendizaje mediante el

cálculo de errores y pérdidas o técnicas de optimización como *backpropagation* (Caja García, 2020; Hilera & Martínez, 1995; Sharma, 2017).

Tabla 4.
Funciones de Activación

Función	Expresión	Rango	Gráfica
Identidad	$f(x) = x$	$[-\infty, \infty]$	
Escalón	$f(x) = sgn(x)$	$\{-1, +1\}$ $\{0,1\}$	
Sigmoidea	$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-gx}}$	$[0, +1]$	
Tangente Hiperbólica Sigmoidea	$f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}}$	$[-1, +1]$	

Fuente: Ghasemiyeh et al.(2017) y Palacios (2003)

Función de salida. El valor resultante de esta función es la salida de la neurona *i*, determinando qué valor se transfiere a las neuronas vinculadas, o si la función de activación está por debajo de un umbral determinado no se pasa ninguna salida a la neurona siguiente, normalmente no se permite cualquier valor como entrada a una neurona por lo tanto los valores de salida deben estar comprendidos en el rango [0,1] o [-1,1] o también pueden ser valores binarios. Algunas funciones comunes son:

- Función Identidad: la función es la más sencilla y es cuando la salida es la misma que la entrada.
- Binaria: toma el valor de 1 si el valor de salida es mayor al umbral y 0 si es el caso contrario (Hilera & Martínez, 1995; Matich, 2001).

Capas. Las neuronas se distribuyen formando niveles o capas, de acuerdo a su situación dentro de la red se distinguen tres tipos de capas (Hilera & Martínez, 1995):

- Capas de Entrada: reciben estímulos o señales externas, toman información del exterior.

- Capas Ocultas: Elementos internos que se ocupan de procesar la información de entrada, no tienen contacto directo con el entorno exterior, el número de capas intermedias y la forma en la que estén interconectadas determina la tipología de la red neuronal.
- Capas de Salida: su objetivo es entregar la respuesta del sistema.

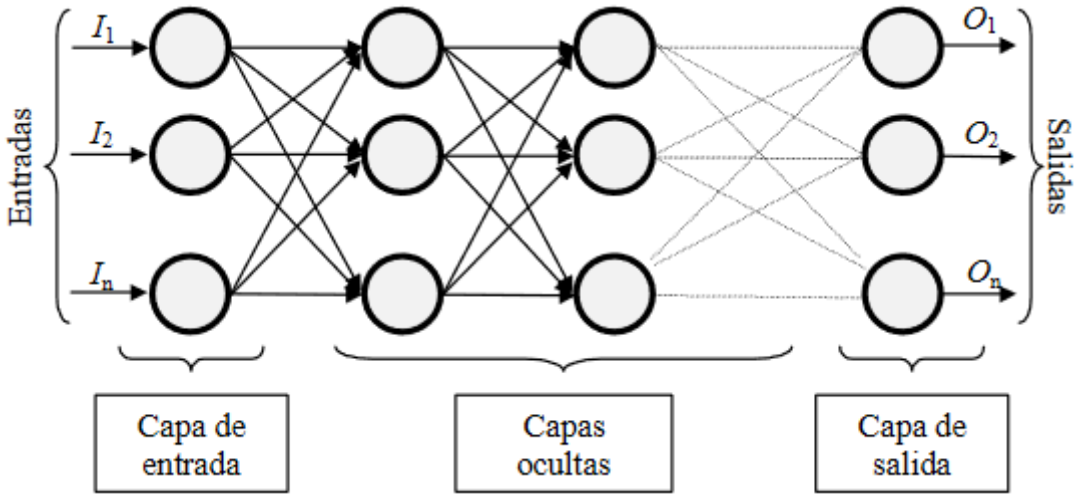


Figura 9. Ejemplo de una red neuronal y sus capas completamente conectadas

Fuente: Matich (2001)

1.5.3 Arquitectura, Aprendizaje y Validación

Arquitectura. Consiste en organizar la disposición de las neuronas en la red, formando capas o agrupaciones de neuronas, sus principales parámetros son: número de capas, número de neuronas por capa, grado de conectividad y tipo de conexiones entre neuronas (Larranaga et al., 1997; Matich, 2001).

Redes monocapa o Perceptrón simple. Es un tipo de red sencilla en las que existe una única capa en donde todas ellas se proyectan hacia una capa de neuronas de salida, son útiles en tareas de autoasociación(Nacelle & Mizraji, 2009).

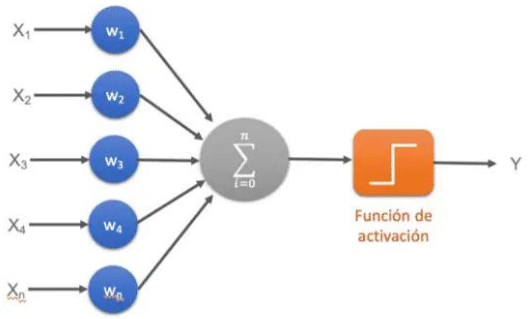


Figura 10. Perceptrón simple

Fuente: Calvo (2017)

***Redes multicapa o Perceptrón multicapa**:* En estas redes se dispone un conjunto de neuronas agrupadas en varios niveles o capas intermedias entre las de entrada y salida, denominándose capas ocultas, cada neurona recibe señales de entrada desde una capa anterior (más cerca a la entrada de la red) y envía señales a una capa posterior (más cerca a la salida de la red), estas conexiones se denomina *feedforward* o con conexión hacia adelante, y en los casos donde la salida de las neuronas de capas posteriores mandan señales a las capas anteriores se denomina *feedback* o con conexión hacia atrás. ((Hilera & Martínez, 1995; Nacelle & Mizraji, 2009))

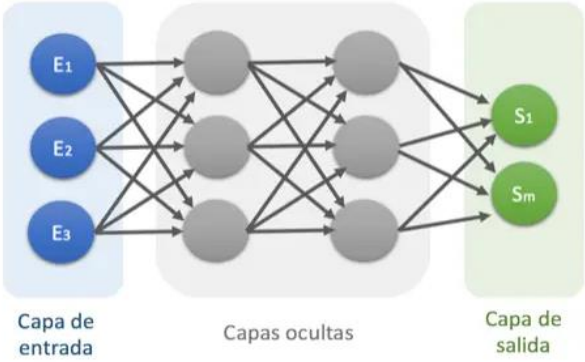


Figura 11. Perceptrón multicapa

Fuente: Calvo (2017)

Las redes neuronales almacenan los pesos asociados a las conexiones entre neuronas y se puede acceder a través de las salidas mediante memoria asociativa, la manera en la que las RNAs asocian la entrada/salida con la información determina otra clasificación para las redes (Matich, 2001).

- ***Redes heteroasociativas.*** La red aprende parejas de datos $[(A_1, B_1), (A_2, B_2), \ldots, (A_N, B_N)]$ de forma que cuando se presente cierta información de entrada A_i deberá responder generando la correspondiente salida asociada B_i.
- ***Redes autoasociativas.*** La red aprende información$A_1, A_2, \ldots, A_N$ de tal manera que cuando se le presenta una información de entrada, responderá con uno de los datos almacenados, el más parecido al de la entrada. Estas redes se usan para reconstruir información de entrada que se presente incompleta o distorsionada ya que la asocia al dato almacenado más parecido.

Mecanismos de Aprendizaje. Una red neuronal debe configurarse de tal manera que, al aplicar un conjunto de entradas sea capaz de producir la salida deseada, y para esto se debe llegar al

valor ideal de los pesos, que representan la conexión entre neurona ,el proceso mediante el cual se modifican los pesos en respuesta a la información de entrada se denomina aprendizaje o acondicionamiento, y consiste básicamente en cambiar, modificar o destruir las conexiones entre neuronas hasta llegar a un valor estable, el conjunto de datos sobre el cual el proceso se basa se denomina conjunto de datos de entrenamiento (Abraham, 2005; Matich, 2001). Matemáticamente el aprendizaje consiste en:

$$w_{ij}(t+1) = w_{ij}(t) + \Delta w_{ij}(t) \tag{21}$$

Donde: t es cada etapa de aprendizaje, $w_{ij}(t+1)$ al peso nuevo y $w_{ij}(t)$ al peso anterior. Según Hilera & Martínez (1995) se puede clasificar los métodos de aprendizaje de la siguiente manera:

Aprendizaje Supervisado. Su característica es estar controlado por un agente externo que determina la respuesta ideal de la red a partir de una entrada, si el valor provisto por la red no coincide con la esperada se modifica los pesos de las conexiones hasta conseguir una salida suficientemente aproximada (Olabe, 1998).

- **Aprendizaje por corrección de error.** ajusta los pesos de las conexiones en función a la diferencia entre los valores deseados y los obtenidos a la salida utilizando esta señal de error para modificar los pesos de conexión con el fin de ir reduciendo gradualmente el valor del error (N. Gupta, 2013) .
- **Aprendizaje por refuerzo.** en este método no se indica exactamente la salida deseada, en cambio se da una señal de refuerzo si la salida obtenida en la red se ajusta a la deseada, y en función a eso se ajustan los pesos; este es un método más lento(Hilera & Martínez, 1995).
- **Aprendizaje estocástico.** se realizan cambios aleatorios en los valores de los pesos y se evalúa en cada iteración si el comportamiento de la red se acerca al deseado, si esto sucede se acepta el cambio (Hilera & Martínez, 1995).

Aprendizaje no supervisado. También conocidas como autosupervisado no requieren agentes externo, no recibe información por parte del entorno que le indique si la salida generada es correcta o no, estas redes establecen un grado de familiaridad o similitud entre la información dada en ese momento y la mostrada en el pasado, o también puede establecer la información

en categorías indicando a qué categoría pertenece la información presentada(N. Gupta, 2013; Olabe, 1998).

Validación. Tras determinar los pesos fijos de las conexiones en el paso de entrenamiento se debe comprobar que la red sea capaz de resolver nuevos problemas recurriendo a un nuevo conjunto de datos llamado conjunto de validación o testeo. Cada ejemplo contiene valores de variables de entrada con su correspondiente solución tomada, pero esta salida ya no se le otorga a la red neuronal, y a continuación se compara la solución calculada para cada ejemplo de validación con la solución conocida, si el error que se genera es menor al error en el aprendizaje la RNA continuará ajustando sus pesos sinápticos pero si el error que se genera es mayor al generado por el entrenamiento la etapa de aprendizaje debe ser suspendida para evitar el *sobreaprendizaje* que es un fenómeno en donde el sistema neuronal será tan experto en resolver el problema que será incapaz de reconocer entradas con errores por lo que no podrá reconocer nueva información, por eso es importante esta etapa de validación, ya que con ella se determinará qué tan bueno fue el aprendizaje de la red y qué tan robusta resulta para resolver el problema (Garro et al., 2012; Hilera & Martínez, 1995).

1.5.4 Maneras de Programar Redes Neuronales

Lenguajes de Programación: Python. Python es un lenguaje de programación creado en 1991 por Guido Van Rossum (Oliphant, 2007), posee una licencia del tipo código abierto y se caracteriza por contar con una sintaxis sencilla capaz de programar construcciones sofisticadas, por lo que es un lenguaje fácil para la explicación e introducción a las ciencias de la computación y programación, es el lenguaje más utilizado actualmente en el campo de la inteligencia artificial (Elliott, 2019), y entre sus ventajas se encuentran: la flexibilidad y rapidez en el desarrollo, permitir la programación orientada a objetos, funcional e imperativa al ser un lenguaje de programación multiparadigma y además, disponer de una gran cantidad de librerías que facilitan los desarrollos en el campo de la ingeniería, inteligencia artificial y big data. (Caja García, 2020) como por ejemplo: Numpy y Scipy, que son paquetes pilares para el trabajo científico, que logran emular las funciones disponibles de lenguajes de corte científico existentes como por ejemplo, Matlab; se ha observado un aumento en la tendencia de uso de éste lenguaje en centros de investigación de todo el mundo (Challenger-Pérez et al., 2014).

Librerías de Diferenciación Automática: Tensorflow. Tensorflow es una biblioteca de software de código abierto, lanzada por Google en 2015 que consiste en un sistema de aprendizaje automático o *deep learning* a gran escala para entornos heterogéneos. El deep learning o aprendizaje profundo no es nada más que una rama de la inteligencia artificial que emplea arquitecturas de redes neuronales complejas con un gran número de capas ocultas que ha demostrado ser eficaz para resolver problemas de visión por computadora, reconocimiento de voz, procesamiento de lenguaje, entre otras tareas (Abadi et al., 2016; Goldsborough, 2016; LeCun et al., 2015). La diferenciación automática es una herramienta informático-matemática potente capaz de obtener de manera automática y exacta cualquier derivada de funciones definidas mediante código de ordenador, es de utilidad para redes neuronales y algoritmos de backpropagation (Callejo et al., 2010)

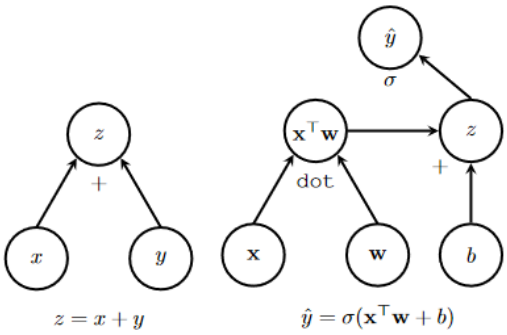


Figura 12. Esquema de un Grafo Computacional usado en Tensorflow

Fuente: Goldsborough (2016)

En Tensorflow, los algoritmos para aprendizaje automático se presentan como *grafos computacionales*, en estos grafos de tipo dirigido, los vértices describen operaciones y los nodos representan los datos que fluyen entre estas operaciones como se puede ver en la Figura 12 el punto de partida de cada código de Tensorflow pasa por definir explícitamente qué operaciones forman parte del grafo computacional, es decir, cómo los datos fluyen y se transforman de principio a fin, en Tensorflow se usan estos *placeholders* para definir los puntos de entrada donde se va a ingresar datos en la red (Goldsborough, 2016).

Librería Keras. Es una librería de código abierto, creada en 2015 por François Chollet, consiste en una interfaz de alto nivel integrada en Tensorflow como uno de sus módulos desde el 2017, ofrece una interfaz mucho más sencilla ya que en Keras en lugar de trabajar combinando operaciones, se puede trabajar combinando capas directamente como si de bloques de construcción se tratara para conformar la red neuronal, el entrenamiento es más sencillo y

comparativamente el código de diseño es más compacto que en Tensorflow (Caja García, 2020; Ketkar, 2017; Team Keras, 2015).

Neural Network Toolbox de Matlab. El software de Neural Network Toolbox para matlab proporciona algoritmos, modelos pre-entrenados y aplicaciones para crear, entrenar, visualizar y simular redes neuronales con una o varias capas ocultas, con estas herramientas se puede realizar acciones para clasificación, regresión, clustering y reducción de dimensiones, pronóstico de series de tiempo, modelado de sistemas dinámicos y control de procesos; existen varias maneras de usar el software: a través de las interfaces gráficas, programación de comandos básicos más personalizables o modificando las funciones proporcionadas por el software a través de comandos en lenguaje matlab. La herramienta específica para ajuste de procesos se denomina nftools (siglas de neural network fitting tools) y su proceso se basa en construir una curva o una función matemática que coincide con un conjunto de puntos entregados previamente, estas curvas aproximadas obtenidas del ajuste de datos se pueden utilizar para ayudar a mostrar datos, predecir los valores de una función donde no hay datos disponibles y para resumir la relación entre dos o más variables, una vez que la red neuronal ha ajustado los datos, genera una función que resume y predice las relaciones entre entradas y salidas y se puede utilizar para generar salidas para entradas en las que no se entrenó. (Ciaburro, 2017) (Beale et al., 2010)

1.5.5 Uso de Redes Neuronales en Ingeniería Química

Aunque las redes neuronales en varias áreas de la ingeniería se han venido utilizado en varias áreas de la ingeniería, solo ha sido hasta recientemente que ha existido un crecimiento exponencial de sus aplicaciones en áreas relevantes de la Ingeniería Química, esto debido a: los avances de tecnología de las últimas décadas que han permitido realizar simulaciones de RNAs de forma rápida, efectiva y económica (Azlan Hussain, 1999). La resolución de problemas en Ingeniería Química mediante enfoques tradicionales se encuentra con limitaciones al momento de modelado de sistemas no lineales o altamente complejos, sin embargo las redes neuronales artificiales son capaces de resolver estas tareas más complejas sin tener alguna representación explícita de las reglas, como leyes físicas y químicas que gobiernan el sistema (Himmelblau, 2000; Hoskins & Himmelblau, 1988) . Muchas áreas de la ingeniería de procesos químicos, como la detección y el diagnóstico de fallas, el control de procesos, el diseño de procesos y la simulación de procesos, pueden aprovechar estas

propiedades anteriores para organizar y detectar características de datos de proceso impredecibles y/o imprecisos. Según Ampuero (2008) incluso puede ser utilizado para superar las limitaciones de las relaciones lineales y pocas variables de entrada y salida para procesos de mejora de la calidad de diseño de procesos.

Modelado de Adsorción mediante RNAs. En los últimos años la aplicación de RNAs a problemas de física y química ha tenido un éxito gigantesco, muchas aplicaciones de técnicas de aproximación y ajustes de datos funcionan mejor con redes neuronales ya que proporcionan más precisión con un menor número de parámetros ajustables que cualquier otro método, generalmente estos problemas se resuelven aplicando arquitecturas de red de una o dos capas ocultas con funciones sigmoidales (Duch & Diercksen, 1994).

Las redes neuronales artificiales se han usado ampliamente en el modelado de operaciones unitarias como es el caso de la adsorción, por ejemplo (Elemen et al., 2012) usaron redes neuronales artificiales para la predicción de la eficiencia de remoción en discontinuo de colorantes en aguas por parte de arcillas orgánicas con un modelo de red del tipo perceptrón monocapa con la función de transferencia sigmoidea con coeficientes de determinación muy cercanos a la unidad; en los estudios de Yetilmezsoy & Demirel (2008) se desarrolló un modelo de red neuronal artificial de tres capas para predecir la eficiencia de la eliminación de iones Pb (II) en solución acuosa mediante cáscaras de pistacho en base a conjuntos experimentales obtenidos en un estudio de laboratorio por lotes; otro metal en el que se ha modelado de esta manera es el cobre con coeficientes de determinación cercanos a la unidad con una red de cinco neuronas y una capa de salida que usaba la función tangente hiperbólica en la capa oculta y la función de activación lineal en la capa de salida (Oguz & Ersoy, 2010). También resalta el caso de Pellegrini et al. (2018, 2019) quienes usaron carbón activado para remover cromo hexavalente y modelaron el proceso mediante una red neuronal artificial, la cual lograba explicar con más exactitud la variabilidad del proceso.

1.6. Simulación de Procesos

1.6.1 Generalidades

Una de las herramientas más eficientes para el diseño, optimización de procesos y validación de datos experimentales es la simulación matemática por computadora, esta ayuda a obtener respuestas rápidas a problemas complejos de resolver experimentalmente y que requerirían una

alta demanda de tiempo para resolver, proporcionando una base esencial para el conocimiento teórico sobre el diseño y fabricación de los equipos y desarrollo de métodos de optimización de los procesos para una mayor producción industrial (Qian et al., 2019).

La simulación de procesos químicos tiene como objetivo la representación de un proceso de transformación química o física a través de un modelo matemático que incluye, el balance de masa y energía con el equilibrio de las fases involucradas y ecuaciones de transporte y cinética química. Los modelos matemáticos contienen ecuaciones algebraicas diferenciales lineales y no lineales que representan procesos, propiedades fisicoquímicas, conexiones entre equipos, etc., por lo general estas conexiones se resumen en el diagrama de flujo, el cual es una representación esquemática del proceso en donde se incluyen todos los parámetros importantes para el proceso, por lo que los simuladores analizan e interpretan la información contenida en el mismo para evitar fallas y evaluar el desempeño del proceso (Chaves et al., 2016).

En el proceso de absorción tienen lugar varios procesos simultáneos de transferencia de masa, entre los cuales se tiene la convección, dispersión axial, la resistencia a la transferencia de masa, equilibrio de la adsorción (Qian et al., 2019). Dada la complejidad se emplean diversas ecuaciones en la fase del absorbente, incluida la ecuación de la isoterma de adsorción, las ecuaciones del balance y transferencia de masa.

1.6.2 Simulación Dinámica

En la mayoría de los procesos existe una dependencia entre la respuesta del proceso y el tiempo, este comportamiento está sujeto a la naturaleza y a la forma en la que se alimenta al sistema, esta dependencia es conocida como dinámica de procesos. El análisis dinámico ha ido ganado importancia en los últimos años ya que, mediante la simulación dinámica, se puede monitorear el comportamiento de las principales variables del proceso ante las perturbaciones típicas del funcionamiento de una planta industrial. Se puede evaluar estrategias de control del proceso, permitiendo estudiar varios escenarios en un tiempo corto (Chaves et al., 2016).

1.6.3 Softwares de Simulación

Comsol Multiphysics ®. Comsol Multiphysics es un simulador el cual abarca los diferentes pasos que forman el flujo de trabajo de una simulación, como son el modelado de la geometría, definición de las propiedades del material y de la física que describen los fenómenos específicos involucrados en determinado proceso, resolución y post-procesamiento de los

modelos con la finalidad de producir resultados precisos y fiables. Una de sus ventajas es la integración de la simulación con otros softwares matemáticos, además una vez desarrollado un modelo para una aplicación específica se puede convertir en una aplicación de simulación con una interfaz de usuario dedicada. Existe un módulo específico para lo que es la simulación de procesos de adsorción en medios porosos homogéneos el cual es especial para las propiedades de transporte de medios porosos y las características del dominio de medios porosos. Se asume que las especies adsorbidas están en equilibrio termodinámico con la masa, manteniendo exactamente las relaciones isotermas, incorpora las isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich o una definida por el usuario. (COMSOL, 2019)

Aspen Adsorption ®. Aspen Adsorption es un simulador que se emplea en el diseño, simulación, optimización de procesos industriales que involucran el fenómeno de adsorción tanto en fase líquida y gaseosa incluido el intercambio iónico, procesos cíclicos, para lo cual emplea un diagrama de flujo completo. Se puede diseñar el ciclo de adsorción para esto se puede seleccionar el adsorbente más adecuado y además se puede manipular variables como la presión, temperatura y vacío, una vez realizada la simulación se puede ajustar el modelo con los datos experimentales. (Aspen Technology Inc., 2021)

2. Metodología

2.1. Experimentación

2.1.1 Preparación de Biosorbentes

Preparación del Bagazo de Caña. En la fase de pretratamiento se separó el bagazo de su corteza, y se procedió a lavar con agua con el fin de remover colorantes y azúcares excedentes, posteriormente se secó en una estufa a 60°C por ocho horas.

Figura 13. Bagazo de Caña (BCA) seco

Fuente: Autores

- Molienda: Se procedió a triturar los pedazos de bagazo hasta reducir el tamaño de sus partículas en un molino de martillos.

Figura 14. Proceso de trituración del bagazo de caña

Fuente: Autores

- Tamizado: Se procedió a separar por tamizado con vibración en varios lotes los distintos diámetros de partícula obtenidos y se ocupó la fracción de interés, es decir las partículas con diámetro entre 0,42-0,8491 mm, correspondiente a los tamices #40 y #20 de la serie Tyler.

Figura 15. Tamizado del bagazo de caña

Fuente: Autores

- Pesado: se calculó y se pesó la cantidad de biosorbente necesario de acuerdo al experimento en una balanza analítica.

Preparación de la Mazorca de Maíz. En el pretratamiento se separó las mazorcas de hojas y otros elementos extraños y se procedió a lavar, secar al sol y finalmente secar en una estufa a 60°C.

Figura 16. Mazorca de maíz seca

Fuente: Autores

- Molienda: Se procedió a triturar las mazorcas hasta reducir el tamaño de sus partículas en un molino de cuchillas.

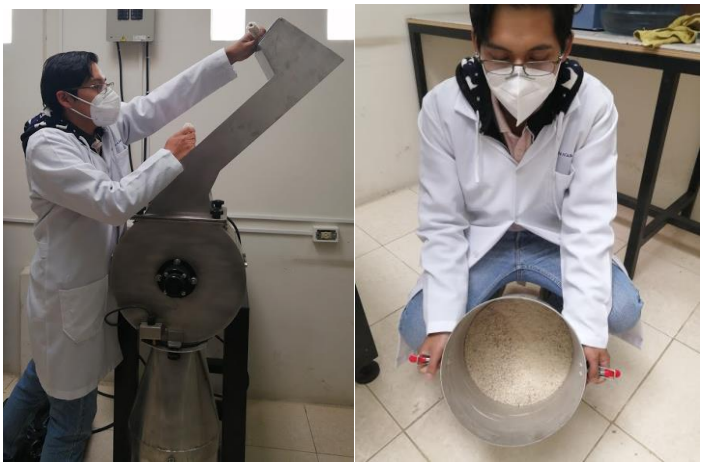


Figura 17. Proceso de trituración de la mazorca de maíz

Fuente: Autores

- Tamizado: se procedió a separar la fracción que corresponde al diámetro de partícula de interés la cual se encuentra entre 0,42-0,8491 mm correspondiendo al tamiz #40 y #20 en la serie de Tyler mediante tamizado en varios lotes.

Figura 18. Tamizado de la mazorca de maíz

Fuente: Autores

- Post-tratamiento: Se lavó nuevamente la biomasa debido al alto contenido de azúcares de la mazorca de maíz, y finalmente se secó en una estufa durante 24 horas para remover la humedad contenida.
- Pesado: se calculó y se pesó la cantidad de biosorbente necesario de acuerdo al experimento en una balanza analítica.

2.1.2 Preparación de las Soluciones Acuosas.

Las experimentaciones en lecho fijo a cualquier escala se realizan por duplicado, por una columna va a circular una solución de blanco y por la otra una solución acuosa de ciprofloxacina a 5 ppm.

Solución de Blanco. Para el blanco se prepara una solución de metanol grado analítico (99% de pureza) al 1% V/V en agua destilada.

Solución de Ciprofloxacina. Para la Ciprofloxacina, se prepara una solución de 5 mg/L del estándar de grado analítico (Aldrich Sigma) de CFX con metanol 1% V/V en agua destilada. Para preparar un litro de solución se pesa 5 mg de CFX y se diluye en 10 mL de metanol con agitación constante, esta mezcla se traslada a un balón de aforo y se agrega agua destilada hasta completar el aforo (1 L). Para almacenar las muestras se adiciona 1 mL de ácido clorhídrico (0,1N) para ajustar el pH hasta un valor de 6.

2.1.3 Parámetros de las Columnas

Tiempo de Ruptura. El tiempo de ruptura (t_b), es el tiempo en el que se demora el efluente en alcanzar una concentración de fármaco previamente establecida, por lo general este valor viene determinado en la legislación para la descarga de efluentes, pero en el caso de la CFX no se cuenta con este valor, por lo que para este estudio se estableció que sea el 5% de la concentración inicial.

Tiempo de Saturación. El tiempo de saturación (t_s)se estableció que sea el tiempo cuando el efluente de la columna alcance una concentración igual al 77% de la concentración inicial.

Volumen del Efluente. El volumen de efluente se puede definir por la ecuación.

$$V_{ef} = Q \cdot t_s \tag{22}$$

Donde t_s es el tiempo de saturación (min)

Capacidad de Adsorción de CFX de la columna. Para obtener la cantidad de CFX adsorbida por gramo de BCA y MZM en el punto de ruptura o denominada también capacidad útil, se utiliza la siguiente ecuación (Ortega et al., 2013):

$$q_b = \frac{Q \cdot t_b \cdot Co}{1000 \cdot m} \tag{23}$$

Donde q_b es la cantidad de CFX adsorbida en el punto de ruptura ($mg \cdot g^{-1}$), t_b es el tiempo de saturación (min) y 1000 es el factor de conversión

Para la cantidad total adsorbida de CFX se utiliza la siguiente ecuación.

$$q_s = \frac{Q \cdot t_s \cdot Co}{1000 \cdot m} \tag{24}$$

Dónde: q_s es la cantidad de CFX adsorbida en la saturación ($mg \cdot g^{-1}$)

Altura del Lecho no utilizada. Una forma adicional de evaluar la capacidad de adsorción en columnas de lecho fijo es la longitud del lecho no utilizada.

$$LUB = Z \cdot \left(\frac{t_s - t_b}{t_s}\right) \tag{25}$$

Donde Z es la altura del lecho (cm), mientras que t_s y t_b son el tiempo de saturación y el tiempo de ruptura respectivamente (min)

2.1.4 Experimentación a Escala de Laboratorio

Para el ensayo a escala de laboratorio se utilizó 2 columnas de vidrio de 2,2 cm de diámetro interno y una altura de 40 cm, con flujo descendente y a una temperatura de 18°C. Los parámetros de operación utilizados se especifican en la **Tabla 5**.

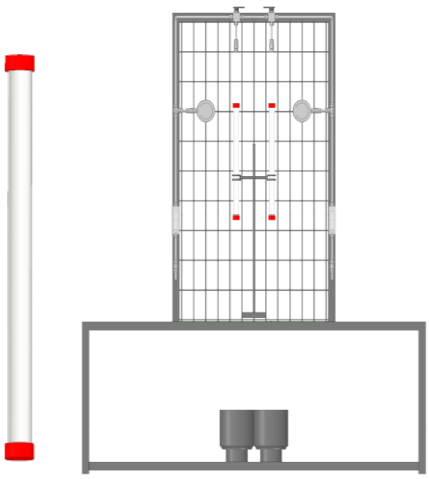


Figura 19. Columna de adsorción y esquema de montaje a escala de laboratorio

Fuente: Autores

Tabla 5.
Parámetros de operación ensayos a escala de laboratorio

Biosorbente	**Masa** m_B **(g)**	**Altura** Z **(cm)**	**Caudal** Q **(mL/min)**
Bagazo de Caña (BCA)	4	15	7
Mazorca de Maíz (MZM)	4,5	11,4	7

Fuente: Autores

En el montaje de las columnas se colocó una gasa en su parte inferior seguida de gravilla para evitar el arrastre del biosorbente, posteriormente se rellenó la columna con el Biosorbente pesado con anterioridad, sobre este se colocó otra capa de gravilla para mejorar la distribución de la solución sobre el lecho y para evitar que este flote, después se procedió a lavar cada columna con un litro de agua destilada, esto con el fin de humectar, compactar la columna y eliminar de esta restos de materia orgánica.

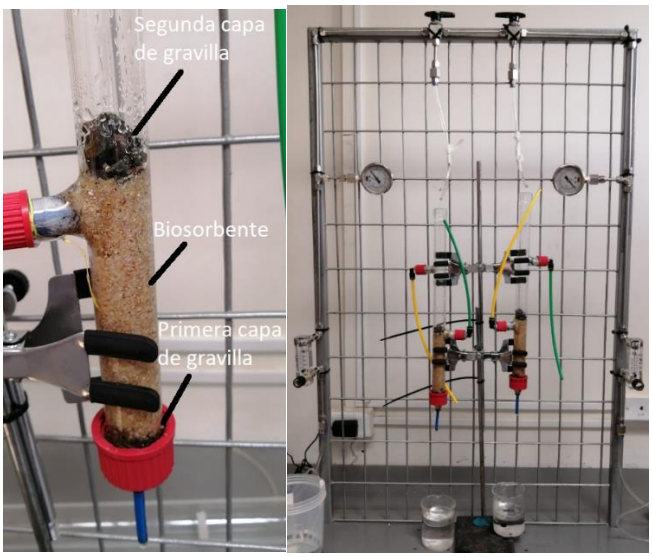


Figura 20. Montaje de las columnas de adsorción a escala de laboratorio

Fuente: Autores

Para impulsar la solución de CFX y el blanco a través del lecho se utilizaron dos bombas peristálticas marca *VWR* como se indica en la Figura 21. Las muestras se recolectaron cada veinte minutos en tubos de ensayo para posteriormente medir su absorbancia en el espectrofotómetro UV Visible (Genesys 10S), debido a la interferencia generada por compuestos presentes en el biosorbente y evitar errores de medición se utilizó la solución del blanco para corregir la absorbancia.

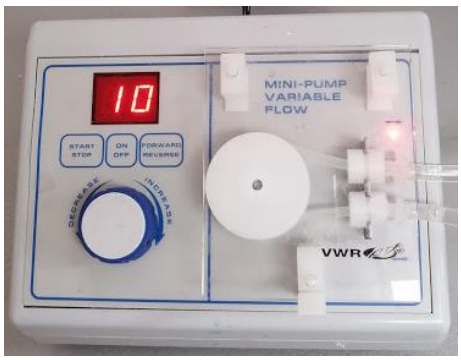


Figura 21. Bomba peristáltica

Fuente: Autores

2.1.5 Experimentación a Escala de Planta Piloto

Escalado. Para el escalado a planta piloto se utilizará la metodología aplicada por Kumar Karna(2013) el cual sigue 5 pasos:

1.Similitud geométrica. El modelo a escala de laboratorio y planta piloto tienen que ser iguales geométricamente hablando por lo tanto deben cumplir la siguiente expresión:

$$\frac{H}{h} = \frac{D}{d} \tag{26}$$

$$\frac{H}{D} = \frac{h}{d} \tag{27}$$

Donde H es la altura del lecho a escala de planta piloto (cm), h es su altura a escala de laboratorio (cm), D es el diámetro de la columna a escala de planta piloto (cm) y d es el diámetro de la columna a escala de laboratorio. Con estos datos es posible calcular la cantidad de masa de biosorbente requerido, para esto con el diámetro se procedió a calcular el área transversal de la columna con la ecuación *(28)*, y el volumen de lecho con la ecuación *(29)*.

$$A = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \tag{28}$$

$$V = A \cdot H \tag{29}$$

Una vez se ha obtenido el volumen del lecho, se hace uso de la densidad del biosorbente (Ecuación *(30)* para determinar la cantidad requerida (Ecuación *(31)*.

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_B} \tag{30}$$

$$m_B = \rho_B \cdot V_B \tag{31}$$

2. Similitud térmica, es decir la temperatura de operación no debe variar.
3. Las propiedades físicas del fluido no deben variar.
4. Similitud dinámica, es decir el número de Reynolds se mantendrá constante.
5. La transferencia de masa se mantendrá constante

Para el ensayo a escala piloto se hizo uso de dos columnas de policarbonato con 4,4 cm de diámetro interno y una altura de 90 cm, con flujo descendente y a una temperatura de 18°C. Los parámetros de operación utilizados se especifican en la **Tabla 6**.

Tabla 6.
Parámetros de operación ensayos a escala piloto

Biosorbente	**Masa** m_B **(g)**	**Altura** Z **(cm)**	**Caudal** Q **(mL/min)**
Bagazo de Caña (BCA)	32,4	30	28
Mazorca de Maíz (MZM)	36	22,8	28

Fuente: Autores

Para el montaje de las columnas se siguió el mismo proceso que el de las columnas a escala de laboratorio y después se procedió a lavar cada columna con 5 litros de agua destilada con el fin de humectar, compactar la columna y eliminar restos de materia orgánica.

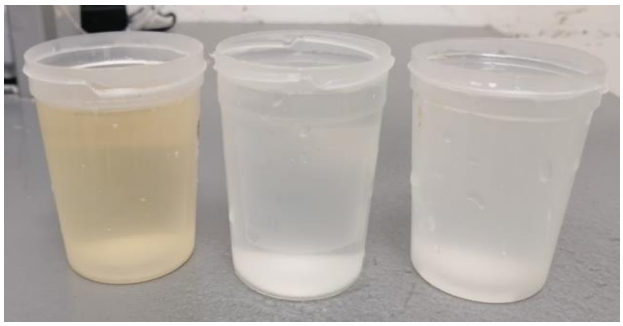


Figura 22. Efluentes del lavado de la columna

Fuente: Autores

Para impulsar la solución de CFX y el blanco a través del lecho se utilizaron dos bombas peristálticas marca VWR. Por último, las muestras fueron recolectadas cada veinte minutos en tubos de ensayo para posteriormente medir su absorbancia en el espectrofotómetro UV Visible (Genesys 10S).

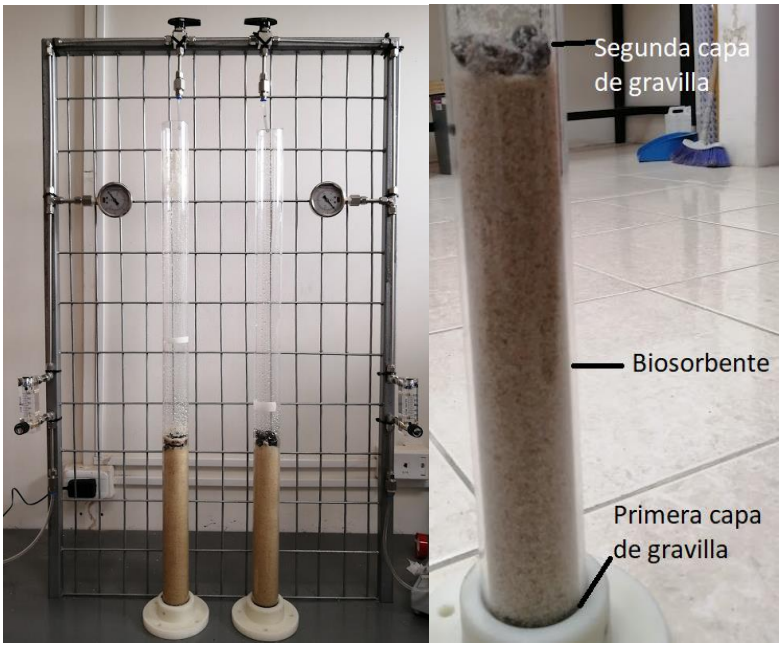


Figura 23. Montaje de las columnas de adsorción a escala piloto

Fuente: Autores

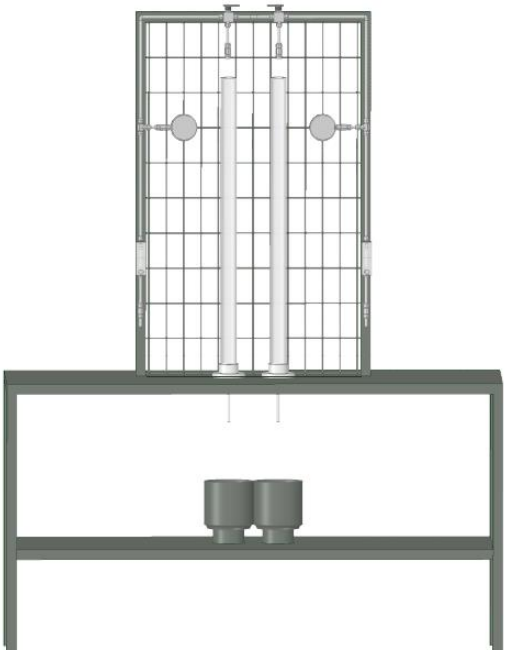


Figura 24. Diagrama del montaje de las columnas de adsorción a escala piloto

Fuente: Autores

2.2. Modelado Empírico Matemático

Con los datos resultantes se construyó una curva de avance o ruptura para cada material a escala de laboratorio y escala de planta piloto, y se procedió a modelar el proceso utilizando ocho modelos empíricos que se detallan en la **Tabla 7**

Tabla 7.
Resumen de los modelos empíricos

Modelo	Ecuación de Avance	Gráfica
Thomas	$\frac{C}{Co} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{th}}{Q}}(q_o \cdot m_B - C_o \cdot V_{ef})}$	$ln\left(\frac{C}{C_o} - 1\right) vs\ t$
Adams-Bohart	$ln\frac{C}{C_o} = k_{AB} \cdot C_o \cdot t - k_{AB} \cdot N_o \frac{Z}{U_o}$	$ln\left(\frac{C}{C_o}\right) vs\ t$
	$ln\left(\frac{C}{C_o} - 1\right) = \frac{k_{AB} \cdot N_o \cdot Z}{U_o} - k_{AB} \cdot C_o \cdot t$	$ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) vs\ t$
Dosis-Respuesta	$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \left(\frac{C_o \cdot V_{ef}}{q_o \cdot m_B}\right)^{\alpha}}$	$ln\left(\frac{C}{C_o - C}\right) vs\ t$
Yoon y Nelson	$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{(\tau - t) \cdot K_{YN}}}$	$ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) vs\ t$
Wolborska	$\frac{C}{C_o} = e^{\frac{\beta_a C_o}{N_o} \cdot t - \frac{\beta_a Z}{U_o}}$	$ln\left(\frac{C}{Co} - 1\right) vs\ t$
BDST	$\frac{C}{Co} = \frac{1}{1 + e^{\frac{N_o \cdot Z \cdot K}{U_o} - K \cdot C_o \cdot t}}$	$ln\left(\frac{Co}{C} - 1\right) vs\ t$
Wang	$\frac{C}{Co} = \frac{1}{1 + e^{K_W \cdot (\tau - t)}}$	$ln\left(\frac{C_o}{C} - 1\right) vs\ t$
Clark	$\frac{C}{C_o} = \left(\frac{1}{1 + A_c \cdot e^{-n_F}}\right)^{\frac{1}{n_F - 1}}$	$ln\left(\left(\frac{C_o}{C}\right)^{n-1} - 1\right) vs\ t$

Fuente: Autores

2.3. Modelado y Simulación Dinámica en Redes Neuronales

2.3.1 Construcción de la Arquitectura de la RNA en Matlab

Los experimentos se plantearon en la aplicación de Neural Net Fitting (nftool) de del toolbox de Deep Learning de Matlab 2019b, según Duch & Diercksen (1994) para el modelado de procesos físicos y químicos es recomendable una arquitectura de red de una sola capa oculta con funciones sigmoidales como funciones de transferencia que es precisamente el tipo de arquitectura que se puede crear en el software, a partir de esto se determinó que las variables con las que se puede experimentar hasta encontrar un modelo ideal son: el mecanismo de aprendizaje y el número de neuronas en la capa oculta. Para elegir la mejor configuración de la arquitectura de la red neuronal artificial en primer lugar se varió el mecanismo de aprendizaje usando un mismo número de neuronas en la capa oculta con el fin de determinar el óptimo y posteriormente se varió el número de neuronas en la capa oculta evaluando el error cuadrado medio (MSE) entre las predicciones realizadas y los datos experimentales hasta obtener el mejor resultado, para entrenar y poner en funcionamiento la red neuronal fue necesario ingresar varias muestras (representando un punto de cada curva de ruptura) en forma de matrices de seis

datos a la entrada: Masa (m), Diámetro(D), Altura del lecho (Z) ,Concentración inicial (C_o), Caudal (Q) y Tiempo (t) y un vector de muestras con datos deseados a la salida (Concentración ($C_{(t)}$) .

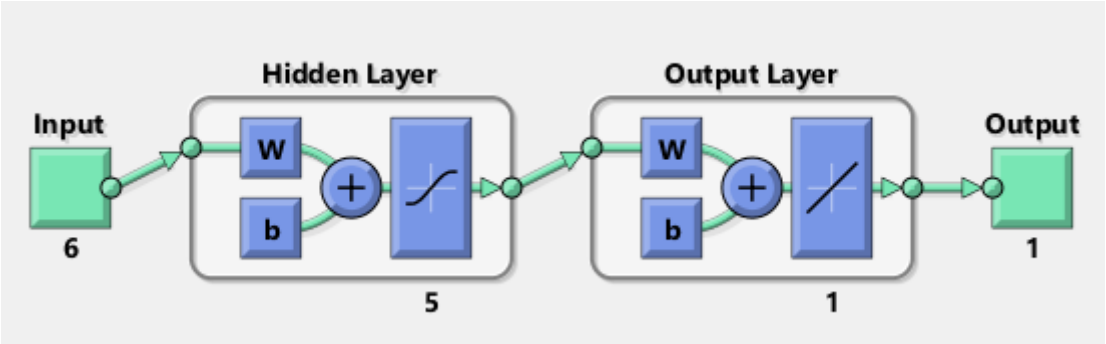


Figura 25. Estructura de la red neuronal en Neural Net Fitting de Matlab

Fuente: Autores

Tabla 8.
Mecanismos de aprendizaje en nftool

Mecanismo de Aprendizaje	Función en nftool	Características
Levenberg-Marquardt	trainlm	Requiere más memoria, pero menos tiempo, el entrenamiento se detiene automáticamente cuando no hay cambios en el error cuadrado medio (MSE) de las muestras de validación.
Regularización Bayesiana	trainbr	Requiere más tiempo, pero puede dar resultados suficientemente ajustados para conjuntos de datos difíciles, pequeños o ruidosos, el entrenamiento se detiene de acuerdo con la minimización adaptativa del peso (regularización).
Scaled Conjugate Gradient Backpropagation	trainscg	Este algoritmo requiere menos memoria. el entrenamiento se detiene automáticamente cuando no hay cambios en el error cuadrado medio (MSE) de las muestras de validación.

Fuente: Autores

La arquitectura de todos los modelos creados con este software consiste de una capa de seis neuronas de entrada que reciben los datos a ser procesados, una capa con *N* neuronas que procesan la información usando una función de transferencia sigmoidal y una capa de salida con una neurona que devuelve el valor correspondiente a la concentración final predicha para los datos de entrada proporcionados a través de una función de transferencia lineal. Se crearon distintos modelos de red neuronal diferentes, una por cada material usado como bioadsorbente y se le proporcionó un conjunto de 345 para BCA y 516 muestras para MZM correspondientes

a los datos experimentales de esta tesis y trabajos anteriores realizados en el Centro de Estudios Ambientales (CEA), las muestras fueron divididas de la siguiente manera: 70% se destinó al entrenamiento, 15% a la validación y 15% al testeo. Finalmente se evaluó el error cuadrado medio (MSE) de cada modelo y se determinó la arquitectura ideal generando una curva de ruptura a partir de los datos predichos y comparándola con los datos experimentales.

$$MSE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(C_{exp} - C_{pred}\right)^2 \tag{32}$$

En el Anexo 1 se presenta el código fuente de la construcción de la red de manera general, algunas líneas de código se modifican de acuerdo a la variable que se esté evaluando para analizar su influencia en el resultado final.

2.3.2 Construcción de la Arquitectura de la RNA en Tensorflow-Keras

Para la construcción de la arquitectura de las redes neuronales se programó un código en Júpiter Notebook v6.2.0 en un ambiente creado a través de Anaconda Navigator v.1.10.0 con lenguaje de programación python versión 3.6.5, en el cual se importó los paquetes de librerías de Tensorflow v2.1, Keras v2.3.1, Pandas v1.1.3, Matplotlib v3.3.4 y Numpy v1.19.2 además de Openpyxl 3.0.7 para importar datos a partir de Excel. Se intentó varias configuraciones de red variando la función de activación, el tipo de optimizador, el número de capas, y el número de neuronas por capa, la red fue programada para recibir las mismas matrices de entrada en su primera capa de input, para todas las redes probadas se dividió estas muestras de datos en 80% para entrenamiento, 10% para validación y 10% para testeo.

El primer paso para determinar la arquitectura ideal fue probar varias funciones de activación manteniendo constante el número de neuronas en la capa oculta, la selección de la función de activación es de suma importancia ya que pueden llegar a tener un efecto importante sobre la capacidad del modelo para converger y en la velocidad de convergencia, la lista de funciones de activación probadas en las redes así como sus principales características se resumen en la Tabla 9, una vez seleccionada la o las funciones de activación se procedió a determinar el mejor optimizador, un optimizador es un algoritmo encargado de minimizar la función de coste (por ejemplo el MSE) encontrando los pesos adecuados de las conexiones entre las neuronas de la red mediante el cálculo de la derivada parcial de la función de coste por cada peso de la red (Velasco, 2020), se puede encontrar una lista de los algoritmos disponibles en tensorflow y sus

principales características en la Tabla 10. En el Anexo 2 se presenta el código fuente de la construcción de la red de manera general, algunas líneas de código se modifican de acuerdo a la variable que se esté yendo a cambiar para analizar su influencia en el resultado final.

Tabla 9.
Funciones de activación en Tensorflow

Función de activación	Abreviatura Tensorflow	Características
Sigmoid	Sigmoid	Permite reducir valores atípicos en datos válidos, convirtiendo valores que pueden llegar al infinito a valores entre 0 y 1
Hyperbolic Tangent	Tanh	Genera valores de -1 a 0, cuando los valores de entrada tienden a ser muy pequeños o muy grandes la función Tanh satura en valores de -1 o 1
Rectified Linear Unit	Relu	Es la función de activación más usada en Deep Learning devuelve 0 si la entrada es negativa y si es positiva devuelve dicho valor, esta función resuelve los problemas generados con las funciones Sigmoid y Tanh.

Fuente: Autores

Tabla 10.
Optimizadores en Tensorflow

Optimizador	Abreviatura Tensorflow	Características
Stochastic Gradient Descentt	SGD	Simplifica el cálculo considerando solo una muestra escogida de forma aleatoria cada vez que realiza el cálculo del gradiente, por lo que el tiempo de cálculo es menor y el mínimo será alcanzado de forma más sencilla en cada iteración.
Class RMSProp	RMSProp	Mantiene un promedio variante del cuadrado del gradiente y divide el gradiente por la raíz cuadrada de este promedio, además usa este promedio para la estimación de la varianza.
Class Adam	Adam	Computacionalmente eficiente, tiene pocos requisitos de memoria, invariante al reajuste diagonal de gradientes y es muy adecuado para problemas que son grandes en términos de datos / parámetros

Fuente: Autores

2.3.3 Análisis de Sensibilidad

Para determinar la robustez del modelo de las RNA frente a la falta de información; es necesario hacer un análisis de sensibilidad a las variables de entrada con el fin de determinar al grupo de variables primordiales para el correcto funcionamiento del modelo (Kaan Yetilmezsoy & Demirel, 2008) y su influencia sobre la variable de salida; para esto primero se calculó el MSE

del modelo ingresando todas las entradas, teóricamente este debe ser el valor de MSE más bajo, luego se procedió a simular la falta de datos de cada entrada de manera sucesiva reemplazando ordenadamente cada vector de entrada con valores nulos y luego calcular el MSE de estas predicciones resultantes de la curva de avance, finalmente para obtener la sensibilidad de cada entrada se dio uso a la siguiente ecuación:

$$S_i = \frac{MSE_i}{MSE} \tag{33}$$

Donde MSE es el error cuadrado medio del modelo con todas las entradas completas, MSE_i es el error cuadrado del modelo cuando falta la entrada *i*, S_i es la sensibilidad de la entrada *i*. Por lo tanto, todos los valores de sensibilidad van a presentar la tendencia de ser mayores o iguales a 1 debido a que el valor de MSE se obtiene ingresando todas las variable, es por eso que a mayor valor de S_i más importante será esa entrada para el modelo de RNA (Campozano, 2011).

2.4. Simulación Dinámica.

Para la simulación dinámica, las propiedades fisicoquímicas de los biosorbentes se presentan en la **Tabla 11**.

Tabla 11.
Propiedades físico-químicas del bagazo de caña y mazorca de maíz

Propiedad	**Biosorbente**	
	Bagazo de caña	**Mazorca de Maíz**
Humedad (%)	7,41	5,98
Densidad de la partícula ($kg \cdot m^{-3}$)	1078	816
Porosidad de la partícula	0,59	0,21
Diámetro promedio de la partícula (m)	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$
Diámetro promedio del poro (m)	$5{,}48 \cdot 10^{-9}$	$3{,}26 \cdot 10^{-8}$
Densidad aparente del lecho ($kg \cdot m^{-3}$)	68	100
Porosidad del lecho	0,86	0,71
pH en el punto de carga cero	5,39	6,3

Fuente: (Coronel Iñiguez, 2017; Juela, 2020)

Para evaluar el ajuste los resultados de las simulaciones con los datos experimentales, se utilizó los siguientes indicadores:

Suma de Errores Cuadrados (SSE)

$$SSE = \sum_{i=1}^{n} \left(X_{i,pred} - X_{i,exp}\right)^2 \tag{34}$$

Suma Media de los Errores Porcentuales (MPE)

$$MPE = \frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{X_{i,exp} - X_{i,pred}}{X_{i,exp}}\right| \quad (35)$$

Coeficiente de Determinación (R^2)

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(X_{i,pred} - X_{i,exp}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(X_{i,pred} - \bar{X}\right)^2} \quad (36)$$

Donde $X_{i,\,pred}$ representan los valores de C/C_o obtenidos en los simuladores mientras que $X_{i,exp}$ representan los valores de C/C_o experimentales y *n* representa el número total de los datos.

2.4.1 Simulación en Aspen Adsorption

Para la simulación de la absorción de la CFX en Aspen Adsorption V.11 se plantearon las siguientes consideraciones:

- El fluido presenta un comportamiento de flujo pistón con dispersión axial.
- El fluido es una fase monocomponente y el lecho es homogéneo.
- La concentración varía en el eje longitudinal más no en el radial.
- La tasa de adsorción de la CFX se describe mediante el modelo de la fuerza impulsora lineal (LDF)
- Se considera la difusión de poros debido la gran cantidad de macroporos presentes en los biosorbentes.
- El tamaño de poros al ser ligeramente superior al diámetro de la CFX (42,5 µm) se considera la difusión de Knudsen.
- En el caso de la mazorca de maíz se considera adicionalmente la difusión superficial dado que esta posee un tamaño mayor de macroporos en comparación al bagazo de caña.
- El equilibrio de la adsorción se describe mediante la isoterma de Langmuir.(Peñafiel et al., 2019, 2021)
- El sistema opera en condiciones isotérmicas.

Aspen Adsorption usa un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales y ecuaciones algebraicas construidas a partir del balance de masa, energía y momento, así como isotermas

de adsorción y ecuaciones de transporte de masa. La resolución de estas ecuaciones es a través de métodos numéricos, por lo tanto, es necesario especificar las condiciones iniciales y de frontera. Para simular la adsorción se utiliza la ecuación diferencial de balance de masa, el modelo cinético y la isoterma de adsorción (Hwang et al., 1995).

Ecuación de Balance de Masa. El balance de masa de la fase líquida para la concentración de CFX en un volumen finito de la columna de adsorción se expresa mediante las siguientes ecuaciones parciales, siendo en función de la densidad del lecho la utilizada por Aspen.

$$-\epsilon_B \cdot E_z \cdot \frac{\delta^2 C_{L,i}}{\delta z^{\,2}} + \frac{\delta C_v}{\delta z} + \epsilon_B \cdot \frac{\delta C_{L,i}}{\delta t} + (1-\epsilon_B) \cdot \rho_s \cdot \frac{\delta C_{S,i}}{\delta t} \qquad (37)$$

$$-\epsilon_B \cdot E_z \cdot \frac{\delta^2 C_{L,i}}{\delta z^{\,2}} + \frac{\delta C_{L,i} \cdot v}{\delta z} + \epsilon_B \cdot \frac{\delta C_{L,i}}{\delta t} + \rho_B \cdot \frac{\delta C_{S,i}}{\delta t} \qquad (38)$$

Donde ϵ_B es la porosidad del lecho, E_z es el coeficiente de dispersión axial, v es la velocidad superficial del fluido sobre el lecho poroso, $C_{L,i}$ es la concentración de CFX en la fase líquida, z es la distancia de la altura de la columna, ρ_s es la densidad del biosorbente, ρ_B es la densidad del lecho y $C_{S,i}$ representa la concentración de CFX en el biosorbente.

En la Figura 26. se presenta los fenómenos involucrados en la ecuación del balance de transferencia de masa en el proceso de adsorción (Ec. (*37*)), el primer término de la ecuación incorpora la dispersión axial (representado en el Numeral 1), el segundo término la transferencia de masa por difusión a la interface (Numeral 2) , el tercer término representa la acumulación de CFX sobre el biosorbente (Numeral 3) que está dado por la difusión de poro y Knudsen (Numeral 3a), difusión superficial(Numeral 3b) y el último término representa a la Adsorción(Numeral 4) (Tien, 1994).

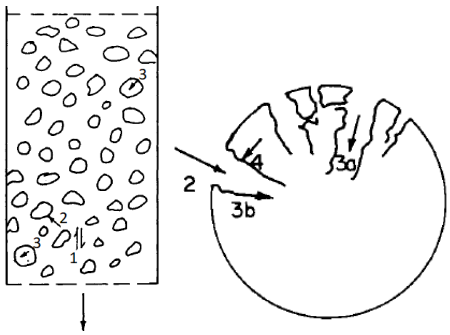


Figura 26. Transferencia de masa en la columna de adsorción y en el adsorbente

Fuente: (Tien, 1994)

La dispersión es uno de los mecanismo importantes en el aumento de la concentración del adsorbato en el adsorbente, pero estudios recientes han demostrado que al reducir la altura del lecho la dispersión axial se considera como el fenómeno de transferencia de masa predominante reduciendo así la difusión del adsorbato (Cooney, 1991; Suzuki & Smith, 1972). Para el cálculo de la dispersión axial se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{v \cdot d_p}{E_z} = 0{,}2 + 0{,}011 \cdot \left(\frac{Re}{\epsilon_B}\right)^{0{,}48} \tag{39}$$

Donde d_p es el diámetro de partícula del adsorbente, *Re* es el número de Reynolds, para evaluar la importancia que tiene la dispersión axial frente a la convección se utiliza el número de Peclet (*Pe*) el cual es análogo al número de Reynolds (Chhabra & Shankar, 2018) para lo cual se ocupa la(40).

$$Pe = \frac{v \cdot Z}{E_z} \tag{40}$$

Donde *Z* es la altura del lecho en m, para valores de *Pe* <1 el transporte estará dominado por la dispersión axial, si *Pe* <30 la dispersión axial es significante y si *Pe*<100 se puede despreciar la dispersión axial (Adornado et al., 2016; Mazurek, 2010).

Modelo Cinético. La adsorción física es extremadamente rápida y la cinética de la misma está controlada invariablemente por la transferencia de masa que por la velocidad intrínseca del proceso de superficie, existen resistencias a la transferencia de masa entre las cuales se tiene la resistencia de la película externa del fluido, resistencia a la difusión de los macroporos y resistencia a la difusión en los microporos. Dependiendo del sistema y las condiciones cualquiera de estas resistencias o la combinación de las mismas pueden controlar la velocidad de la transferencia de masa (Ruthven, 2003).

Difusión en macroporos. La difusión en macroporos se produce por efectos combinados de la difusión molecular, difusión de Knudsen y la difusión superficial. En la Figura 27 se muestra que la difusión superficial (a) y la difusión en poros (b) se da en paralelo acompañado por la difusión de Knudsen(c), esto provoca que la difusión en macroporos sea más diversa y compleja, pero es importante ya que es la piedra angular en el modelado de la adsorción dinámica. en el numeral d se muestra una combinación de adsorción y difusión en macroporos

1 representa la difusión de poros, 2 difusión superficial, 3 adsorción y 4 desorción. (Ruthven, 2003; Xu et al., 2013).

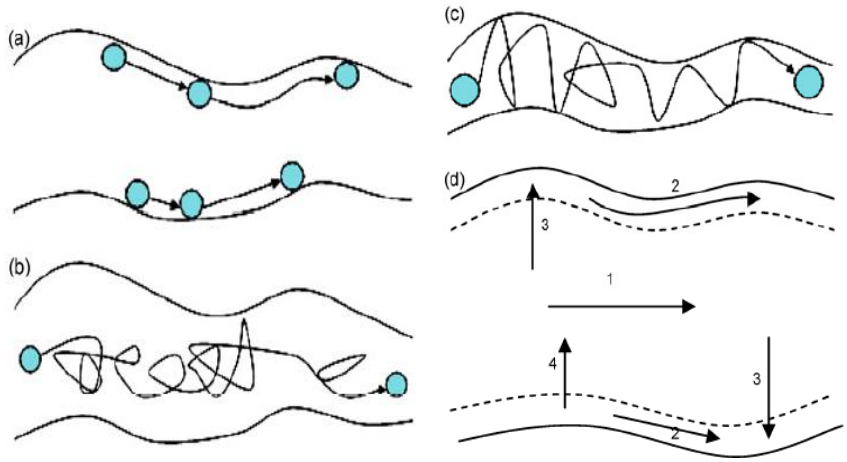


Figura 27. Esquema de la difusión en macroporos

Fuente: (Xu et al., 2013)

La difusión de poros sucede cuando actúa únicamente la difusión de moléculas adsorbidas a través del fluido de los poros, para el caso de adsorción de una especie y asumiendo que se aplica la ley de Fick, la ecuación quedaría de la siguiente manera(Tien, 1994):

$$\epsilon_B \frac{\partial C_{L.i}}{\partial t} + \rho_B \frac{\partial t}{\partial C_{S,i}} = \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left[D_p \cdot r_p^2 \cdot \frac{\partial C_{L,i}}{\partial r_p} \right] \qquad (41)$$

La ecuación (41) requiere que se especifiquen adecuadamente las condiciones iniciales y de contorno lo cual dificulta su resolución, pero (Tien, 1994) menciona que el coeficiente de difusión porosa *Dp* es similar a la al coeficiente de difusión molecular *Dm* por lo tanto para estimar el coeficiente de difusión superficial de la CFX se va a utilizar la correlación dada por la ecuación (42) presentada por (Wilke & Chang, 1955).

$$D_m = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{(n_M \cdot Ms)^{0.5} T}{\mu_s \cdot V_m^{0.6}} \qquad (42)$$

Donde *Dm*, es el coeficiente de difusión molecular ($m^2 \cdot s^{-1}$), n_M es un parámetro ligado al tipo de solvente que para el agua tiene un valor de n_M=2,6 y para el metanol de n_M=1,9, M_S es el peso molecular del solvente, μ_s es la viscosidad dinámica de la solución (cP) y V_m es el volumen molar del adsorbato o soluto en su punto de ebullición que para la CFX=226,8 cm^3/mol.

Cabe destacar que el coeficiente de difusión de poros y el coeficiente de difusión molecular son similares ya que tanto la difusión de poros y la molecular implican la migración de

moléculas adsorbidas en fases fluidas. En términos generales se puede definir que la difusión en la fase fluida es el resultado de colisiones entre moléculas y superficie, estas colisiones están más limitada en la difusión molecular que en la difusión de poros, ya que en esta última no existe una uniformidad en el tamaño de poros, al tener diámetros de poros pequeños (diámetro menor que el camino libre medio de las moléculas del fluido) da como resultado la difusión de Knudsen (Tien, 1994).

La difusión de Knudsen se produce debido a que las moléculas que chocan contra la pared de los poros se adsorben instantáneamente y salen en una dirección aleatoria, toma un papel importante cuando el tamaño del poro es ligeramente superior al tamaño del adsorbato ya que depende de la frecuencia de las colisiones molécula-molécula y molécula-pared y éstas a su vez depende de la relación del camino libre medio y el diámetro del poro. Es decir a diámetros pequeños de poro la difusión de Knudsen se vuelve predominante (Ruthven, 2003; Xu et al., 2013). Para calcular el coeficiente de difusión de Knudsen se emplea la Ecuación (43) (Tavan et al., 2021)

$$D_K = 97 r_p \left(\frac{T}{M_{CFX}}\right)^{0.5} \tag{43}$$

Donde D_k es el coeficiente de Knudsen ($m^2 \cdot s^{-1}$), r_p es el radio promedio del poro del adsorbente (m), T es la temperatura en Kelvin y M_{CFX} es el peso molecular de la ciprofloxacina (331,346 g/mol).

Para calcular el coeficiente de difusión efectivo de los poros se utiliza la siguiente expresión(Qazvini & Fatemi, 2015; Tavan et al., 2021):

$$\frac{1}{D_p} = \tau_{P,i}\left(\frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m}\right) \tag{44}$$

$$\tau_{P,i} = \epsilon_P + 1{,}5(1 - \epsilon_P) \tag{45}$$

Donde D_p es el coeficiente efectivo de difusión de los poros, $\tau_{P,i}$ es la tortuosidad de la partícula del adsorbente, ϵ_p es la porosidad de la partícula del adsorbente.

La difusión superficial (Ec. (43) tiene lugar como resultado del transporte de las moléculas adsorbidas a lo largo de la superficie del adsorbente provocado por el gradiente de concentración superficial (Tien, 2019). Para una mejor descripción de la transferencia de masa

en los macroporos, se asume la difusión de poros, Knudsen y superficial, resultando en la ecuación (47) (Tien, 1994; Xu et al., 2013).

$$\frac{15D_s}{r_p^2} = 0{,}00129\left[\frac{D_m\,Co}{r_p^2 q_o}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{46}$$

$$D_e = \frac{D_p}{f'(C)}\frac{1}{\rho_B} + D_s \tag{47}$$

Donde C_o, es la concentración inicial en la entrada de la columna (mg·L^{-1}), q_o es la capacidad de adsorción a la concentración Co (mg·g^{-1}), $f'(C)$ está relacionada con la isoterma de adsorción en este caso la isoterma de Langmuir, de la Ecuación (48) la cual al derivar da la expresión descrita por la Ecuación (49)(48):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{48}$$

$$\frac{\partial C_{S,i}}{\partial t} = \frac{q_m K_L}{(1 + K_L C_e)^2} \tag{49}$$

Modelo de la fuerza impulsora lineal (LDF). Independiente del mecanismo escogido para la difusión al interior del adsorbato, se necesita describir la tasa de adsorción del adsorbato para lo cual se ha desarrollado el modelo de parámetros agrupados el cual postula que la tasa de adsorción del adsorbato por gramo es linealmente proporcional a la fuerza impulsora, la cual se define como la diferencia entre la concentración superficial y la concentración promedio del adsorbato en el adsorbente(Tien, 1994) .

$$\frac{\partial C_{S,i}}{\partial t} = K_i(q_e - q_{prom}) \tag{50}$$

Donde K_i es el coeficiente global de transferencia de masa (s^{-1}), q_e es la capacidad de adsorción del adsorbato en el equilibrio y q_{prom} es la capacidad de absorción promedio del adsorbato.

Resistencia a la transferencia de masa externa. La tasa de la transferencia de masa en correlacionada por la expresión de LDF de la Ecuación (50) en lechos empaquetados ha sido estudiada ampliamente, gracias al arduo trabajo de Wakao & Kagei(1982) se pudo resolver que

al despreciar la dispersión axial se obtiene valores muy bajos para el coeficiente de película K_f, caso contrario si se toma en cuenta debidamente a la dispersión axial, Wakao correlacionó los datos obtenidos experimentalmente con la siguiente expresión para determinar el número de Sherwood de la Ecuación (51)(48) (Ruthven, 2003).

$$\frac{\partial C_{S,i}}{\partial t} = K_f s(C - C_{prom}) \tag{51}$$

$$Sh = \frac{d_p K_f}{D_m} = 2 + 1{,}1 Sc^{\frac{1}{3}} * Re^{0.6} \tag{52}$$

Donde d_p es el diámetro de partícula del adsorbente y Sc es el número de Schmidt, para determinar su valor se emplea la Ecuación (53).

$$Sc = \frac{\mu_s}{\rho_p D_m} \tag{53}$$

Resistencia global a la transferencia de masa. Cuando varias resistencias actúan en contra la transferencia de masa para calcular el coeficiente global de transferencia de masa se emplea la siguiente correlación (Tavan et al., 2021):

$$\frac{1}{K_i} = \frac{r_p}{3 \cdot K_{fi}} + \frac{(r_p)^2}{15 \cdot \epsilon_p \cdot D_m} \tag{54}$$

Para el caso donde se incluye la difusión superficial se ocupa la siguiente expresión (Tien, 2019):

$$K_i = \frac{15 D_e}{r_p^2} \tag{55}$$

Isoterma de adsorción. Para describir la adsorción en el equilibrio de la CFX en el bagazo de caña y mazorca de maíz, Peñafiel con sus colabores en estudios anteriores presentaron que los datos experimentales en batch se ajustan a la isoterma de Langmuir(Peñafiel et al., 2019, 2021)**.** La isoterma de Langmuir asume que la adsorción se da en monocapa es decir quimisorción, los poros de la superficie del adsorbente son homogéneos y el calor de adsorción no varía a lo largo del proceso de adsorción, y se expresa de acuerdo a la ecuación (48). Para ingresar los parámetros de la isoterma de Langmuir en Aspen adsorption es necesario convertirlos a las unidades correspondientes, estos valores se presentan en la **Tabla 12**:

Tabla 12.
Parámetros de la isoterma de Langmuir

Biosorbente	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	q_m (mol/Kg)	K_L (m3/mol)
Bagazo de caña (BCA)	16,6	0,201	$5{,}01\ 10^{-5}$	66601
Mazorca de maíz (MZM)	26,31	0,029	$7{,}94\ 10^{-5}$	9610

Fuente: Autores

Para resolver las ecuaciones necesarias para simular en la adsorción de la CFX en Bagazo de caña y mazorca de maíz en Aspen Adsorption se necesita especificar el caudal de ingreso y la concentración del mismo los cuales varían de acuerdo a cada uno de los experimentos, la Temperatura (18°C), presión (1 atm), Altura y diámetro del lecho, se asume un flujo vertical descendente, el resto de parámetros necesarios se especifican en la **Tabla 11**.

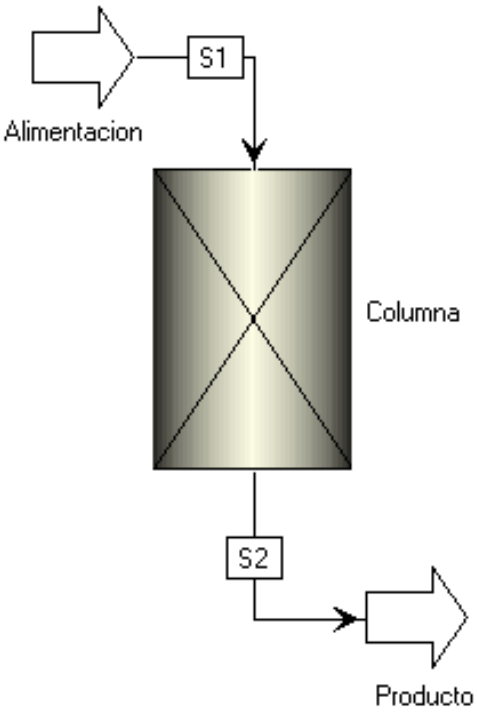


Figura 28. Diagrama de flujo para el proceso de adsorción en Aspen Adsorption.

Fuente: Autores

2.4.2 Simulación en Comsol Multiphysics

Para la simulación en Comsol Multiphysics se utilizó la versión 5.5, en ella fue necesario especificar las físicas, geometría, materiales y tipo de estudio.

Geometría. Para la simulación en el software Comsol Multiphysics se comenzó modelando la geometría de la columna de biosorción en dos dimensiones (2D) ya que se considera que la concentración del fármaco adsorbido varía únicamente en el eje longitudinal de ésta. En el software se modeló un rectángulo especificando las mismas dimensiones de la columna que se fuera a simular, ya sea planta piloto o escala de laboratorio, otra geometría que se construyó en el modelo fue un punto situado a la salida de la columna, esto con la finalidad de evaluar y obtener los resultados de la concentración *c* del compuesto ciprofloxacina.

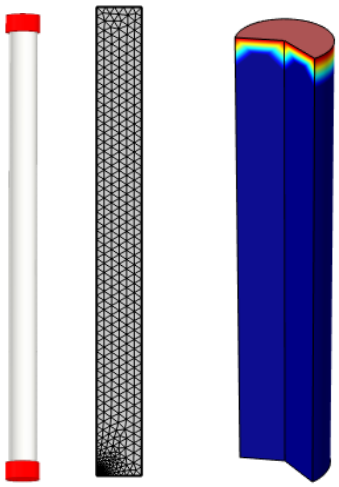


Figura 29. Geometría y malla de la columna de adsorción en Comsol Multiphysics

Fuente: Autores

Físicas. Este módulo permite cargar un grupo de modelos físicos con variables y ecuaciones predeterminadas que se implementan de acuerdo a las necesidades de la simulación, en este caso las físicas implementadas fueron las siguientes:

Transporte de especies diluidas en medios porosos. La interfaz se utiliza para calcular la concentración de especies y el transporte en medios libres y porosos. Incluye expresiones de velocidad de reacción y fuentes de solutos para modelar el transporte de solutos, se considera el transporte a través de difusión, convección, dispersión, adsorción y volatilización en medios porosos saturados o parcialmente saturados. La interfaz física se puede utilizar para análisis estacionarios y dependientes del tiempo, en caso de este trabajo el análisis va a depender del tiempo con una sola especie diluida (CFX) que se representa con la letra “c” y será la variable dependiente (COMSOL, 2019). El fenómeno se describe a partir de un balance de masa descrito mediante la ecuación (56).

$$\frac{\delta(\epsilon_B c_{L,i})}{\delta t} + \frac{\delta(\rho_F c_{S,i})}{\delta t} + \nabla J_i + \boldsymbol{U_o} \cdot \nabla \mathrm{c_i} = R_i \tag{56}$$

Donde J_i el vector de flujo de masa en mol·m^{-2}·s^{-1} que se define con la siguiente expresión:

$$\boldsymbol{J}_i = -D_i \nabla c_i \tag{57}$$

Mientras que el coeficiente de Difusión viene dado por:

$$D_i = \frac{\epsilon_B}{\tau_{F,i}} D_{F,i} \tag{58}$$

Siendo: $C_{L,i}$ la concentración de la especie adsorbida en la fase líquida, $C_{S,i}$ la concentración de la especie adsorbida en la fase sólida, D_i el coeficiente de difusión, $\boldsymbol{U_o}\nabla c_i$: la velocidad lineal y el nabla de concentración dan lugar al fenómeno de convección que en este caso se hace cero por no tomarse en cuenta, al igual que R_i que es la tasa de reacción de adsorción; ϵ_B es la porosidad del medio adsorbente, $D_{F,i}$ el coeficiente de difusión en el fluido (m·s^{-1}) y $\tau_{F,i}$ el modelo de difusividad efectivo (tortuosidad).

Ley de Darcy: La interfaz se utiliza para simular el flujo de fluido a través de intersticios en un medio poroso. Se puede utilizar para modelar flujos o medios de baja velocidad donde la permeabilidad y la porosidad son muy pequeñas, y para los cuales el gradiente de presión es la fuerza impulsora principal y el flujo está influenciado principalmente por la resistencia a la fricción dentro de los poros. La interfaz de la ley de Darcy se puede utilizar para análisis estacionarios y dependientes del tiempo, en el caso de este trabajo el análisis va a ser de este último (COMSOL, 2019). La ecuación en este caso está descrita de la siguiente manera:

$$u_D = -\frac{\kappa}{\mu} \nabla p \tag{59}$$

Siendo, u: velocidad de Darcy (m·s^{-1}), κ: permeabilidad del medio poroso (m^2), μ: viscosidad dinámica del fluido (Pa·s) p: presión del poro (Pa).

Donde la permeabilidad está definida por la ecuación de Carman-Kozeny que expresa que:

$$\kappa = \frac{1}{150} \cdot \frac{\epsilon_B^3 d_p}{(1-\epsilon)^2} \tag{60}$$

Donde $\epsilon_p$es la porosidad del lecho empacado y d_p: diámetro de la partícula adsorbente (m).

Ecuaciones Diferenciales Parciales en forma de coeficientes. Este módulo proporciona una interfaz general que permite especificar y resolver muchas ecuaciones diferenciales parciales conocidas en forma de coeficiente. En COMSOL Multiphysics, puede definir una EDP de este tipo especificando coeficientes para las derivadas de diferentes órdenes.

$$e_a \cdot \frac{\delta^2 u_{EDP}}{\delta t^2} + d_a \cdot \frac{\delta u_{EDP}}{\delta t} + \nabla(-c_d \cdot \nabla u_{EDP} - \alpha_c \cdot u_{EDP} + \gamma) + \beta \cdot \nabla u_{EDP} + \alpha_a \cdot u_{EDP} = f \qquad (61)$$

Donde u_{EDP} es la variable dependiente del módulo, c_d es el coeficiente de difusión, α_a el coeficiente de absorción (m^{-2}), f el término fuente ($1 \cdot m^{-2}$), e_a: coeficiente de masa ($s^2 \cdot m^{-2}$), d_a el coeficiente de masa o amortiguación ($s^2 \cdot m^{-2}$), α_c el coeficiente de convección del flujo (m^{-1}), β el coeficiente de convección (m^{-1}) y γ la fuente de flujo conservativo (m^{-1}). Para acoplar esta ecuación a la del modelo LDF es necesario eliminar los coeficientes e_a, c_d, α_c, γ y β haciendo que tomen un valor de cero, mientras que se les da los valores $d_a = 1$, $\alpha_a = K_i$ y $f = K_i \cdot q_e$ al resto de coeficientes, esto reduce la ecuación a la forma:

$$d_a \cdot \frac{\delta u_{EDP}}{\delta t} + \alpha_a \cdot u_{EDP} = f \qquad (62)$$

Materiales. Este nodo permite agregar materiales predefinidos o definidos por el usuario, para especificar propiedades del material, para el modelo fue necesario agregar los materiales y propiedades descritos a continuación, cuyos valores específicos se encuentran en la **Tabla 11**: agua: coeficiente de difusión, Ciprofloxacina: masa molar media, bagazo de caña (BCA): porosidad, densidad del lecho y permeabilidad, mazorca de maíz (MZM): porosidad, densidad del lecho y permeabilidad.

Mallado. Este nodo permite la discretización de la geometría elegida en pequeñas unidades de formas simples, denominadas elementos de malla, para la simulación se generó un enmallado del tipo triangular libre de tamaño extra fino construido para la geometría rectangular bidimensional que representa la columna que constó de 1018 elementos.

3. Resultados y Discusión

3.1. Curvas de Ruptura

Para estudiar la remoción de CFX en la columna de lecho fijo a escala de laboratorio se graficó los puntos obtenidos a la salida para generar la curva de avance y a continuación se calcularon los principales parámetros del proceso, posteriormente se comparó estos resultados con los obtenidos con las capacidades de remoción de otros materiales biosorbentes para el mismo fármaco.

3.1.1 Escala de Laboratorio

En la Tabla 13 se presentan los parámetros de las columnas a escala a laboratorio, con el caudal de 7 mL/min, usando el biosorbente de bagazo de caña se alcanzó la ruptura a los 128 minutos y la saturación a los 480, siendo necesario un volumen de efluente de 3,36 L, capacidad de adsorción de 1,13 mg/g quedando una fracción de lecho sin utilizar de 8,16 cm que representa el 74,18% de la columna; por otra parte, con la mazorca de maíz se alcanzó la ruptura a los 139 minutos y la saturación del biosorbente a los 680 minutos con un volumen del efluente de 4,76 L, capacidad de adsorción de 4,8 mg/g, la longitud del lecho no utilizada fue de 9 cm lo que representa el 78,94% de la longitud total del lecho, con los resultados de la capacidad de adsorción se puede observar que el fármaco en solución acuosa tiene mayor afinidad por el bagazo de caña y por este motivo el material llega al punto de ruptura y de saturación de manera más rápida, el porcentaje de lecho no utilizado representa la parte de la columna donde aún quedan sitios activos en el adsorbente libres.

Tabla 13.
Parámetros de las columnas a escala de laboratorio

Biosorbente	**Bagazo de Caña (BCA)**	**Mazorca de Maíz (MZM)**
Caudal (mL/min)	7	7
Volumen del efluente (V_{ef}) (mL)	3360	4760
Tiempo de Ruptura (min)	128	139
Capacidad de Adsorción útil (q_b) (mg/g)	1,13	1,98
Tiempo de Saturación (min)	480	680
Capacidad de Adsorción total (q_s) (mg/g)	4,41	5,37
Fracción de lecho no utilizada (%)	78,18%	78,94%
Longitud de lecho no utilizada (cm)	8,16	9

Fuente: Autores

Estos resultados son comparables a los obtenidos por Encalada & Matute (2019) a escala de laboratorio quienes determinaron que la ciprofloxacina se adsorbe mejor en mazorca de maíz con valores de 1,245 $mg \cdot g^{-1}$ a comparación del Bagazo de Caña de con 0,727 $mg \cdot g^{-1}$, comparando con otros materiales adsorbentes estos valores de capacidad para el mismo fármaco son mayores que para el SiO_2 amorfo el cual posee un valor de 0,13 $mg \cdot g^{-1}$;comparando sus capacidades con otro tipo de biosorbentes, los carbones activados comerciales generalmente tienen capacidades de adsorción de 2,094 $mg \cdot g^{-1}$ (Darweesh & Ahmed, 2017) aunque estas capacidades son menores en comparación a otros adsorbentes como la bentonita con valores de 27,8 $mg \cdot g^{-1}$(Antonelli et al., 2021), sílice mesoporoso ordenado (MCM-41) modificado con diamina (N-MCM-41) con 10,35 y 18,32 $mg \cdot g^{-1}$respectivamente (Lu et al., 2020), carbones activados modificados de bambú con 172,5 $mg \cdot g^{-1}$(Peng et al., 2018) o carbones activados provenientes de lodos residuales de capacidades de 16 $mg \cdot g^{-1}$ (N. Gupta, 2013), aunque es importante aclarar que estos últimos estudios trabajaban con soluciones más concentradas de fármaco a diferencia de este trabajo que experimenta con las soluciones a concentraciones más bajas y cercanas a las encontradas en la vida real.

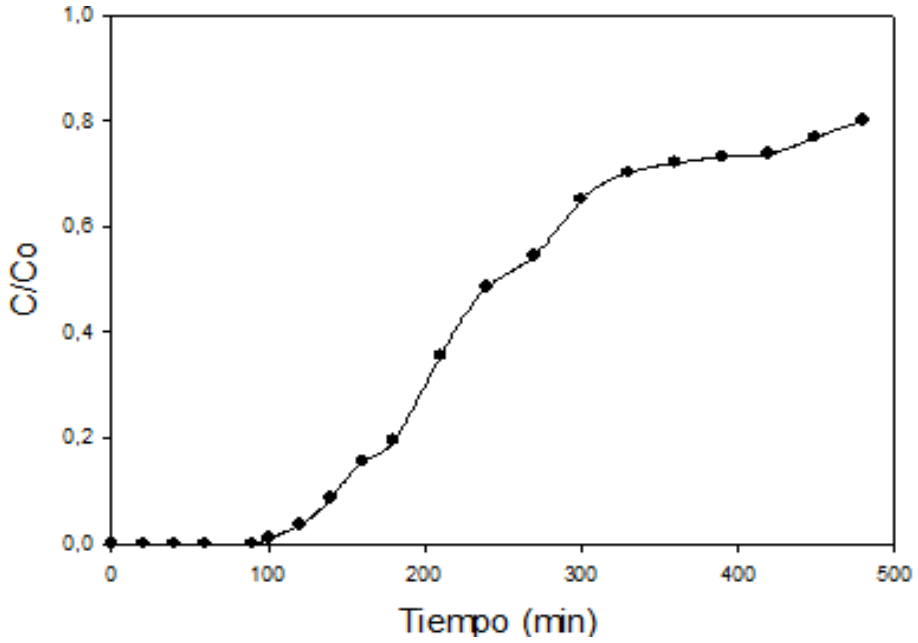


Figura 30. Curva de ruptura Ciprofloxacina en BCA a escala de laboratorio

Fuente: Autores

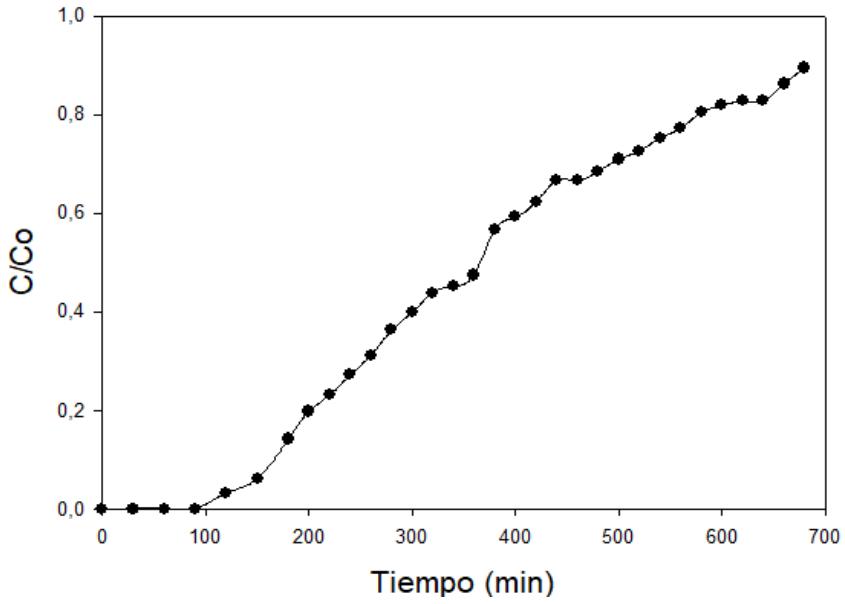


Figura 31. Curva de ruptura Ciprofloxacina en MZM a escala de laboratorio

Fuente: Autores

3.1.2 Escala de Planta Piloto

Para estudiar la remoción de CFX en la columna de lecho fijo a escala de planta piloto se graficó la curva de avance y se calcularon los principales parámetros del proceso, posteriormente se comparó estos resultados con los obtenidos a escala de laboratorio para observar el efecto del escalado en el proceso.

Tabla 14.
Parámetros de las columnas a escala de planta piloto

Biosorbente	**Bagazo de Caña (BCA)**	**Mazorca de Maíz (MZM)**
Caudal (mL/min)	28	28
Volumen del efluente (V_{ef}) (mL)	19600	22960
Tiempo de Ruptura (min)	291	203
Capacidad de Adsorción útil (q_b) (mg/g)	1,097	0,786
Tiempo de Saturación (min)	700	820
Capacidad de Adsorción total (q_s) (mg/g)	2,85	3,17
Fracción de lecho no utilizada (%)	61,53	74,56
Longitud de lecho no utilizada (cm)	18,46	17

Fuente: Autores

La curva de ruptura de la Figura 33 presenta una anomalía, alcanza un porcentaje de saturación superior al 60% pero conforme avanza el tiempo dicho porcentaje empieza a disminuir, esto podría deberse en que dicho punto toma relevancia la difusión superficial, transportando las moléculas de CFX a través de la superficie y liberando sitios activos de la mazorca de maíz y

por lo tanto aumentando la adsorción de CFX, aun así este efecto podría deberse a otros factores externos que no pudieron ser analizados en este trabajo y deberán ser duplicados por trabajos posteriores para eliminar errores de aleatoriedad.

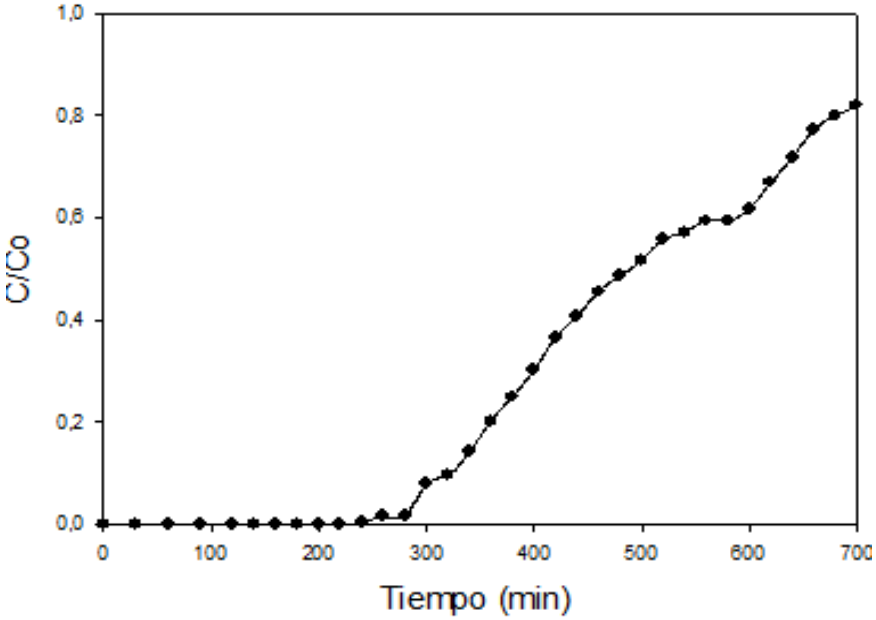


Figura 32. Curva de ruptura Ciprofloxacina en Bagazo de caña a escala de planta piloto

Fuente: Autores

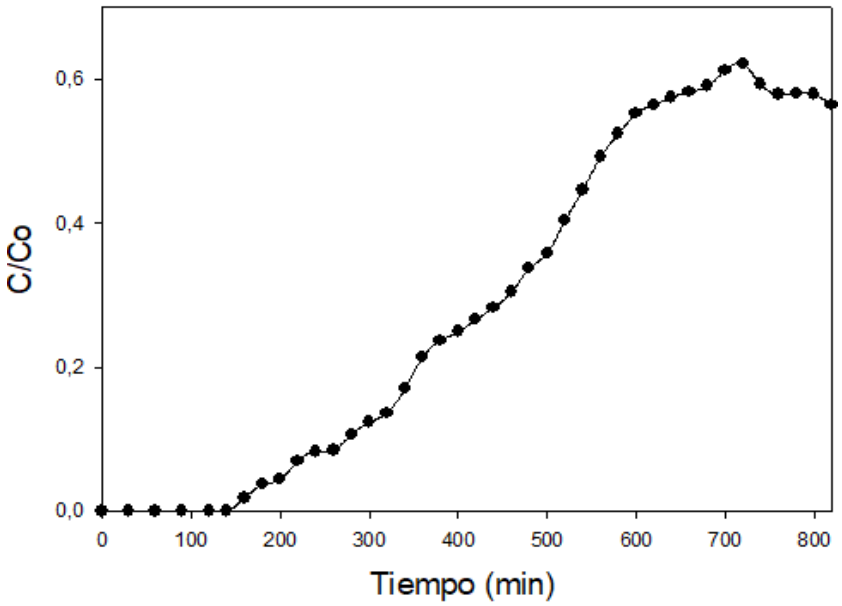


Figura 33. Curva de ruptura Ciprofloxacina en Mazorca de Maíz a escala de planta piloto

Fuente: Autores

En la **Tabla 14** se presentan los parámetros de la columna a escala de planta piloto, usando bagazo de caña como bioadsorbente, el volumen tratado de solución acuosa de fármaco fue de

19,6 L obteniéndose una capacidad de adsorción útil de 1,097 mg·L^{-1}a los 291 minutos, mientras que la capacidad de adsorción total alcanzó los 2,85 mg·g^{-1} a los 700 minutos, esto dejó una altura de lecho de 18,46 cm sin utilizar que representa el 61,53% ; mientras que la operación trabajando con mazorca de maíz con un caudal de 28 mL·min^{-1}a alcanzó la ruptura a los 203 minutos y la saturación del biosorbente a los 820 minutos, por lo que el volumen generado por el efluente es de 22,96 L, en lo que a la capacidad de adsorción se refiere alcanzando un valor de 1383,98 mg·g^{-1}, la longitud del lecho no utilizada fue de 17 cm lo que representa el 74,56% de la longitud total del lecho, valor similar al obtenido a escala de laboratorio el cual fue de 78,94%.

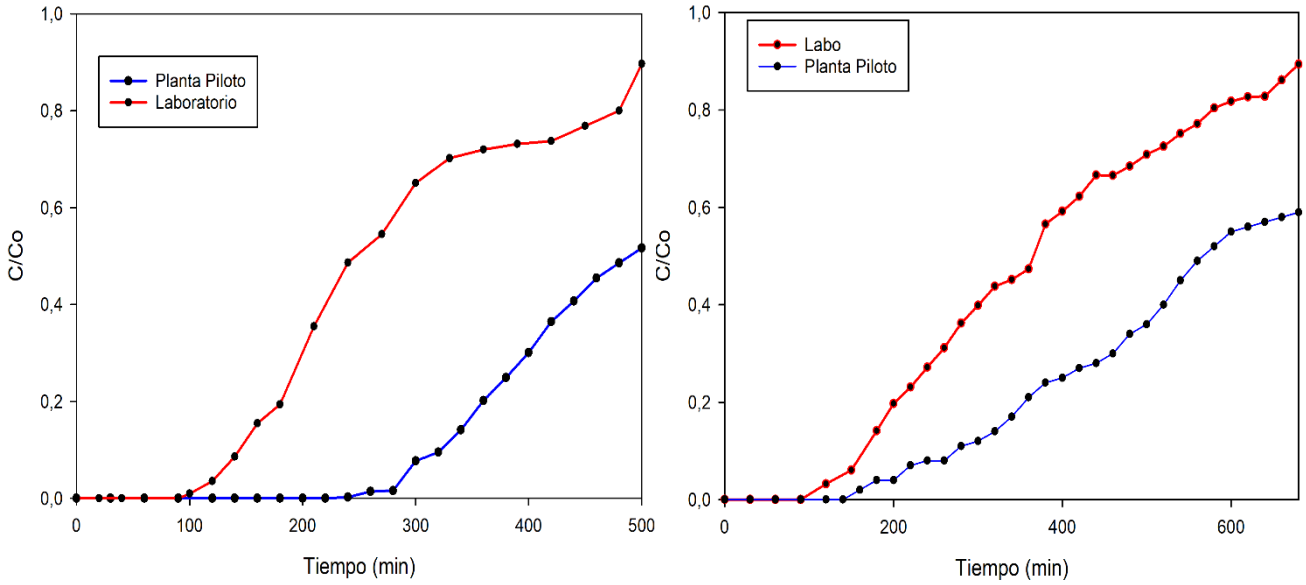


Figura 34. Efecto del escalado en las curvas de ruptura

BCA (derecha) MZM (izquierda)

Fuente: Autores

Como se puede observar en la Figura 34 el efecto del escalado en el proceso provoca que las curvas de ruptura tiendan a aplanarse desplazándose hacia la derecha (hacia tiempos de contacto más altos) logrando disminuir las capacidades de adsorción útil y total, las capacidades totales (en la saturación) disminuyeron un 36,37% para el bagazo de caña y un 40,47% para la mazorca de maíz mientras que la capacidad útil varía muy poco para el caso de la mazorca de maíz; el aumento del caudal, de masa y de altura provoca estas disminuciones en la capacidad de adsorción, por una parte esto se debe a que un aumento de la altura del lecho aumenta sustancialmente los tiempos de ruptura y saturación, permitiendo una mejor difusión del fármaco en las partículas biosorbentes, atribuyéndose a una mayor cantidad de sitios de unión disponibles para la biosorción. Se puede decir que un escalado que mantiene la relación

altura/diámetro y la densidad del lecho es exitosa para este proceso, especialmente para la mazorca de maíz ya que las eficiencias, capacidades de absorción y las fracciones de lecho saturado para laboratorio y planta piloto se mantuvieron en valores comparables, en general (Calero et al., 2013; Fernández-González et al., 2019).

3.2. Modelado Empírico-Matemático

3.1.1 Escala de Laboratorio

Para comprender mejor la adsorción de la CFX, se ajustaron las curvas de avance a ocho modelos matemáticos empíricos.

Modelos con Bagazo de Caña. Ocho formas linealizadas de modelos empíricos fueron aplicadas usando el coeficiente de correlación R^2 para evaluar el modelo que mejor se ajusta, encontrándose un valor aceptable de en el modelo de Dosis-Respuesta con un coeficiente de correlación de 0,94, seguido en orden descendente por el modelo de Clark con 0,84, luego los modelos de Adams-Bohart 2, BDST, Wang y Yoon-Nelson que comparten el mismo valor de 0,82 y en último lugar están los modelos de Adams-Bohart y Wolborska con un coeficiente de 0,68.

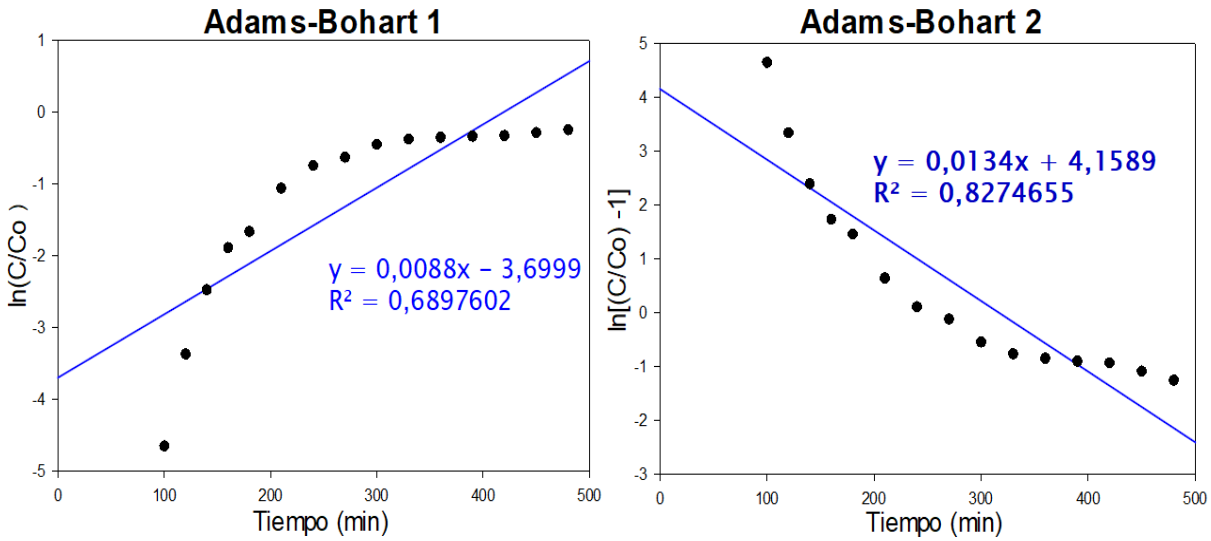


Figura 35. Modelos de Adams-Bohart y Adams-Bohart 2 para BCA a escala de laboratorio

Fuente: Autores

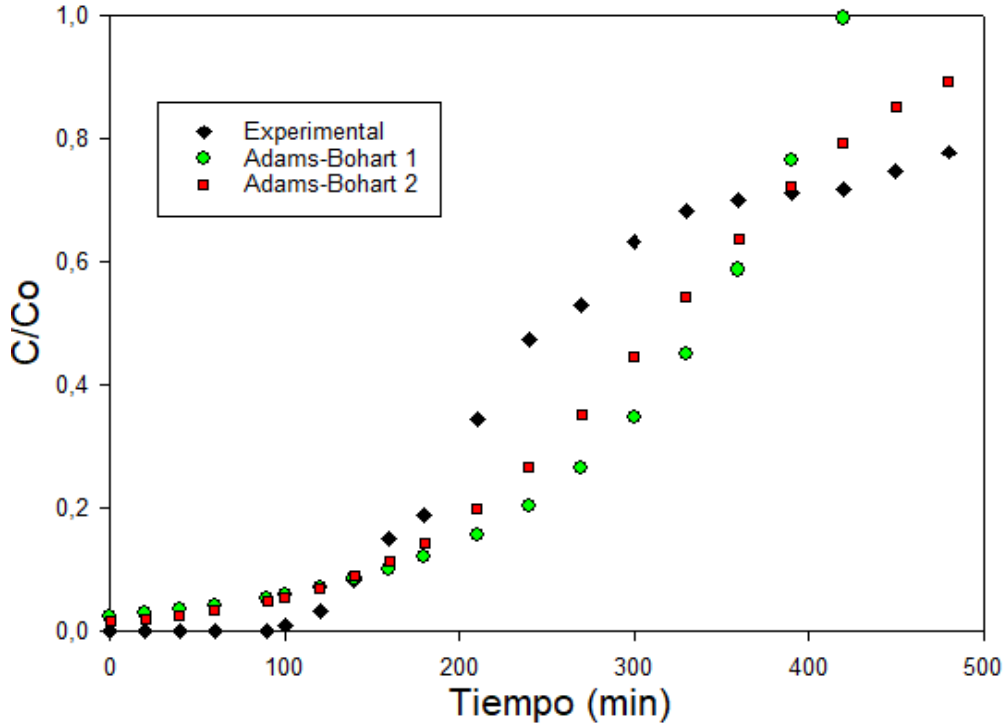


Figura 36. Comparación de modelos Adams Bohart y Adams Bohart 2 para BCA a escala de laboratorio

Fuente: Autores

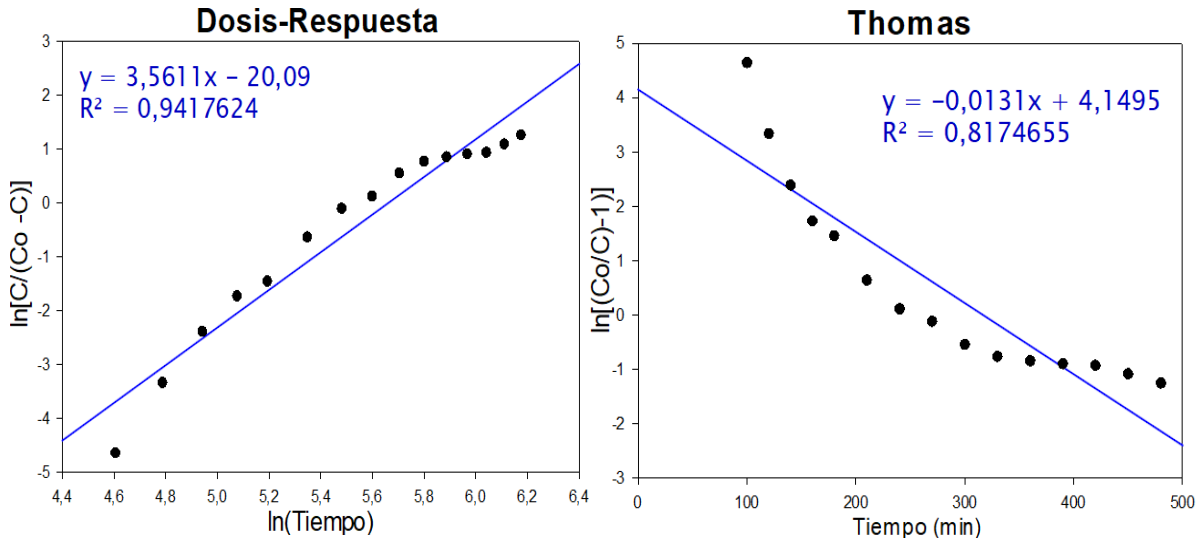


Figura 37. Modelos de Dosis-Respuesta y Thomas para BCA a escala de laboratorio

Fuente: Autores

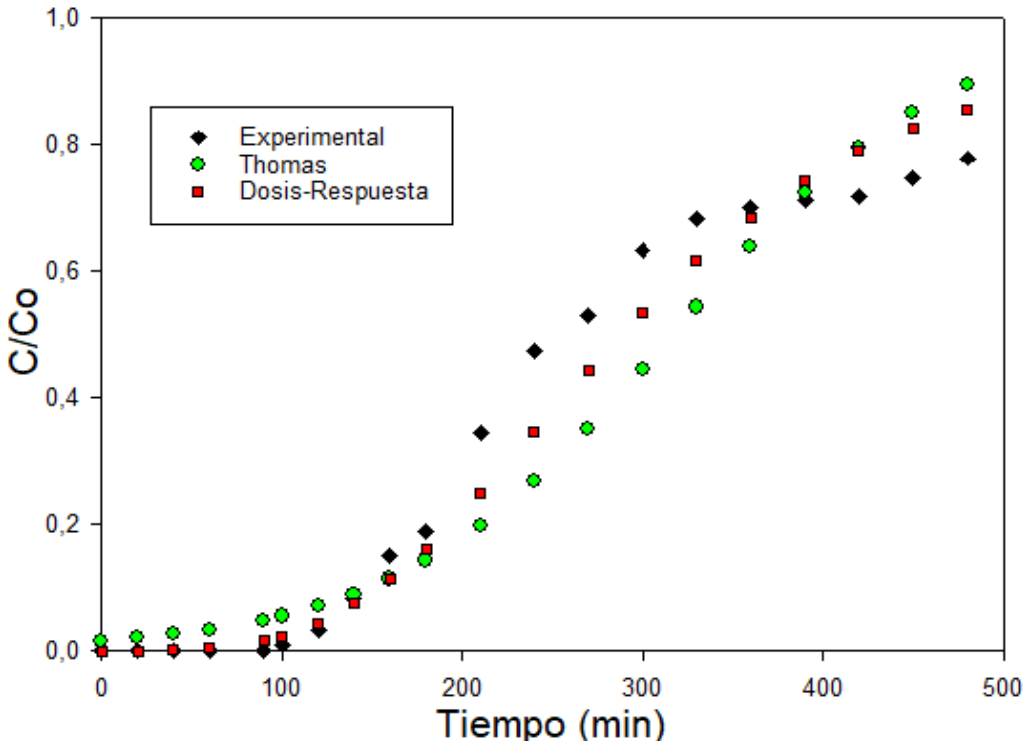


Figura 38. Comparación de modelos Dosis-Respuesta y Thomas para BCA a escala de laboratorio

Fuente: Autores

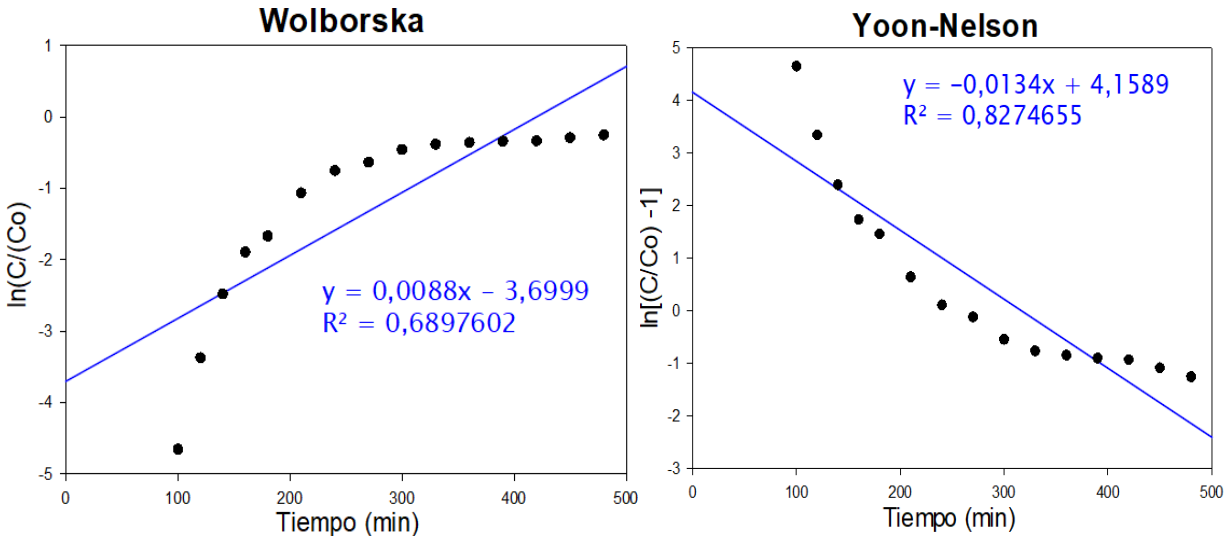


Figura 39. Modelos de Wolborska y Yoon-Nelson para BCA a escala de laboratorio

Fuente: Autores

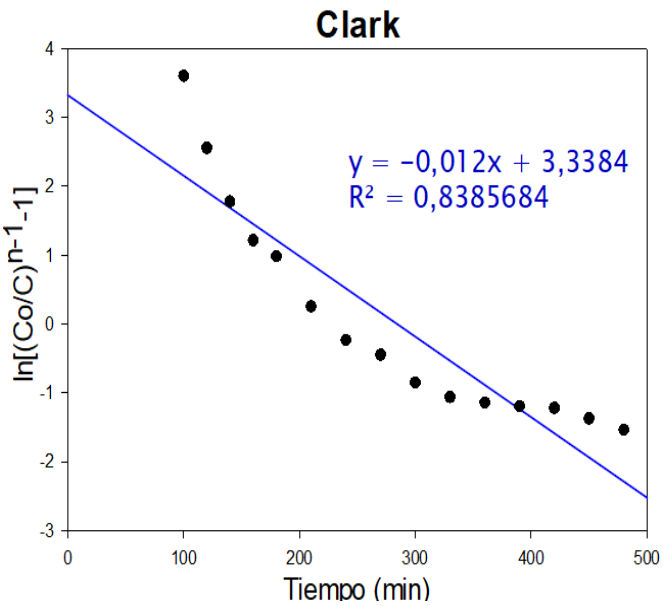


Figura 40. Modelo de Clark para BCA a escala de laboratorio

Fuente: Autores

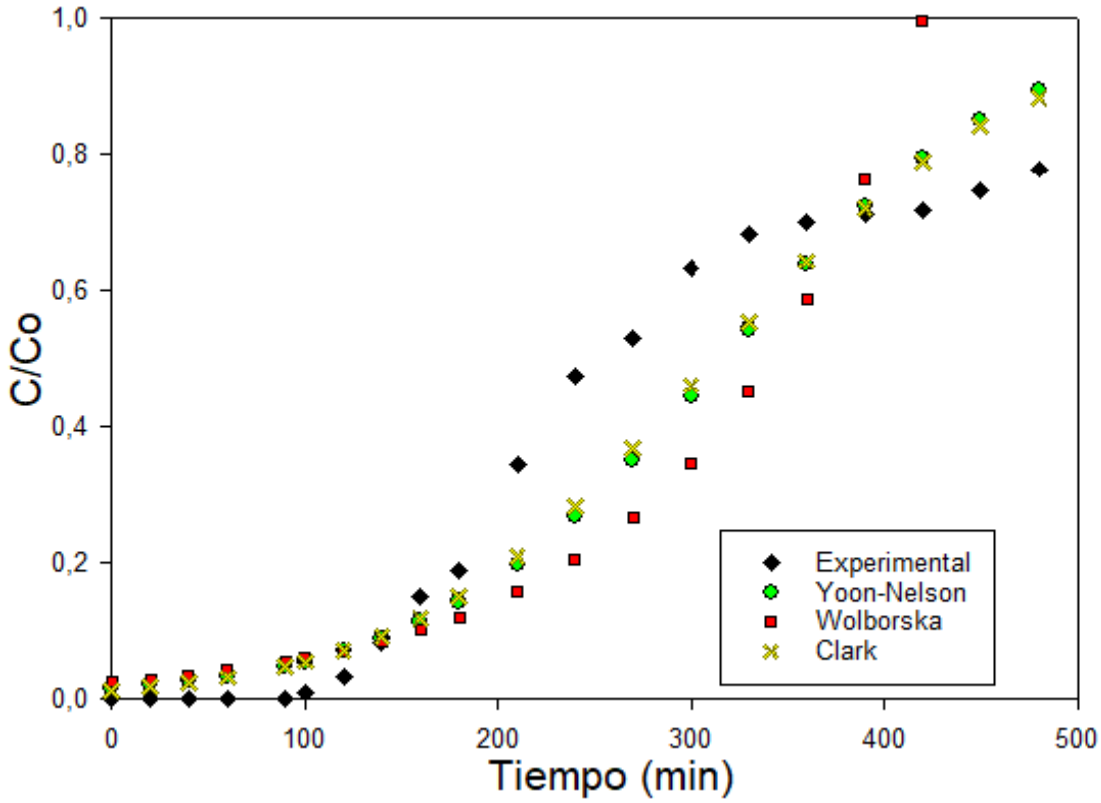


Figura 41. Comparación de modelos Yoon-Nelson, Wolborska y Clark para BCA a escala de laboratorio

Fuente: Autores

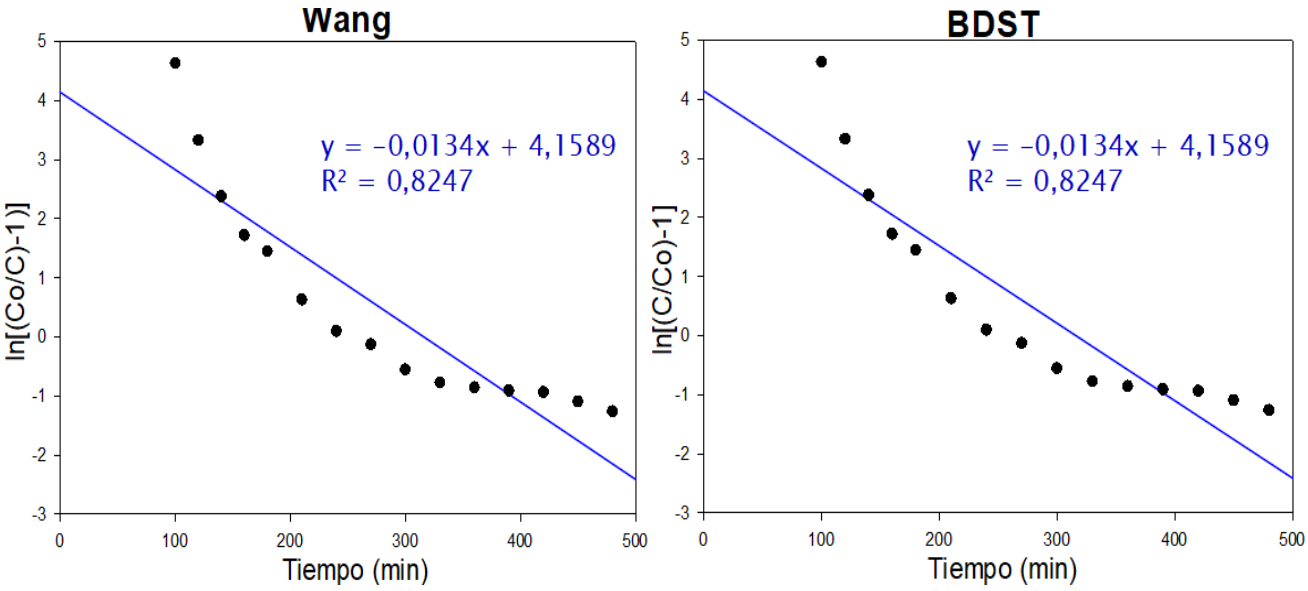


Figura 42: Modelos de Wang y BDST para BCA a escala de laboratorio

Fuente: Autores

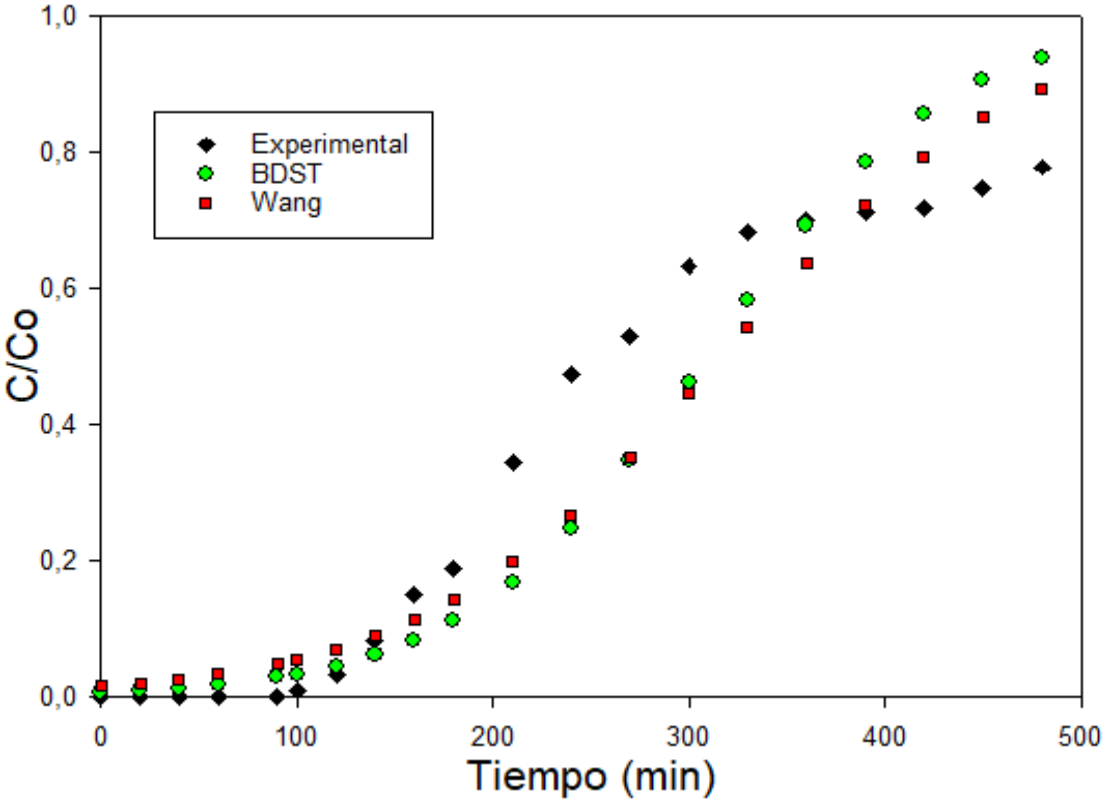


Figura 43. Comparación de modelos BDST y Wang para BCA a escala de laboratorio

Fuente: Autores

Modelos con Mazorca de Maíz. Se aplicaron 8 modelos empíricos en sus formas linealizadas, para evaluar qué modelo se ajusta mejor y se calculó el coeficiente de correlación R^2, el Modelo Dosis-Respuesta tiene el valor más alto con un valor de 0,99, en orden descendente le sigue el

modelo de Clark el cual presenta un valor de 0,97, los modelos de Thomas, Adams-Bohart 2, Yoon y Nelson Y BDST comparten el valor de 0,93 y por último los modelos de Adams-Bohart y Wolborska tienen el valor más bajo

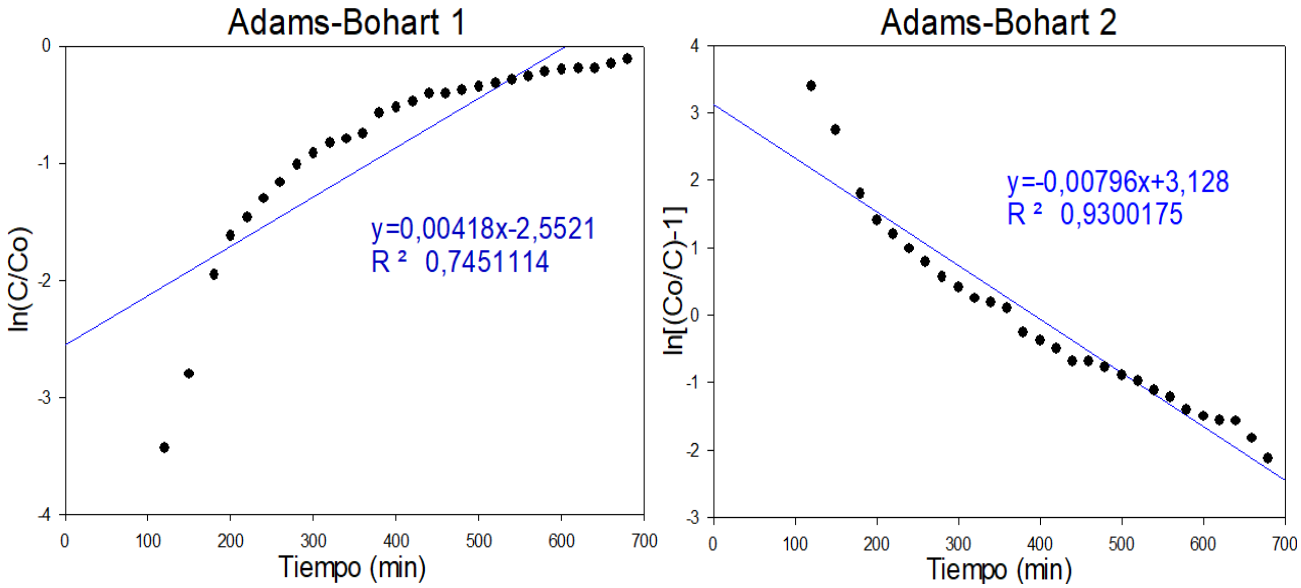


Figura 44. Modelos de Adams-Bohart y Adams-Bohart 2 para MZM a escala de laboratorio

Fuente: Autores

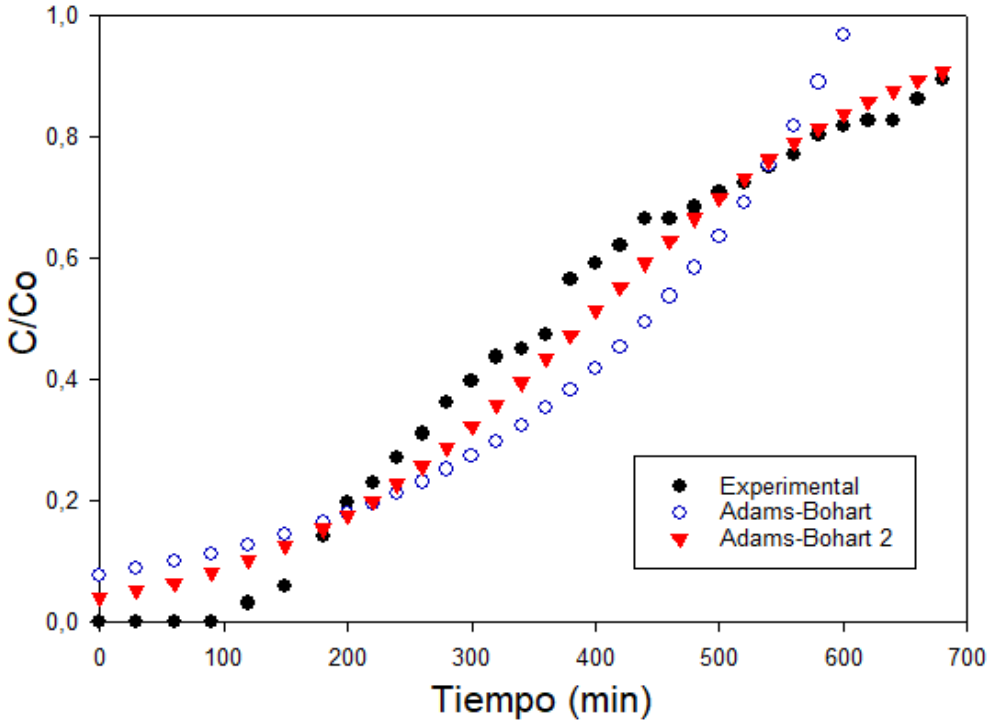


Figura 45. Comparación de modelos Adams Bohart y Adams Bohart 2 para MZM a escala de laboratorio

Fuente: Autores

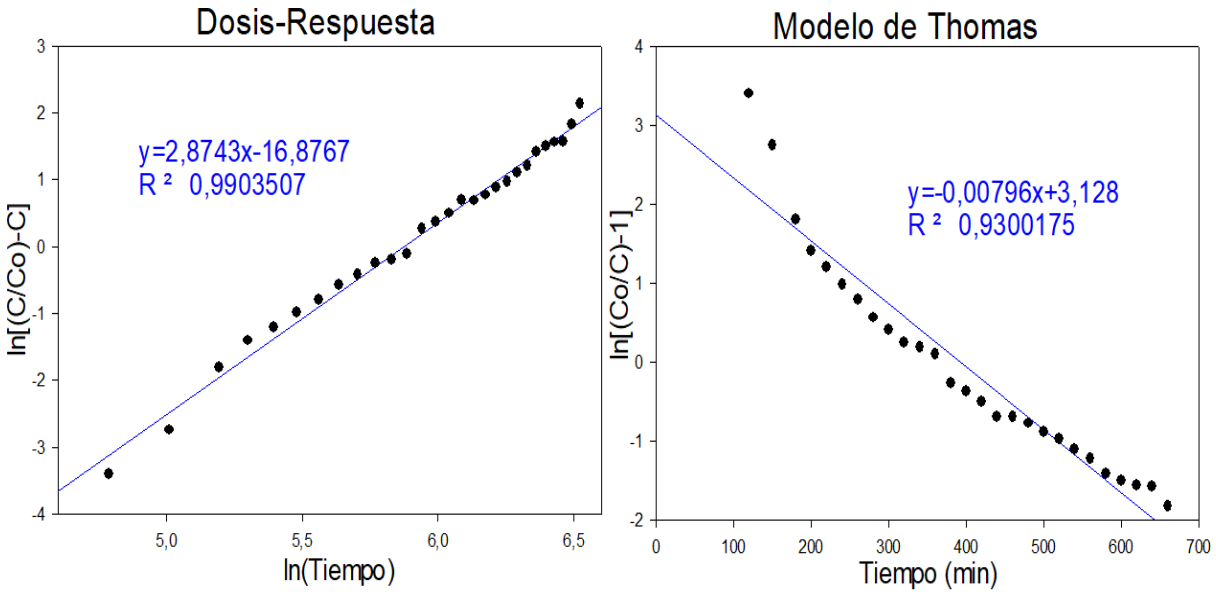


Figura 46. Modelos de Thomas y Dosis-Respuesta para MZM a escala de laboratorio

Fuente: Autores

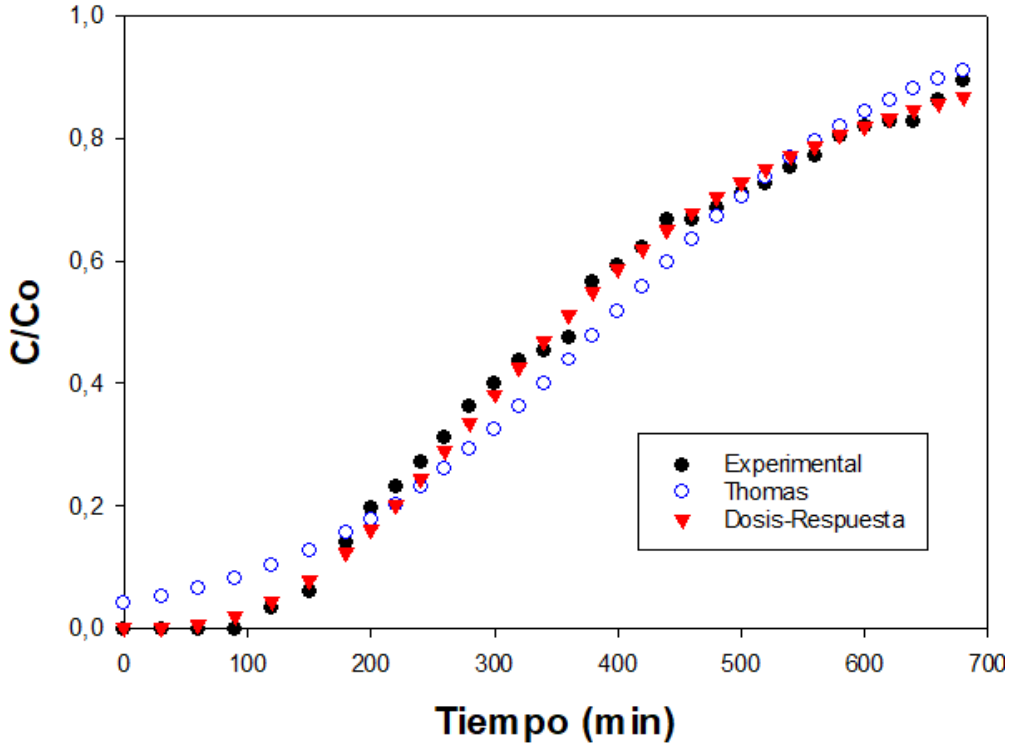


Figura 47. Comparación de los modelos de Thomas y Dosis Respuesta para MZM a escala de laboratorio

Fuente: Autores

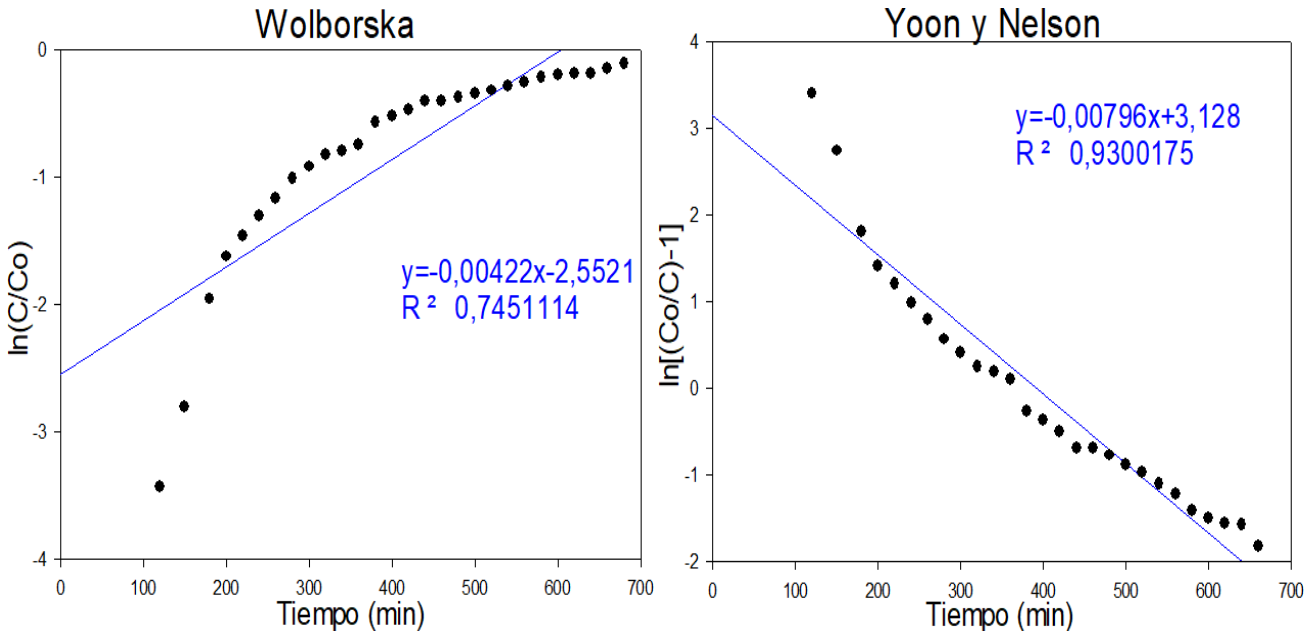


Figura 48. Modelos de Wolborska y Yoon y Nelson para MZM a escala de laboratorio

Fuente: Autores

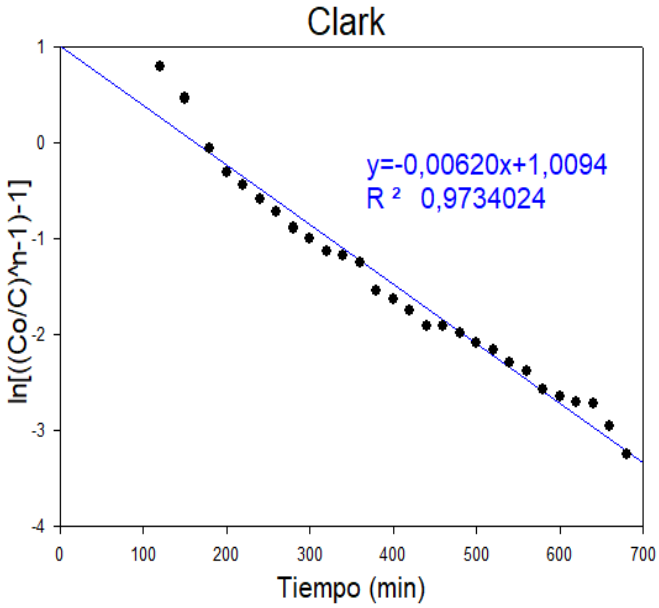


Figura 49. Modelo de Clark para MZM a escala de laboratorio

Fuente: Autores

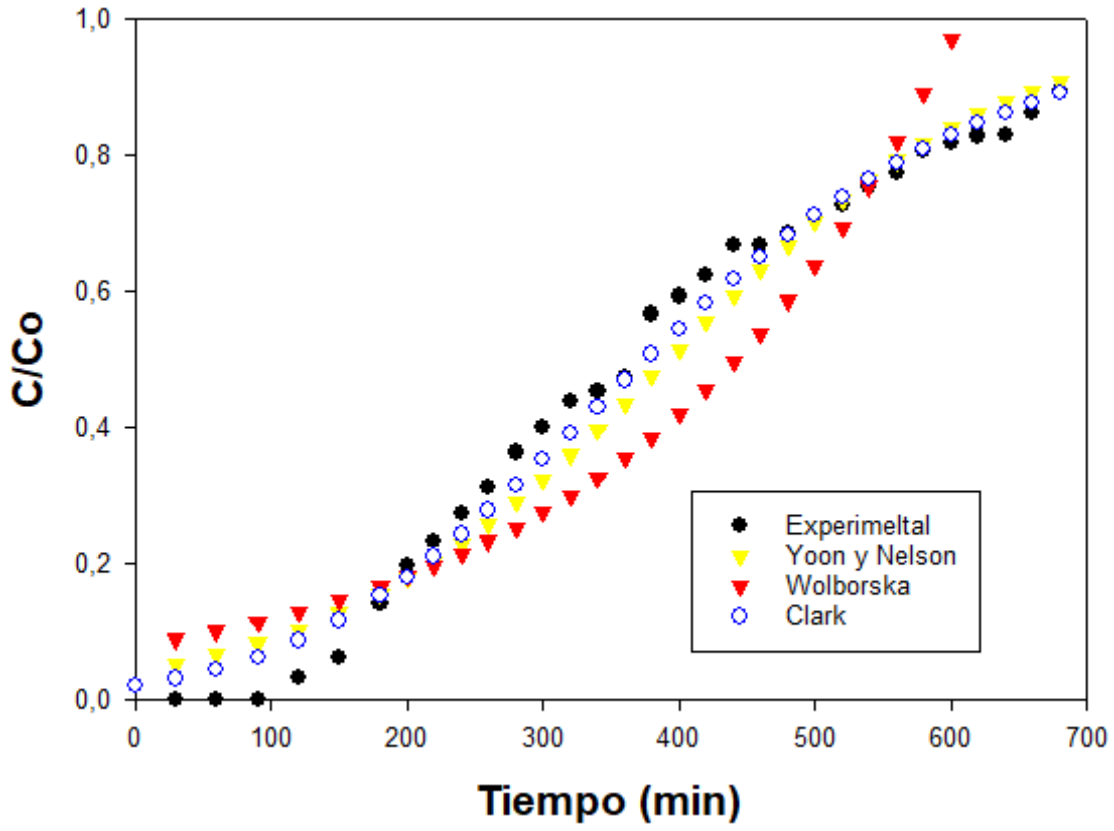


Figura 50. Comparación de los modelos Yoon y Nelson, Wolborska y Clark para MZM a escala de laboratorio

Fuente: Autores

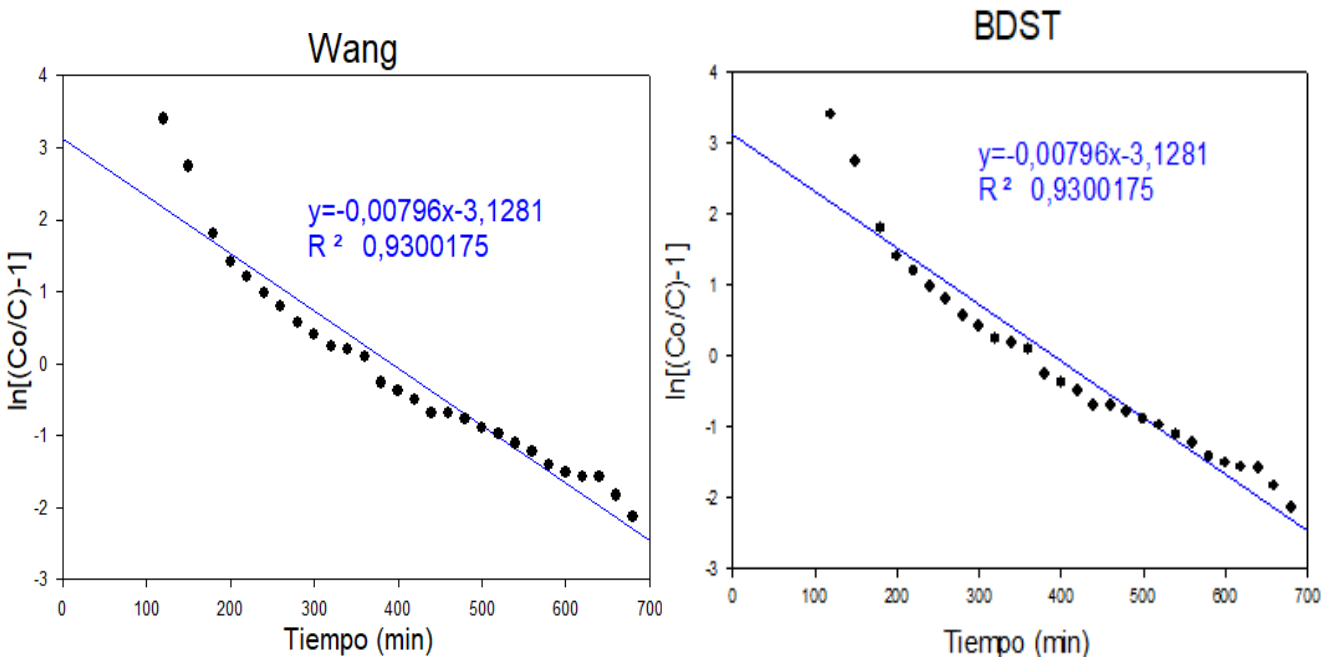


Figura 51. Modelos de BDST y Wang para MZM a escala de laboratorio

Fuente: Autores

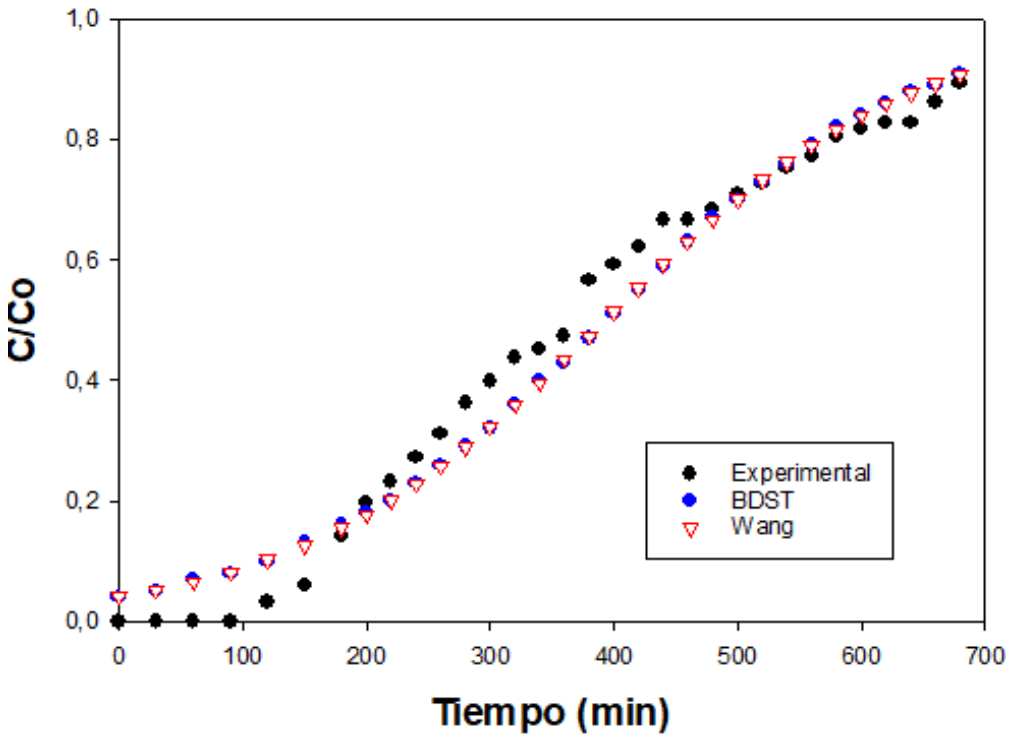


Figura 52. Comparación de los modelos BDST, Wang y Clark para MZM a escala de laboratorio

Fuente: Autores

Los modelos empíricos ayudan a la obtención de ciertos parámetros de operación de la columna como el tiempo en el que la columna alcanza el 50% de la concentración a la entrada de la misma ($\mathcal{T}$), los modelos de Yoon-Nelson y Wang proporcionan una aproximación teórica a este valor, para el caso del BCA como se puede visualizar en la **Tabla 15**, los valores obtenidos por los modelos son subestimados con respecto a los valores experimentales, esto se debe al bajo ajuste que presentan con respecto a los datos experimentales presentando un valor de R^2=0,82 para ambos modelos. Para el caso de la MZM, los modelos presentan una sobrestimación del tiempo, esto se debe a que presenta un R^2=0,93 para ambos modelos, siendo este un valor alto en comparación a los valores presentados para el BCA, pero no es lo suficientemente cercano a1 como para ofrecernos un valor más cercano a la realidad.

Tabla 15.
Parámetros de los modelos Yoon y Nelson y Wang

Bioadsorbente	Yoon y Nelson		Wang	
	τ Teórico (min)	τ Experimental (min)	τ Teórico (min)	τ Experimental (min)
BCA	316,76	246,95	316,76	246,95
MZM	365,5	392,97	365,5	392,97

Fuente: Autores

En la **Tabla 16** se presentan los valores de las capacidades máximas de adsorción obtenidas por los modelos de Thomas y Dosis Respuesta, en el caso del BCA se tiene valores de 2,7935 $mg \cdot g^{-1}$ y 3,48 $mg \cdot g^{-1}$ respectivamente, para la MZM el modelo de Thomas tiene un valor de 3,1054 $mg \cdot g^{-1}$y el modelo Dosis Respuesta un valor de 2,80 $mg \cdot g^{-1}$. Los valores obtenidos son menores a las capacidades máximas de adsorción obtenidas mediante formula que para el BCA era de 4, $mg \cdot g^{-1}$y 5,3 $mg \cdot g^{-1}$ para la MZM, esto podría deberse al bajo ajuste que presentan estos modelos, Thomas presenta un valor para el R^2=0,81 y R^2=0,93 para el BCA y MZM respectivamente; Dosis Respuesta presenta un valor más elevado para el R^2=0,946 y R^2=0,99 para el BCA y MZM respectivamente.

Tabla 16.
Parámetros de los modelos Thomas y Dosis Respuesta

Bioadsorbente	Thomas		Dosis Respuesta	
	K_{th} (mL/min·mg)	q_o (mg/g)	a (mL/mL)	q_o (mg/g)
BCA	2,599	2,7938	3,495	3,48
MZM	1,567	3,1054	2,8743	2,80

Fuente: Autores

3.1.2 Escala de Planta Piloto

Modelos con Bagazo de Caña. Se aplicaron 8 modelos empíricos en sus formas linealizadas evaluados mediante el coeficiente de correlación R^2, se encontró un mejor ajuste con el modelo de Dosis-Respuesta con un valor de 0,91, seguid por el modelo de Wang con 0,88, en orden descendente siguen el modelo de Clark con 0,86 mientras que los modelos de Adams-Bohart, Thomas, BDST y Yoon Nelson comparten el mismo coeficiente de 0,83, siendo el peor ajuste a los modelos de Adams-Bohart y Wolborska con 0,69.

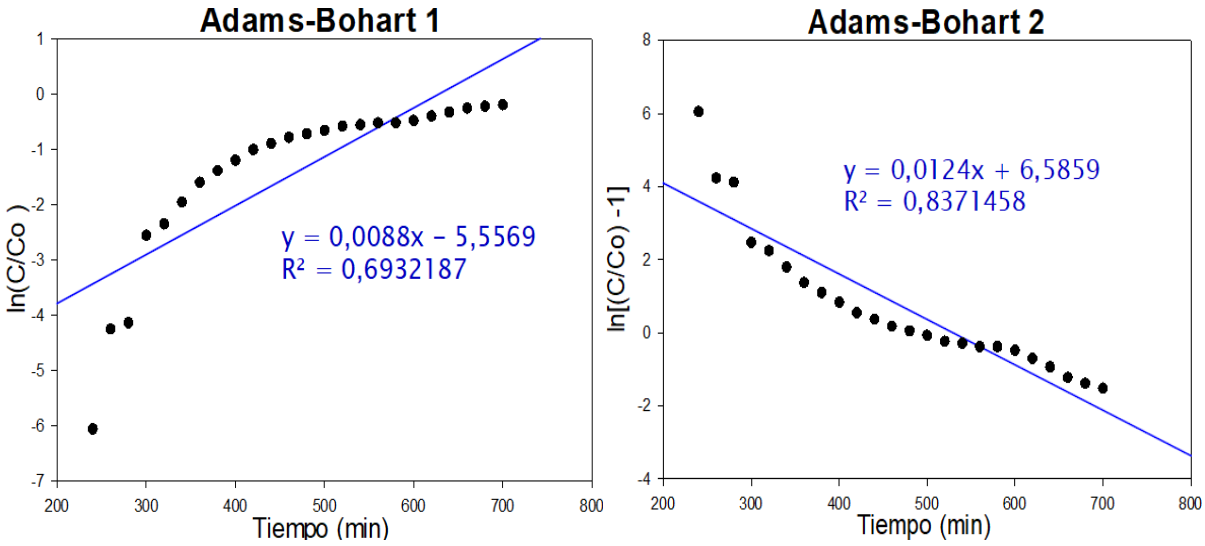


Figura 53. Modelos de Adams Bohart y Adams Bohart 2 para BCA a escala de planta piloto

Fuente: Autores

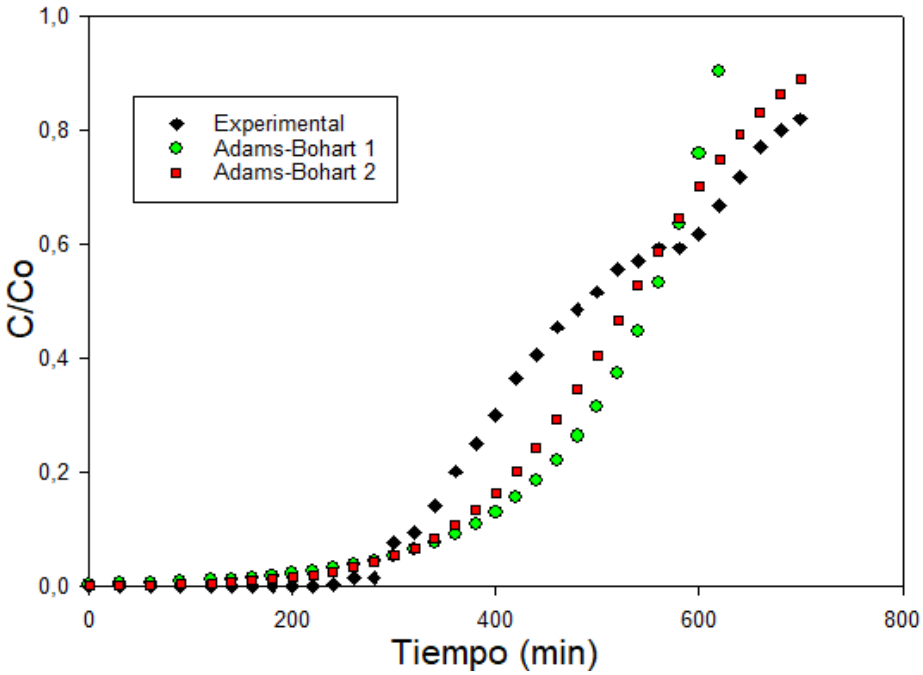


Figura 54. Comparación de modelos Adams-Bohart 1 y 2 para BCA a escala de planta piloto

Fuente. Autores

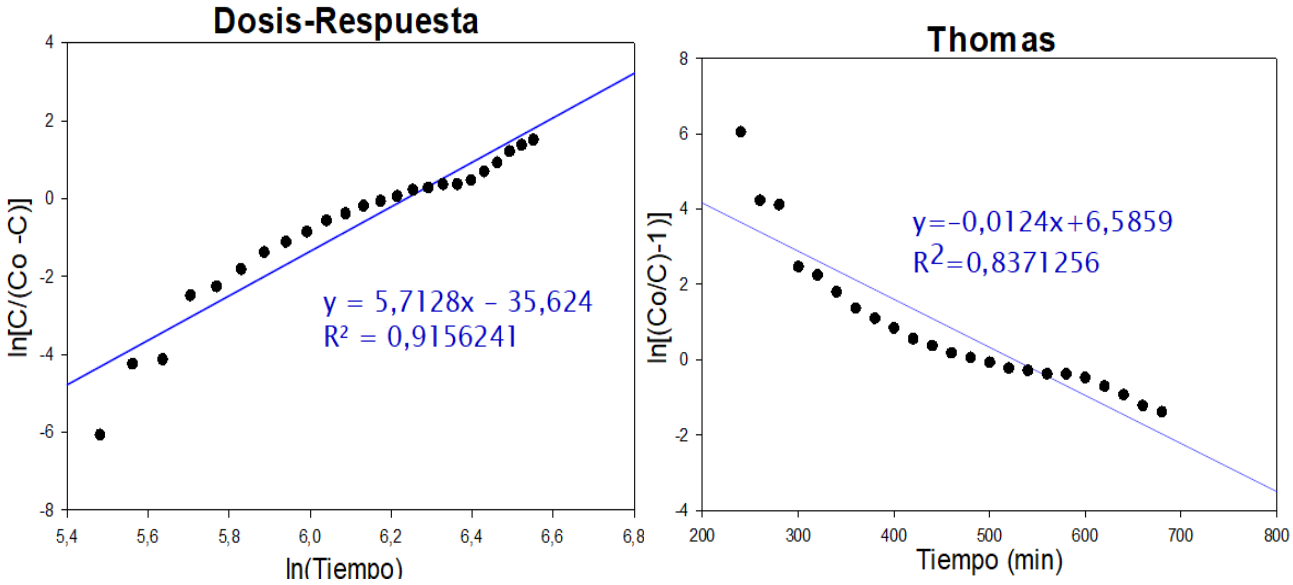


Figura 55. Modelos Dosis-Respuesta y Thomas para BCA a escala de planta piloto

Fuente: Autores

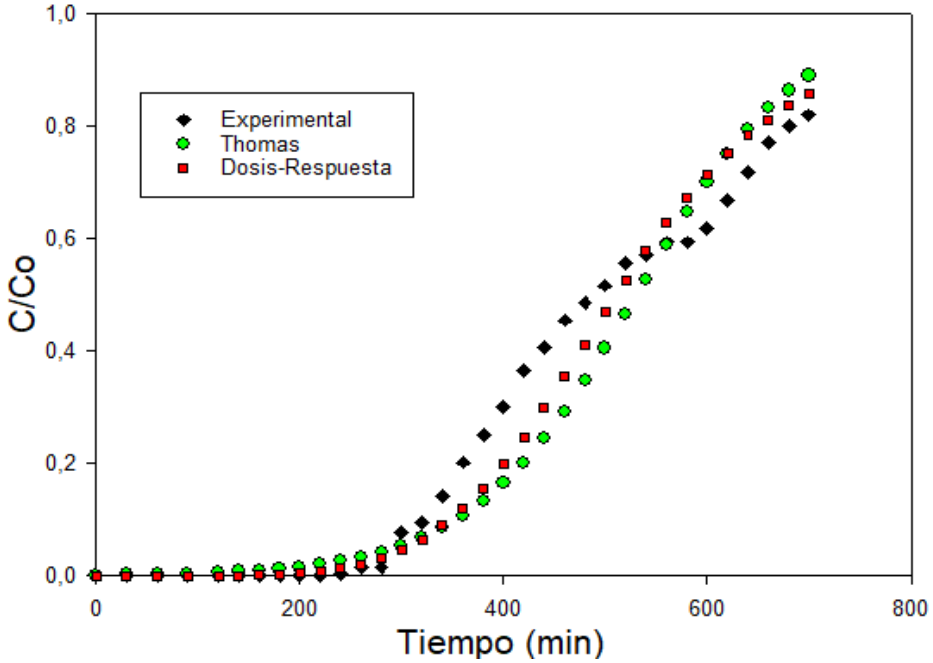


Figura 56. Comparación de modelos Dosis-respuesta y Thomas para BCA a escala de planta piloto

Fuente: Autores

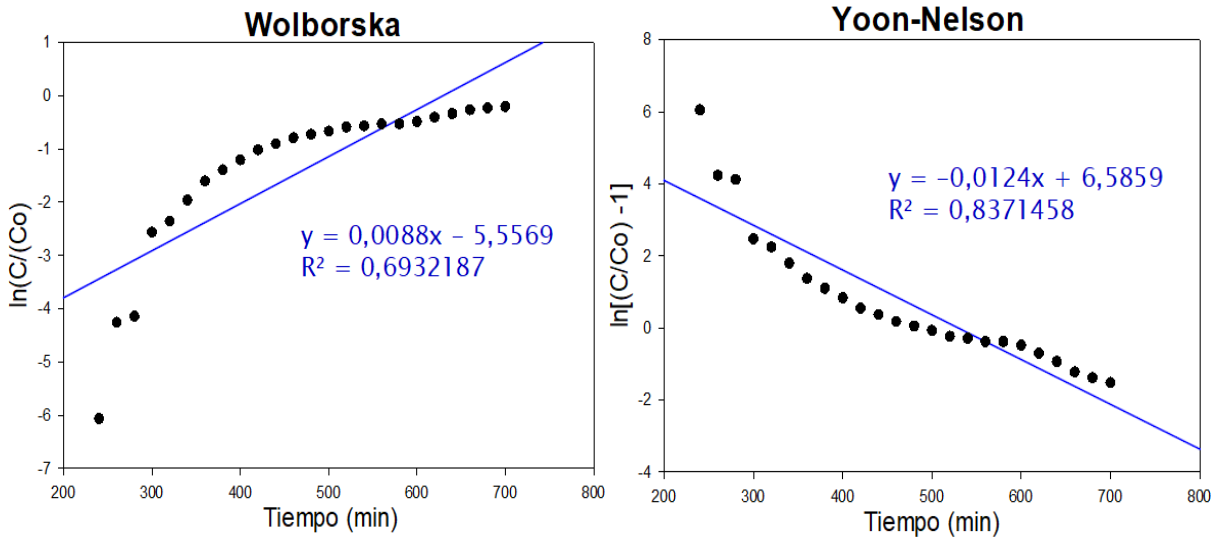


Figura 57. Modelos de Yoon-Nelson y Wolborska para BCA a escala de planta piloto

Fuente: Autores

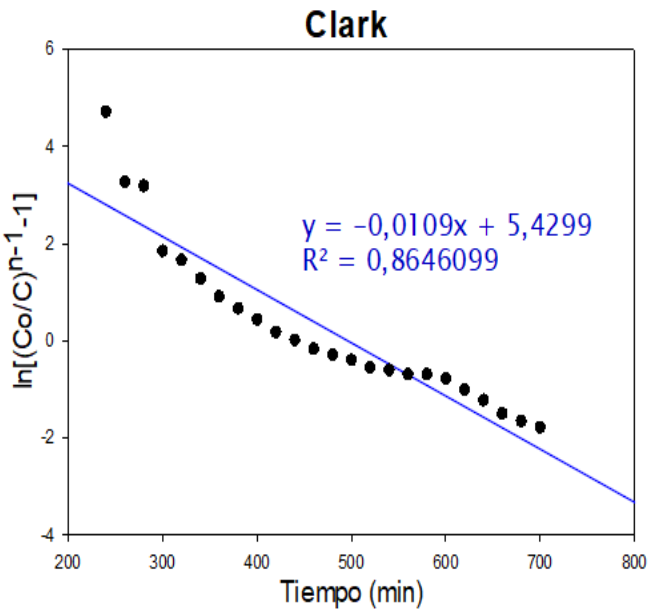


Figura 58. Modelo de Clark para BCA a escala de planta piloto

Fuente: Autores

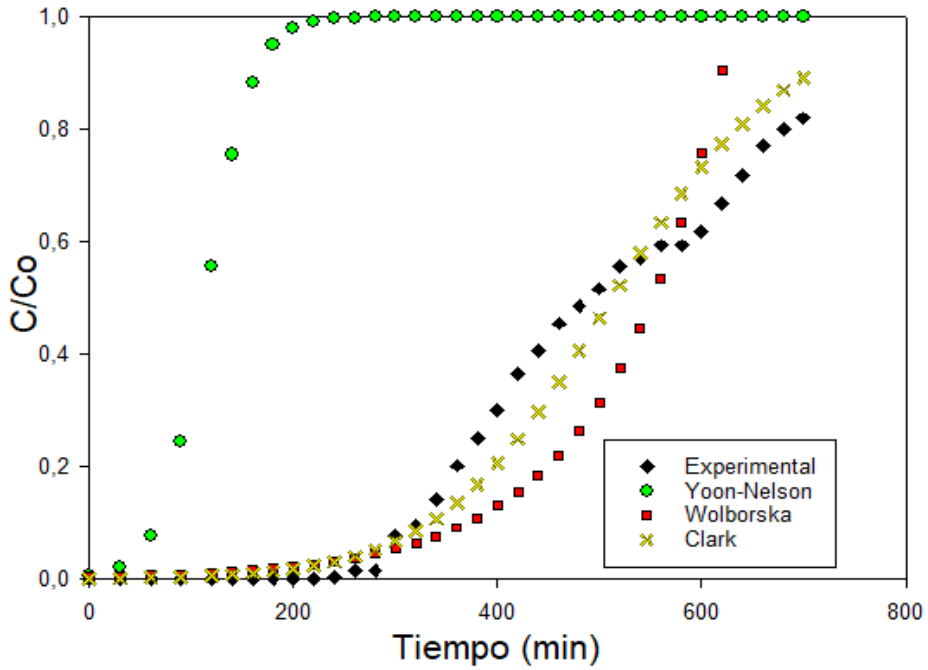


Figura 59. Comparación de modelos de Clark, Wolborska y Yoon y Nelson para BCA a escala de planta piloto

Fuente: Autores

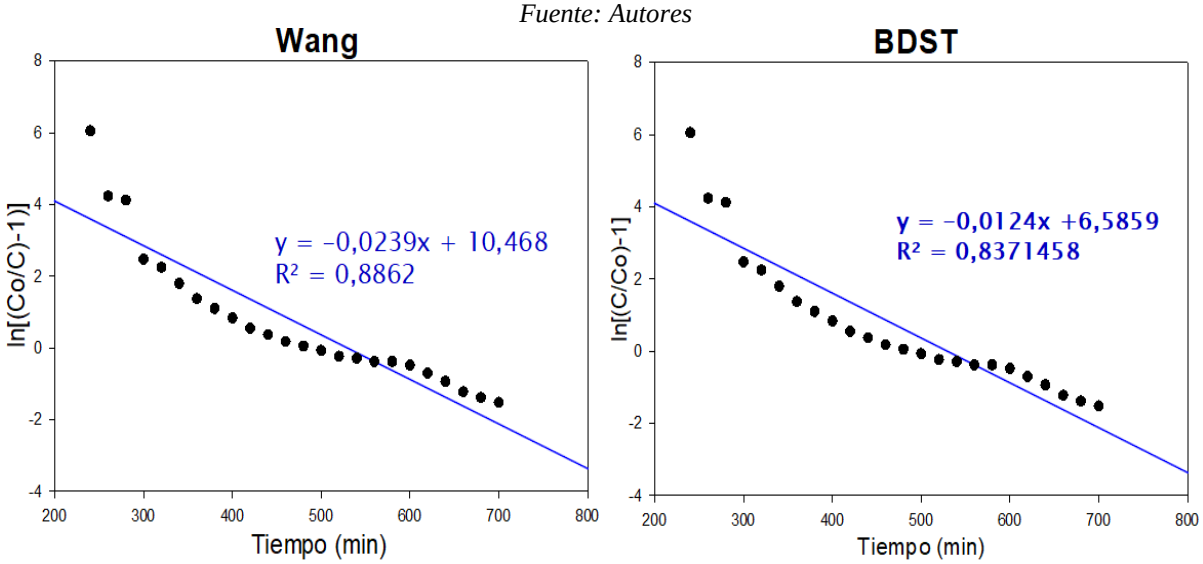


Figura 60. Modelos de BDST y Wang para BCA a escala de planta piloto

Fuente: Autores

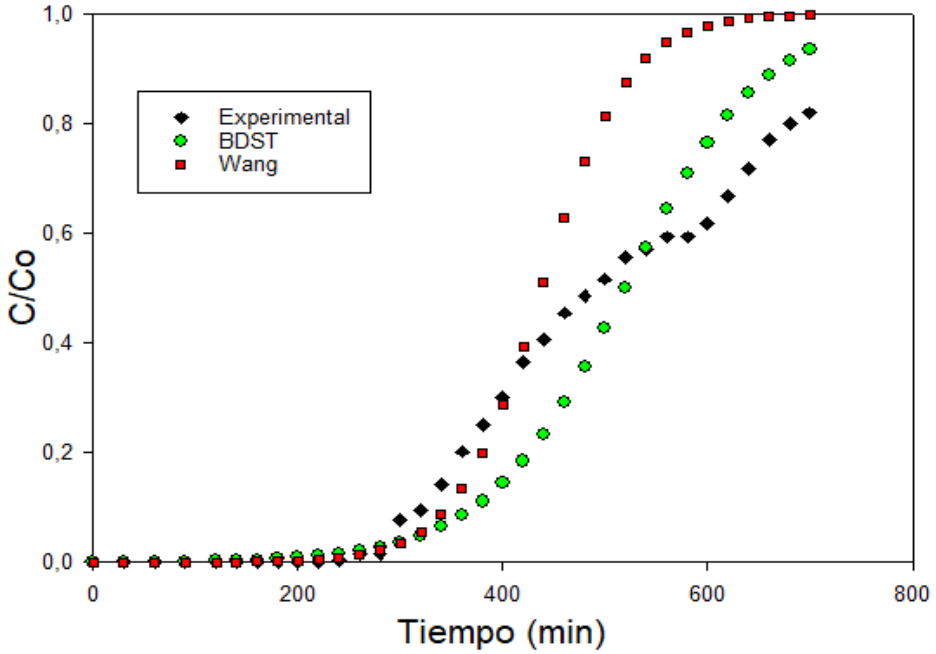


Figura 61. Comparación de modelos BDST y Wang para BCA a escala de planta piloto

Fuente: Autores

Modelos con Mazorca de Maíz. Se aplicaron 8 modelos empíricos en sus formas linealizadas, para evaluar el mejor ajuste calculándose el coeficiente de correlación R^2, el Modelo Dosis-Respuesta tiene el valor más alto de 0,97, en orden descendente le sigue el modelo de Clark el con 0,93 los modelos de Thomas, Adams-Bohart 2, Yoon y Nelson Y BDST comparten el valor de 0,90 y por último los modelos de Adams-Bohart y Wolborska tienen el valor más bajo con 0,83.

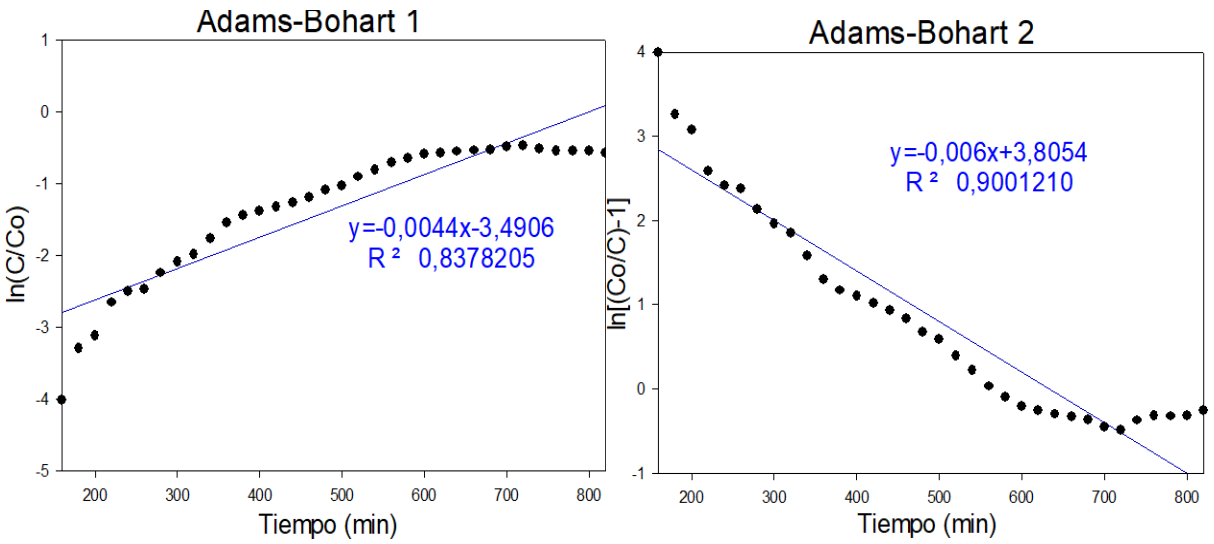


Figura 62. Modelos de Adams Bohart 1 y 2 para MZM a escala de planta piloto

Fuente: Autores

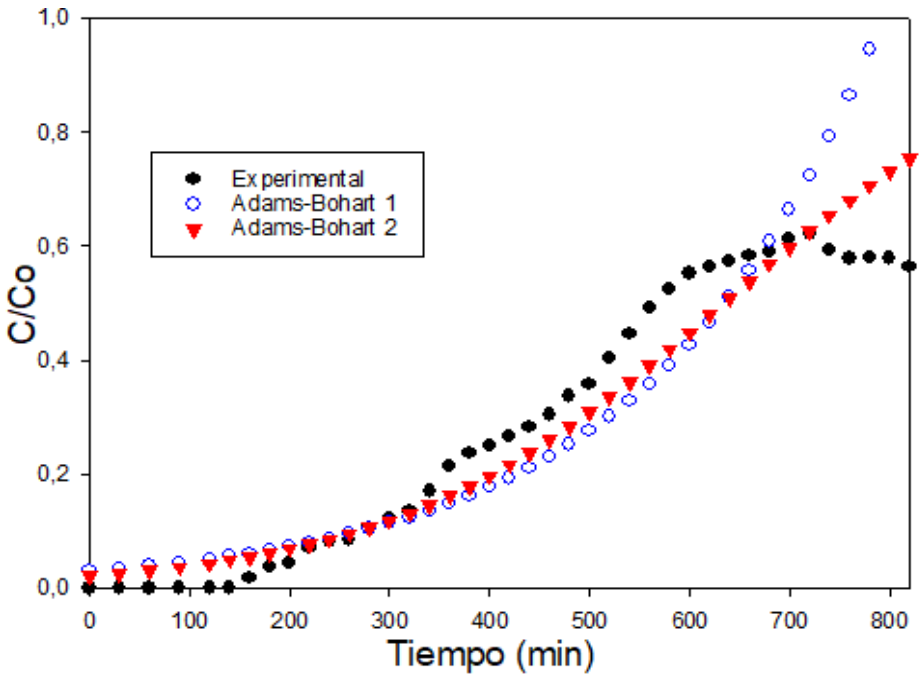


Figura 63. Comparación de modelos Adams Bohart y Adams Bohart 2 para MZM a escala de planta piloto

Fuente: Autores

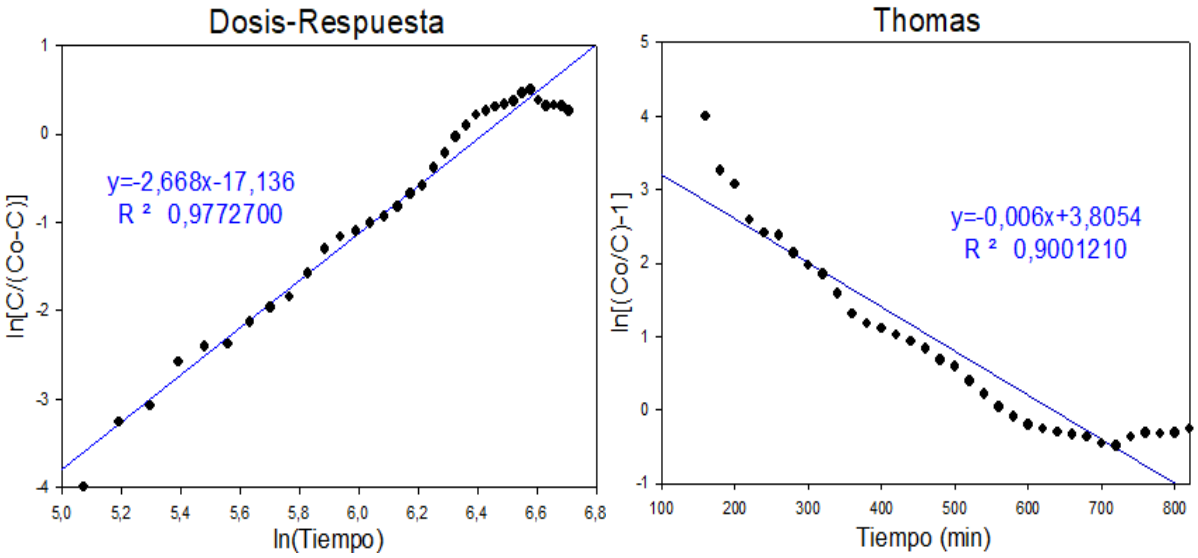


Figura 64. Modelos de Thomas y Dosis-Respuesta para MZM a escala de planta piloto

Fuente: Autores

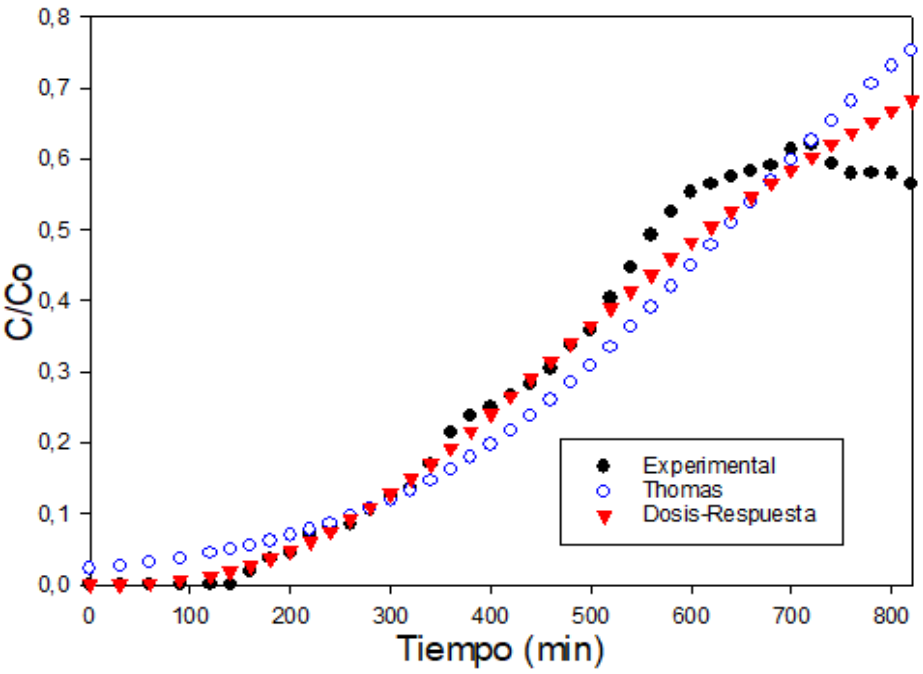


Figura 65. Comparación de los modelos de Thomas, Dosis Respuesta para MZM a escala de planta piloto

Fuente: Autores

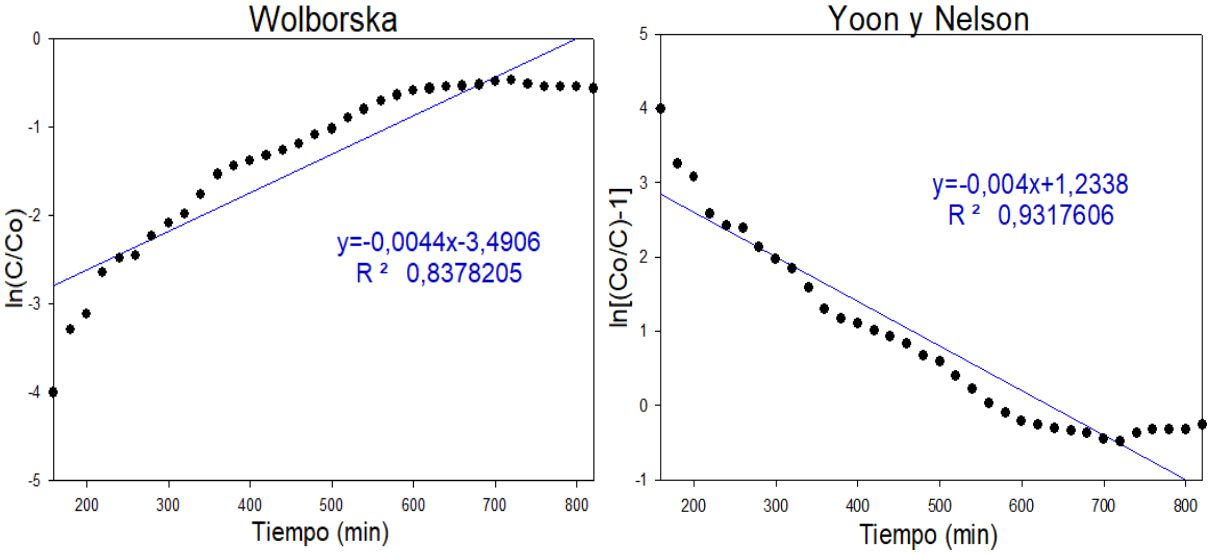


Figura 66. Modelos de Yoon y Nelson y Wolborska para MZM a escala de planta piloto

Fuente: Autores

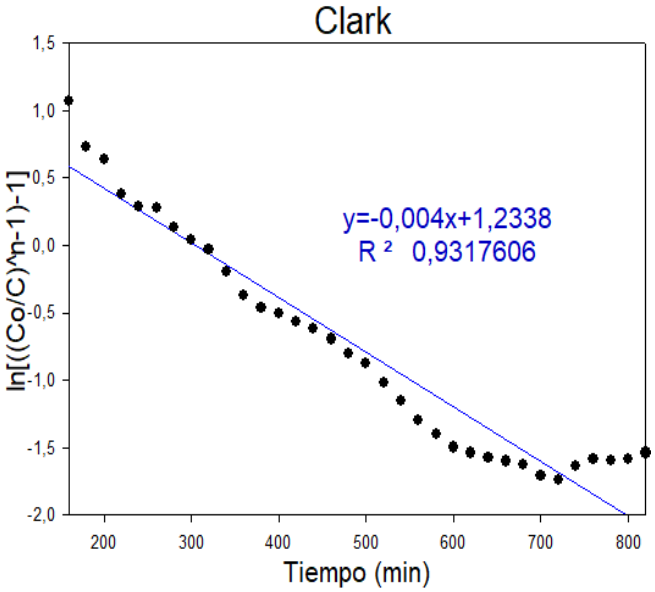


Figura 67. Modelo de Clark para MZM a escala de planta piloto

Fuente: Autores

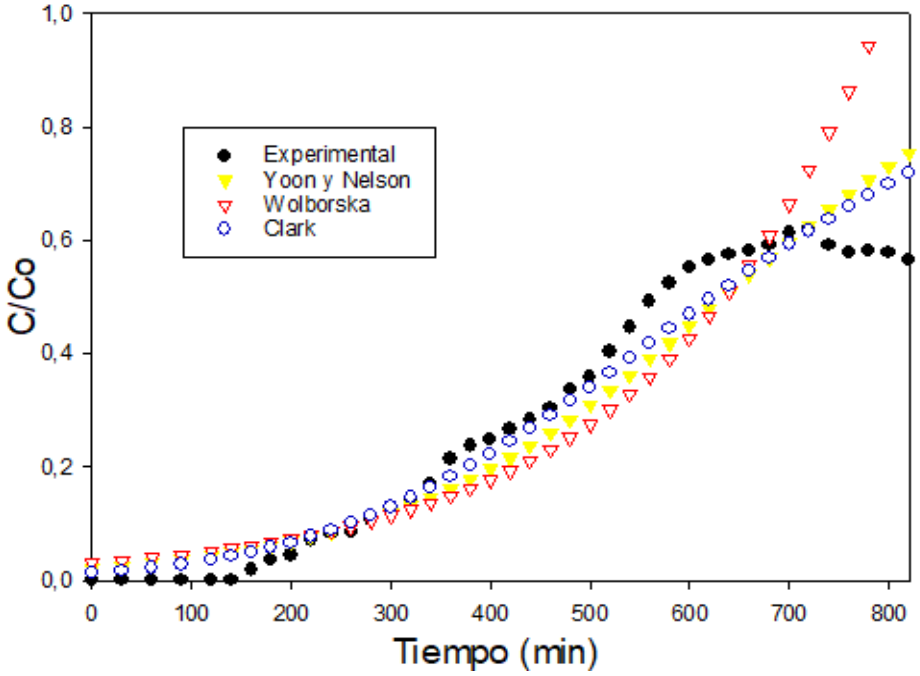


Figura 68. Comparación de los modelos Yoon y Nelson, Wolborska y Clark para MZM a escala de planta piloto

Fuente: Autores

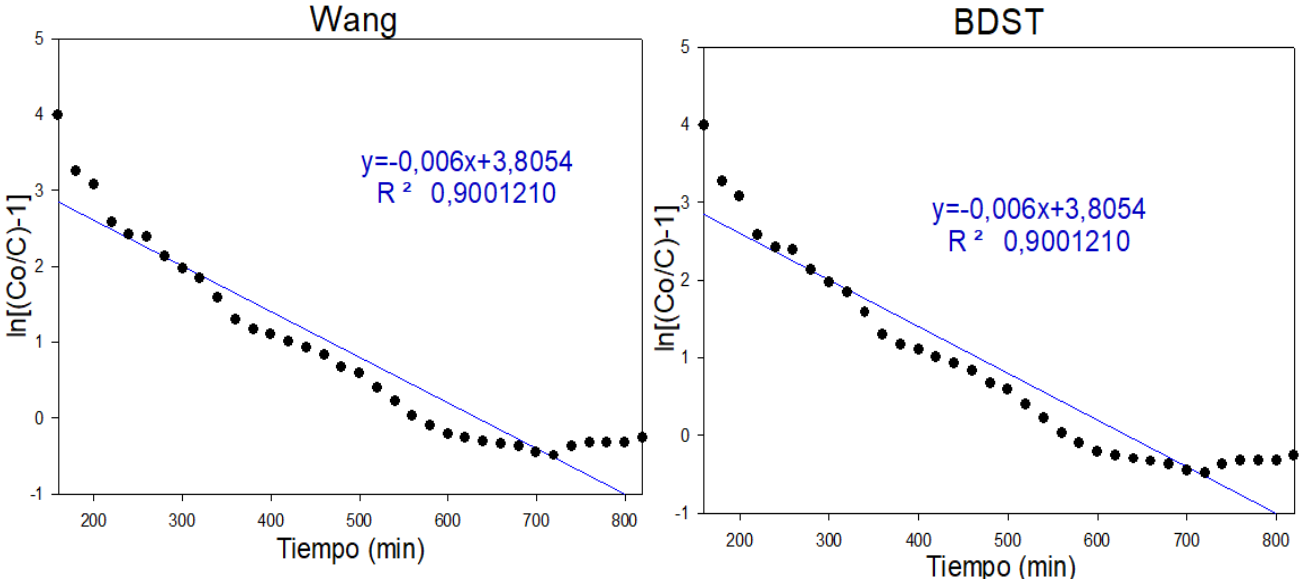


Figura 69. Modelos de BDST y Wang para MZM a escala de planta piloto

Fuente: Autores

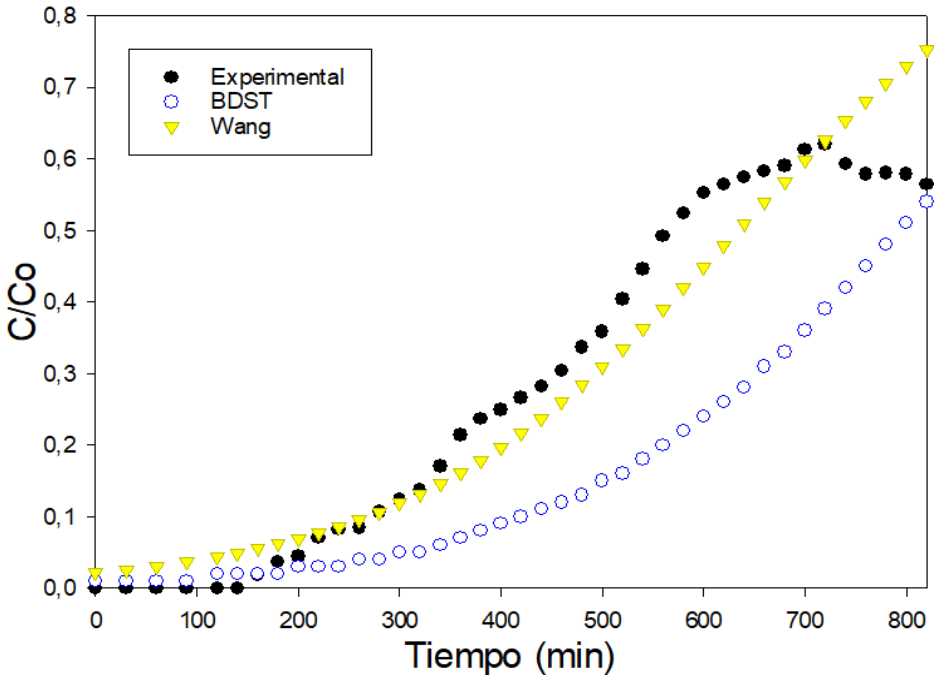


Figura 70. Comparación de los modelos BDST y Wang para MZM a escala de planta piloto

Fuente: Autores

Al igual que en escala de laboratorio se utilizó los modelos de Yoon y Nelson y Wang para determinar el tiempo que demora en retener el 50% de la concentración a la entrada de la columna, en la Tabla 17 se presentan los resultados obtenidos a través de estos modelos donde se puede ver que para el BCA ambos modelos proporcionan valores más cercanos en

comparación a los obtenidos para la MZM, a pesar que el R^2 es superior para esta última (0,9) que para el BCA (0,8)

Tabla 17.
Parámetros de los modelos Yoon y Nelson y Wang

Bioadsorbente	Yoon y Nelson		Wang	
	τ Teórico (min)	τ Experimental (min)	τ Teórico (min)	τ Experimental (min)
BCA	531	488,88	437	488,88
MZM	565	634,23	565	634,23

Fuente: Autores

Para el caso de la capacidad máxima de adsorción a escala piloto los resultados de los modelos de Thomas y Dosis Respuesta se presentan en la Tabla 18 donde se puede evidenciar que como en el caso a escala de laboratorio los valores obtenidos son menores que los valores obtenidos mediante fórmula para el BCA 2,85 $mg \cdot g^{-1}$ y para la MZM 3,17 $mg \cdot g^{-1}$, el modelo de tomas presenta para el BCA presenta un valor de R^2=0,8371, mayor al valor obtenido en escala de laboratorio que era de R^2=0,8175, para la MZM se observa un comportamiento opuesto teniendo una disminución del valor de R^2 para la escala piloto de R^2= 0,93 (laboratorio) a 0,90, el modelo de Dosis respuesta presenta un comportamiento similar para ambos biosorbentes disminuyendo el ajuste para escala piloto de R^2= 0,946 a 0,9156 y R^2=0,9903 a 0,9673 para el BCA y MZM respectivamente.

Tabla 18.
Parámetros de los modelos Thomas y Dosis Respuesta

Bioadsorbente	Thomas		Dosis Respuesta	
	K_{th} (mL/min·mg)	q_o (mg/g)	a (mL/mL)	qo (mg/g)
BCA	2,6293	2,1646	5,7128	2,08
MZM	1,205	2,4567	2,87	2,38

Fuente: Autores

3.3. Modelado y Simulación Usando RNAs

3.3.1 Optimización de la Arquitectura de la RNA en Matlab

Para determinar el mejor mecanismo de aprendizaje con datos de BCA y MZM se elaboraron dieciocho redes neuronales con la misma estructura interna evaluando el error cuadrado medio

(MSE), se encontró que el mecanismo de regularización bayesiana fue el que en promedio generó el menor valor de MSE a cambio de requerir de 10 a 17 veces más de iteraciones y tiempo de cálculo para llegar a valores altos de coeficiente de correlación, esto no es tan deseable en términos de optimización computacional ni para las experimentaciones que se requieren a posteriori por lo que se elige el mecanismo de Levenberg-Marquardt ya que brinda un coeficiente de correlación suficientemente alto con pocas iteraciones.

Tabla 19.
Evaluación del mecanismo de aprendizaje RNA de matlab para BCA

No.	Mecanismo de Aprendizaje	MSE	Iteraciones	R^2
		0,00458	102	0,99883
1	trainlm	0,03130	29	0,98770
		0,00908	34	0,99633
		0,000776	1000	0,9998
2	trainbr	0,000725	826	0,9998
		0,000847	1000	0,9998
	trainscg	0,185	73	0,96009
3		0,212	57	0,95050
		0,123	96	0,97653

Fuente: autores

Tabla 20.
Evaluación del mecanismo de aprendizaje de la RNA de matlab para MZM

No.	Mecanismo de Aprendizaje	MSE	Iteraciones	R^2
		0,00474	187	0,99909
1	trainlm	0,01160	105	0,99745
		0,0170	33	0,99671
		0,00116	1000	0,99977
2	trainbr	0,00058	1000	0,99987
		0,00106	751	0,99979
	trainscg	0,0446	107	0,99408
3		0,0787	89	0,98033
		0,0510	80	0,98937

Fuente: autores

Para determinar el número óptimo de neuronas en la capa oculta con datos de BCA y MZM se elaboraron sesenta modelos de redes neuronales por cada material usando el método de Levensberg-Marquardt (trainlm), como se puede observar en las Figura 71 y la Figura 72 medida que aumentan las neuronas de la capa oculta el error cuadrado medio, y por ende, el coeficiente de correlación disminuye, en el caso de la red para BCA a partir de las tres neuronas el valor del error cuadrado medio tiende a tomar valores constantes, mientras que en la red para MZM esto sucede a partir de diez neuronas, por lo que el número de neuronas ideal no debe sobrepasar las diez unidades, ya que valores más altos no tendrán cambios significativos, según

Beale et al. (2010) las redes construidas son muy sensibles al número de neuronas en sus capas ocultas, muy pocas neuronas pueden provocar un ajuste inadecuado. mientras que demasiadas neuronas pueden contribuir al sobreajuste, en el que todos los puntos de entrenamiento están bien ajustados, pero la curva de ajuste oscila enormemente entre estos puntos, estas pequeñas variaciones entre los resultados para ambos materiales pueden relacionarse efectivamente al número de datos a procesar, a más datos con una capa oculta con más neuronas podría ser más efectiva.

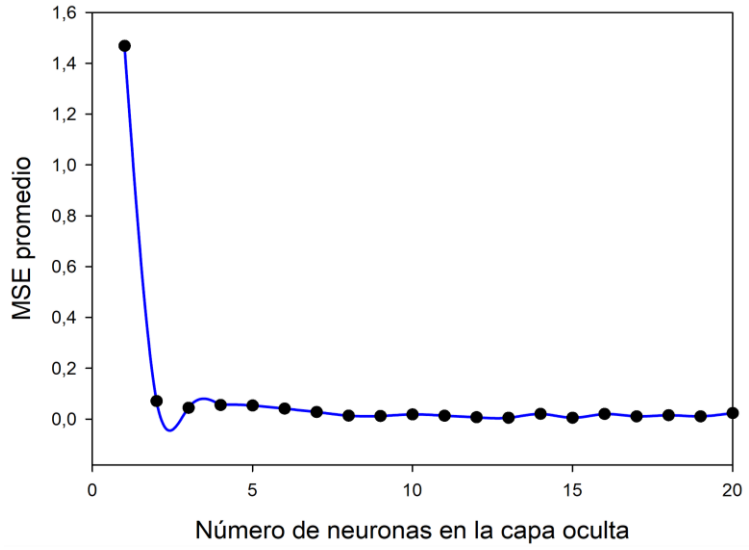


Figura 71. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa oculta para BCA con matlab.

Fuente: Autores

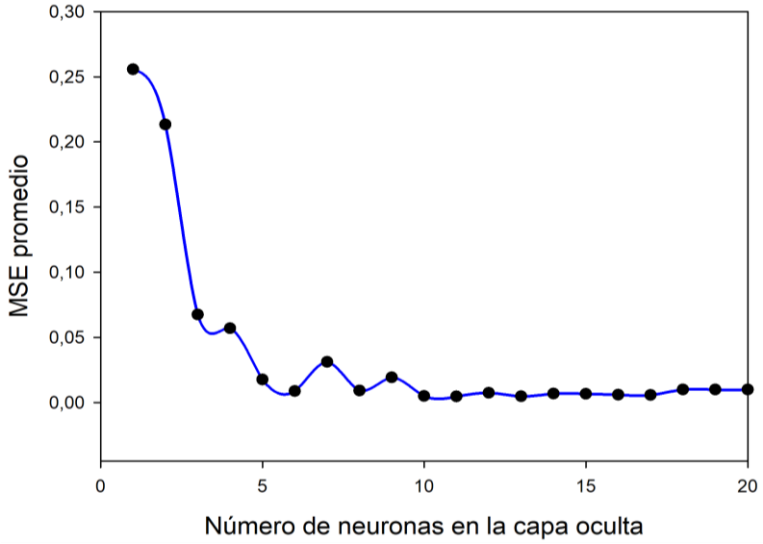


Figura 72. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa oculta para MZM con matlab.

Fuente: Autores

3.3.2 Modelado del Proceso con la RNA de Matlab

La topología elegida para ambos materiales adsorbentes consiste en: una capa de entrada con seis neuronas, una capa oculta con ocho neuronas que aplican la función sigmoidal y una capa de salida que devuelve el valor de concentración final aplicando la función lineal, un gráfico conceptual de la arquitectura de la red se puede observar en la Figura 73.

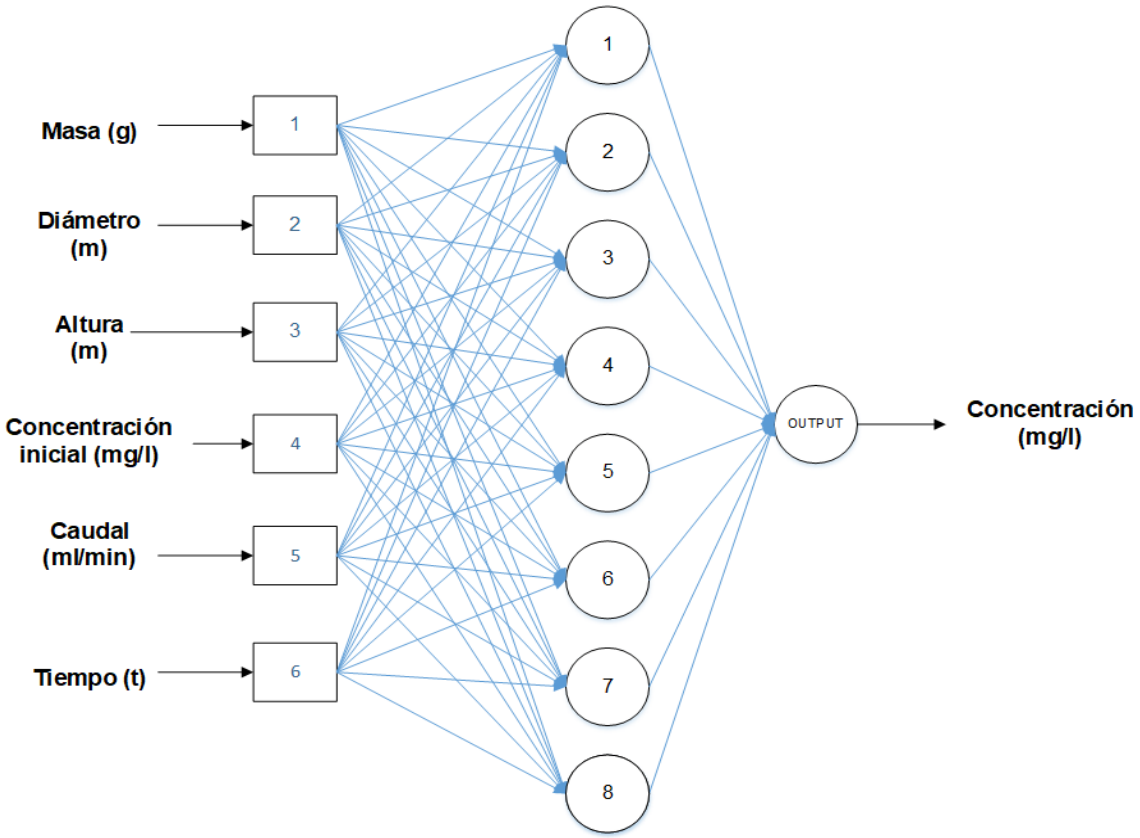


Figura 73. Topología de la red neuronal construida en nftools de matlab para BCA y MZM.

Fuente: Autores

Para la red construida para modelar el proceso de biosorción con bagazo de caña (BCA) se requirió de 72 iteraciones con un valor de MSE=0,00491 en la fase de validación, se realizó un análisis de regresión de las respuestas de la red a la salida con los valores objetivos correspondientes como se indica en la Figura 75 la cual da la idea de una buena concordancia entre los datos predichos y los experimentales, el mejor ajuste lineal tiene un coeficiente de correlación R^2 de 0,9978.

Para la red correspondiente a la mazorca de maíz (MZM) se requirió de 240 iteraciones con un valor de MSE=0,00351 en la fase de validación, un análisis de regresión comparando las respuestas de la red a la salida con los valores objetivos correspondientes como se indica en la

Figura 76 se indica que existe una correcta concordancia entre los datos predichos y los experimentales, el mejor ajuste lineal consta de un coeficiente de correlación R^2 de 0,9986.

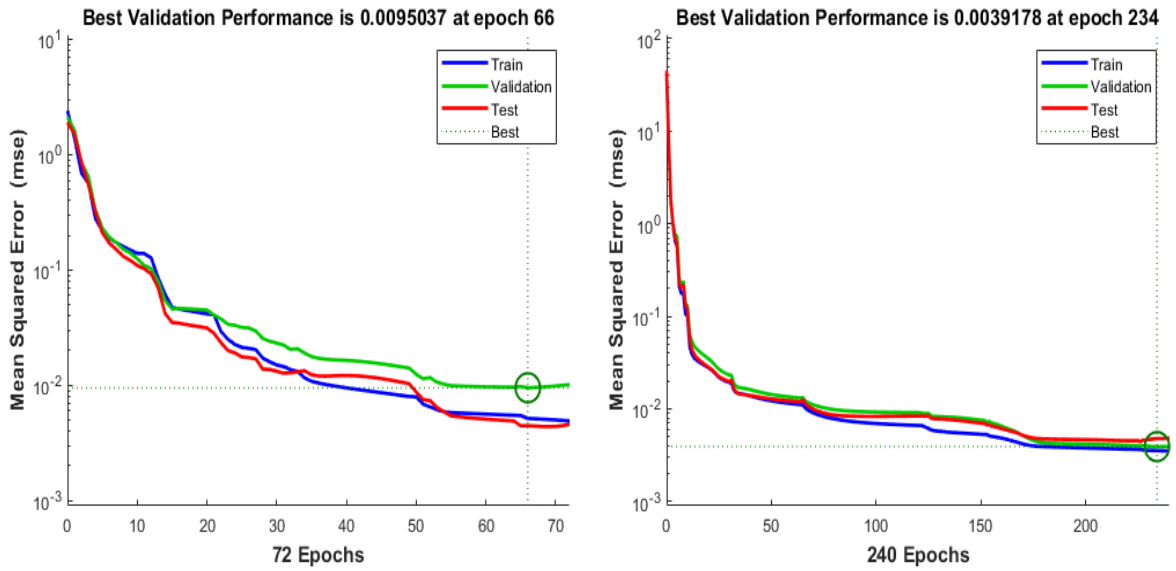


Figura 74. Rendimiento del entrenamiento de las RNAs para BCA y MZM en matlab.

Fuente: Autores

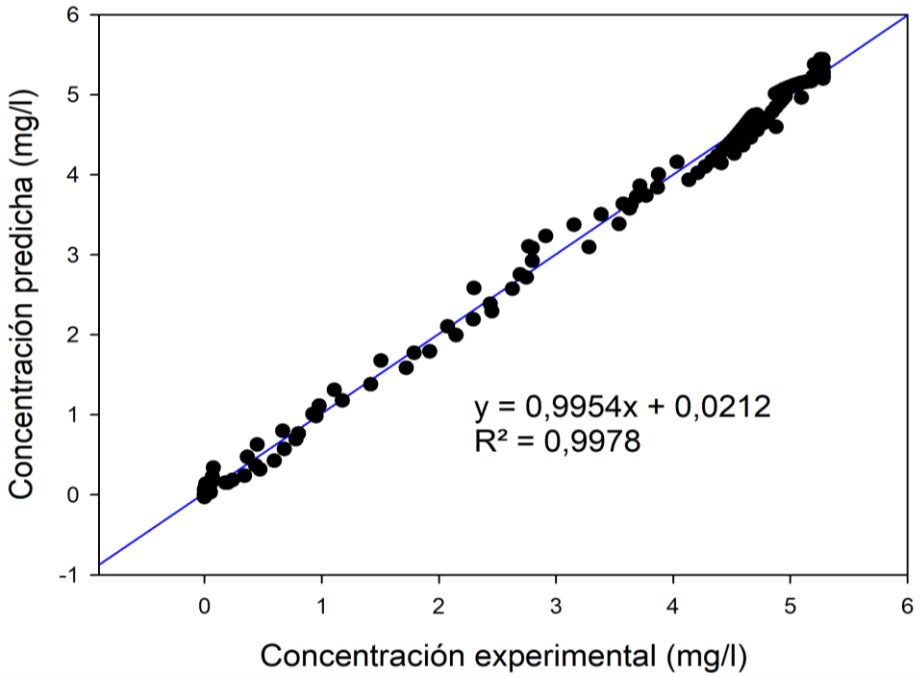


Figura 75. Regresión lineal de los valores experimentales y predichos por la red para BCA en matlab.

Fuente: Autores

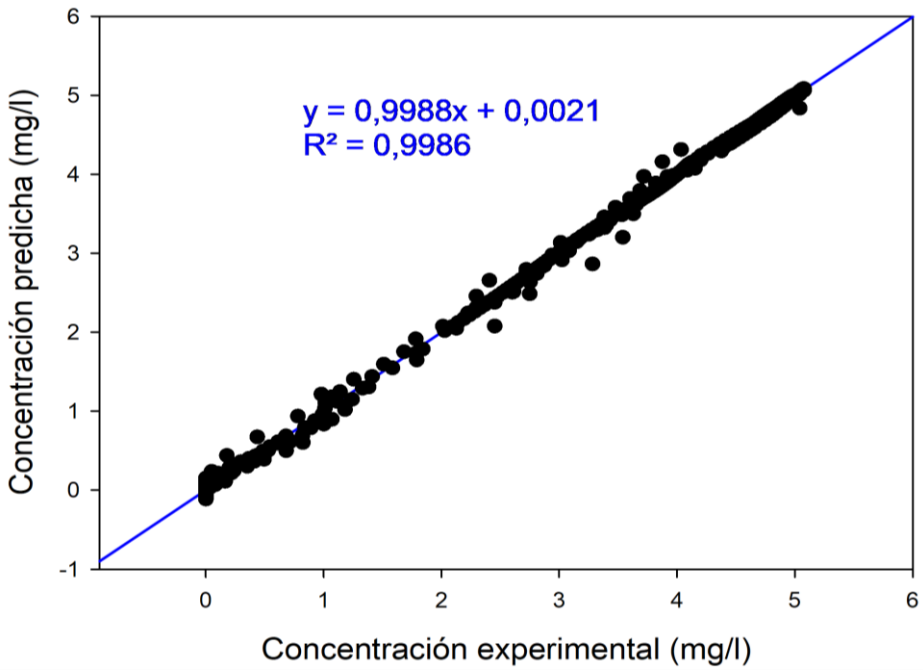


Figura 76. Regresión lineal de los valores experimentales y predichos por la red para MZM en matlab.

Fuente: Autores

Las curvas de ruptura experimental contra las curvas generadas por las redes neuronales se pueden apreciar en los gráficos desde la Figura 77 hasta la Figura 80; en la **Tabla 21** se muestran los valores de SSE, MPE, y R^2 como parámetros de evaluación donde se puede apreciar que se han obteniendo valores mucho mejores en comparación a los métodos de modelado empírico-matemático ya que la correlación es más alta y la suma media de errores porcentuales es baja.

Tabla 21.
Parámetros de evaluación de curvas de ruptura elaboradas con la RNA de matlab

Biosorbente	Escala	SSE	MPE	R^2
Bagazo de Caña	Laboratorio	0,0076	6,44%	0,9983
	Planta Piloto	0,0202	5,48%	0,9965
Mazorca de Maíz	Laboratorio	0,0074	1,62%	0,9992
	Planta Piloto	0,0322	3,03%	0,9945

Fuente: Autores

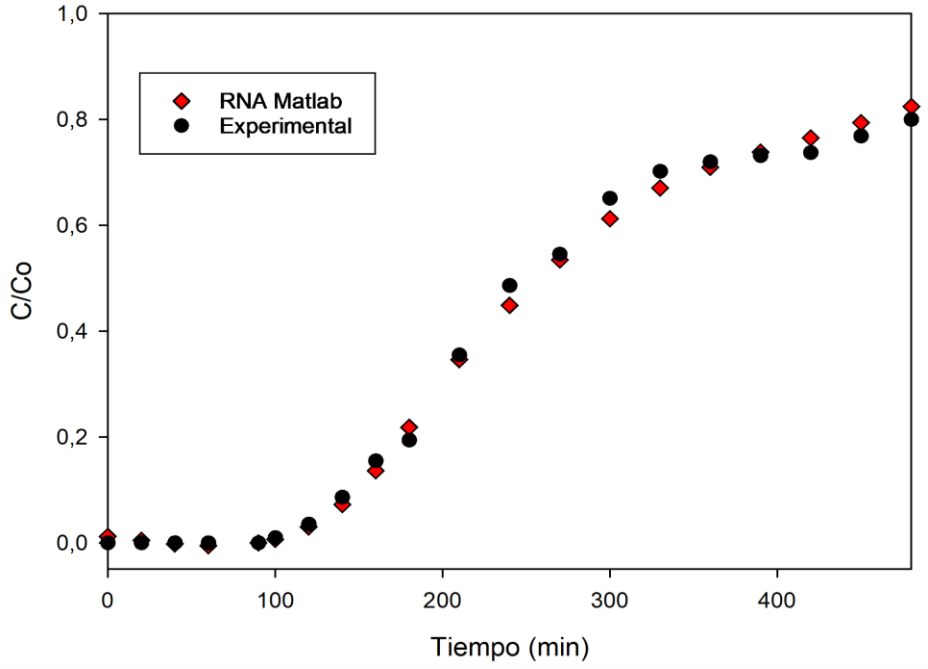


Figura 77. Comparación de curvas de ruptura con BCA a escala de laboratorio usando la RNA de matlab.

Fuente: Autores

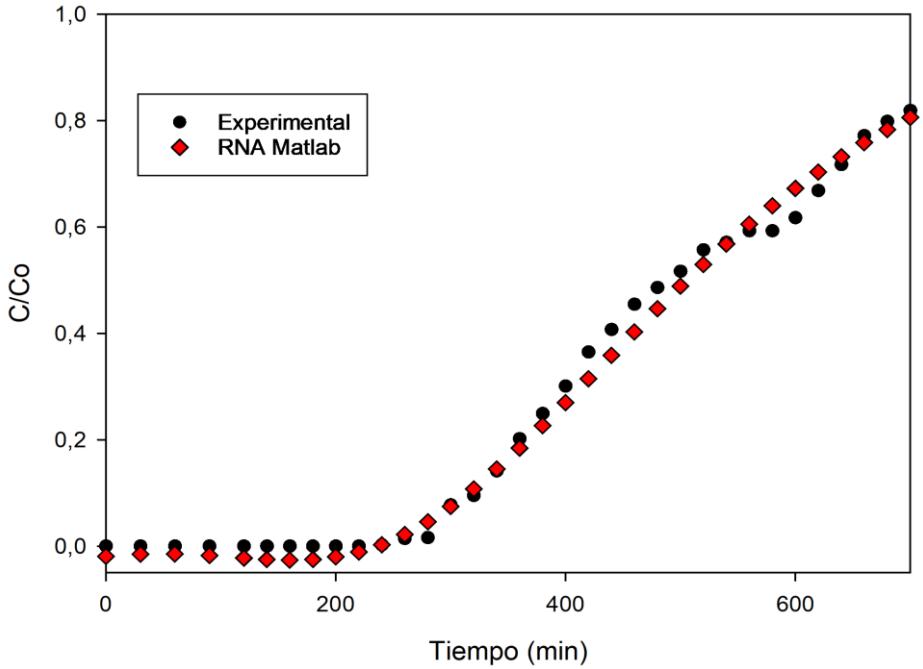


Figura 78. Comparación de curvas de ruptura con BCA a escala de planta piloto usando la RNA de matlab.

Fuente: Autores

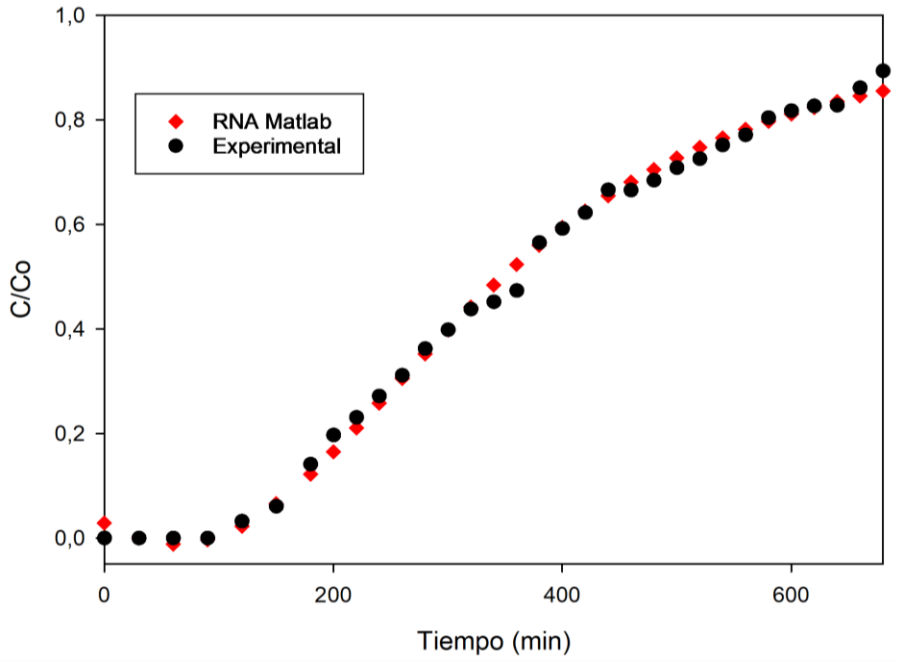


Figura 79. Comparación de curvas de ruptura con MZM a escala de laboratorio usando la RNA de matlab.

Fuente: Autores

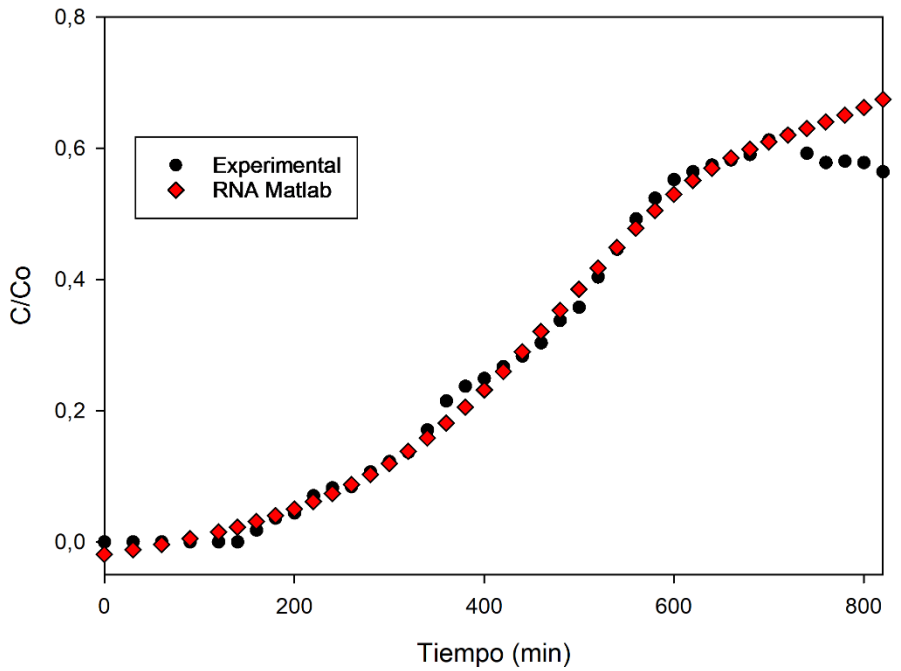


Figura 80. Comparación de curvas de ruptura con MZM a escala de planta piloto usando la RNA de matlab.

Fuente: Autores

Finalmente se procedió a documentar las redes neuronales generadas transformando a funciones de matlab que reciben vectores de seis elementos o matrices de seis columnas para que puedan ser aplicadas con facilidad a este u otros grupos de datos, el código fuente se presenta en el Anexo 3.

3.3.3 Optimización de la Arquitectura de la RNA en Tensorflow Keras

Para determinar la función de activación que se ajuste mejor a los datos experimentales de BCA y MZM se elaboraron catorce redes neuronales con la misma estructura interna (18 neuronas por capa, RMSProp como optimizador y 1000 iteraciones), para lo cual se evaluó el coeficiente de determinación (R^2), ya que al evaluar el error cuadrado medio (MSE), su valor más bajo no coincide con el R^2 más alto. En el caso del bagazo de caña los resultados se presentan en la Tabla 22 destacándose valores de R^2 mayores a 0.85 perteneciendo este valor a la combinación de las funciones Tangent Hyperbolic (*Tanh*) con la función Rectified Linear Unit (*Relu*), la combinación de la función Tanh con la función Sigmoid resultó presentar el promedio de R^2 más alto con un valor de 0,974 por lo cual se eligió esta combinación para seguir con el diseño de la estructura de las redes neuronales.

Tabla 22.
Función de activación en Tensorflow para BC

No.	Función de activación	MSE	Iteraciones	R^2
		0,009281		0,920292
1	Sigmoid	0,005345	1000	0,945427
		0,009214		0,906968
		0,021057		0,920186
2	Tanh	0,013865	1000	0,920865
		0,008549		0,923568
		0,005492		0,973722
3	Sigmoid-Relu	0,005944	1000	0,926657
		0,009916		0,947423
		0,004893		0,964892
4	Sigmoid-Tanh	0,013910	1000	0,907867
		0,006228		0,976513
		0,019231		0,671673
5	Tanh-Relu	0,018196	1000	0,915248
		0,017183		0,977927
		0,006216		0,972800
6	Tanh-Sigmoid	0,005681	1000	0,965224
		0,006881		0,984056
		0,019901		0,942172
7	Relu-Sigmoid	0,008850	1000	0,807186
		0,012695		0,968221
		0,013631		0,920186
8	Relu-Tanh	0,024600	1000	0,920865
		0,012726		0,923568

Fuente: Autores

Se realizó la permutación de las funciones de activación ya que el orden de las mismas afectaría las predicciones de las redes y se procedió a evaluar para determinar si existe una mejora en los valores del MSE y R^2 (Tabla 23), lo cual dio como resultado que la permutación de las funciones Sigmoid, Tanh y Relu obtuvieron el valor de R^2 más alto siendo este de 0,9755, si bien es cierto que mayor que el valor R^2 de la combinación de las funciones Tanh-Sigmoid pero es en la tercera cifra significativa y por un valor de 0,0015 por lo que si se compara el beneficio de seleccionar esta permutación al costo computacional que genera agregar otra capa no representa un beneficio significativo.

Tabla 23.
Función de activación en Tensorflow para BC

No.	Función de activación	MSE	Iteraciones	R^2
		0,010970		0,988806
1	Sigmoid-Tanh-Relu	0,009768	1000	0,967614
		0,014164		0,970194
		0,003823		0,990412
2	Sigmoid-Relu-Tanh	0,006428	1000	0,953892
		0,017709		0,968972
		0,013520		0,943115
3	Tanh-Sigmoid-Relu	0,006477	1000	0,952471
		0,008431		0,991208
		0,004202		0,976390
4	Tanh-Relu-Sigmoid	0,005806	1000	0,903007
		0,010732		0,826796
		0,008600		0,812397
5	Relu-Sigmoid-Tanh	0,008289	1000	0,986591
		0,012245		0,954992
		0,013092		0,914585
6	Relu-Tanh-Sigmoid	0,013446	1000	0,884298
		0,027160		0,972858

Fuente: Autores

Siguiendo la misma metodología para el caso de la mazorca de maíz en la Tabla 24 se presentan los resultados obtenidos, destacando que los valores del R^2 son mayores a 0,75, siendo la combinación Relu-Tanh la que presenta una anomalía ya que esta presenta valores bajos y uno que es negativo por lo cual esta se descarta inmediatamente, la combinación Tanh-Relu es la que presenta el R^2 más alto siendo este de 0,9741 por lo cual se selecciona para seguir con el diseño de la estructura de la red neuronal.

Tabla 24.
Función de activación en Tensorflow para MZ

No.	Función de activación	MSE	Iteraciones	R^2
		0,101321		0,847297
1	Sigmoid	0,085741	1000	0,523861
		0,050261		0,943988
		0,165813		0,973994
2	Tanh	0,170575	1000	0,369963
		0,125384		0,927185
		0,153900		0,949064
3	Sigmoid-Relu	0,127109	1000	0,827280
		0,138642		0,958212
		0,161647		0,984975
4	Sigmoid-Tanh	0,078229	1000	0,947883
		0,168281		0,938753
		0,239109		0,962333
5	Tanh-Relu	0,179912	1000	0,964252
		0,138410		0,995738
		0,191245		0,918608
6	Tanh-Sigmoid	0,130972	1000	0,952443
		0,171970		0,905620
		0,249089		0,955482
7	Relu-Sigmoid	0,605043	1000	0,381804
		0,213633		0,962980
		1,128733		-1,066715
8	Relu-Tanh	0,227735	1000	0,448189
		0,788167		0,067783

Fuente: Autores

Para el caso de las permutaciones de las funciones los resultados se presentan en la **Tabla 25** destacando que el R^2 más alto presenta la permutación de las funciones Sigmoid-Relu-Tanh siendo este de 0,9641, este valor es menor al obtenido por la combinación Tanh-Relu por lo cual no se descarta el uso de esta permutación.

Tabla 25.
Función de activación en Tensorflow para MZM

No.	Función de activación	MSE	Iteraciones	R^2
		0,066993		0,990181
1	Sigmoid-Tanh-Relu	0,173054	1000	0,977084
		0,075996		0,895295
		0,212145		0,984923
2	Sigmoid-Relu-Tanh	0,157972	1000	0,947788
		0,141049		0,959718
		0,079231		0,930151
3	Tanh-Sigmoid-Relu	0,181731	1000	0,400760
		0,187292		0,930118
		0,211064		0,950145
4	Tanh-Relu-Sigmoid	0,080364	1000	0,871699
		0,239453		0,970556
		0,405189		-0,976326
5	Relu-Sigmoid-Tanh	0,264021	1000	0,969583
		0,144062		0,984368
		0,316860		0,7645762
6	Relu-Tanh-Sigmoid	2,746164	1000	-6,057884
		2,745381		-6,649987

Fuente: Autores

Tabla 26.
Resumen de la selección de la función de activación en Tensorflow

Biosorbente	Función de activación	MSE	Iteraciones	R^2
Bagazo de caña	Tanh-Sigmoid	0,006293	1000	0,974027
Mazorca de maíz	Tanh-Relu	0,185810	1000	0,947411

Fuente: Autores

Continuando con el diseño de las neuronas, el siguiente paso es seleccionar el optimizador que da los mejores resultados, para lo cual se va evaluar el coeficiente de correlación (R^2) y el error cuadrado medio (MSE). En la Tabla 27. se presenta los resultados para el Bagazo de caña, donde se puede ver que el optimizador Adam es el que obtuvo el valor de R^2 más alto siendo este de 0,9724, en contraste el optimizador Stochastic Gradient Descent (SGD) es el que no se ajustó, ya que presenta valores de R^2 negativos y los valores más altos del MSE.

Tabla 27.
Optimizador en Tensorflow para BC

No.	Optimizador	MSE	Iteraciones	R^2
		2,561078		-0,099887
1	SGD	2,727752	1000	-0,097559
		2,585422		-0,098720
		0,006329		0,965409
2	Class RMSProp	0,009217	1000	0,968580
		0,011958		0,914967
		0,004930		0,971114
3	Class Adam	0,005847	1000	0,994236
		0,008928		0,954532

Fuente: Autores

En la Tabla 28 se presentan los resultados para la base de datos con mazorca de maíz, en este caso no se obtienen valores negativos de R^2 en ninguno de los optimizadores como el caso del bagazo de caña, el optimizador RMSProp es el que da resultados que se ajustan mejor con los datos experimentales y esto se evidencia en el valor del R^2 promedio el cual es de 0,948, por esta razón es el optimizador seleccionado para continuar con el diseño de la red neuronal.

Tabla 28.
Optimizadores en Tensorflow para MZM

No.	Optimizador	MSE	Iteraciones	R^2
		0,118647		0,855095
1	SGD	0,240120	1000	0,967601
		0,181257		0,957577
		0,108825		0,962499
2	Class RMSProp	0,120813	1000	0,967270
		0,164060		0,914354
		0,044942		0,954548
3	Class Adam	0,224741	1000	0,955122
		0,18503		0,730343

Fuente: Autores

Tabla 29.
Resumen de la selección del optimizador en Tensorflow

Biosorbente	Optimizador	MSE	Iteraciones	R^2
Bagazo de caña	Adams	0,00568	1000	0,973294
Mazorca de maíz	Class RMSProp	0,132327	1000	0,948041

Fuente: Autores

Para determinar el número óptimo de neuronas que se ajuste mejor a los datos experimentales de BCA y MZM se elaboraron cuatro redes neuronales con la misma estructura interna (2 capas, y 1000 iteraciones), para determinar el número de neuronas de la primera capa se optó por poner el valor de 18 neuronas en la segunda capa (Figura 81 y Figura 83) y como segunda metodología, se desactivo la segunda capa (Figura 82 y Figura 84), para poder comparar qué metodología da el resultado más óptimo se evaluó el coeficiente de determinación y el error cuadrado medio. Una vez seleccionadas las neuronas en la primera capa se procedió a determinar el número óptimo de neuronas en la segunda capa para la metodología 1 (Figura 85 y Figura 87) y 2 (Figura 86 y Figura 88)

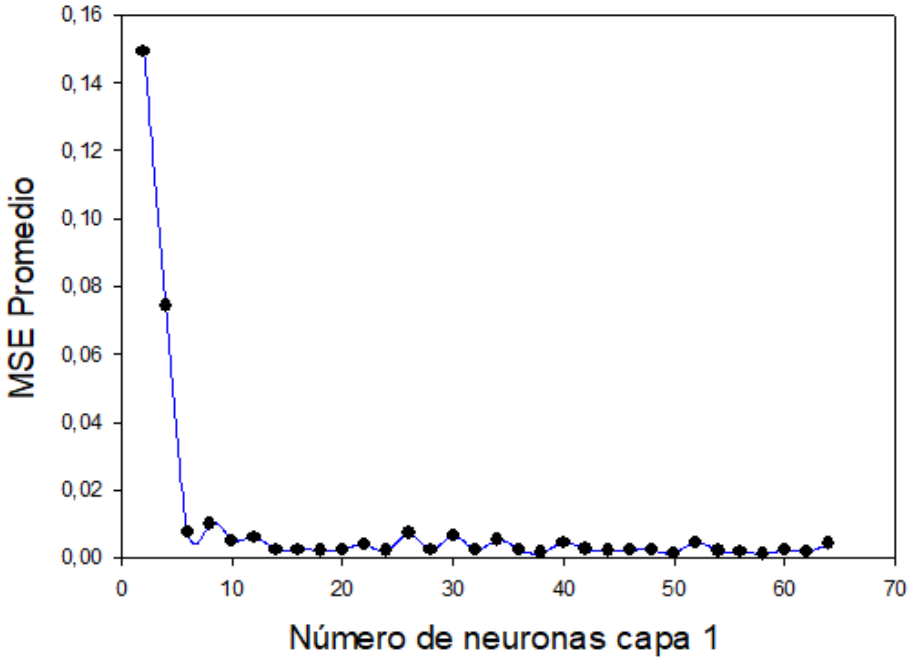


Figura 81. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 1 para BCA, en la capa 2 18 neuronas.

Fuente: Autores

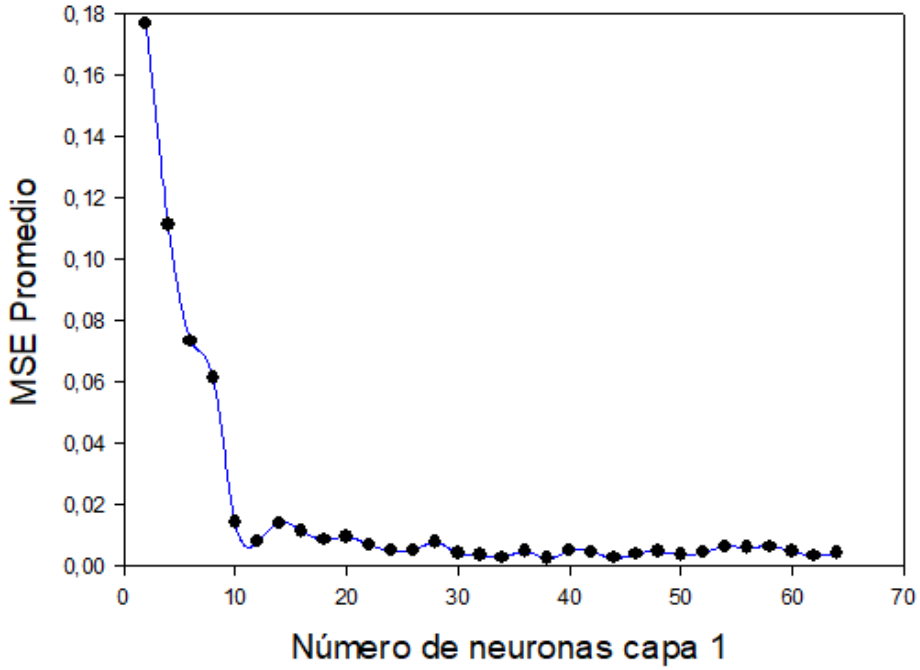


Figura 82. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 1 para BCA, la capa 2 está desactivada.

Fuente: Autores

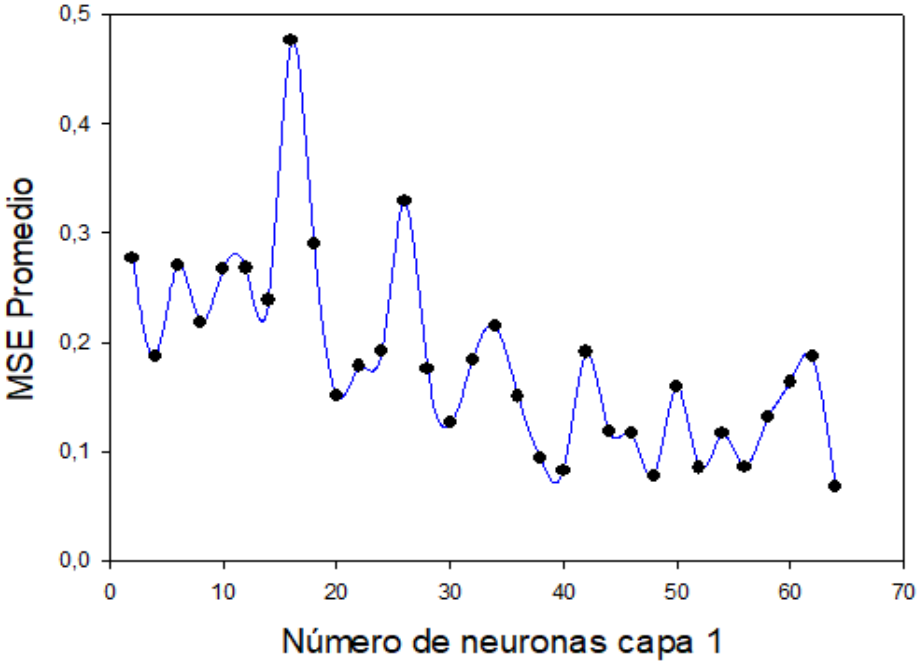


Figura 83. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 1 para MZM, en la capa 2 18 neuronas.

Fuente: Autores

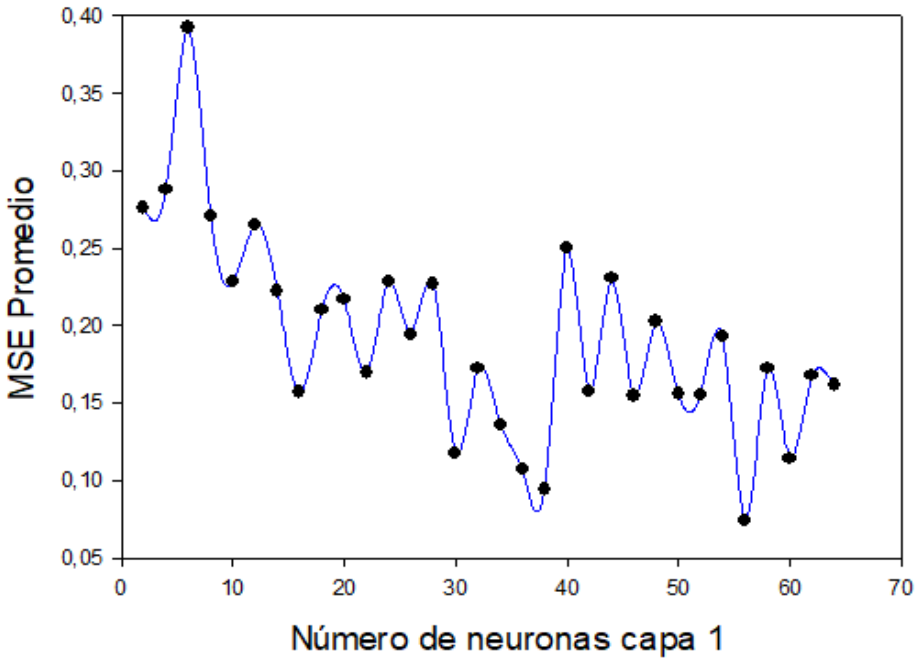


Figura 84. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 1 para MZM, la capa 2 está desactivada.

Fuente: Autores

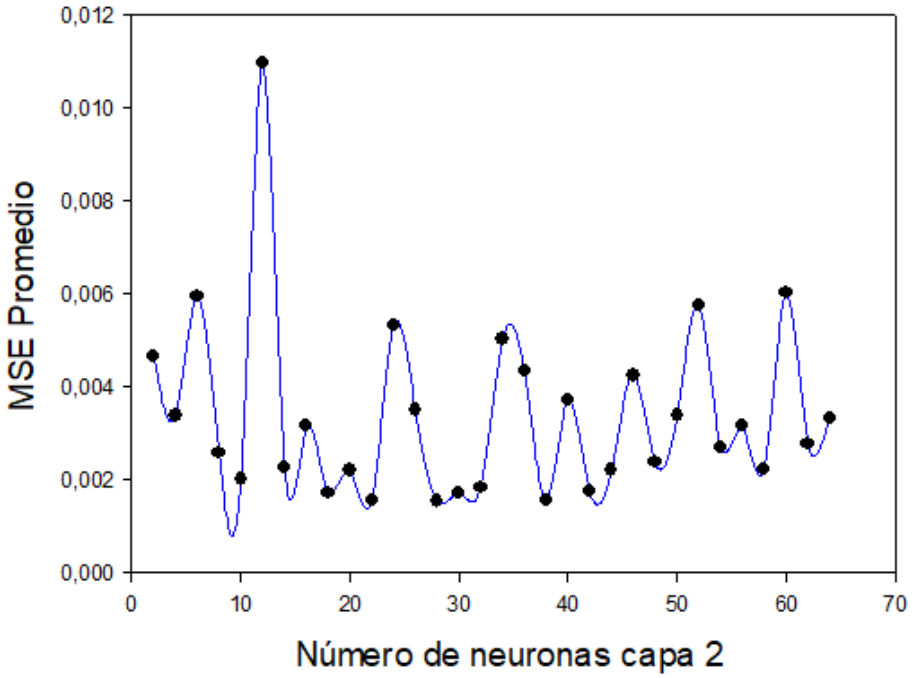


Figura 85. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 2 para BCA, en la capa 1 58 neuronas.

Fuente: Autores

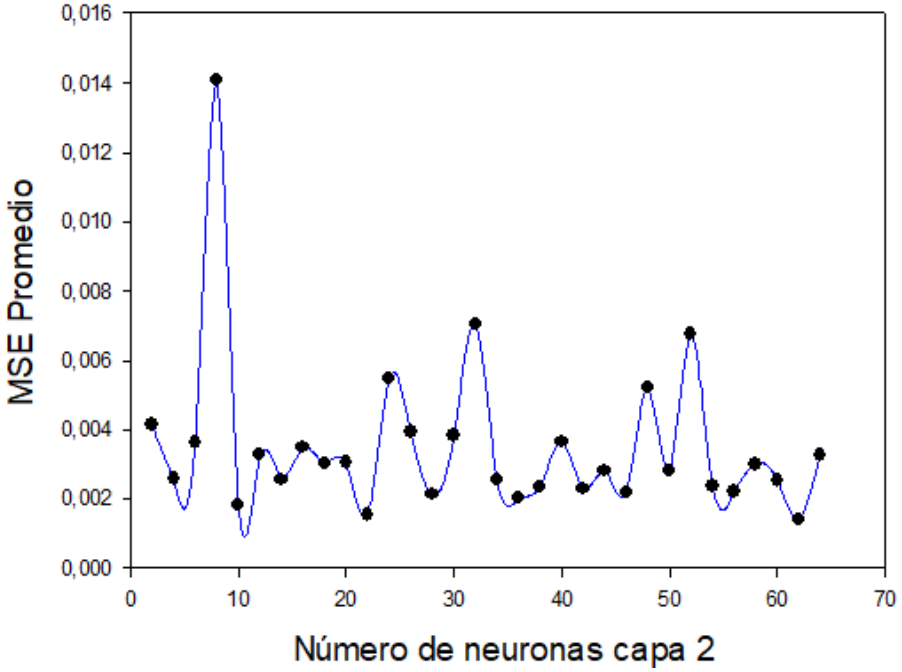


Figura 86. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 2 para BCA, en la capa 1 44 neuronas.

Fuente: Autores

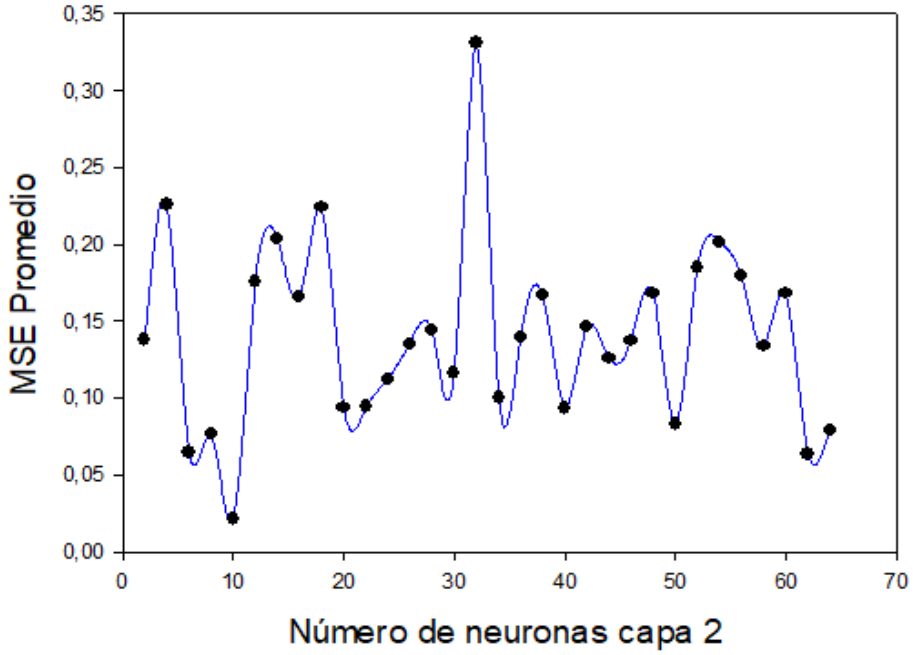


Figura 87. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 2 para MZM, en la capa 1 32 neuronas.

Fuente: Autores

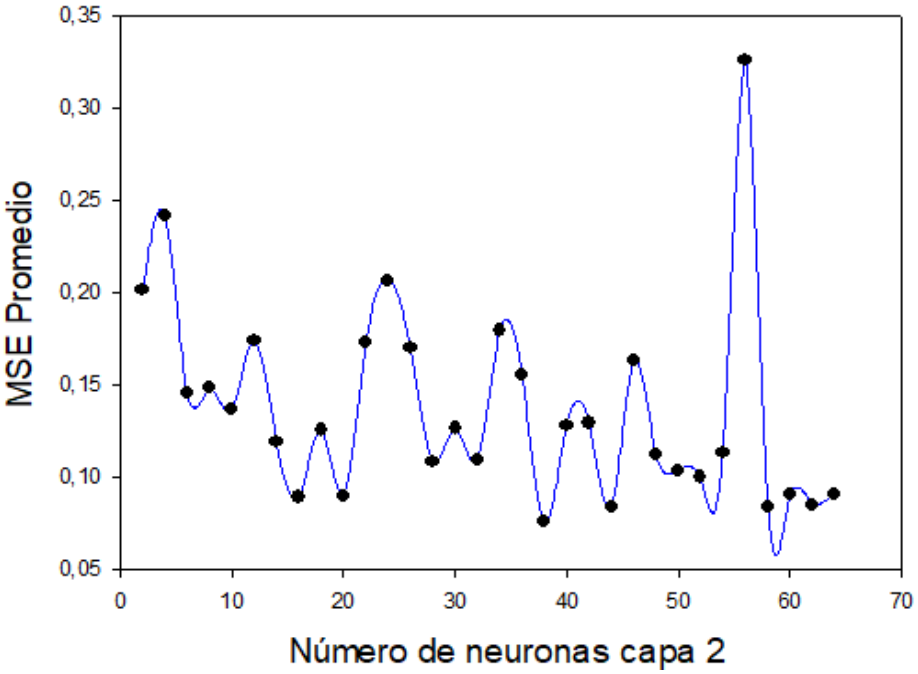


Figura 88. Gráfica para optimización de número de neuronas en la capa 2 para MZM, en la capa 1 64 neuronas.

Fuente: Autores

Tabla 30.
Resumen del número de neuronas óptimo para cada red neuronal

Biosorbente	Capa	**Número de neuronas**	**MSE**	**R^2**
Bagazo de Caña	1	58	0,001053	0,9927
	2	56	0,003165	0,1781
	1	44	0,002529	0,9822
	2	4	0,002567	0,9972
Mazorca de Maíz	1	32	0,123684	0,9849
	2	22	0,094329	0,9924
	1	64	0,161623	0,9802
	2	8	0,148429	0,9857

Fuente: Autores

En la Tabla 30 se presenta el número de neuronas óptimo requerido en cada capa de las diferentes estructuras neuronales. Como último paso en el diseño de las redes neuronales se debe determinar el número de iteraciones necesarias para alcanzar el coeficiente de determinación y el error cuadrado medio, resaltando que se descarta la red neuronal para el

bagazo de caña que su estructura está formada por capa 1:58 neuronas y capa 2:56 neuronas debido a que presenta un bajo R^2.

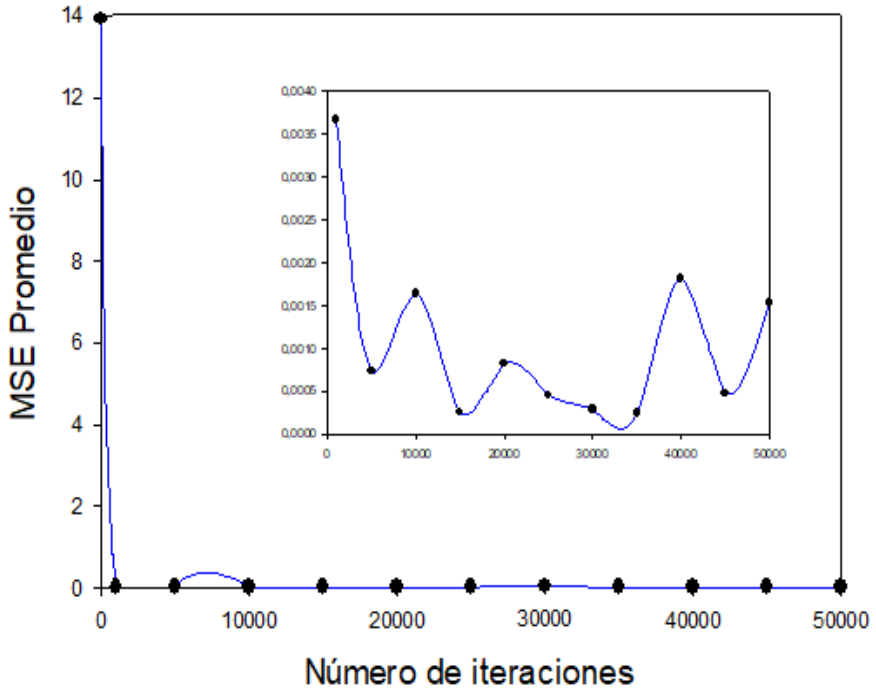


Figura 89. Gráfica para optimización del número de iteraciones para BCA, capa 1 44 neuronas, capa 2 4 neuronas.

Fuente: Autores

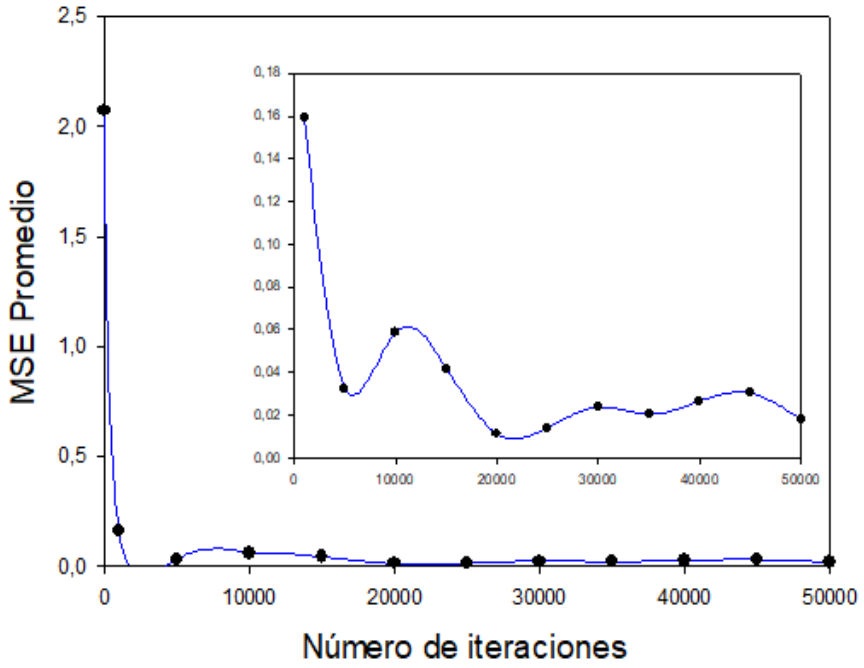


Figura 90. Gráfica para optimización del número de iteraciones para MZM, capa 1 32 neuronas, capa 2 22 neuronas.

Fuente: Autores

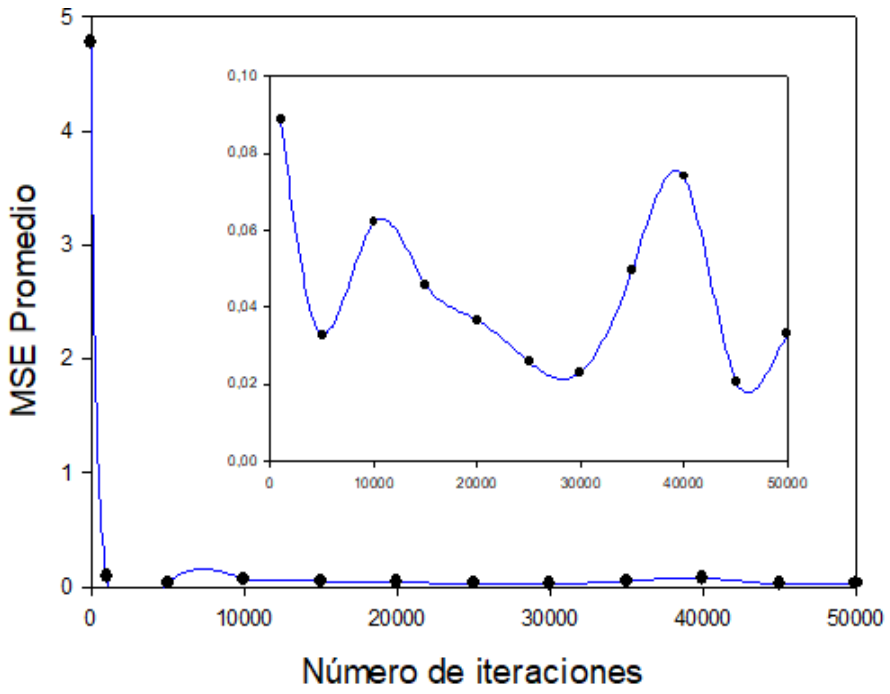


Figura 91. Gráfica para optimización del número de iteraciones para MZM, capa 1 64 neuronas, capa 2 8 neuronas.

Fuente: Autores

Tabla 31.
Resumen del número de iteraciones óptimo para cada red neuronal

Biosorbente	Capa 1	Capa 2	Número de Iteraciones	MSE
Bagazo de Caña	44	4	40778	0,000137
Mazorca de maíz	32	22	11233	0,006236
	64	8	43353	0,006397

Fuente: Autores

3.3.4 Modelado del Proceso con la RNA de Tensorflow Keras

La topología elegida para ambos materiales adsorbentes consiste en: una capa de entrada, dos capas ocultas de distinto número de neuronas y distintas funciones de activación y una capa de salida que devuelve el valor de concentración final aplicando la función lineal, un gráfico conceptual de la arquitectura de las redes se puede observar en las gráficas desde la *Figura 92* hasta la *Figura 94.*

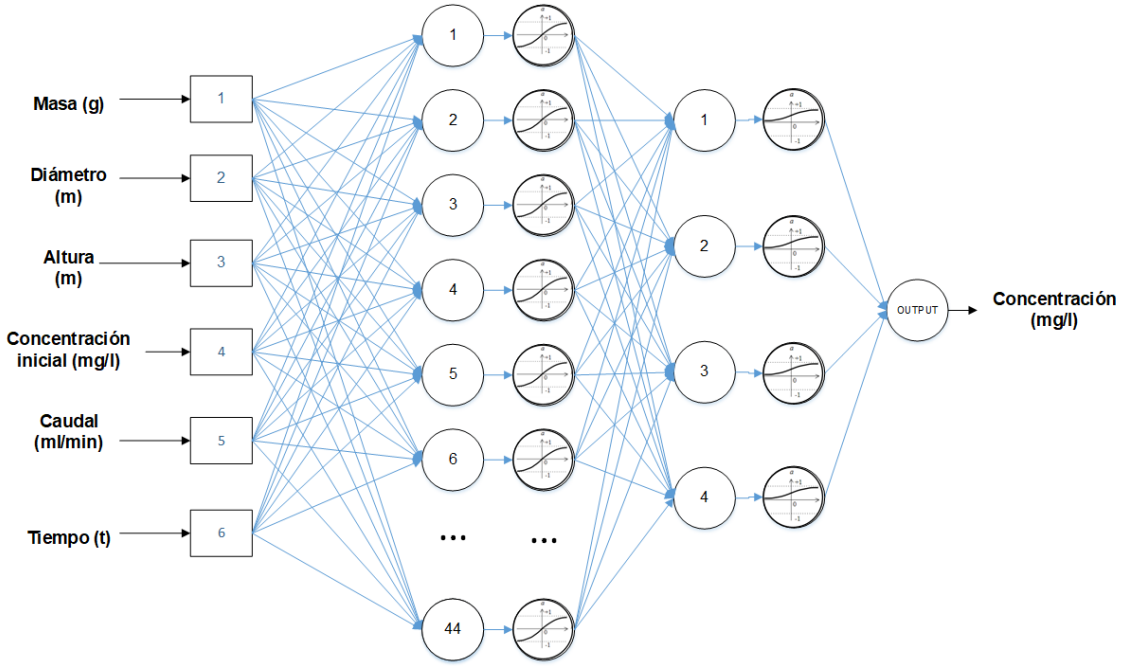


Figura 92. Topología de la red neuronal construida en tensorflow para BCA

Fuente: Autores

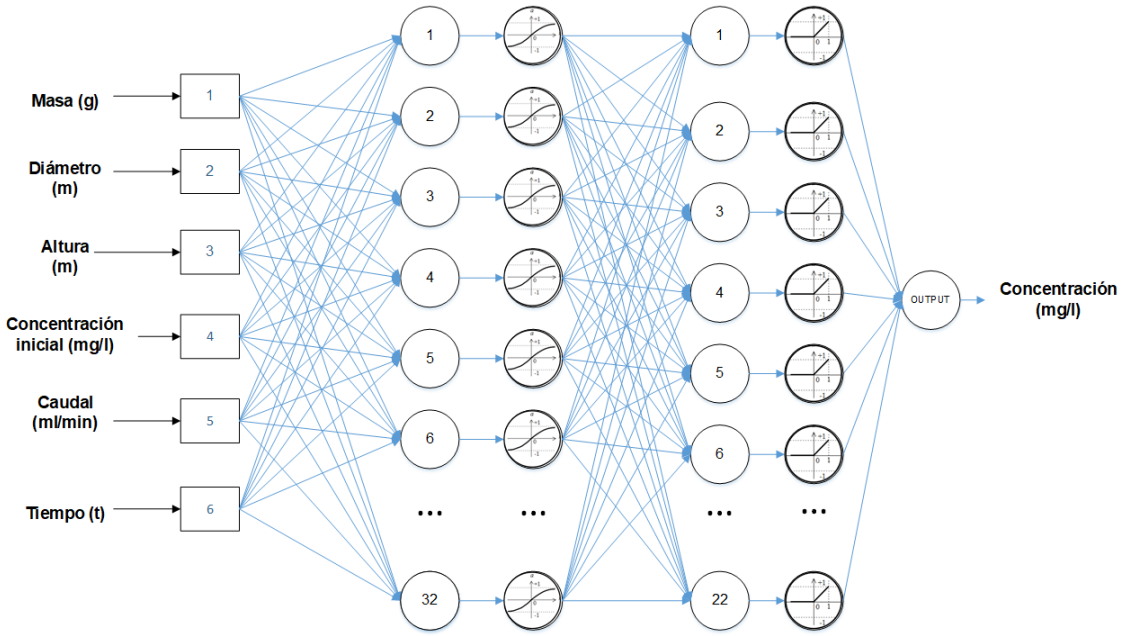


Figura 93. Primera topología de la red neuronal 1 construida en tensorflow para MZM.

Fuente: Autores

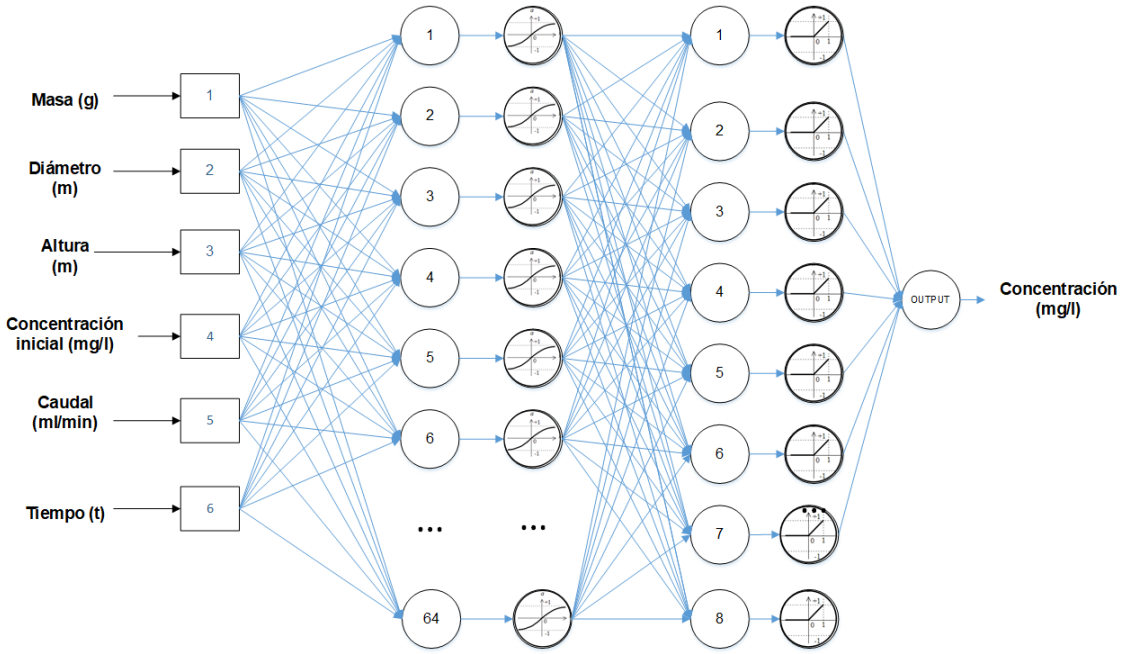


Figura 94. Segunda topología de la red neuronal 2 construida en tensorflow para MZM.

Fuente: Autores

Para tener una visualización de la capacidad de predicción de las neuronas se graficó la concentración obtenida de forma experimental con la concentración predicha por las neuronas y se realizó una regresión lineal, para obtener el R^2 y poder evaluar dicha capacidad de predicción. En la *Figura 95* se puede ver que para el bagazo de caña se obtiene un R^2 de 0,9959 y en el caso de la mazorca de maíz la primera estructura 123 presenta un R^2 de 0,998 siendo mayor al de la segunda estructura (Figura 97) la cual tiene un valor de 0,971, lo cual indica que se debe empezar a considerar la posibilidad de descartar esta segunda estructura, además si se suma a esto el costo computacional y el tiempo requerido por las 43353 iteraciones frente a las 11233 de la primera estructura, lo cual apoya la idea de descarte, para tomar la decisión se consideraría el análisis el R^2 de las curvas de ruptura.

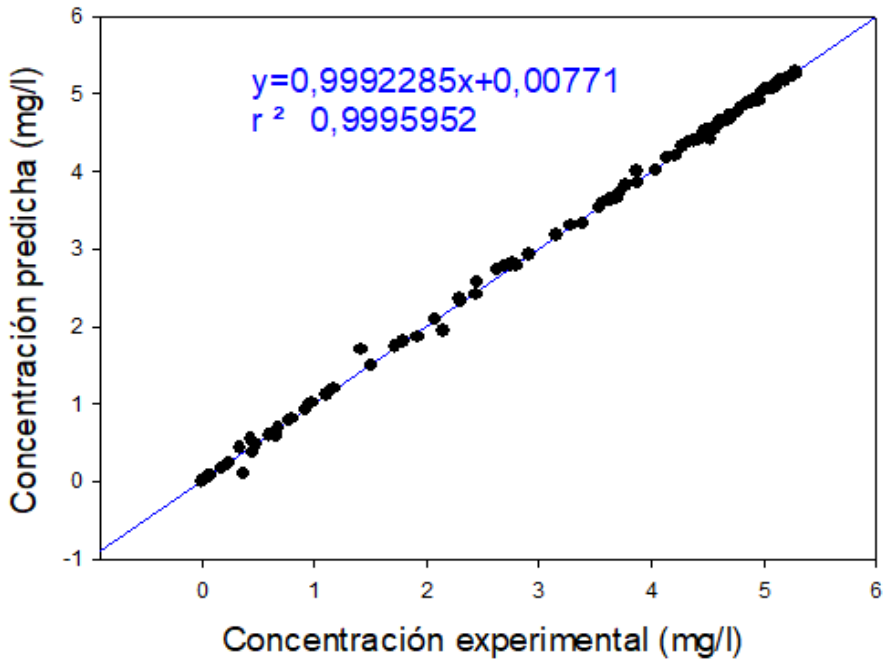


Figura 95. Regresión lineal de los valores experimentales y predichos por la red para BCA en Tensorflow.

Fuente: Autores

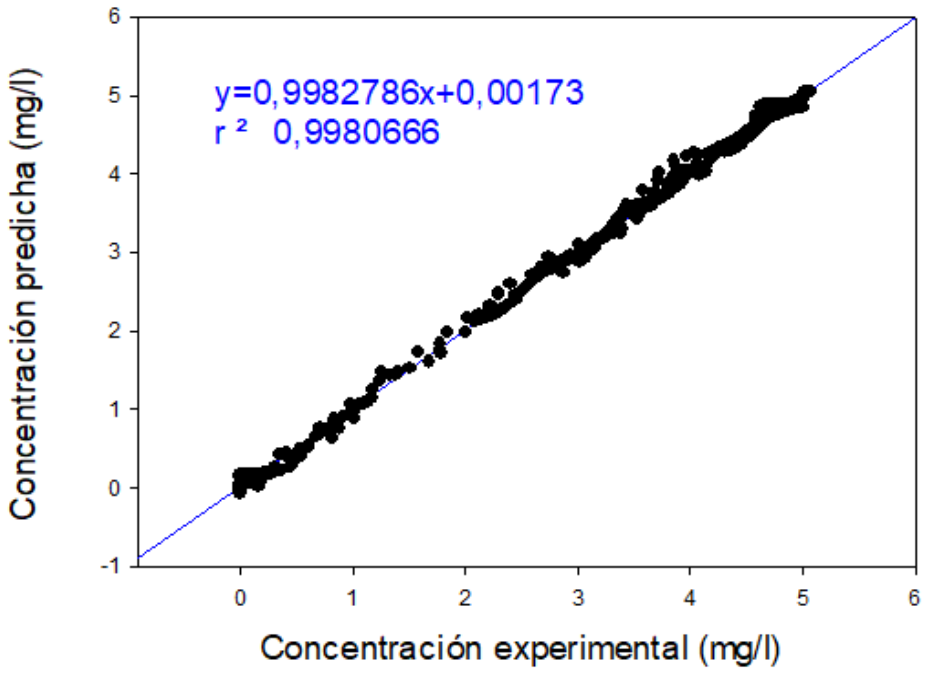


Figura 96. Regresión lineal de los valores experimentales y predichos por la red (32-22) para MZM en Tensorflow.

Fuente: Autores

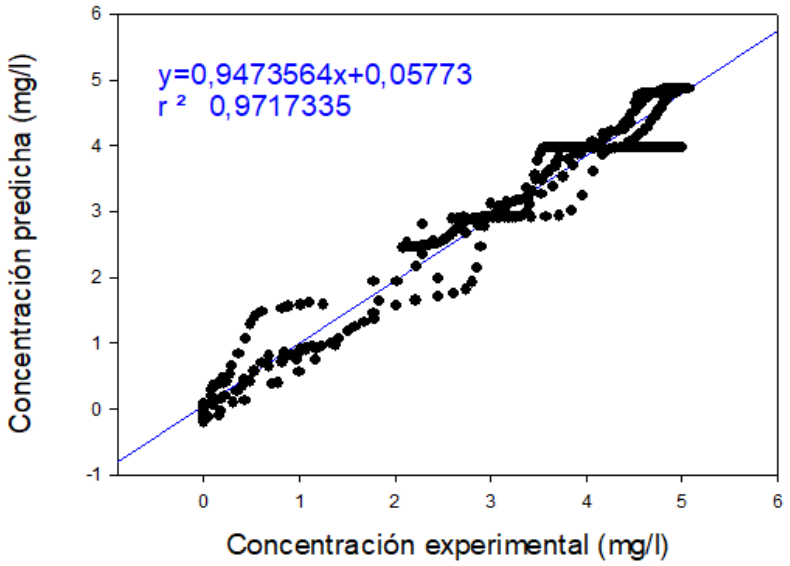


Figura 97. Regresión lineal de los valores experimentales y predichos por la red (64-8) para MZM en Tensorflow.

Fuente: Autores

Se graficaron las curvas de ruptura experimental contra las curvas generadas por la red neuronal obteniéndose los resultados observables desde la Figura 98 hasta la Figura 101. Finalmente se aplicó los valores de SSE, MPE, y R^2 (Tabla 32) como parámetros de evaluación obteniendo valores mucho mejores en comparación a los métodos de modelado empírico-matemático. Al analizar el resultado obtenido por la segunda estructura de la red neuronal para la mazorca de maíz se puede evidenciar que sus valores son superiores a los de la estructura 1 pero la diferencia no es tan grande, por lo tanto, se toma la decisión de descartar esta estructura, ya que los resultados obtenidos no justifican el costo computacional y el tiempo requerido por la misma.

Tabla 32.
Parámetros de evaluación de curvas de ruptura elaboradas con la RNA de Tensorflow

Biosorbente	Escala/Red	SSE	MPE	R^2
Bagazo de Caña	Laboratorio	0,0014	12,63%	0,9993
	Planta Piloto	0,0202	9,6%	0,9986
Mazorca de Maíz	Laboratorio (32-22)	0,0094	4,7%	0,9999
	Planta Piloto (32-22)	0,0948	13%	0,9997
	Laboratorio (64-8)	0,0128	3,86%	0,9999
	Planta Piloto (64-8)	0,0524	6,6%	0,9999

Fuente: Autores

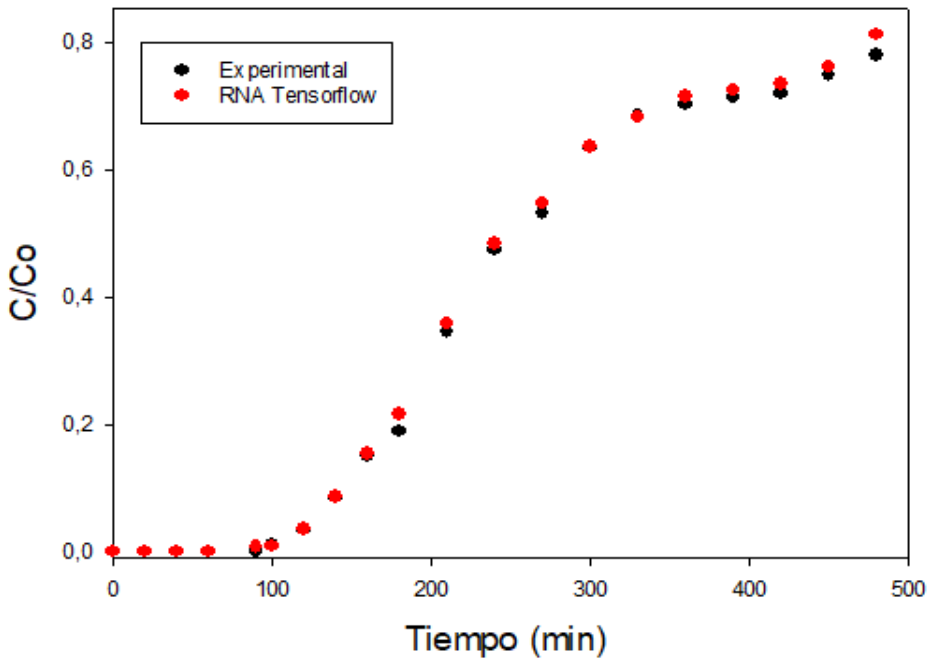


Figura 98. Comparación de curvas de ruptura con BCA a escala de laboratorio usando la RNA de Tensorflow.

Fuente: Autores

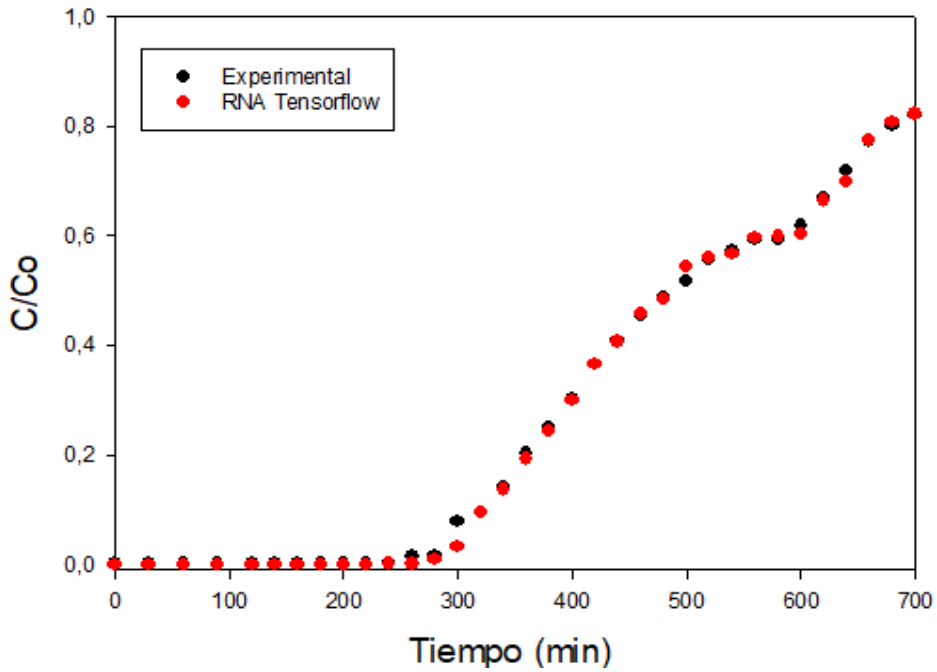


Figura 99. Comparación de curvas de ruptura con BCA a escala de laboratorio usando la RNA de Tensorflow.

Fuente: Autores

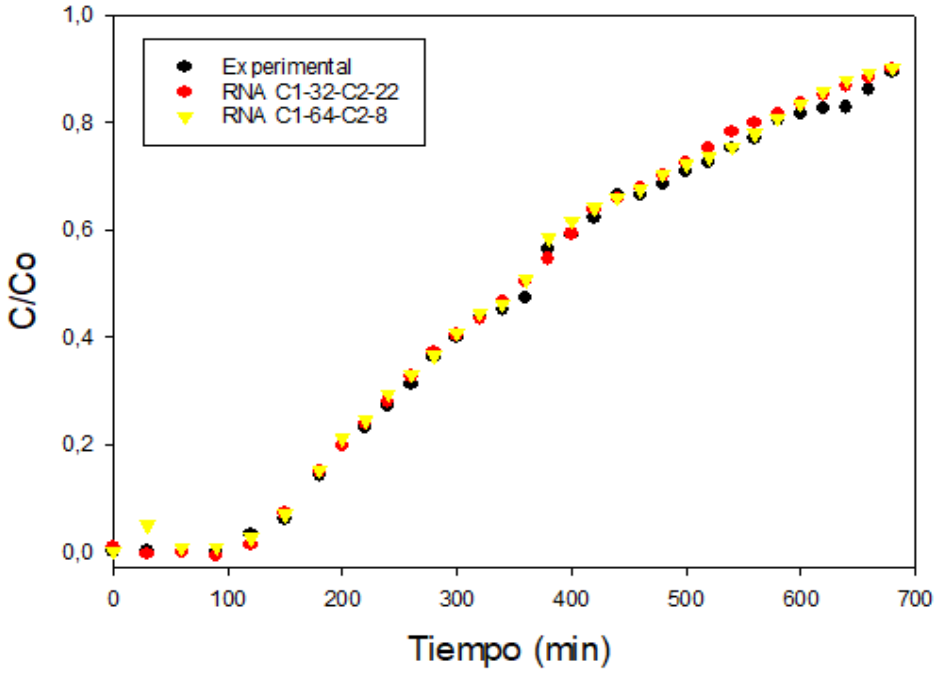


Figura 100. Comparación de curvas de ruptura con MZM a escala laboratorio usando la RNA de Tensorflow.

Fuente: Autores

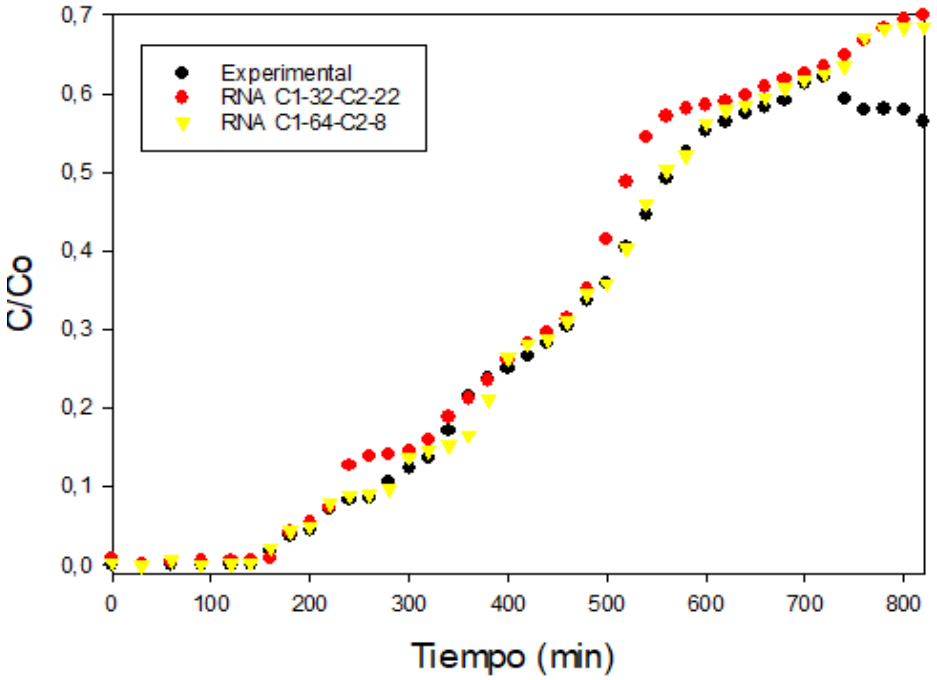


Figura 101. Comparación de curvas de ruptura con MZM a escala piloto usando la RNA de Tensorflow.

Fuente: Autores

Finalmente se procedió a documentar las redes neuronales generadas y se exportó el modelo entrenado para la utilización a futuro, el código fuente se puede leer en el Anexo 4

3.3.5 Análisis de Sensibilidad

Como se expuso en la metodología mientras más elevado sea el valor de la sensibilidad de un parámetro de entrada será de mayor importancia para el modelo de las RNA. En la **Tabla 33** se presentan los valores de sensibilidad para cada una de las entradas de los modelos de redes neuronales en Matlab y Tensorflow para los datos utilizando BCA. Basados en los valores de sensibilidad para la RNA de Tensorflow los parámetros de mayor importancia son: el caudal seguido de la concentración inicial y la masa, presentado baja sensibilidad la altura y diámetro. Con el modelo de Matlab los valores de sensibilidad son mucho más altos que sus contrapartes en Tensorflow y la variable fundamental es la concentración inicial, cuya sensibilidad es mucho más alta que el resto, la segunda variable es la masa, aunque su valor de sensibilidad es mucho más bajo y similar al resto.

Tabla 33.
Resumen de los parametros promed obtenidos en el analisis de sensibilidad de la RNA con matlab y tensorflow para el BCA a sus diferentes escalas

	Tensorflow			**Matlab**		
Input	**MSE_i**	**R^2**	**Sensibilidad**	**MSE_i**	**R^2**	**Sensibilidad**
Masa (M)	0,22158	0,86768	77,95286	29,5410	0,5322	2790,7971
Altura (Z)	0,00305	0,99881	1,17438	41,4891	0,6213	4098,1816
Diámetro (D)	0,00260	0,99899	0,97490	30,0344	0,5354	2853,1960
Concentración inicial (C_o)	1,27009	0,68829	714,3434	148,0558	0,8654	14118,1178
Caudal (Q)	10,90229	0,14355	3802,5091	20,4122	0,6328	2078,2193

Fuente: Autores

En la **Tabla 34** se presentan los valores de sensibilidad para cada una de las entradas de las redes neuronales de Matlab y Tensorflow para MZM. Basados en los valores de sensibilidad para la RNA de Tensorflow los parámetros de mayor importancia son: la masa, el caudal y la concentración inicial, presentado baja sensibilidad la altura y diámetro; por otra parte con el modelo de Matlab los valores de sensibilidad son mucho más altos que sus contrapartes en Tensorflow y las más importantes son la concentración inicial y el diámetro, cuyos valores de sensibilidad son muy altos en comparación a las del resto de variables; parece ser que en Tensorflow un rango corto en los datos de la variable de concentración inicial no supone un problema significativo como cuando el rango de valores es muy alto como en el caso de las entradas de masa y caudal; mientras que en Matlab esto sí supone un problema ya que esta falta

de información no logra compensarse correctamente y se brindan valores más alejados a la realidad; esto presumiblemente pueda deberse al número de neuronas o número de capas ocultas ya que en Tensorflow ésta falta de información sí se logra compensar para brindar valores más cercanos a los reales (reflejado en MSE mucho más bajos); así mismo las curvas de ruptura generadas en Tensorflow cuando falta información presentan una mejor correlación con las curvas completas (R^2 más altos) a comparación de Matlab donde su comportamiento difícilmente se puede considerar lineal en varios casos (R^2 más bajos).

Tabla 34.
Resumen de los parametros promedios obtenidos en el analisis de sensibilidad de la RNA con matlab y tensorflow para la MZM a sus diferentes escalas

	Tensorflow			**Matlab**		
Input	**MSE_i**	**R^2**	**Sensibilidad**	**MSE_i**	**R^2**	**Sensibilidad**
Masa (M)	9,8276	0,99401	494,8730	626,2538	0,6532	28060,2234
Altura (Z)	0,0517	0,99950	2,4361	68,4485	0,7448	3066,7653
Diámetro (D)	0,0432	0,99998	1,1177	1505,7140	0,9079	162422,1923
Concentración inicial (C_o)	3,1910	0,99981	303,1244	2249,3974	0,2028	191559,6852
Caudal (Q)	5,8283	0,91722	468,7947	384,9248	0,9219	42824,6858

Fuente: Autores

3.4. Simulación Dinámica

3.4.1 Simulación a Escala de Laboratorio

Simulación en Aspen Adsorption. La simulación dinámica en el módulo Adsim dio como resultado datos de concentración de fármaco a la salida de la columna que fueron comparados con los datos experimentales

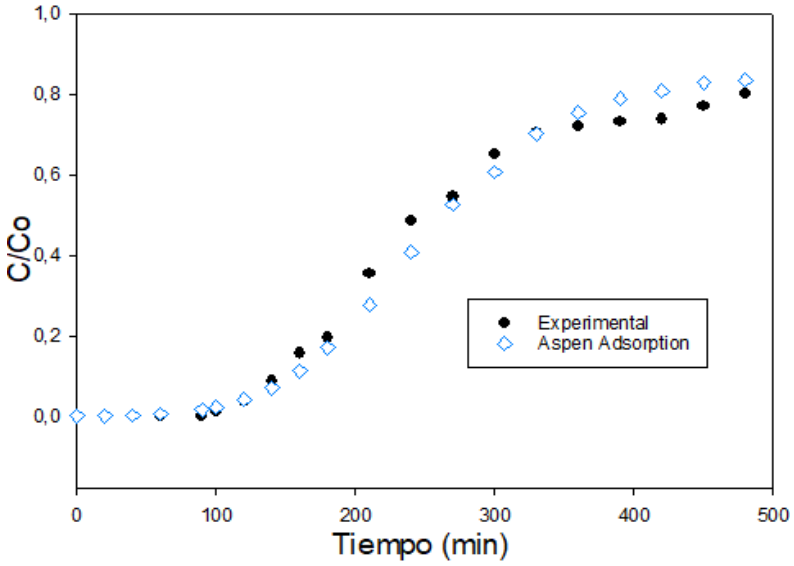


Figura 102. Curva de ruptura experimental y simulada en Aspen Adsorption en BCA

Fuente: Autores

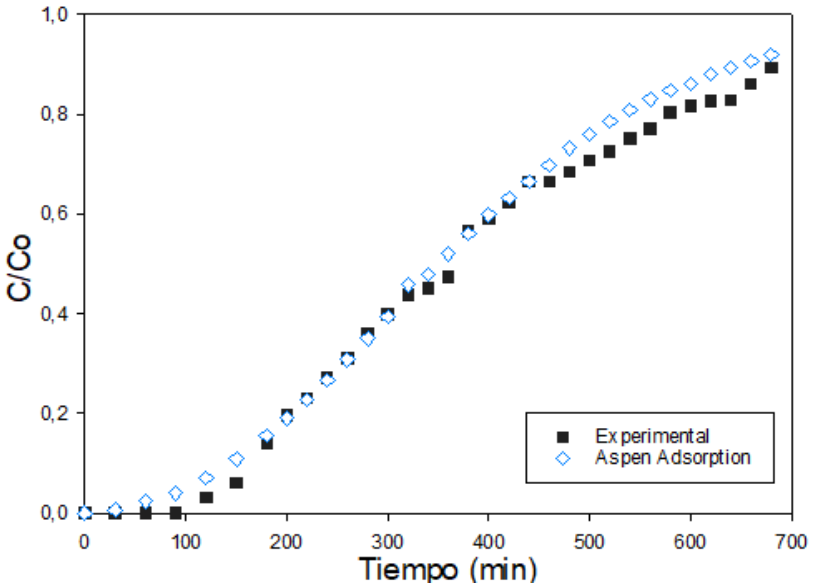


Figura 103. Curva de ruptura experimental y simulada en Aspen Adsorption en Mazorca de Maíz

Fuente: Autores

Como se observa, en la Figura 102 y Figura 103 las curvas de ruptura obtenidas en Aspen Adsorption para el BCA y la MZM los datos experimentales y los obtenidos mediante la simulación se ajustan de manera acertada y esto se puede corroborar con el coeficiente de determinación R^2 (**Tabla 35**), el cual para el BCA es de un valor de 0,985 y para la MZM de 0,9997, la suma de los errores cuadrados es menor al 5% para ambos casos, por lo que se puede decir que Aspen adsorption proporciona datos más acertados para la simulación a escala de laboratorio para la MZM.

Tabla 35.
Evaluación de la simulación con Aspen Adsorption a escala de laboratorio

Bioadsorbente	SSE	MPE	R2
BCA	0,03	14,42%	0,985
MZM	0,04	9,99%	0,9997

Fuente: Autores

Simulación en Comsol Multiphysics. La simulación dinámica con el software dio como resultado un gráfico dinámico de las concentraciones a lo largo de la geometría escogida y una serie de valores de concentración de fármaco a la salida dentro de un rango especifico, se evaluó la concentración a la salida de la columna comparando estos datos generados con los datos experimentales

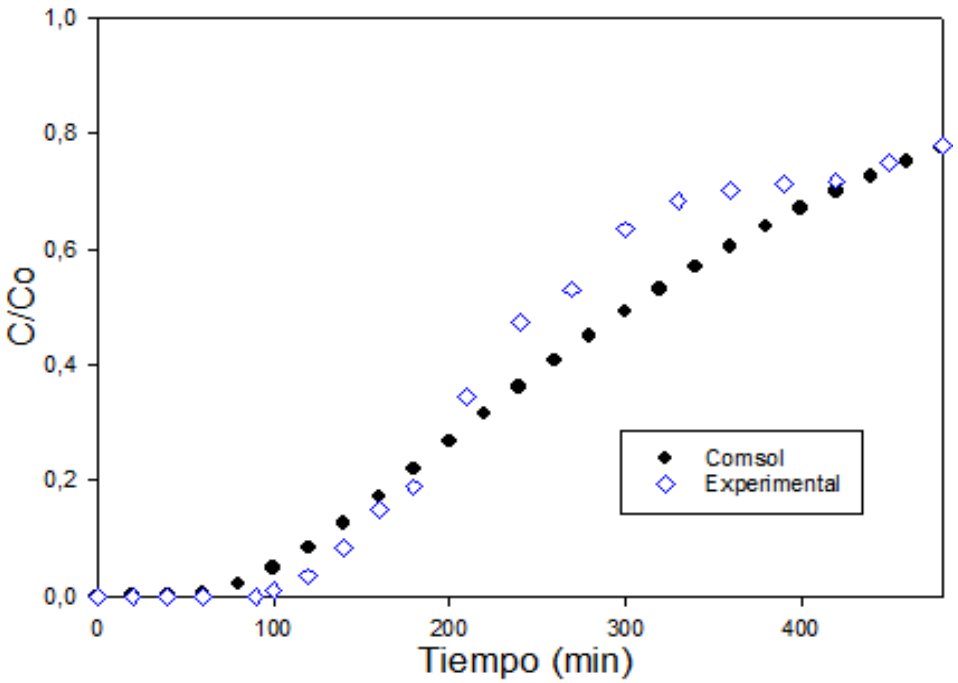


Figura 104. Curva de ruptura experimental y simulada en Comsol Multiphysics en BCA a escala de laboratorio

Fuente: Autores

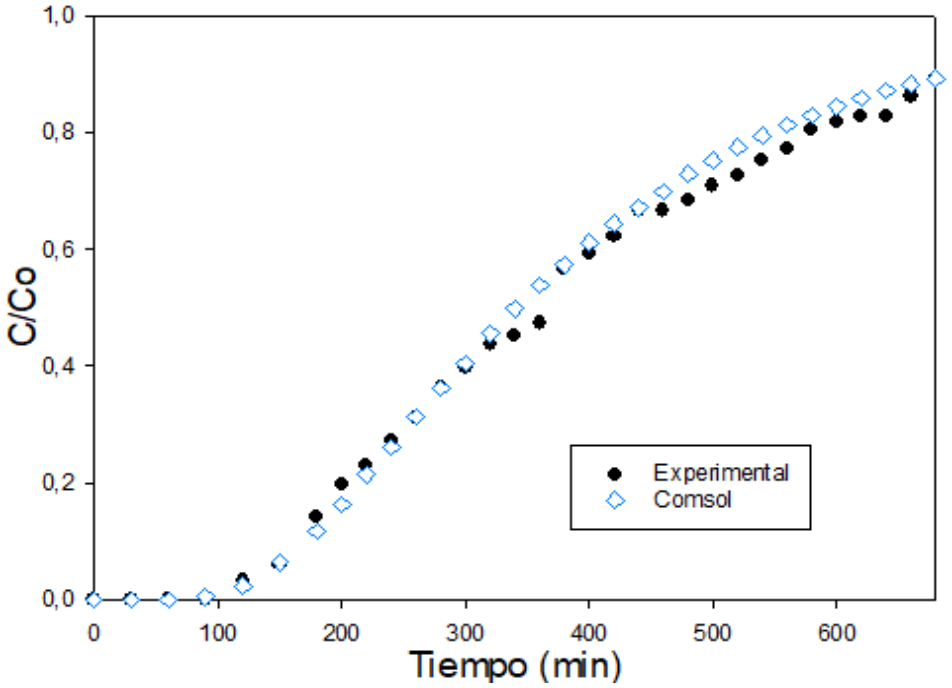


Figura 105. Curva de ruptura experimental y simulada en Comsol Multiphysics en Mazorca de Maíz a escala de laboratorio.

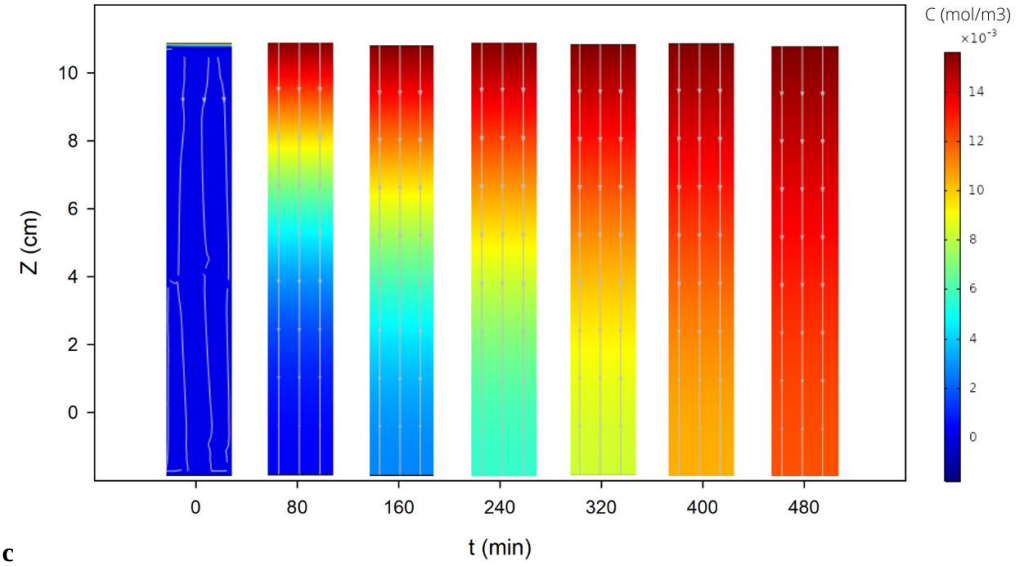
Fuente: Autores

En la Figura 104 y Figura 105 se presentan las curvas de ruptura obtenidas de CFX en BCA y MZM en Comsol Multiphysics a escala de laboratorio, donde se puede observar los datos con la MZM se ajustan ligeramente mejor que en Aspen Adsorption ya que el coeficiente de determinación R^2 (Tabla 36), presenta un valor de 0,9999 y la suma de los errores cuadrados es menor al 3%. Con el BCA se obtiene un valor de R^2 de 0,9437 y la suma de los errores cuadrados es mayor al 8%, por lo cual para simular la concentración de salida de la columna de adsorción de escala de laboratorio Aspen Adsorption proporcionará los mejores resultados.

Tabla 36.
Parámetros de la columna a escala de laboratorio Comsol Multiphysics

Bioadsorbente	SSE	MPE	R^2
BCA	0,0852	23%	0,9437
MZM	0,0256	5,28%	0,9999

Fuente: Autores



c

Figura 106. Saturación del lecho de BCA a escala de laboratorio con respecto al tiempo

Fuente: Autores

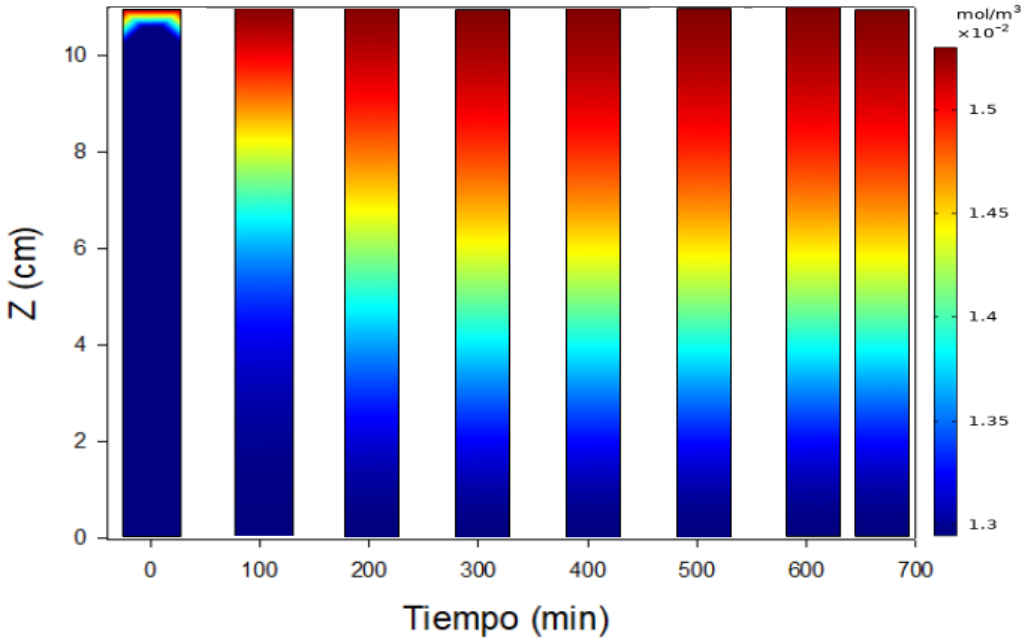


Figura 107. Saturación del lecho de Mazorca de maíz con respecto al tiempo

Fuente: Autores

En las Figura 106 y Figura 107 se presenta la variación longitudinal de la concentración de CFX dentro de la columna de adsorción, obtenidas por simulación CFD donde se puede destacar que para el BCA en el tiempo de ruptura las zonas no saturadas (representada por las zonas coloreadas de tonalidades verde y azules) corresponden a 7,70 cm siendo este valor semejante al valor obtenido mediante la fórmula. Para la MZM en el tiempo de ruptura la

longitud de la zona saturada (correspondiente a las tonalidades rojas) corresponden a 2,4 cm, por lo que se deja 9 cm libres correspondientes a la longitud no utilizada del lecho obtenidos según fórmulas.

3.4.2 Simulación a Escala de Planta Piloto

Simulación en Aspen Adsorption. La simulación dinámica en el módulo Adsim dio como resultado las concentraciones de fármaco a la salida de la columna que fueron comparados con los datos experimentales

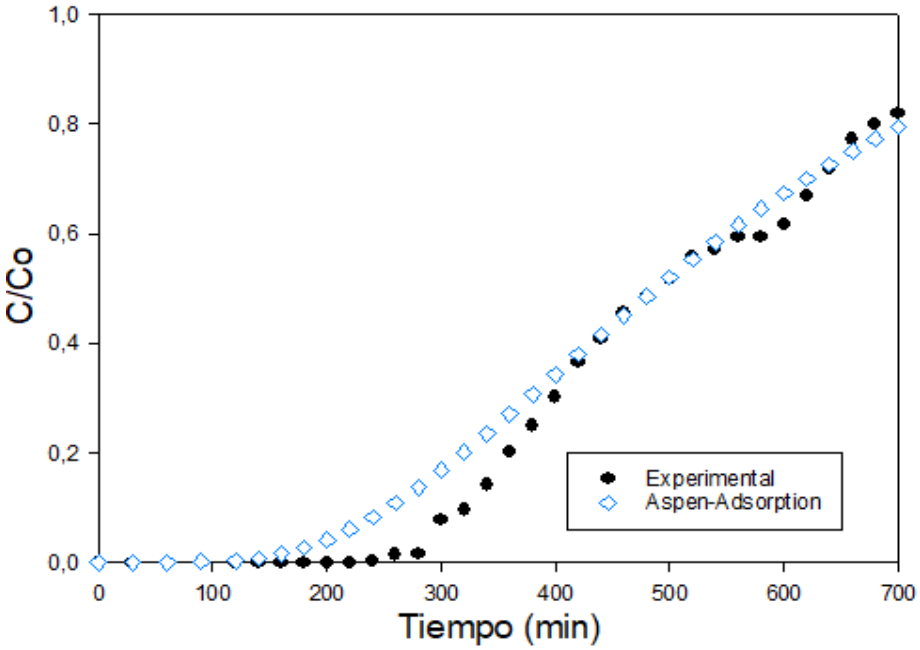


Figura 108. Curva de ruptura experimental y simulada en Aspen Adsorption en BCA

Fuente: Autores

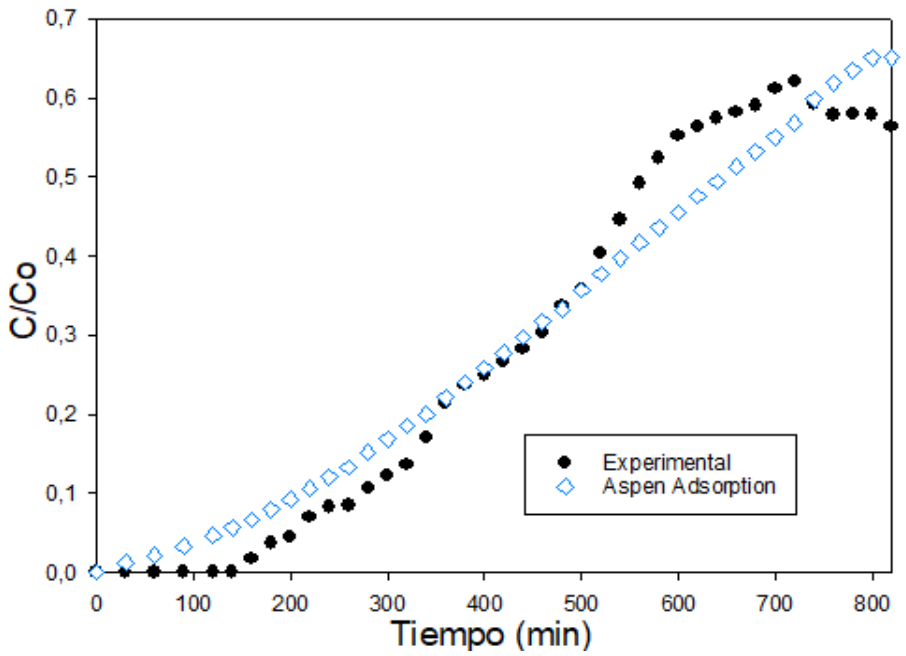


Figura 109. Curva de ruptura experimental y simulada en Aspen Adsorption en MZM

Fuente: Autores

En la Figura 108 y la Figura 109 se presentan las curvas de ruptura obtenidas para la CFX en BCA y MZM en Aspen Adsorption a escala piloto, donde se puede ver que los datos se ajustan de manera no tan acertada como en el caso a escala de laboratorio y esto se puede corroborar con el coeficiente de determinación R^2 (Tabla 37), el cual es para el BCA de 0,9675 y para la MZM un valor de 0,9414 y la suma de los errores cuadrados es menor al 10% en ambos casos.

Tabla 37.
Parámetros de la columna a escala piloto Aspen Adsorption

Bioadsorbente	SSE	MPE	R^2
BCA	0,084	54%	0,9675
MZM	0,09	24%	0,9414

Fuente: Autores

Simulación en Comsol Multiphysics. La simulación dinámica en el software produjo como resultado un gráfico dinámico de las concentraciones a lo largo de la geometría escogida y una serie de valores de concentración de fármaco a la salida dentro de un rango especificado, se evaluó la concentración a la salida de la columna comparando estos datos generados con los datos experimentales

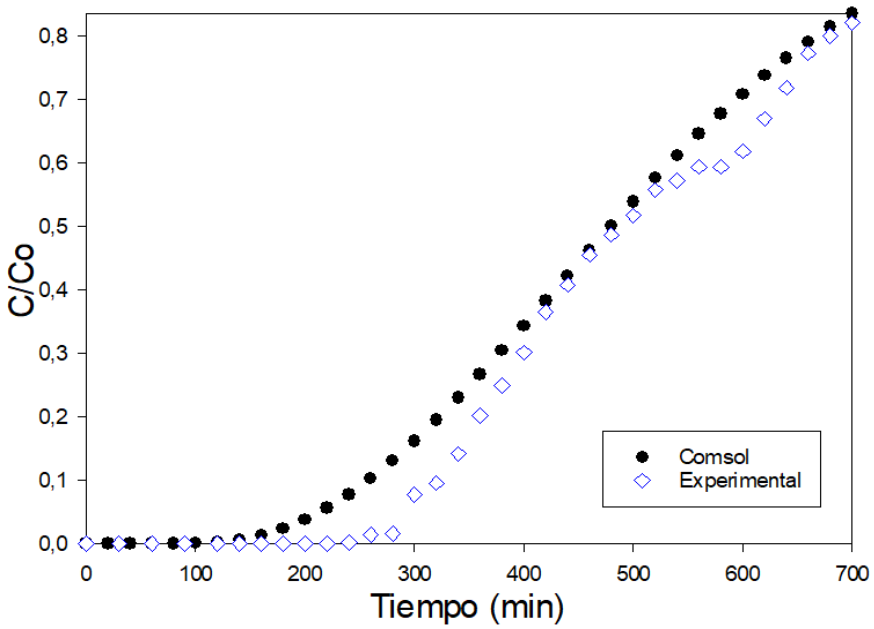


Figura 110. Curva de ruptura experimental y simulada en Comsol Multiphysics en BCA a escala de planta piloto.

Fuente: Autores

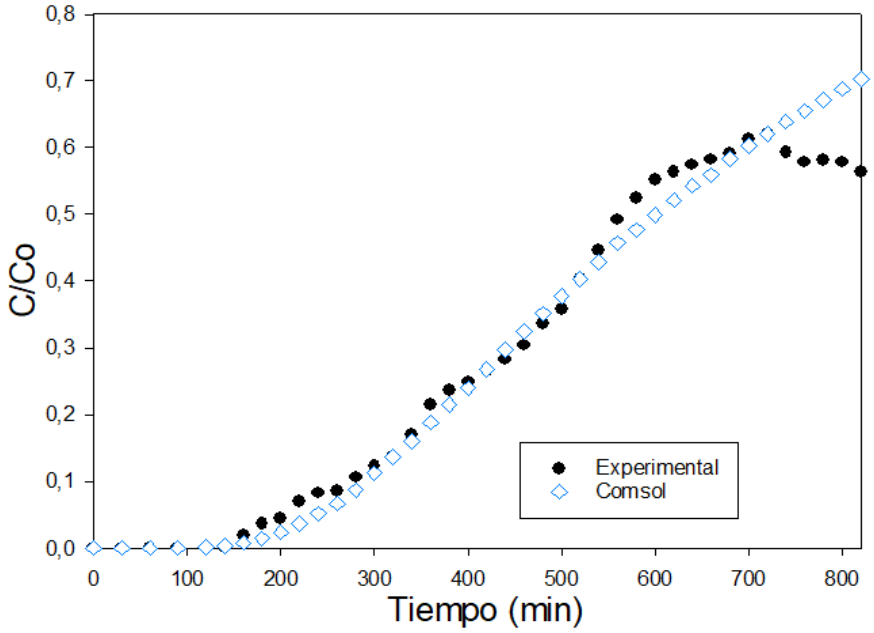


Figura 111. Curva de ruptura experimental y simulada en Comsol Multiphysics en Mazorca de Maíz a escala de planta piloto

Fuente: Autores

En la Figura 110 y la Figura 111 se presentan las curvas de ruptura obtenidas para la CFX en BCA y MZM en Comsol Multiphysics a escala piloto, donde se puede ver que los datos se ajustan de mejor manera que en Aspen Adsorption ya que el coeficiente de determinación R^2 (Tabla 38), para la MZM presenta un valor de 0,9414 y la suma de los errores cuadrados es

menor al 7%, en el caso del BCA con un valor de 0,9679 el cual es superior pero en el cuarto decimal por lo que ambas simulaciones no se ajustan correctamente con los datos experimentales. Otro punto a destacar en la simulación de la curva de ruptura para la MZM, la parte que no presenta un ajuste adecuado corresponde al rango de 700-820 min, debido a que la concentración de salida experimental empieza a descender.

Tabla 38.
Parámetros de la columna a escala piloto Comsol Multiphysics

Bioadsorbente	SSE	MPE	R^2
BCA	0,0938	45,48%	0,9679
MZM	0,064	12%	0,9997

Fuente: Autores

La variación longitudinal y radial de la concentración de CFX dentro de la columna de adsorción a escala piloto se presenta en la Figura 112 y la Figura 113 obtenidas por la simulación CFD donde se puede apreciar de manera visual que la altura de saturación para el BCA corresponde a 17,53 cm y para la MZM a los 203 min la longitud saturada corresponde a 5.8 cm (Color Rojo) dejando 17 cm libres para que puedan seguir con el proceso de adsorción lo cual corresponde con el resultado de la longitud no utilizada del lecho según la fórmula.

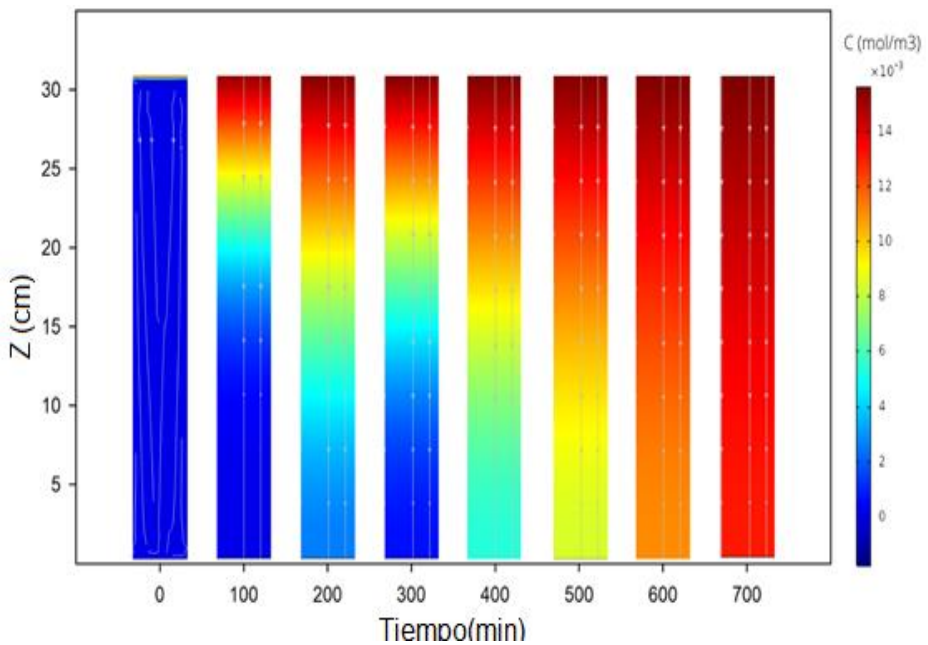


Figura 112. Saturación del lecho de BCA a escala de planta piloto con respecto al tiempo

Fuente: Autores

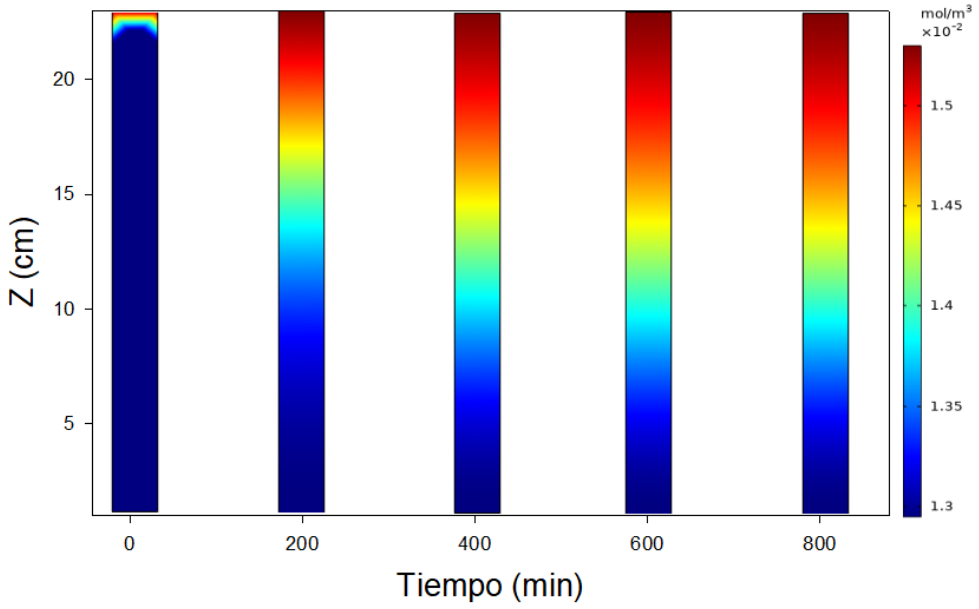


Figura 113. Saturación del lecho de MZM a escala de planta piloto con respecto al tiempo

Fuente: Autores

En la **Tabla 39** se presenta un resumen de los valores obtenidos por los modelos empíricos para el BCA y MZM a escala de laboratorio y piloto donde el modelo de Dosis Respuesta es el que presenta un mejor ajuste para ambos biosorbentes y en todas las escalas.

Tabla 39.
Resumen del R^2 obtenido por los modelos empíricos para las curvas de ruptura de BCA y MZM

Modelo	**Bagazo de Caña**		**Mazorca de Maíz**	
	Escala laboratorio (R^2)	**Escala Piloto (R^2)**	**Escala laboratorio (R^2)**	**Escala Piloto (R^2)**
Adams Bohart	0,6897	0,6932	0,7451	0,8378
Adams Bohart 2	0,8247	0,8371	0,93	0,9001
Dosis Respuesta Modificado	0,946	0,9156	0,9903	0,9773
Thomas	0,8175	0,8371	0,93	0,9001
BDST	0,8247	0,8371	0,93	0,9001
Wang	0,8247	0,8862	0,93	0,9001
Clark	0,8459	0,8646	0,9734	0,9318
Wolborska	0,6898	0,6932	0,7451	0,8378
Yoon y Nelson	0,8247	0,8371	0,93	0,9001

Fuente: Autores

En la Tabla 40 se presenta un resumen de los valores obtenidos por los diferentes software de simulación y RNA para el BCA y MZM a escala de laboratorio y piloto donde las RNAs se destacan por presentar un mejor ajuste tal como lo indican Li et al. (2016), los resultados utilizando matlab son comparables a los obtenidos por Oguz & Ersoy(2010) o Yetilmezsoy & Demirel (2008) que obtuvieron un alto coeficiente de correlación con una red neuronal de *una capa oculta* para la remoción de cobre y plomo en soluciones acuosas, mientras que los resultados utilizando una red neuronal de *varias capas ocultas* con Tensorflow son comparables a los obtenidos por Shojaeimehr et al. (2014) para la adsorción de cobre en arlita o a Turan et al. (2011) para la remoción de soluciones acuosas de zinc en cáscara de avellana obteniéndose altos coeficientes de correlación; según Lanouette et al. (1999) el modelado con redes neuronales puede mejorar enormemente el estudio de procesos reales para los que los conjuntos de datos experimentales son difíciles o demasiado caros de obtener, una opción viable es alimentar al a red con datos a partir de simulaciones o modelos empírico-matemáticos para bases de datos incompletas como es el caso de Ma et al. (2019) que utilizaron datos de la simulación de Aspen Adsorption para rellenar datos faltantes en la base de datos de entrada para su red neuronal.

Tabla 40.
Resumen del R^2 obtenido para las simulaciones de las curvas de ruptura de BCA y MZM a sus diferentes escalas

Software	**Bagazo de Caña**		**Mazorca de Maíz**	
	Escala laboratorio (R^2)	**Escala Piloto (R^2)**	**Escala laboratorio (R^2)**	**Escala Piloto (R^2)**
Aspen Adsorption	0,9997	0,9675	0,985	0,9414
Comsol Multiphysics	0,9437	0,9679	0,9999	0,9997
Matlab	0,9983	0,9965	0,9992	0,9945
Tensorflow	0,9993	0,9986	0,9999	0,9997

Fuente: Autores

4. Conclusiones y Recomendaciones

- El bagazo de caña y la mazorca de maíz son residuos agrícolas abundantes en el Ecuador que pueden ser revalorizados como biosorbentes económicos para remover CFX en soluciones acuosas a concentraciones bajas ya que presentan un alto porcentaje de remoción.
- Los procesos con ambos materiales y a ambas escalas se ajustaron de mejor manera al modelo empírico-matemático de Dosis-Respuesta con un buen coeficiente de correlación, describiendo bastante bien las curvas de ruptura completas.
- La simulación de la concentración a la salida de la columna mediante Aspen Adsorption proporciona datos más cercanos a los datos experimentales a escala de laboratorio que a escala piloto.
- La simulación con Comsol Multiphysics resulta más eficiente cuando se incorpora la Ley de Darcy, permitiendo hacer simulaciones a futuro cambiando parámetros como el tamaño de las partículas y otros, la curva de ruptura con mazorca de maíz resultaron ajustarse mejor a los modelos de Comsol que con bagazo de caña, además de presentar datos adicionales como las gráficas del avance de la concentración del contaminante a lo largo de la columna mediante simulación CFD permitiendo conocer parámetros como la longitud del lecho no utilizada.
- Las redes neuronales constituyen una herramienta novedosa y atractiva para ser usadas por ingenieros químicos en todo el mundo, redes con una y dos capas ocultas resultaron eficaces para el modelado del proceso de biosorción de ciprofloxacina en columna.
- Para la red neuronal en matlab es recomendable utilizar no más de diez neuronas en la capa oculta, el algoritmo de aprendizaje de Levenberg-Marquardt resulta el más eficiente en resultado y eficiencia computacional.
- Para la red neuronal en Tensorflow-Keras resultó eficiente una red de dos capas oculta usando la combinación de funciones sigmoidal con número de neuronas 44-4 neuronas para los datos con bagazo de caña, y las funciones sigmoidal/relu de 32-22 neuronas para los datos de mazorca de maíz, es recomendable que se investigue el efecto que tiene aumentar el número de capas para disminuir el número de neuronas por capa.
- El análisis de sensibilidad reflejó resultados distintos para cada modelo de red neuronal; en las redes de Matlab la variable más importante fue la concentración inicial mientras que en las redes de Tensorflow fue el caudal; las redes de éste último software resultaron más robustas que su contraparte ya que brindan datos más cercanos a los

reales cuando faltan datos a la entrada, y esto, junto a un ajuste más cercano a los datos experimentales y la flexibilidad para diseñar redes neuronales hace que Tensorflow sea el más indicado para más experimentaciones a futuro.

- La librería de Tensorflow resulta una buena opción para ser usada por empresas, universidades y estudiantes para la simulación dinámica de procesos en ingeniería química ya que al ser código libre no requiere la compra de licencias, siendo únicamente necesario aprender la base teórica de las redes neuronales artificiales y el lenguaje de programación python.
- La aplicación de softwares de simulación de procesos y el modelo generado por las redes neuronales artificiales constituyen buenos métodos para la simulación dinámica del proceso de remoción de CFX a cualquier escala ya que permite buenos resultados con coeficientes de correlación muy altos sin ser necesario costosos recursos en la experimentación en laboratorio.
- Se recomienda intentar construir nuevas redes neuronales usando otro tipo de optimizadores.
- Se recomienda realizar la predicción de curvas de ruptura en condiciones distintas a las entrenadas en este trabajo y su respectiva validación experimental para ver qué tan buena resulta la red construida para interpolar datos distintos a con los que ha sido entrenado, no se recomienda usar valores muy distintos ya que las redes neuronales no son muy buenas para extrapolar datos.
- Se recomienda hacer experimentos similares utilizando mezclas de contaminantes emergentes para ver la influencia de las interacciones en la remoción por biosorción, así como utilizar una mezcla de biosorbentes en el lecho fijo y determinar la influencia de fracciones másicas en el proceso de remoción de fármacos ayudándose de herramientas avanzadas de simulación ya que resultan más económicas y viables que hacerlo a laboratorio.

5. Bibliografía

Abadi, M., Barham, P., Chen, J., Chen, Z., Davis, A., Dean, J., Devin, M., Ghemawat, S., Irving, G., & Isard, M. (2016). Tensorflow: A system for large-scale machine learning. *Symposium on operating systems design and implementation*, 265-283.

Abiodun, O. I., Jantan, A., Omolara, A. E., Dada, K. V., Mohamed, N. A., & Arshad, H. (2018). State-of-the-art in artificial neural network applications: A survey. *Heliyon*, *4*(11), e00938. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00938

Abraham, A. (2005). Artificial Neural Networks. En P. H. Sydenham & R. Thorn (Eds.), *Handbook of Measuring System Design* (p. mm421). John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/0471497398.mm421

Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., & Meyer, M. (2002). Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of environmental engineering*, *128*(3), 253-260.

Adornado, A. P., Soriano, A. N., Orfiana, O. N., Pangon, M. B. J., & Nieva, A. D. (2016). Simulated Biosorption of Cd(II) and Cu(II) in Single and Binary Metal Systems by Water Hyacinth (Eichhornia crassipes) using Aspen Adsorption. *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, *16*(2), 21-43. https://doi.org/10.22146/ajche.49892

Agudelo-Escobar, L. M., Mussatto, S. I., Peñuela, M., & Teixeira, J. A. (2017). Physicochemical Characterization of the Yeast Cells and Lignocellulosic Waste Used in Cell Immobilization for Ethanol Production. En A. Morata & I. Loira (Eds.), *Yeast—Industrial Applications*. InTech. https://doi.org/10.5772/intechopen.70129

Akhtar, J., Amin, N. A. S., & Shahzad, K. (2016). A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. *Desalination and Water Treatment*, *57*(27), 12842-12860. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1051121

Aksu, Z., & Gönen, F. (2004). Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, *39*(5), 599-613. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00132-8

Alós, J.-I. (2009). Quinolonas. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, *27*(5), 290-297. https://doi.org/10.1016/j.eimc.2009.03.001

Al-Sou'od, K. (2012). Adsorption Isotherm Studies of Chromium (VI) from Aqueous Solutions Using Jordanian Pottery Materials. *APCBEE Procedia*, *1*, 116-125. https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.03.020

Ampuero, J. C. (2008). Redes Neuronales de Base Radial aplicadas a la mejora de la calidad. *Industrial data*, *11*(2), 63-72.

Antonelli, R., Malpass, G. R. P., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2021). Fixed-Bed Adsorption of Ciprofloxacin onto Bentonite Clay: Characterization, Mathematical Modeling, and DFT-Based Calculations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *60*(10), 4030-4040. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05700

Araneda, C., Basualto, C., Sapag, J., C.Tapia, Cotorás, D., & Valenzuela, F. (2011). Uptake of copper (II) ions from acidic aqueous solutions using a continuous column packed with microcapsules containing a β-hydroxyoximic compound. *Chemical Engineering Research and Design*, *89*(12), 2761-2769. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.05.008

Arevalo-Gallegos, A., Ahmad, Z., Asgher, M., Parra-Saldivar, R., & Iqbal, H. M. N. (2017). Lignocellulose: A sustainable material to produce value-added products with a zero waste approach—A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *99*, 308-318. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.097

Asamblea Nacional de la República del Ecuador. (2017). *Código Orgánico del Ambiente. Registro Oficial Suplemento 983.* https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2018/01/CODIGO_ORGANICO_AMBIENTE.pdf

Aspen Technology Inc. (2021). *Aspen Adsorption | Flowsheet Simulator | AspenTech*. https://www.aspentech.com/en/products/pages/aspen-adsorption

Awad, Y. M., Kim, S.-C., Abd El-Azeem, S. A. M., Kim, K.-H., Kim, K.-R., Kim, K., Jeon, C., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Veterinary antibiotics contamination in water, sediment, and soil near a swine manure composting facility. *Environmental Earth Sciences*, *71*(3), 1433-1440. https://doi.org/10.1007/s12665-013-2548-z

Azlan Hussain, M. (1999). Review of the applications of neural networks in chemical process control—Simulation and online implementation. *Artificial Intelligence in Engineering*, *13*(1), 55-68. https://doi.org/10.1016/S0954-1810(98)00011-9

Barceló, D., & López, M. J. (2008). Contaminación y calidad química del agua: El problema de los contaminantes emergentes. *Jornadas de presentación de resultados: el estado ecológico de las masas de agua. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Sevilla*.

Barcia, W. (2012, octubre 2). Producción de la caña de Azúcar en el Ecuador. *Educándonos en el Ámbito Económico*. http://ambitoeconomico.blogspot.com/2012/10/produccion-de-la-cana-de-azucar-en-el.html

Barr, A., & Feigenbaum, E. A. (Eds.). (1981). *The handbook of artificial intelligence. Vol. 1:* ... HeurisTech Press [u.a.].

Beale, M. H., Hagan, M. T., & Demuth, H. B. (2010). Neural network toolbox. *User's Guide, MathWorks*, *2*, 77-81.

Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J.-E., & Park, H.-S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of The Total Environment*, *409*(20), 4351-4360. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015

Bellan, N., Pinto, T. de J. A., Kaneko, T. M., Moretto, L. D., & Santos Junior, N. dos. (2012). Critical analysis of the regulations regarding the disposal of medication waste. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, *48*(3), 507-518.

Beltrán, F. J. (2004). *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Lewis.

Bernal, M., & Rodríguez, C. (2019, abril). Expectativas de la Cosecha de Maíz 2019. *El Productor*, *29*, 7. https://elproductor.com/wp-content/uploads/2019/04/revista%20abril%20maiz.pdf

Bhatnagar, A., & Jain, A. K. (2005). A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, *281*(1), 49-55.

Bilal, M., Rasheed, T., Sosa-Hernández, J. E., Raza, A., Nabeel, F., & Iqbal, H. M. N. (2018). Biosorption: An Interplay between Marine Algae and Potentially Toxic Elements-A Review. *Marine Drugs*, *16*(2). https://doi.org/10.3390/md16020065

Bonilla, S., & Usca, J. (2015). Utilización de diferentes niveles de maíz de desecho con tusa molida más melaza en la alimentación de cuyes. *Repositorio de la Universidad Estatal de Milagro*. http://repositorio.unemi.edu.ec//handle/123456789/3104

Brittan, W., Val, S., Frank, D., & Cynthia, L. (2003). *Effects of Three Pharmaceutical and Personal Care Products on Natural Freshwater Algal Assemblages | Environmental Science & Technology*. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0259741

Buchanan, B. G. (2005). A (Very) Brief History of Artificial Intelligence. *AI Magazine*, *26*(4), 53-53. https://doi.org/10.1609/aimag.v26i4.1848

Buenaño Naula, E. J., & Cevallos Freire, O. A. (2018). *Analisis de contaminantes emergentes en las aguas residuales del Hospital Basico del Puyo IESS.* [B.S. thesis]. Universidad Estatal Amazónica.

Bulut, Y., & Tez, Z. (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, *19*(2), 160-166. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60026-6

Caja García, O. (2020). *Librería Python para el aprendizaje y la implementación de redes neuronales* [PhD Thesis].

Calero, M., Blazquez Garcia, G., Ronda Galvez, A., Álvarez, A. E., & Martín-Lara, M. Á. (2013). Biosorption of Cu2+ in a packed bed column by almond shell: Optimization of process variables. *Desalination and Water Treatment*, *51*(7-9), 1954-1965.

Callejo, A., de Jalón, J. G., & Hidalgo, A. F. (2010). Diferenciación automática de fuerzas en la integración implícita de sistemas multicuerpo. *XVIII CONGRESO NACIONAL DE INGENIERÍA MECÁNICA*, 3-5.

Calvo, D. (2017, julio 13). Clasificación de redes neuronales artificiales. *Diego Calvo*. https://www.diegocalvo.es/clasificacion-de-redes-neuronales-artificiales/

Calvo-Flores, F. G., Isac-Garcia, J., & Dobado, J. A. (2018). *Emerging Pollutants: Origin, Structure, and Properties*. John Wiley & Sons.

Campozano, V. (2011). *Análisis de la robustez de un modelo de redes neuronales para la predicción de caudales en la cuenca alta del río Paute*. universidad Politécnica Salesiana.

Carrasco, J. del C. R., Delgado, C. Y. S., & Cobos, D. F. O. (2017). Contaminantes emergentes y su impacto en la salud. Emerging contaminants and its impact on the health. *Revista de la Facultad de Ciencias Médicas de la Universidad de Cuenca*, *35*(2), 55-59.

Cartagena, C. J. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: Productos farmacéuticos. *Revista lasallista de investigación*, *8*(2), 143-153.

Castillo Torres, R., & Silva Cifuentes, E. (2004, octubre). Fisiología, Floración y Mejoramiento Genético de la Caña de Azúcar en Ecuador. *Centro de Investigcación de la Caña de Azúcar el Ecuador Publicación Técnica No. 3*, *3*, 1. https://cincae.org/wp-content/uploads/2013/05/FISOLOGIA-Y-MEJORAMTO.pdf

Caviedes, D. I., Delgado, D. R., & Olaya Amaya, A. (2017). Normatividad ambiental dirigida a regular la presencia de los productos farmacéuticos residuales en ambientes acuáticos. *Revista Jurídica Piélagus*, *16*(1), 121. https://doi.org/10.25054/16576799.1445

Challenger-Pérez, I., Díaz-Ricardo, Y., & Becerra-García, R. A. (2014). El lenguaje de programación Python. *Ciencias Holguín*, *20*(2), 1-13.

Chaves, I. D. G., López, J. R. G., Zapata, J. L. G., Robayo, A. L., & Niño, G. R. (2016). Process Simulation in Chemical Engineering. En I. D. Gil Chaves, J. R. G. López, J. L. García Zapata, A. Leguizamón Robayo, & G. Rodríguez Niño, *Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering* (pp. 1-51). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-14812-0_1

Chhabra, R., & Shankar, V. (Eds.). (2018). Chapter 6—Transport Processes in Microfluidic Applications. En *Coulson and Richardson's Chemical Engineering (Seventh Edition)* (pp. 529-546). Butterworth-Heinemann. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102550-5.00006-7

Chiou, C. T. (2002). *Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems*. Wiley-Interscience.

Chojnacka, K. (2009). *Biosorption and bioaccumulation in practice*. Nova Science Publishers. http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=284913

Chu, K. H. (2020a). Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model. *Chemical Engineering Journal*, *380*, 122513. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122513

Chu, K. H. (2020b). Fitting a little-known isotherm equation to S-shaped adsorption equilibrium data. *Separation and Purification Technology*, 118079. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118079

Ciaburro, G. (2017). *MATLAB for Machine Learning*. Packt Publishing Ltd.

Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., & Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water research*, *39*(19), 4797-4807.

Comisión Europea Dirección General de Medio Ambiente. (2014). *La Directiva marco del agua de la UE*. Oficina de Publicaciones de la Unión Europea.

Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poulios, I., & Mantzavinos, D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, *83*(6), 769-776.

COMSOL, A. (2019). *Comsol Multiphysics®* (5.4) [Computer software]. COMSOL. https://www.comsol.com/

Cooney, D. O. (1991). The Importance of Axial Dispersion in Liquid-Phase Fixed-Bed Adsorption Operations. *Chemical Engineering Communications*, *110*(1), 217-231. https://doi.org/10.1080/00986449108939951

Coronel Iñiguez, V. F. (2017). *Biosorción de ciprofloxacina con bagazo de caña y mazorca de maíz en tanque agitado* [Pregrado, Universidad de Cuenca]. http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/28825

Coronel Romero, I. S. (2016). *Influencia del Pre-Tratamiento Fisicoquíimico en la Velocidad, Eficiencia y Capacidad de Biosorción de Plomo(II) en Cáscara de Naranja (Citrus sinensis)*. Universidad Nacional de Trujillo.

Costanzo, S. D., Murby, J., & Bates, J. (2005). Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Marine pollution bulletin*, *51*(1-4), 218-223.

Cué Brugueras, M., Morejón García, M., & Salup Díaz, R. (2005). Actualidad de las quinolonas. *Revista Cubana de Farmacia*, *39*(1), 1-1.

Darweesh, T. M., & Ahmed, M. J. (2017). Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *138*, 139-145. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.12.032

Daughton, C. G., & Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, *107*(suppl 6), 907-938. https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907

Dhillon, G. S., Kaur, S., Pulicharla, R., Brar, S. K., Cledón, M., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2015). Triclosan: Current status, occurrence, environmental risks and bioaccumulation potential. *International journal of environmental research and public health*, *12*(5), 5657-5684.

Dorival-García, N., Zafra-Gómez, A., Navalón, A., González, J., & Vílchez, J. L. (2013). Removal of quinolone antibiotics from wastewaters by sorption and biological degradation in laboratory-scale membrane bioreactors. *Science of The Total Environment*, *442*, 317-328. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.026

Du, B., Haddad, S. P., Luek, A., Scott, W. C., Saari, G. N., Kristofco, L. A., Connors, K. A., Rash, C., Rasmussen, J. B., & Chambliss, C. K. (2014). Bioaccumulation and trophic dilution of human pharmaceuticals across trophic positions of an effluent-dependent wadeable stream. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, *369*(1656), 20140058.

Duch, W., & Diercksen, G. H. F. (1994). Neural networks as tools to solve problems in physics and chemistry. *Computer Physics Communications*, *82*(2-3), 91-103. https://doi.org/10.1016/0010-4655(94)90158-9

Eggen, T., Moeder, M., & Arukwe, A. (2010). Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants. *Science of the Total Environment*, *408*(21), 5147-5157.

Elemen, S., Akçakoca Kumbasar, E. P., & Yapar, S. (2012). Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network. *Dyes and Pigments*, *95*(1), 102-111. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.03.001

Elliott, T. (2019, enero 24). The State of the Octoverse: Machine learning. *The GitHub Blog*. https://github.blog/2019-01-24-the-state-of-the-octoverse-machine-learning/

Encalada, F. L., & Matute, J. E. (2019). *Estudio de columnas de lecho fijo para la eliminación de Ciprofloxacina y Sulfametoxazol de soluciones acuosas utilizando residuos vegetales*. http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/33465

Fallati, C. S., Ahumada, A., & Manzo, R. H. (1994). El perfil de solubilidad de la Ciprofloxacina en función del pH. *Acta Farmacéutica Bonaerense*, *13, n.º 2*. http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/7174

Fernández-González, R., Martín-Lara, M. A., Moreno, J. A., Blázquez, G., & Calero, M. (2019). Effective removal of zinc from industrial plating wastewater using hydrolyzed olive cake: Scale-up and preparation of zinc-Based biochar. *Journal of Cleaner Production*, *227*, 634-644. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.195

Ga, S., Lee, S., Park, G., Kim, J., Realff, M., & Lee, J. H. (2020). New Model for S-shaped Isotherm Data and Its Application to Process Modeling Using IAST. *Chemical Engineering Journal*, 127580. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127580

Gallego, H. (2011). Factores que influyen en la colmatación de membranas de microfiltración tangencial y representación matemática. *Revista Reciteia ISSN 2027-6850*, *11*, 187-210.

García Campaña, A. A., & Bolaños Guerrón, D. R. (2020). *Evaluación de la concentración de contaminantes emergentes en el río Tahuando, en Ibarra-Ecuador*.

Garro, B. A., Sossa, H., & Vazquez, R. A. (2012). Diseño automático de redes neuronales artificiales mediante el uso del algoritmo de evolución diferencial (ED). *Polibits*, *46*, 13-27. https://doi.org/10.17562/PB-46-2

Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., & Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, *32*(1), 147-156. https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001

Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., Van der Ploeg, M., Van de Zee, S. E., & Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International soil and water conservation research*, *3*(1), 57-65.

Gernaey, K. V., van Loosdrecht, M. C. M., Henze, M., Lind, M., & Jørgensen, S. B. (2004). Activated sludge wastewater treatment plant modelling and simulation: State of the art. *Environmental Modelling & Software*, *19*(9), 763-783. https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2003.03.005

Gestal, M. C., Villacís, J. E., Alulema, M. J., & Chico, P. (2014). De la granja a la mesa. Implicaciones del uso de antibióticos en la crianza de animales para la resistencia microbiana y la salud. *Revista Cubana de Alimentación y Nutrición*, *24*(1), 11.

Ghasemiyeh, R., Moghdani, R., & Sana, S. (2017). A Hybrid Artificial Neural Network with Metaheuristic Algorithms for Predicting Stock Price. *Cybernetics and Systems*, *48*, 1-28. https://doi.org/10.1080/01969722.2017.1285162

Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, *7*(2). http://repository.lasallista.edu.co:8080/ojs/index.php/pl/article/view/265

Girardi, C., Greve, J., Lamshöft, M., Fetzer, I., Miltner, A., Schäffer, A., & Kästner, M. (2011). Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities. *Journal of Hazardous Materials*, *198*, 22-30. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.004

Goel, P. K. (2006). *Water Pollution: Causes, Effects and Control*. New Age International.

Gok, C., & Aytas, S. (2014). Chapter 16—Biosorption of Uranium and Thorium by Biopolymers. En M. Fanun (Ed.), *The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection* (pp. 363-395). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63283-8.00016-8

Goldsborough, P. (2016). A tour of tensorflow. *arXiv preprint arXiv:1610.01178*.

González Fuenzalida, R. A. (2016). *Caracterización y seguimiento de contaminantes emergentes*. https://roderic.uv.es/handle/10550/53347

Guarino, A. M., & Lech, J. J. (1986). Metabolism, disposition, and toxicity of drugs and other xenobiotics in aquatic species. *Veterinary and human toxicology*, *28*, 38-44.

Gupta, N. (2013). Artificial neural network. *Network and Complex Systems*, *3*(1), 24-28.

Gupta, V. K., & Ali, I. (2013). Chapter 5: Water Treatment by Membrane Filtration Techniques. *Environmental Water*, 135-154.

Gurr, C. J., & Reinhard, M. (2006). *Harnessing natural attenuation of pharmaceuticals and hormones in rivers*. ACS Publications.

Han, R., Li, H., Li, Y., Zhang, J., Xiao, H., & Shi, J. (2006). Biosorption of copper and lead ions by waste beer yeast. *Journal of Hazardous Materials*, *137*(3), 1569-1576. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.045

Han, X., Guo, Y., Liu, X., Xia, Q., & Wang, Y. (2019). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: A mini review. *Catalysis Today*, *319*, 2-13. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.013

Hartmann, A., Alder, A. C., Koller, T., & Widmer, R. M. (1998). Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, *17*(3), 377-382.

Hilera, J. R., & Martínez, V. J. (1995). *Redes neuronales artificiales: Fundamentos, modelos y aplicaciones*. RA-MA.

Himmelblau, D. M. (2000). Applications of artificial neural networks in chemical engineering. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *17*(4), 373-392. https://doi.org/10.1007/BF02706848

Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., & Kratz, K.-L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total environment*, *225*(1-2), 109-118.

Hoarau, J., Caro, Y., Grondin, I., & Petit, T. (2018). Sugarcane vinasse processing: Toward a status shift from waste to valuable resource. A review. *Journal of Water Process Engineering*, *24*, 11-25. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.05.003

Holm, J. V., Ruegge, K., Bjerg, P. L., & Christensen, T. H. (1995). Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). *Environmental science & technology*, *29*(5), 1415-1420.

Hoskins, J. C., & Himmelblau, D. M. (1988). Artificial neural network models of knowledge representation in chemical engineering. *Computers & Chemical Engineering*, *12*(9-10), 881-890.

Huber, M. M., GÖbel, A., Joss, A., Hermann, N., LÖffler, D., McArdell, C. S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T. A., & von Gunten, U. (2005). Oxidation of pharmaceuticals

during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environmental science & technology*, *39*(11), 4290-4299.

Hwang, K. S., Jun, J. H., & Lee, W. K. (1995). Fixed-bed adsorption for bulk component system. Non-equilibrium, non-isothermal and non-adiabatic model. *Chemical Engineering Science*, *50*(5), 813-825. https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00433-R

Igwegbe, C. A., Oba, S. N., Aniagor, C. O., Adeniyi, A. G., & Ighalo, J. O. (2021). Adsorption of ciprofloxacin from water: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *93*, 57-77. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.09.023

Izaurieta, F., & Saavedra, C. (2000). Redes neuronales artificiales. *Departamento de Física, Universidad de Concepción Chile*.

Jain, A. K., Gupta, V. K., & Bhatnagar, A. (2003). Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of hazardous materials*, *101*(1), 31-42.

Juela, D. M. (2020). Comparison of the adsorption capacity of acetaminophen on sugarcane bagasse and corn cob by dynamic simulation. *Sustainable Environment Research*, *30*(1), 23. https://doi.org/10.1186/s42834-020-00063-7

Kaliyan, N., & Morey, R. V. (2010). Densification characteristics of corn cobs. *Fuel Processing Technology*, *91*(5), 559-565. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.01.001

Kampa, E., Dworak, T., Laaser, C., & Vidaurre, R. (2010). European Regulations. En Klaus Kümmerer & M. Hempel (Eds.), *Green and Sustainable Pharmacy* (pp. 253-277). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-05199-9_17

Ketkar, N. (2017). Introduction to Keras. En N. Ketkar, *Deep Learning with Python* (pp. 97-111). Apress. https://doi.org/10.1007/978-1-4842-2766-4_7

Kim, K.-R., Owens, G., Kwon, S.-I., So, K.-H., Lee, D.-B., & Ok, Y. S. (2011). Occurrence and Environmental Fate of Veterinary Antibiotics in the Terrestrial Environment. *Water, Air, & Soil Pollution*, *214*(1), 163-174. https://doi.org/10.1007/s11270-010-0412-2

Kinney, C. A., Furlong, E. T., Werner, S. L., & Cahill, J. D. (2006). Presence and distribution of wastewater-derived pharmaceuticals in soil irrigated with reclaimed water. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, *25*(2), 317-326.

Kosjek, T., Andersen, H. R., Kompare, B., Ledin, A., & Heath, E. (2009). Fate of carbamazepine during water treatment. *Environmental science & technology*, *43*(16), 6256-6261.

Krichevskaya, M., Klauson, D., Portjanskaja, E., & Preis, S. (2011). The cost evaluation of advanced oxidation processes in laboratory and pilot-scale experiments. *Ozone: science & engineering*, *33*(3), 211-223.

Kumar Karna, N. (2013). *Modelación matemática del proceso de biosorción de Cromo+6 y Ni+2: Estudios en serie en columnas de lecho fijo con Bagazo de Caña de Azúcar*. [Thesis, Universidad Central «Marta Abreu» de Las Villas .]. http://dspace.uclv.edu.cu:8089/xmlui/handle/123456789/2176

Kumari, U., Mishra, A., Siddiqi, H., & Meikap, B. C. (2021). Effective defluoridation of industrial wastewater by using acid modified alumina in fixed-bed adsorption column: Experimental and breakthrough curves analysis. *Journal of Cleaner Production*, *279*, 123645. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123645

Kümmerer, K., al-Ahmad, A., & Mersch-Sundermann, V. (2000). Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemosphere*, *40*(7), 701-710. https://doi.org/10.1016/s0045-6535(99)00439-7

Kuster, M., de Alda, M. J. L., Hernando, M. D., Petrovic, M., Martín-Alonso, J., & Barceló, D. (2008). Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of hydrology*, *358*(1-2), 112-123.

Lanouette, R., Thibault, J., & Valade, J. L. (1999). Process modeling with neural networks using small experimental datasets. *Computers & Chemical Engineering*, *23*(9), 1167-1176. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(99)00282-3

Larranaga, P., Inza, I., & Moujahid, A. (1997). Tema 8. Redes neuronales. *Redes Neuronales, U. del P. Vasco*, *12*, 17.

Larsson, D. G. J., de Pedro, C., & Paxeus, N. (2007). Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, *148*(3), 751-755. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008

Le-Clech, P., Chen, V., & Fane, T. A. G. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, *284*(1-2), 17-53. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.08.019

LeCun, Y., Bengio, Y., & Hinton, G. (2015). Deep learning. *Nature*, *521*(7553), 436-444. https://doi.org/10.1038/nature14539

Leudjo Taka, A., Klink, M. J., Yangkou Mbianda, X., & Naidoo, E. B. (2020). Chitosan nanocomposites for water treatment by fixed-bed continuous flow column adsorption: A review. *Carbohydrate Polymers*, 117398. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117398

Lewandowski, J., Putschew, A., Schwesig, D., Neumann, C., & Radke, M. (2011). Fate of organic micropollutants in the hyporheic zone of a eutrophic lowland stream: Results of a preliminary field study. *Science of The Total Environment*, *409*(10), 1824-1835. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.028

Li, W., Wei, S., Jiao, W., Qi, G., & Liu, Y. (2016). Modelling of adsorption in rotating packed bed using artificial neural networks (ANN). *Chemical Engineering Research and Design*, *114*, 89-95. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.08.013

Lu, D., Xu, S., Qiu, W., Sun, Y., Liu, X., Yang, J., & Ma, J. (2020). Adsorption and desorption behaviors of antibiotic ciprofloxacin on functionalized spherical MCM-41 for water treatment. *Journal of Cleaner Production*, *264*, 121644. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121644

Ma, S., Tong, L., Ye, F., Xiao, J., Bénard, P., & Chahine, R. (2019). Hydrogen purification layered bed optimization based on artificial neural network prediction of breakthrough curves. *International Journal of Hydrogen Energy*, *44*(11), 5324-5333. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.142

Mancero Viscaíno, B. S. (2019). *Evaluación de procesos, ruta y transporte de contaminantes emergentes en unidades de salud de tercer nivel para Ecuador*. http://localhost:8080/xmlui/handle/123456789/3620

Martínez, J. L. (2008). Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments. *Science*, *321*(5887), 365-367.

Martínez-Carballo, E., González-Barreiro, C., Scharf, S., & Gans, O. (2007). Environmental monitoring study of selected veterinary antibiotics in animal manure and soils in Austria. *Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)*, *148*(2), 570-579. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.11.035

Matich, D. J. (2001). Redes Neuronales: Conceptos básicos y aplicaciones. *Universidad Tecnológica Nacional, México*, *41*.

Mazurek, M. (2010). 8—Far-field process analysis and radionuclide transport modelling in geological repository systems. En J. Ahn & M. J. Apted (Eds.), *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste* (pp. 222-257). Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1533/9781845699789.2.222

McVey, E. A. (2012). Regulation of pharmaceuticals in the environment: The USA. En *Human Pharmaceuticals in the Environment* (pp. 49-61). Springer.

Meng, S., Greenlee, L. F., Shen, Y. R., & Wang, E. (2015). Basic science of water: Challenges and current status towards a molecular picture. *Nano Research*, *8*(10), 3085-3110. https://doi.org/10.1007/s12274-015-0822-y

Morosanu, I., Teodosiu, C., Paduraru, C., Ibanescu, D., & Tofan, L. (2017). Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass. *New Biotechnology*, *39*, 110-124. https://doi.org/10.1016/j.nbt.2016.08.002

Moubarik, A., & Grimi, N. (2015). Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International*, *73*, 169-175. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.050

Musson, S. E., & Townsend, T. G. (2009). Pharmaceutical compound content of municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, *162*(2-3), 730-735.

Mutamim, N. S. A., Noor, Z. Z., Hassan, M. A. A., & Olsson, G. (2012). Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: A performance review. *Desalination*, *305*, 1-11. https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.033

Nacelle, A., & Mizraji, E. (2009). Redes neuronales artificiales. *de Las redes neuronales de la biología en algoritmos de clasificación, Uruguay*.

Nakao, S., Yogo, K., Goto, K., Kai, T., & Yamada, H. (2019). *Advanced CO2 Capture Technologies: Absorption, Adsorption, and Membrane Separation Methods*. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-18858-0

Nascimento, C. A. O., Giudici, R., & Guardani, R. (2000). Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes. *Computers & Chemical Engineering*, *24*(9-10), 2303-2314. https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00587-1

Niemuth, N. J., & Klaper, R. D. (2015). Emerging wastewater contaminant metformin causes intersex and reduced fecundity in fish. *Chemosphere*, *135*, 38-45.

Norman Association. (s. f.). *NORMAN Network | NORMAN*. Recuperado 9 de febrero de 2021, de https://www.norman-network.net/?q=NORMAN%20Network

Oguz, E., & Ersoy, M. (2010). Removal of Cu2+ from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and Neural Network Modelling. *Chemical Engineering Journal*, *164*(1), 56-62. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.08.016

Olabe, X. B. (1998). Redes neuronales artificiales y sus aplicaciones. *Publicaciones de la Escuela de Ingenieros*.

Oliphant, T. E. (2007). Python for Scientific Computing. *Computing in Science & Engineering*, *9*(3), 10-20. https://doi.org/10.1109/MCSE.2007.58

Oller, I., Malato, S., & Sánchez-Pérez, J. A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment*, *409*(20), 4141-4166. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061

Ordoñez, A. A., & Gutiérrez, P. M. (2019). *Detección de antibióticos de uso animal y humano como contaminantes emergentes en los ríos del Distrito de Salud 07D04 (Ecuador) cantones Balsas, Marcabelí y Piñas*. http://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/17818

Ortega, G. C. C., Arrieta, B. M. C., Guerrero, J. F. S., & Taboada, J. E. V. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Prospectiva*, *11*(1 (enero-junio)), 66-75.

Ovín Ania, M. C. (2011). *Depuración de Efluentes Industriales con Carbón Activo. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente*.

Pachés, M. A. V. (2020). *Contaminantes emergentes*. *1*. https://riunet.upv.es/handle/10251/142675

Palacios, F. J. (2003). *Herramientas en GNU/Linux para estudiantes universitarios* [Blog]. ibiblio: The public's library and digital archive. https://www.ibiblio.org/pub/linux/docs/LuCaS/Presentaciones/200304curso-glisa/redes_neuronales/curso-glisa-redes_neuronales-html/index.html

Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P., & Soccol, V. T. (2000). Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: Sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, *74*(1), 69-80. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00142-X

Park, D., Yun, Y.-S., & Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, *15*(1), 86-102. https://doi.org/10.1007/s12257-009-0199-4

Pellegrini, J., Aphesteguy, J., & de CELIS, J. (2019). *Simulación de la cinética de adsorción de Cr (VI) empleando una red neuronal artificial*.

Pellegrini, J., de Celis, J. P., & Aphesteguy, J. (2018). *Construcción de una red neuronal para la simulación de la remoción de cromo hexavalente empleando carbón activado como adsorbente*. http://ria.utn.edu.ar/xmlui/handle/20.500.12272/4032

Peng, X., Hu, F., Zhang, T., Qiu, F., & Dai, H. (2018). Amine-functionalized magnetic bamboo-based activated carbon adsorptive removal of ciprofloxacin and norfloxacin: A batch and fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, *249*, 924-934. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.095

Peñafiel, M. E., Matesanz, J. M., Vanegas, E., Bermejo, D., Mosteo, R., & Ormad, M. P. (2021). Comparative adsorption of ciprofloxacin on sugarcane bagasse from Ecuador

and on commercial powdered activated carbon. *Science of The Total Environment*, *750*, 141498. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141498

Peñafiel, M. E., Vanegas, E., Bermejo, D., Matesanz, J. M., & Ormad, M. P. (2019). Organic residues as adsorbent for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution. *Hyperfine Interactions*, *240*(1), 71. https://doi.org/10.1007/s10751-019-1612-9

Pérez Álvarez, A. J. (2017). *Fármacos como contaminantes emergentes: Caracterización, cuantificación y eliminación en plantas de tratamiento de aguas residuales*. https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/42662

Petrović, M., Gonzalez, S., & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *22*(10), 685-696.

Podder, M. S., & Majumder, C. B. (2018). Biological detoxification of As(III) and As(V) using immobilized bacterial cells in fixed-bed bio-column reactor: Prediction of kinetic parameters. *Groundwater for Sustainable Development*, *6*, 14-42. https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.10.004

Qazvini, O. T., & Fatemi, S. (2015). Modeling and simulation pressure–temperature swing adsorption process to remove mercaptan from humid natural gas; a commercial case study. *Separation and Purification Technology*, *139*, 88-103. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.031

Qian, W., Song, Q., Ding, H., & Xie, W. (2019). Computational simulations of the mass transfer zone in GS adsorption column packed with Fe3+ type ion exchanger. *Chemosphere*, *215*, 507-514. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.054

Quevauviller, P., Carere, M., & Polesello, S. (2012). Chemical monitoring activity for the implementation of the Water Framework Directive. *TrAC. Trends in analytical chemistry (Regular ed.)*, *36*.

Quinlivan, P. A., Li, L., & Knappe, D. R. (2005). Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water research*, *39*(8), 1663-1673.

Qureshi, U. A., Hameed, B. H., & Ahmed, M. J. (2020). Adsorption of endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants using lignocellulosic biomass-derived porous carbons: A review. *Journal of Water Process Engineering*, *38*, 101380. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101380

Ramalho, R. S. (2015). Filtros percoladores. *Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA). Universidad de Salamanca*.

Ramírez-Cando, L. J., Chicaiza Ramírez, S. E., Ramos López, A. D., Álvarez, C. I., Ramírez-Cando, L. J., Chicaiza Ramírez, S. E., Ramos López, A. D., & Álvarez, C. I. (2019). Detección de antibióticos betalactámicos, tetraciclinas y sulfamidas como contaminantes emergentes en los ríos San Pedro y Pita del cantón Rumiñahui. *LA GRANJA. Revista de Ciencias de la Vida*, *30*(2), 88-102. https://doi.org/10.17163/lgr.n30.2019.08

Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., & Bandala, E. R. (2017). Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review.

Chemical Engineering Journal, *323*, 361-380. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106

Rooklidge, S. J. (2004). Environmental antimicrobial contamination from terraccumulation and diffuse pollution pathways. *Science of The Total Environment*, *325*(1), 1-13. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.11.007

Rossner, A., Snyder, S. A., & Knappe, D. R. U. (2009). Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Research*, *43*(15), 3787-3796. https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.009

Ruthven, D. M. (2003). Adsorption (Chemical Engineering). En R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)* (pp. 251-271). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00013-2

Salas, R. (2004). Redes neuronales artificiales. *Universidad de Valparaıso. Departamento de Computación*, *1*.

Salazar-Rabago, J. J., & Leyva-Ramos, R. (2016). Novel biosorbent with high adsorption capacity prepared by chemical modification of white pine (Pinus durangensis) sawdust. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions. *Journal of Environmental Management*, *169*, 303-312. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.040

Salehi, E., Askari, M., & Darvishi, Y. (2020). Novel combinatorial extensions to breakthrough curve modeling of an adsorption column—Depth filtration hybrid process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *86*, 232-243. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.015

Sanz, J., Lombraña, J. I., & De Luis, A. (2013). Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: Nuevos desarrollos y futuras tendencias. *Afinidad*, *70*(561).

Sarabia-Meléndez, I., Berber Mendoza, M., Reyes-Cárdenas, O., Sarabia-Meléndez, M., & Acosta-Rangel, A. (2018). *Low Cost Biosorbents: An alternative treatment for contaminated water*. *5*, 1-15. https://doi.org/10.15741/revbio.05.01.17

Sarker, T. C., Azam, S. M. G. G., El-Gawad, A. M. A., Gaglione, S. A., & Bonanomi, G. (2017). Sugarcane bagasse: A potential low-cost biosorbent for the removal of hazardous materials. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *19*(10), 2343-2362. https://doi.org/10.1007/s10098-017-1429-7

Schmidt-Bäumler, K., Heberer, T., & Stan, H.-J. (1999). Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part II: Substituted phenols in Berlin surface water. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, *27*(3), 143-149.

Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., Von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Global water pollution and human health. *Annual review of environment and resources*, *35*, 109-136.

Servos, M. R., Bennie, D. T., Burnison, B. K., Jurkovic, A., McInnis, R., Neheli, T., Schnell, A., Seto, P., Smyth, S. A., & Ternes, T. A. (2005). Distribution of estrogens, 17β-estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, *336*(1-3), 155-170.

Seyhi, B., Drogui, P., Buelna, G., Azaïs, A., & Heran, M. (2013). Contribution of a submerged membrane bioreactor in the treatment of synthetic effluent contaminated by Bisphenol-

A: Mechanism of BPA removal and membrane fouling. *Environmental Pollution*, *180*, 229-235. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.028

Sharma, S. (2017). Activation functions in neural networks. *towards data science*, *6*.

Shojaeimehr, T., Rahimpour, F., Khadivi, M. A., & Sadeghi, M. (2014). A modeling study by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) on Cu2+ adsorption optimization using light expended clay aggregate (LECA). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(3), 870-880. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.017

Shore, R. F., Taggart, M. A., Smits, J., Mateo, R., Richards, N. L., & Fryday, S. (2014). Detection and drivers of exposure and effects of pharmaceuticals in higher vertebrates. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, *369*(1656), 20130570.

Sirtori, C., Zapata, A., Oller, I., Gernjak, W., Agüera, A., & Malato, S. (2009). Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water research*, *43*(3), 661-668.

Slack, R. J., Gronow, J. R., & Voulvoulis, N. (2005). Household hazardous waste in municipal landfills: Contaminants in leachate. *Science of the total environment*, *337*(1-3), 119-137.

Sophia A., C., & Lima, E. C. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *150*, 1-17. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026

Stumpf, M., Ternes, T. A., Haberer, K., Seel, P., & Baumann, W. (1996). Determination of drugs in sewage treatment plants and river water. *Vom Wasser*, *86*, 291-303.

Suárez, A. T., & Vera, V. (2011). Uso y abuso del ciprofloxacino. *MEDISAN*, *15*(3), 384-392. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1029-30192011000300018&lng=es&nrm=iso&tlng=es

Suzuki, M., & Smith, J. M. (1972). Axial dispersion in beds of small particles. *The Chemical Engineering Journal*, *3*, 256-264. https://doi.org/10.1016/0300-9467(72)85029-9

Tambosi, J. L., de Sena, R. F., Favier, M., Gebhardt, W., José, H. J., Schröder, H. F., & Moreira, R. de F. P. M. (2010). Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. *Desalination*, *261*(1-2), 148-156. https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.014

Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C., & Delacroix, A. (2003). Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinus sylvestris. *Journal of Hazardous Materials*, *105*(1-3), 121-142. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.07.009

Tavan, Y., Azizpour, H., & Bahmanyar, H. (2021). Mathematical modeling of volatile organic compounds removal over activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(1), 104777. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104777

Team Keras. (2015). *Keras documentation: About Keras*. https://keras.io/about/

Ternes, T. A., Hirsch, R., Stumpf, M., Eggert, T., Schuppert, B., & Haberer, K. (1999). Identification and Screening of Pharmaceuticals Diagnostics and Antiseptics in the

Aquatic Environment. German Report of the Federal Ministry of Education, Science. *Research and Technology,(Ref no 02WU9567/3) Bonn, Germany*.

Ternes, Thomas A., Kreckel, P., & Mueller, J. (1999). Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Science of the Total Environment*, *225*(1-2), 91-99.

Terzić, S., Senta, I., Ahel, M., Gros, M., Petrović, M., Barcelo, D., Müller, J., Knepper, T., Martí, I., & Ventura, F. (2008). Occurrence and fate of emerging wastewater contaminants in Western Balkan Region. *Science of the total environment*, *399*(1-3), 66-77.

Tian, S.-Q., Zhao, R.-Y., & Chen, Z.-C. (2018). Review of the pretreatment and bioconversion of lignocellulosic biomass from wheat straw materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *91*, 483-489. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.113

Tien, C. (1994). *Adsorption Calculations and Modelling*. Elsevier. https://doi.org/10.1016/C2009-0-26911-X

Tien, C. (2019). *Introduction to adsorption: Basics, analysis, and applications*. http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1870048

Triviño, A., & Villena, N. (2019, abril 29). La industria del maíz y su incidencia en la matriz productiva del Ecuador en el período 2013-2017. *Revista Espacios*, *40*(14), 14. https://www.revistaespacios.com/a19v40n14/19401414.html

Turan, N. G., Mesci, B., & Ozgonenel, O. (2011). Artificial neural network (ANN) approach for modeling Zn(II) adsorption from leachate using a new biosorbent. *Chemical Engineering Journal*, *173*(1), 98-105. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.042

Urase, T., & Kikuta, T. (2005). Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. *Water research*, *39*(7), 1289-1300.

Valdés, S., & Ángel, M. (2017). La resistencia microbiana en el contexto actual y la importancia del conocimiento y aplicación en la política antimicrobiana. *Revista Habanera de Ciencias Médicas*, *16*(3), 402-419. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1729-519X2017000300011&lng=es&nrm=iso&tlng=es

Vasudevan, D., Bruland, G. L., Torrance, B. S., Upchurch, V. G., & MacKay, A. A. (2009). pH-dependent ciprofloxacin sorption to soils: Interaction mechanisms and soil factors influencing sorption. *Geoderma*, *151*(3), 68-76. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.03.007

Vaughan, T., Seo, C. W., & Marshall, W. E. (2001). Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresource Technology*, *78*(2), 133-139. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00007-4

Veclani, D., & Melchior, A. (2020). Adsorption of ciprofloxacin on carbon nanotubes: Insights from molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Liquids*, *298*, 111977. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111977

Veglió, F., Beolchini, F., & Gasbarro, A. (1997). Biosorption of toxic metals: An equilibrium study using free cells of Arthrobacter sp. *Process Biochemistry*, *32*(2), 99-105. https://doi.org/10.1016/S0032-9592(96)00047-7

Velagaleti, R. (1997). Behavior of Pharmaceutical Drugs (Human and Animal Health) in the Environment. *Drug Information Journal : DIJ / Drug Information Association*, *31*(3), 715-722. https://doi.org/10.1177/009286159703100311

Velasco, L. (2020, abril 26). *Optimizadores en redes neuronales profundas: Un enfoque práctico*. Medium. https://velascoluis.medium.com/optimizadores-en-redes-neuronales-profundas-un-enfoque-pr%C3%A1ctico-819b39a3eb5

Vieno, N., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2006). Removal of Pharmaceuticals in Drinking Water Treatment: Effect of Chemical Coagulation. *Environmental Technology*, *27*(2), 183-192. https://doi.org/10.1080/09593332708618632

Wakao, N., & Kagei, S. (1982). *Heat and mass transfer in packed beds*. Gordon and Breach Science Publishers.

Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, *258*, 127279. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279

Watkinson, A. J., Murby, E. J., Kolpin, D. W., & Costanzo, S. D. (2009). The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Science of the total environment*, *407*(8), 2711-2723.

Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., & Wert, E. (2005). Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental science & technology*, *39*(17), 6649-6663.

Wilke, C. R., & Chang, P. (1955). Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, *1*(2), 264-270. https://doi.org/10.1002/aic.690010222

Wu, S., Li, Y., Zhao, X., Du, Q., Wang, Z., Xia, Y., & Xia, L. (2015). Biosorption Behavior of Ciprofloxacin onto Enteromorpha prolifera: Isotherm and Kinetic Studies. *International Journal of Phytoremediation*, *17*(10), 957-961. https://doi.org/10.1080/15226514.2014.935288

Xu, Z., Cai, J., & Pan, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, *14*(3), 155-176. https://doi.org/10.1631/jzus.A1300029

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

Yetilmezsoy, K, & Demirel, S. (2008). Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (Pistacia Vera L.) shells. *Journal of Hazardous Materials*, *153*(3), 1288-1300. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.092

Yetilmezsoy, Kaan, & Demirel, S. (2008). Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (Pistacia Vera L.) shells. *Journal of Hazardous Materials*, *153*(3), 1288-1300. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.092

Zaviska, F., Drogui, P., Grasmick, A., Azais, A., & Héran, M. (2013). Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds. *Journal of Membrane Science*, *429*, 121-129. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.022

6. Anexos

Anexo 1: Código fuente para la creación de una RNA en matlab

```
% Algoritmo para crear una red neuronal artificial
% Para este script las variables tienen que estar definidas de la siguiente
manera:
x = InputsMZMSN'; %Matriz con los datos de entrada
t = OutputsMZMSN'; %Matriz con datos deseados a la salida
% Se selecciona una función de entrenamiento, en este caso puede ser
% trainlm, trainscg o trainbr
% backpropagation)
trainFcn = 'trainlm';
% Se crea la red especificando número de neuronas en la capa oculta,
% y velocidad de entrenamiento (para traingd) o mu inicial (para trainlm)
hiddenLayerSize = 16;
net = fitnet(hiddenLayerSize,trainFcn);
net.trainParam.mu = 0.01;
% Se selecciona un método de pre y post-procesamiento,
%en este caso "removeconstantrows" elimina datos que se repitan
%mientras que "mapminmax" aplica el método de normalización MinMax
net.input.processFcns = {'removeconstantrows','mapminmax'};
net.output.processFcns = {'removeconstantrows','mapminmax'};
% Se establece la fracción de datos a ser usados en entrenamiento,
% validación y pruebas, estos van a ser tomados de manera aleatoria
net.divideFcn = 'dividerand';  % Divide de forma aleatoria
net.divideMode = 'sample';  % Divide  cada muestra
net.divideParam.trainRatio = 70/100;
net.divideParam.valRatio = 15/100;
net.divideParam.testRatio = 15/100;
%Se selecciona el parámetro que va a servir para evaluar el rendimiento
net.performFcn = 'mse';  % Mean Squared Error o Suma Promedio de Errores
%Selecciona los gráficos a ser ejecutados: rendimiento, regresión, ajuste.
net.plotFcns = {'plotperform','plottrainstate','ploterrhist', ...
      'plotregression', 'plotfit'};
% Entrenamiento de la red
[net,tr] = train(net,x,t);
net.p
% Pone a prueba la red
y = net(x);
e = gsubtract(t,y);
performance = perform(net,t,y)
%Calcula el rendimiento de entrenamiento, validación y pruebas
trainTargets = t .* tr.trainMask{1};
valTargets = t .* tr.valMask{1};
testTargets = t .* tr.testMask{1};
trainPerformance = perform(net,trainTargets,y)
valPerformance = perform(net,valTargets,y)
testPerformance = perform(net,testTargets,y)
%Muestra el gráfico de la red generada
view(net)
% Genera una función de Matlab con los pesos de la red generada,
%         solo         acepta         matrices         como         entradas
      genFunction(net,'NombredelaFuncion','MatrixOnly','yes');
y = Nombredelafunción(x); %sintaxis para ser usada en otros códigos
```

Anexo 2. Código fuente de creación de una RNA en Tensorflow-Keras

```
#MÓDULO DE OPERACIONES MATEMÁTICAS Y REDES NEURONALES
import tensorflow.compat.v2 as tf
from tensorflow import keras
from tensorflow.keras import layers
import pandas as pd
import numpy as np
#MÓDULO GRAFICADOR
import matplotlib.pyplot as plt
#MODULO PARA IMPORTAR Y EXPORTAR DATOS DE EXCEL
import openpyxl
from openpyxl import load_workbook

### Importación de la base de datos
CurvaRu=pd.read_excel('Mazorca-maiz.xlsx',usecols="A:G")
#Se toma una muestra aleatoria del 80% de los datos totales para el
entrenamiento y se los ordena ascendentemente
Muestra_t=(CurvaRu.sample(frac=0.8,axis=0)).sort_values(by=['Masa','T'])
#Se toma el % restante del los datos totales para el test y se los ordena
ascendentemente
Muestra_ts=CurvaRu.drop(Muestra_t.index)
#Se separa los datos T/Tf en el vector train_x y los datos de C/Co en el
vector train_y
train_x = pd.DataFrame(Muestra_t,
columns=['Masa','Altura','Diámetro','Co','Q','T'])
train_y = pd.DataFrame(Muestra_t, columns=['Cf'])
#Se separa los datos T/Tf en el vector test_x y los datos de C/Co en el
vector test_y
test_x= pd.DataFrame(Muestra_ts,
columns=['Masa','Altura','Diámetro','Co','Q','T'])
test_y= pd.DataFrame(Muestra_ts, columns=['Cf'])
### Creación de las capas con diferente número de neuronas cada una
model = keras.Sequential([
layers.Dense(64, activation='sigmoid', input_shape=[6]),#128
layers.Dense(8, activation='sigmoid'), #'relu'
layers.Dense(1)
  ])
### Selección del optimizador
#optimizer =tf.keras.optimizers.SGD(learning_rate=0.0001, momentum=0.9)
#model.compile(loss='mse',
 #            optimizer=optimizer)

optimizer = tf.keras.optimizers.RMSprop(0.001) #0.001
model.compile(loss='mse',
              optimizer=optimizer,
              metrics=['mae', 'mse'])
# Fase de Entrenamiento
Iteraciones=1000
early_stop = keras.callbacks.EarlyStopping(monitor='val_loss',
patience=10)
history = model.fit(
  train_x,train_y,
  epochs=Iteraciones, validation_split = 0.001, verbose=0
  )
# Fase de Validación
rw=CurvaRu[(CurvaRu['Masa']==6.4)]
s=pd.DataFrame(rw, columns=['Masa','Altura','Diámetro','Co','Q','T'])
su=pd.DataFrame(rw, columns=['Cf'])
z=model.predict([s])
```

```
re=pd.DataFrame(s,columns=['T'])
# Generación de Graficos
import matplotlib.pyplot as plt
plt.plot(re,su,'ro',label="Experimental")
plt.plot(re,z,'b',label="Red Neuronal")
#plt.title('Red Neuronal vs Datos Experimentales')
plt.show()
```

Anexo 3: Código de creación de la RNA en forma de función en matlab

```
function [y1] = BCA_RNA(x1)
% [y1] = BCA_RNA(x1) toma los siguientes argumentos:
% matriz x de dimensiones Qx6 , input #1
% Vector y  de dimensiones Qx1, output #1
% Siendo Q el número de muestras samples.
% ===== CONSTANTES DE LA RED NEURONAL =====
% Input 1
x1_step1.xoffset = [4;0.09;0.016;4.716;2;0];
x1_step1.gain=
[0.0704225352112676;9.52380952380952;68.9655172413793;3.56506523371073;0.
0769230769230769;0.000892857142857143];
x1_step1.ymin = -1;
% Capa 1
b1=[5.559554679571959923 1;-
1.9288760495201686673;1.3301071815971687862;4.3389648522322001867;0.11272
917528761007555;0.40815814989992332817;-
1.0836772506343892442;1.2228698391688255231];
IW1_1=[1.7037738536483377771          0.44815988837246073517          -
0.98905030367267954272    0.71453155475769492    -0.80904545592290466605
6.0364482897005613538;2.8074046491942206139          1.3896321314541000 28
0.79121671615884892059  -0.16735578311155979714  1.6217336975184424297  -
4.8321731901436395518;-0.60996225948722682109  -0.41921854243316247768  -
0.34180702856359063135   -0.38157590908688093778   -0.92964876585232292 25
0.61220510185957388583;-1.5352018011976509282      -1.7533836958451030075
0.66596758164672020808   -1.4575603403775758693   -0.93016041946101446491
3.0546962830921211562;0.16699455933569753996   1.2191838044309488698   -
0.71260579924828815201    0.84343780240681121008    0.58310368796643963218
0.02137013010659570902 4;0.29818373022940508621  -1.468681592532600666  -
1.5076727843050230504    0.75684201064448919372    -1.86479279293396515 98
5.6164377688820925627;-7.3894964939489122813   -5.0534534133477526652   -
2.4099941085194416246    -1.4794116408683746222    -1.11763409274561364 98
15.361523030917096477;8.0572185738490720297         3.8031017376665041674
3.0760668087872411469   2.5494883026561416806   3.2052592566402786645   -
16.682648980039868292];
% Capa 2
b2 = -0.19340675844632057578;
LW2_1     =     [-0.86998578306809148941     1.5466932967019846323     -
0.17706743015150164244    2.0076284250014633237    0.10523333365303784437
0.67150770180869578 94 6.1746537355889197229 5.0373762866419298234];
% Salida 1
y1_step1.ymin = -1;
y1_step1.gain = 0.378787878787879;
y1_step1.xoffset = 0;
% ===== SIMULACIÓN========
% Dimensiones
Q = size(x1,1); % muestras
% Input 1
x1 = x1';
xp1 = mapminmax_apply(x1,x1_step1);
% Capa 1
```

```
a1 = tansig_apply(repmat(b1,1,Q) + IW1_1*xp1);
% Capa 2
a2 = repmat(b2,1,Q) + LW2_1*a1;
% Output 1
y1 = mapminmax_reverse(a2,y1_step1);
y1 = y1';
end
% ===== FUNCIONES DEL MÓDULO========
% Normalización de datos, mínimos y máximos de los datos de entrada
function y = mapminmax_apply(x,settings)
y = bsxfun(@minus,x,settings.xoffset);
y = bsxfun(@times,y,settings.gain);
y = bsxfun(@plus,y,settings.ymin);
end
% Función de transferencia Sigmoidal
function a = tansig_apply(n,~)
a = 2 ./ (1 + exp(-2*n)) - 1;
end
% Normalización inversa de datos mínimos y máximos de los datos de salida.
function x = mapminmax_reverse(y,settings)
x = bsxfun(@minus,y,settings.ymin);
x = bsxfun(@rdivide,x,settings.gain);
x = bsxfun(@plus,x,settings.xoffset);
end
function [y1] = MZM_RNA(x1)
% [y1] = BCA_RNA(x1) toma los siguientes argumentos:
% matriz x de dimensiones Qx6 , input #1
% Vector y  de dimensiones Qx1, output #1
% Siendo Q el número de muestras samples.
% ===== CONSTANTES DE LA RED NEURONAL =====
% Input 1
x1_step1.xoffset = [2.5;0.045;0.016;4.98;2;0];
x1_step1.gain                                                          =
[0.0597014925373134;9.75609756097561;71.4285714285714;9.52380952380953;0.
0769230769230769;0.000416666666666667];
x1_step1.ymin = -1;
% Layer 1
b1=                        [-3.9322389001254283158;2.2977354485798171524;-
0.16131626543047722366;4.0098329422450573745;-0.82565888159848488392;-
8.8136601361227455698;13.187067985560814165;-1.0103129822276539773];
IW1_1 = [4.443800265154328244 1.3600104393940992686 1.9847494410932569053
-0.10826839977669951154                              4.0019137030182587722
11.399912833065341644;5.4638738098391570475          8.5528170162807608534
4.8401547513948717238    7.9595080303273197941    1.929347660201093051    -
9.7090117090529286514;-7.8686585103098485305    -10.63525421445767094    -
6.5574027835778192497   -7.3646987865315081123   -3.3108225011340963739   -
15.329782427488286345;-4.9969394493810916913  -0.00186321942510397214 89  -
1.4494894104527720202    1.34808450029429161    -3.5542602424852871579    -
10.199962901260162695;-8.7993312524633804372         3.0203325843790862493
1.8382106881710889024     -3.7946821699590822519     3.7062542174492096869
3.0075742460445411552;0.32906178974229455259    7.405519478993267235    -
2.6955084417440571265   7.0460210414860178219   -2.5314583728837898313   -
9.0344045927018772346;-2.3388672802033463327    2.3096317071075613825    -
0.7104548010964568671 7    3.9086370199409459225    -0.5277920562004417837 1
10.049982367715703191;8.9031335901350701079    1.4955727298884777809    -
3.5272028792969440936   -2.1260341572099865637   -5.1756664798839295827   -
0.22575850265045827037];
% Layer 2
b2 = -8.7980275121880442413;
```

```
LW2_1      =      [0.96788678785769788337      6.228493789709418138      -
0.25653891913235837841   3.347748870775264507   0.49459529601597274073   -
6.3084887730380367898 2.9329556254583866171 -4.1718007088939677018];
% Output 1
y1_step1.ymin = -1;
y1_step1.gain = 0.393921467193538;
y1_step1.xoffset = 0;
% ===== SIMULACIÓN========
% Dimensiones
Q = size(x1,1); % muestras
% Input 1
x1 = x1';
xp1 = mapminmax_apply(x1,x1_step1);
% Capa 1
a1 = tansig_apply(repmat(b1,1,Q) + IW1_1*xp1);
% Capa 2
a2 = repmat(b2,1,Q) + LW2_1*a1;
% Output 1
y1 = mapminmax_reverse(a2,y1_step1);
y1 = y1';
end
% ===== FUNCIONES DEL MÓDULO========
% Normalización de datos, mínimos y máximos de los datos de entrada
function y = mapminmax_apply(x,settings)
y = bsxfun(@minus,x,settings.xoffset);
y = bsxfun(@times,y,settings.gain);
y = bsxfun(@plus,y,settings.ymin);
end
% Función de transferencia Sigmoidal
function a = tansig_apply(n,~)
a = 2 ./ (1 + exp(-2*n)) - 1;
end
% Normalización inversa de datos mínimos y máximos de los datos de salida.
function x = mapminmax_reverse(y,settings)
x = bsxfun(@minus,y,settings.ymin);
x = bsxfun(@rdivide,x,settings.gain);
x = bsxfun(@plus,x,settings.xoffset);
end
```

Anexo 4: Documentación de RNA en Tensorflow-Keras

```
#Importa la libreria de Tensorflow y Keras
import tensorflow.compat.v2 as tf
from tensorflow import keras
from tensorflow.keras import layers
#importa libreria de pands y numpy
import pandas as pd
import numpy as np
#Importa modulo para las graficas e importar datos de excel
import matplotlib.pyplot as plt
import openpyxl
from openpyxl import load_workbook
### Importación de la base de datos experimentales
CurvaRu=pd.read_excel('DataBCACompleto.xlsx',usecols="A:G")
#Se toma una muestra aleatoria del 80% de los datos totales para el
entrenamiento y se los ordena ascendentemente
Muestra_t=(CurvaRu.sample(frac=0.8,axis=0)).sort_values(by=['Masa','T'])
#Se toma el % restante de los datos totales para el test y se los ordena
ascendentemente
Muestra_ts=CurvaRu.drop(Muestra_t.index)
```

```
#Se separa los parámetros de entrada en el vector train_x y los datos de
Cf en el vector train_y
train_x                    =                    pd.DataFrame(Muestra_t,
columns=['Masa','Altura','Diámetro','Co','Q','T'])
train_y = pd.DataFrame(Muestra_t, columns=['Cf'])
#Se separa los datos para el test del modelo entrenado
test_x                    =                    pd.DataFrame(Muestra_ts,
columns=['Masa','Altura','Diámetro','Co','Q','T'])
test_y= pd.DataFrame(Muestra_ts, columns=['Cf'])
### Creación del modelo secuencias con sus 2 capas
model = keras.Sequential([
     layers.Dense(44, activation='tanh', input_shape=[6]),
     layers.Dense(4, activation='sigmoid'),
        layers.Dense(1)])
### Se emplea el optimizador Adams
optimizer = tf.keras.optimizers.Adam(learning_rate=0.001,)
model.compile(loss='mse',
                optimizer=optimizer,
                metrics=['mae', 'mse'])
# Entrenamiento  40778 iteraciones
Iteraciones=40778
early_stop = keras.callbacks.EarlyStopping(monitor='val_loss', patience=5)
history = model.fit(train_x,train_y,epochs=Iteraciones, validation_split =
0.001, verbose=0)
# Se realiza las predicciones con los datos del test
y=model.predict([test_x])
gx=pd.DataFrame(test_x], columns=['T'])
#Graficación de los datos, en puntos los datos experimentales y en azul la
curva generada por la red neuronal
plt.plot(gx,y,'ro',label="Experimental")
plt.plot(gx,test_y,'b',label="Red Neuronal")
plt.title('Red Neuronal vs Datos Experimentales')
plt.show()
#Guarda el modelo entrenado
model.save('RNA-Bagazo-44-4-Adams-40778')
#Exporta el modelo entrado para poder ser usado despues
RNA_Bagazo1 = keras.models.load_model('RNA-Bagazo-44-4-Adams-40778')
```