



VIII CONGRESO INTERNACIONAL Y XVII CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS

Modelos basados en Redes Neuronales Artificiales para la degradación de contaminantes emergentes: Desarrollo y Validación

Dolores M. Álvarez^{a*}, Mario R. Modesti^b, María V. Gerbaldo, Silvia N. Mendieta^a, Mónica E. Crivello^a

^a Centro de Investigación y Tecnología Química CONICET-UTN/Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, CP5016, Córdoba, Argentina.

^b Laboratorio de Sensores/Dpto. de Ingeniería Electrónica/Facultad Regional Córdoba/Universidad Tecnológica Nacional, CP5016, Córdoba, Argentina.

*E-mail: dalvarez

Resumen

Los contaminantes emergentes son sustancias químicas que comúnmente que no se encuentran monitoreadas pero pueden causar efectos adversos ecológicos y para la salud humana, tal es el caso del diclofenaco sódico. Éste puede ser degradado mediante un proceso heterogéneo de Photo-Fenton, utilizando CoFe_2O_4 como catalizador, H_2O_2 como oxidante y radiación germicida UV. El objetivo del trabajo es comprobar la capacidad de generalización de modelos matemáticos basados en redes neuronales artificiales que caractericen la relación entre la degradación del diclofenaco y el consumo de H_2O_2 , con los porcentajes de Carbono Orgánico Total logrados en la mineralización del fármaco. La red neuronal *backpropagation* que mejor desempeño mostró está constituida con una capa oculta con función de transferencia sigmoidea, conteniendo 10 neuronas y una de salida con lineal. Se determinó que el modelo posee capacidad de aproximar la tendencia en cuanto a la combinación de datos de entrada (Absorbancia y concentración de H_2O_2) y salida del mismo (% de TOC), cuando se valida con el catalizador reusado por primera y segunda vez. El desarrollo de estos modelos es de interés por la consecuente disminución de tiempos y costos en ensayos experimentales; representa un estudio preliminar de la evolución en el tratamiento de contaminantes emergentes.

Palabras clave: Contaminantes Emergentes, Redes Neuronales Artificiales, Ferritas, Modelos Matemáticos.

Abstract

Emerging contaminants are chemicals not commonly monitored but can cause adverse ecological and human health effects. Diclofenac sodium is one of them. It can be degraded by a heterogeneous Photo-Fenton process, using CoFe_2O_4 as catalyst, H_2O_2 as oxidant and UV germicidal radiation. The aim of the work is to test the capacity of mathematical models based on artificial neural networks to characterize the relationship between diclofenac degradation and H_2O_2 consumption, with the Total Organic Carbon (TOC) percentages achieved in the mineralization of the drug. The best performing backpropagation neural network is constituted with a hidden layer with sigmoid transfer function, containing 10 neurons and one output neuron with linear. It was determined that the model has the ability to approximate the trend in terms of the combination of input data (Absorbance and H_2O_2 concentration) and output (% TOC), when validated with the reused catalyst for the first and second time. The development of these models is of interest due to the consequent reduction of time and costs in experimental work; it represents a preliminary study of the evolution in the treatment of emerging pollutants.

1. Introducción

Desde hace algunos años, se comenzó a hablar de contaminantes emergentes (CE), los mismos son sustancias químicas sintéticas o de origen natural que, comúnmente, no se encuentran monitoreadas ni reguladas, pero pueden causar efectos adversos ecológicos y para la salud humana [1]. Entre estos contaminantes se incluyen compuestos de distinto origen y naturaleza química, como fármacos, productos de higiene personal, productos de uso industrial, etc. [1,2]. De todos los CE, los que probablemente producen mayor preocupación son los fármacos, por lo que su estudio se encuentra entre las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, tales como la Organización Mundial de la Salud, la Agencia para la Protección del Medio Ambiente o la Comisión Europea [3]. El problema radica en que la mayoría de los fármacos están diseñados de tal manera que mantienen su estructura química lo suficientemente estable como para generar el efecto terapéutico buscado, pero esta propiedad ocasiona que permanezcan en el ambiente durante largos períodos de tiempo [4].

Los niveles de detección encontrados en medios acuáticos, raramente exceden los $\mu\text{g/L}$; sin embargo, su presencia en concentraciones tanto bajas como altas puede causar consecuencias toxicológicas nocivas afectando, generalmente, la biota acuática. Analgésicos como el diclofenaco, con dosis muy baja, ha demostrado ser capaz de tener efectos mortales en peces, crustáceos y algas [5]. El diclofenaco sódico es un antiinflamatorio no esteroideo comúnmente utilizado como analgésico, antiartrítico y antirreumático que se excreta sin cambios después del consumo humano, en proporciones de aproximadamente el 15% [6].

Entre las posibles tecnologías para su degradación se encuentra la oxidación fotocatalítica. Ésta se considera satisfactoria debido a su alta eficiencia y a la utilización potencial de la energía solar. Se han desarrollado fotocatalizadores como los basados en TiO_2 , Bi y Ag, que han resultado eficientes para la eliminación del diclofenaco [7]. Sin embargo, estos procesos son caros y también muy difíciles de escalar. Por ello, las ferritas se están estudiando como una alternativa prometedora [8].

Por otro lado, mediante el modelado matemático se crean representaciones de procesos para su experimentación o evaluación. A su vez, el control mediante modelos predictivos es una de las estrategias más difundidas en las industrias de

procesos químicos y permite que los valores que deben adoptar los parámetros controlados se obtengan del modelo. Las Redes Neuronales Artificiales (RNA) son procesadores que consisten en unidades simples de procesamiento que tienen la capacidad de aprender de la experiencia [9]. Éstas pueden ser empleadas para la representación de los procesos de tratamiento de remanentes de industrias farmacéutica. Estos modelos fueron empleados para representar la eliminación de fenazopiridina como contaminante farmacéutico. Para ello se utilizó una RNA *backpropagation* constituida por seis neuronas en la capa de entrada, ocho en la oculta y una neurona en la de salida [10].

Dado que la erradicación de la CE debida a fármacos es de interés creciente, se considera de relevancia el avance en relación a los posibles tratamientos, como así también de los modelos que pudieran surgir para su representación. Así, el objetivo del trabajo es comprobar la capacidad de generalización de modelos matemáticos basados en RNA que caractericen la relación entre la degradación del diclofenaco (identificada mediante Absorbancia) y el consumo de H_2O_2 , con los porcentajes de TOC logrados en la mineralización experimental del fármaco. Se pretende determinar el grado de precisión con la que la red desarrollada aproxima los datos predichos a los reales. Esto podría redundar en una disminución de ensayos experimentales.

2. Experimental

Las reacciones de degradación del diclofenaco sódico se realizaron a partir de un efluente simulado, de 40 ppm de concentración inicial, mediante un proceso heterogéneo de Photo-Fenton, utilizando CoFe_2O_4 como catalizador, H_2O_2 como oxidante y radiación germicida UV, según [8]. El catalizador fue sintetizado a temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ y se incorporó en concentración de 0,2 g/L en el proceso. Se plantearon 3 reacciones (RX1, RX2 y RX3) empleando la concentración de H_2O_2 que mayor degradación de diclofenaco provocó (1,2 mL/L). Se probó el catalizador empleado, reusándolo por primera y segunda vez (Tabla 1).

Tabla 1. Especificaciones de reacciones químicas.

Reacción	Uso de catalizador
RX1	Primera vez
RX2	Primer reúso
RX3	Segundo reúso

Bajo esas condiciones se evaluaron los rendimientos de las reacciones de degradación, obteniéndose los datos a utilizar en los entrenamientos y validaciones de la RNA empleada para caracterizar el proceso.

Las reacciones de degradación se llevaron a cabo a 25 °C en un reactor tubular de 500 mL, con recirculación y equipado con una lámpara de 8W, a 254 nm. Dichas soluciones estuvieron en contacto con CoFe₂O₄ sintetizado y H₂O₂, como oxidante. Se tomaron muestras a 0, 15, 60, 180 y 240 minutos en cada reacción. Se consideró la desaparición del pico principal de diclofenaco sódico a 274 nm como parámetro de degradación. Asimismo se determinó el carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés Total Organic Carbon) como parámetro de seguimiento del grado de mineralización del contaminante, en el efluente. Las reducciones de TOC se calcularon mediante la ecuación [(TOC S0-TOC S240) x 100] / TOC S0 [21]. Cada experimento se realizó por triplicado; los resultados se expresaron como el valor medio de los tres experimentos.

3. Resultados y discusión

Se desarrolló un modelo matemático basado en RNA (RNA1) para caracterizar la reacción de degradación del diclofenaco sódico. Se consideraron las variables Absorbancia (A) y el consumo de H₂O₂ como variables de entrada y el % de TOC, relativos a la mineralización del fármaco, como variable de salida.

RNA1 fue entrenada con datos de la reacción en la que se empleó el catalizador por primera vez (RX1). Dicha red fue validada con datos de las reacciones en las que se reusó por primera y segunda vez el catalizador (RX2 y RX3). La Tabla 2 resume los parámetros de las reacciones empleadas para el entrenamiento (Re) y validación (Rv) de la red propuesta.

Tabla 2. Condiciones de las reacciones para el entrenamiento (Re) y validación (Rv) de la RNA.

Red	Reacción	Uso del catalizador
RNA1	Re	Primera vez
	Rv1	Primer reuso
	Rv2	Segundo reuso

La red *backpropagation* que mejor desempeño mostró está constituida con una capa oculta con función de transferencia sigmoidea, conteniendo 10 neuronas y una capa de salida con función de transferencia lineal (Figura 1). La función

sigmoidea es continua, no decreciente y derivable, lo que le confiere la no linealidad al modelo (Figura 2, Ecuación 1).

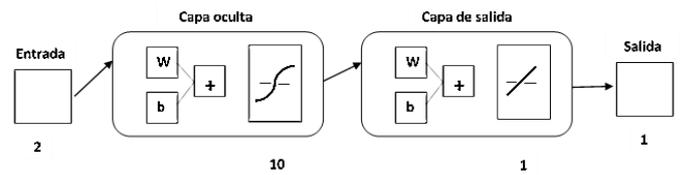


Figura 1. Estructura de RNA1.

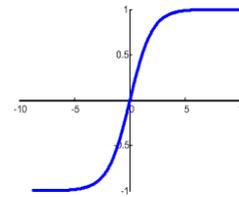


Figura 2. Representación de la función de transferencia sigmoidea.

$$f(\text{net}) = \frac{1}{1 + e^{-\text{net}}} \quad (1)$$

El criterio utilizado para la selección de la red y el número de neuronas ocultas es el mismo que el asumido por Khataee et al. [11], Aleboye et al. [12] y Kasiri et al. [13]. Ellos desarrollaron modelos neuronales *backpropagation* de similar constitución a la aquí presentada, para explicar la degradación de diversos colorantes.

En los trabajos de Khataee [11] y Kasiri et al. [12] se emplearon RNA 10 neuronas en la capa intermedia, para explicar la degradación realizada mediante fotocatalisis con TiO₂ como catalizador y fotofenton, respectivamente. Aleboye et al. [13], en tanto, creó una red con 8 neuronas intermedias para representar la degradación del colorante naranja ácido 7, mediante un proceso fotoquímico que combina UV y H₂O₂. En los casos enunciados, el desempeño de las redes fue equiparable al que se observó en la red desarrollada en este estudio, con coeficientes de correlación de 0,95; 0,976 y 0,996; respectivamente.

En las Figuras 3 y 4 se muestran las evoluciones de las salidas de los resultados experimentales en función de las entradas propuestas en el presente trabajo.

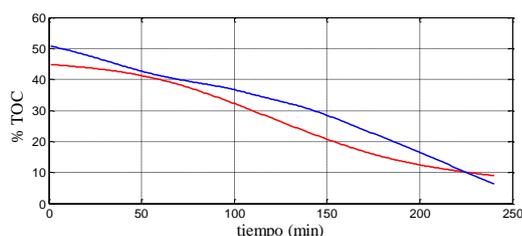


Figura 3. Aproximación al validar la red *backpropagation* con datos del primer reúso del catalizador (RX2). En azul: salida del entrenamiento. En rojo: salida de la validación.

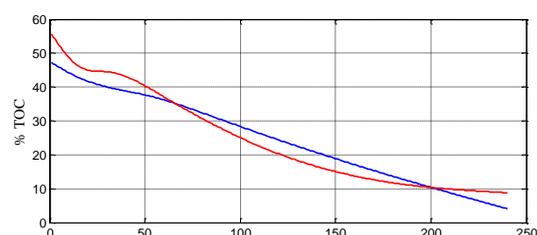


Figura 4. Aproximación al validar la red *backpropagation* con datos del segundo reúso del catalizador (RX3). En azul: salida del entrenamiento. En rojo: salida de la validación.

En dichas figuras se observa que el modelo posee capacidad de aproximar la tendencia en cuanto a la combinación de datos de entrada del experimento (Absorbancia y concentración de H_2O_2) y salida del mismo (% de TOC), cuando se valida con el catalizador empleado de manera recurrente.

4. Conclusiones

En este trabajo se ha realizado una simulación matemática preliminar relativa a la reacción de degradación del diclofenaco sódico, empleando RNA. La red creada evidenció aceptable capacidad de para predecir los valores de % de TOC, disponiendo de los datos de absorbancia y consumo de H_2O_2 , como variables de entrada, cuando se reusa por hasta dos veces el catalizador. Para incrementar la capacidad de generalización de la RNA, sería necesario continuar el entrenamiento con parámetros adicionales del proceso o la implementación de métodos alternativos de modelado, tal como la lógica difusa.

El desarrollo de estos modelos es de interés por la consecuente disminución de tiempos y costos en ensayos experimentales; representa un ensayo inicial para entender el comportamiento observado en el tratamiento de contaminantes emergentes.

5. Agradecimientos

A la Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado, Rectorado, Universidad Tecnológica Nacional.

6. Referencias

- [1] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. Ploeg, S. Zee, C. Ritsema, *International Soil Water Conservation Research*, 3 (2015) 57.
- [2] M. Gavriescu, K. Demnerova, J. Aamand, S. Agathos, F. Fava, *New Biotechnology*, 32 (1), (2015) 147.
- [3] Parlamento Europeo y del Consejo Directivo 2013/39/UE, de 12 de agosto de 2013. Off. J. Eur. Union 226 (2013)1.
- [4] P. Roberts, K. Thomas, *Sc Total Environment*, 356 (2006) 143.
- [5] H. Bagheri, A. Afkhami, A. Noroozi, *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 3 (2016) 1.
- [6] A. Achilleos, E. Hapeshi, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, and D. Fatta-Kassinou, *Chemical Engineering Journal*, 161 (1-2) (2010) 53.
- [7] W. Liu, Y. Li, F. Liu, W. Jiang, D. Zhang, and J. Liang, *Water Research*, 151 (2019) 8.
- [8] M. Gerbaldo, S. Marchetti, V. Elías, S. Mendieta, M. Crivello, *Chemical Engineering Research and Design*, 166 (2021) 237.
- [9] M. Al-jabery, D. Wunsch, J. Burken, *Science of the Total Environment*, 651 (1) (2019) 561.
- [10] M. Shargh and M. Behnajady, *Water Science & Technology* 73(11) (2016) 2804.
- [11] A. Khataee, *Environmental Technology* 30 (11) (2009)1155.
- [12] M. Kasiri, H. Aleboyeh, A. Aleboyeh, *Environmental Science and Technology* 42(21) (2008) 7970.
- [13] A. Aleboyeh, M. Kasiri, M. Olya, H. Aleboyeh, *Dyes Pigments* 77(2) (2008) 288.