UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA
1 8 0 3

Modelado de la Cinética de Adsorción de Metales Pesados en Agua Mediante Simulación Monte Carlo Cinético (kMC) y *Machine Learning* Basado en Optimización Bayesiana

Trabajo de grado para optar al título de *Físico*

Germán de Jesús Torres Arroyave
Asesor: Hernán David Salinas Jiménez, PhD
Coasesor: Cesar Augusto Barrero Meneses, PhD

Universidad de Antioquia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Instituto de Física
Pregrado UdeA
Medellín
2025

Resumen

La contaminación de cuerpos de agua por metales pesados como arsénico (As), plomo (Pb) y antimonio (Sb), originada principalmente por actividades industriales, mineras y agrícolas, representa una amenaza ambiental y sanitaria a nivel global. Entre las estrategias de remoción más utilizadas, la adsorción sobre materiales sólidos destaca por su eficiencia, bajo costo y reducido impacto ambiental. Para avanzar en la comprensión de los mecanismos que regulan este proceso, especialmente su dinámica temporal, se desarrolló un modelo cinético de Monte Carlo (kMC) que simula eventos estocásticos de adsorción, desorción y difusión sobre una red bidimensional de sitios activos. El modelo incorpora explícitamente interacciones entre adsorbatos mediante un Hamiltoniano local, y calcula las tasas de transición con expresiones tipo Arrhenius, permitiendo estudiar cómo diferentes parámetros energéticos afectan la evolución del sistema. Con el fin de ajustar las simulaciones a datos experimentales, se integró un esquema de optimización bayesiana, que permitió ajustar automáticamente los parámetros del modelo minimizando el error cuadrático medio. Este enfoque logró reproducir de forma cualitativa las curvas cinéticas observadas en diversos sistemas adsorbente–adsorbato, evidenciando la influencia relativa de los parámetros energéticos y destacando la utilidad del modelo kMC como herramienta flexible para el análisis cinético en sistemas heterogéneos.

Palabras clave: *Adsorción de metales pesados · Monte Carlo cinético · Optimización bayesiana · Modelado computacional · Procesos gaussianos*

1. Introducción

La contaminación del agua por metales pesados constituye una problemática ambiental y de salud pública de alta relevancia a nivel global [1]. Elementos como el arsénico (As), plomo (Pb), mercurio (Hg) y cromo (Cr), entre otros, son liberados al medio ambiente principalmente como resultado de actividades industriales, mineras y agrícolas. Estos metales se consideran uno de los grupos de contaminantes más peligrosos debido a su toxicidad a bajas concentraciones, su persistencia en el entorno, su capacidad de bioacumulación y su naturaleza no biodegradable, lo que provoca efectos adversos tanto en la salud humana como en los ecosistemas acuáticos [2, 3, 4, 5].

Frente a esta problemática, se han desarrollado diversas estrategias para la remoción de dichos contaminantes [6]. Entre ellas, los métodos basados en procesos de adsorción han cobra-

do especial importancia debido a su alta eficiencia, simplicidad operativa, sostenibilidad, bajo costo y escaso impacto ambiental [7]. Comprender los mecanismos que intervienen en la adsorción resulta fundamental para optimizar la selección y el diseño de materiales adsorbentes [8, 7]. En este contexto, el estudio de la cinética de adsorción permite evaluar cómo varía la cantidad de contaminante adsorbido en función del tiempo, lo cual resulta clave para determinar la velocidad del proceso y estimar su eficiencia bajo diferentes condiciones operativas [8]. Para este fin, una de las herramientas más utilizadas es el empleo de modelos cinéticos, que permiten describir matemáticamente el comportamiento del sistema a lo largo del tiempo. Entre los más comunes se encuentran los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y Elovich, cada uno con una interpretación física particular. Sin embargo, estos modelos no permiten inferir directamente los mecanismos microscópicos de adsorción involucrados [9, 10]. Además, en condiciones reales, donde los sistemas suelen ser más complejos, presentan importantes limitaciones, como la heterogeneidad y anisotropía de los sitios activos, la formación de múltiples capas de adsorbato, la competencia entre especies en sistemas multicomponente [7, 11], y las interacciones laterales entre los propios adsorbatos.

En este escenario, los modelos cinéticos de Monte Carlo (kMC) emergen como una alternativa para superar dichas limitaciones. Este enfoque permite simular de forma estocástica y paso a paso procesos como la adsorción, desorción y difusión sobre una red discreta de sitios activos, incorporando explícitamente aspectos como la heterogeneidad del sustrato, las interacciones laterales y la exclusión estérica, lo cual posibilita la reproducción de fenómenos emergentes tales como la formación de islas de adsorbato o la competencia entre especies [12, 13].

Los modelos kMC han sido implementados con éxito en la simulación de diversos procesos superficiales, incluyendo la electrodeposición [14], la catálisis heterogénea, el crecimiento de cristales, la adsorción y difusión en superficies, y los procesos de oxidación, entre otros [13, 15]. En el ámbito de la adsorción de metales pesados, kMC ha sido utilizado para simular procesos como la adsorción de As(V) sobre nanocristales de hematita [16].

La precisión predictiva de los modelos cinéticos de Monte Carlo (kMC) depende en gran medida de la estimación adecuada de sus parámetros fundamentales, como las energías de activación y las tasas de transición entre estados [13]. Estos parámetros no solo son esenciales para representar de manera realista el comportamiento del sistema, sino que también permiten caracterizar las curvas cinéticas de adsorción en función de la intensidad de las interacciones, los mecanismos implicados y la naturaleza del proceso. Comúnmente, estos parámetros se estiman a partir de cálculos ab initio, como los basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) [17]. En este contexto, la optimización bayesiana se ha utilizado para ajustar automáticamente los parámetros de modelos kMC [18].

El presente trabajo implementa un modelo cinético de Monte Carlo (kMC), complementado con técnicas de *Machine Learning* basadas en optimización bayesiana, con el propósito de modelar el proceso de adsorción de metales pesados en agua. La investigación se orienta hacia una comprensión detallada del algoritmo kMC, el análisis de la sensibilidad e implicaciones de sus parámetros, y su implementación práctica. Particularmente, se explora la incorporación de la optimización bayesiana como herramienta para la inferencia eficiente de parámetros del modelo.

2. Marco Teórico

2.1. Adsorción de metales pesados: etapas del proceso de adsorción

La adsorción de metales pesados es un proceso superficial que consiste en la acumulación de iones metálicos, denominados adsorbatos, sobre la superficie de un sólido adsorbente mediante mecanismos físicos (fisisorción), basados en fuerzas débiles como las de Van der Waals, o mecanismos químicos (quimisorción), que implican la formación de enlaces químicos [7, 8, 19]. Este fenómeno se desarrolla a través de una serie de etapas secuenciales que influyen en la velocidad y la eficiencia del proceso de adsorción [20, 21]. Las principales etapas se ilustran en la Figura 1 y se describen a continuación:

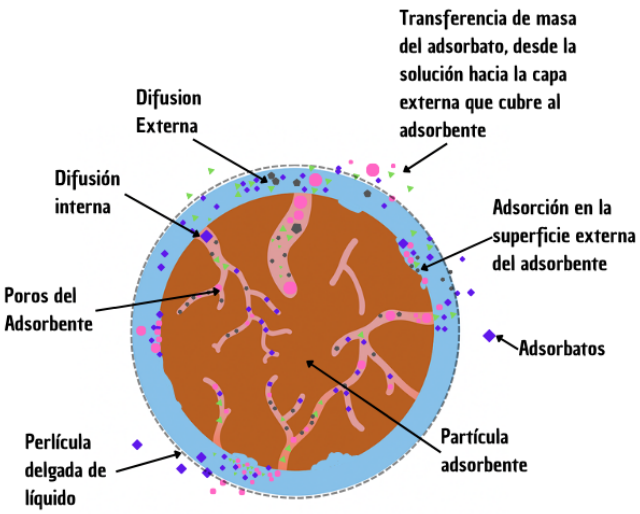

Figura 1: Esquema de las etapas del proceso de adsorción sobre una partícula porosa. El adsorbato (puntos y figuras de colores) se transporta desde la solución a través de la película líquida externa (zona azul), en un proceso de difusión externa. Luego, ocurre la adsorción en la superficie externa del adsorbente (interfaz azul–marrón). A continuación, los adsorbatos se difunden hacia el interior de la partícula porosa (color marrón) a través de los poros (en rosado), hasta alcanzar los sitios activos internos.

1. **Transferencia del adsorbato desde la fase líquida hacia la superficie externa del adsorbente (zona blanca–azul)**: Este paso es favorecido por la convección, especialmente en sistemas agitados, y representa el movimiento del adsorbato desde el volumen de la solución hasta las proximidades del adsorbente.

2. **Difusión del adsorbato a través de la película líquida que rodea la partícula (difusión externa, color azul)**: El adsorbato atraviesa la capa límite que rodea la partícula del adsorbente. La resistencia al transporte en esta capa puede afectar la velocidad global del proceso.
3. **Adsorción en la superficie externa del sólido (interfaz azul–marrón)**: El adsorbato se fija en los sitios activos de la superficie del adsorbente mediante interacciones físicas o químicas.
4. **Difusión intrapartícula (interna, zona marrón)**: Una vez en la superficie del adsorbente, el adsorbato se difunde hacia el interior de los poros del material.
5. **Interacción del adsorbato con los sitios activos ubicados en el interior de los poros (poros rosados)**: En esta etapa final, tienen lugar procesos de adsorción y desorción en equilibrio dentro de las cavidades del material adsorbente.

2.2. *Curvas cinéticas de adsorción*

La evolución temporal del proceso de adsorción puede evaluarse mediante curvas cinéticas, las cuales representan cómo varía la cantidad de metal pesado acumulado sobre la superficie del adsorbente a lo largo del tiempo y permiten analizar la eficiencia del proceso. Estas curvas reflejan distintas etapas cinéticas, que suelen dividirse en tres fases: una *fase inicial rápida*, asociada a la adsorción en sitios fácilmente accesibles; una *fase intermedia*, en la que la velocidad de adsorción disminuye debido a limitaciones de difusión hacia regiones internas del adsorbente; y una *fase final de equilibrio*, donde la tasa de adsorción se reduce significativamente al alcanzarse la saturación de los sitios activos, como se muestra en la Figura 2 [22].

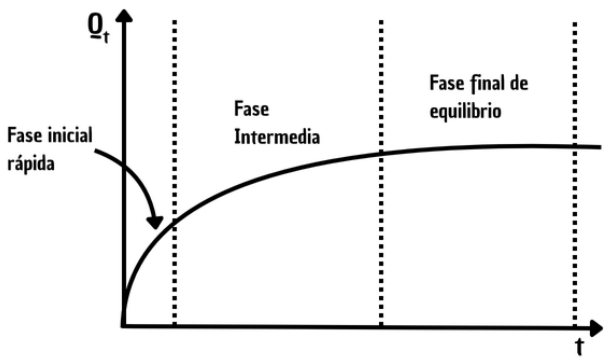

Figura 2: Representación esquemática de las etapas cinéticas en un proceso de adsorción: una fase inicial rápida, caracterizada por la ocupación de sitios fácilmente accesibles; una fase intermedia, donde la adsorción se desacelera por efectos difusivos; y una fase final de equilibrio, en la que se alcanza la saturación de los sitios activos.

Para describir estas curvas, se han propuesto diversos modelos cinéticos que permiten ajustar los datos experimentales y estimar parámetros relevantes. Entre los más utilizados en la adsorción de metales pesados se encuentran [9, 10, 22]:

Uno de ellos es el **modelo pseudo-primer orden**, el cual asume que la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia entre la cantidad adsorbida en equilibrio y la cantidad adsorbida en un instante dado. Su expresión diferencial se presenta como

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \tag{1}$$

donde q_t es la cantidad de adsorbato adsorbido sobre el adsorbente en el tiempo t (mg/g), q_e es la cantidad adsorbida en equilibrio (mg/g), y k_1 es la constante de velocidad del modelo pseudo-primer orden (1/min).

La solución integrada de esta ecuación, considerando la condición inicial $q_t = 0$ cuando $t = 0$, es

$$q_t = q_e\left(1 - e^{-k_1 t}\right), \tag{2}$$

donde las variables mantienen el mismo significado.

El **modelo pseudo-segundo orden**, por su parte, considera que la adsorción está controlada por quimiosorción, siendo la velocidad proporcional al cuadrado de la diferencia entre q_e y q_t:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \tag{3}$$

Resolviendo esta ecuación con la condición inicial $q_t = 0$ cuando $t = 0$, se obtiene

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \tag{4}$$

donde k_2 es la constante de velocidad del modelo pseudo-segundo orden (g/mg·min), y las demás variables mantienen el mismo significado.

Finalmente, el **modelo de Elovich** se aplica comúnmente a sistemas con superficies heterogéneas. Este modelo supone que la velocidad de adsorción disminuye exponencialmente con el aumento de la cobertura de la superficie, y se describe mediante la siguiente expresión:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}, \tag{5}$$

Integrando esta ecuación bajo la condición $q_t = 0$ cuando $t = 0$, se obtiene

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(1 + \alpha\beta t), \tag{6}$$

donde α (mg/g·min) es la velocidad inicial de adsorción y β (g/mg) es un parámetro relacionado con la heterogeneidad de la superficie y la energía de activación. En todos los casos, t representa el tiempo (min).

2.3. *Modelos de simulación kMC*

El método cinético de Monte Carlo (kMC) es una técnica de simulación estocástica que modela la evolución temporal de un sistema como una secuencia discreta de eventos raros, es decir, transiciones entre configuraciones que ocurren con baja probabilidad debido a la presencia de altas barreras energéticas. Estas barreras suelen ser significativamente mayores que la energía térmica disponible $k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann

y T la temperatura absoluta del sistema, lo que implica que dichos eventos sólo ocurren de forma ocasional. Una característica fundamental del método kMC es que no simula directamente el movimiento rápido de los átomos, como las vibraciones o las trayectorias detalladas dentro del estado de transición, sino que se enfoca en los saltos entre estados estables, que ocurren en escalas de tiempo mucho más largas.

La evolución del sistema se representa como un proceso Markoviano, en el cual el estado futuro depende únicamente del estado actual y no de la trayectoria previa. Cada transición posible entre dos estados i y j está caracterizada por una tasa de transición k_{ij}, que determina la probabilidad de que ocurra dicho cambio.

Para reducir el costo computacional en simulaciones extensas, se reutilizan tasas de transición en sistemas con simetría espacial o redes periódicas. En estos casos, se asume que las barreras energéticas son homogéneas, lo que permite asignar una misma tasa a eventos equivalentes. Esta aproximación permite construir un catálogo general de procesos elementales, donde a cada tipo de transición se le asigna una tasa específica [13].

2.4. *Cálculo de tasas de transición*

Las tasas de transición k_{ij}, que gobiernan la dinámica estocástica del sistema, suelen calcularse mediante expresiones derivadas de la Teoría del Estado de Transición (TST). Estas expresiones relacionan la probabilidad de una transición con el coste energético del proceso, adoptando comúnmente una forma tipo Arrhenius, expresada como [13, 23, 24, 25]:

$$k_{ij} = \nu \exp\left(-\frac{E_{\text{act},ij}}{k_B T}\right), \tag{7}$$

donde ν es el factor preexponencial o frecuencia de intento, asociado a las vibraciones o la dinámica local del sistema, $E_{\text{act},ij}$ corresponde a la energía de activación efectiva requerida para la transición, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta del sistema.

La energía de activación $E_{\text{act},ij}$ puede descomponerse en varios términos que reflejan distintas contribuciones físicas, como las interacciones laterales entre partículas o los efectos de potenciales externos, dependiendo del nivel de detalle considerado en el modelo, y puede expresarse como [13, 14, 25, 15]:

$$E_{\text{act},ij} = \Delta E_{ij} + n_{\text{NN}} \cdot E_{\text{int}} + \delta E_{\text{entorno}}, \tag{8}$$

donde ΔE_{ij} es la barrera energética base entre los estados i y j, n_{NN} representa el número de vecinos próximos relevantes en la transición, E_{int} es la energía media de interacción entre partículas vecinas, y $\delta E_{\text{entorno}}$ agrupa otros efectos del entorno, como potenciales externos o variaciones locales de energía superficial.

Estas expresiones para la energía de activación pueden entenderse como un Hamiltoniano de red efectivo, análogo a los utilizados en modelos tipo Ising, donde las interacciones locales como la ocupación de vecinos próximos modulan la energía del sistema y, por tanto, las probabilidades de transición. Dependiendo del sistema considerado, pueden definirse diferentes esquemas de interacción que capturen aspectos específicos del entorno local, como efectos cooperativos, repulsivos o influencias de campos externos [24, 14, 26].

En formulaciones más rigurosas basadas en la Teoría del Estado de Transición (TST), se incorpora la relación entre las funciones de partición vibracional del estado inicial q_i y del estado de transición q_{TS}, lo que permite una descripción estadísticamente más precisa de la tasa de transición k_{ij}, dada por:

$$k_{ij} = \frac{q_{\text{TS}}}{q_i} \cdot \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_{\text{act},ij}}{k_B T}\right), \tag{9}$$

donde h es la constante de Planck.

El prefactor que acompaña al término exponencial, $\frac{q_{\text{TS}}}{q_i} \cdot \frac{k_B T}{h}$, puede estimarse mediante la teoría del estado de transición armónica. Dado que estos cálculos pueden resultar computacionalmente costosos, es común emplear una aproximación empírica en la que el cociente $k_0 = \frac{q_{\text{TS}}}{q_i}$ se asume en el rango de 1 a 10, lo que lleva a un prefactor total típico entre 10^{12} y 10^{13} s^{-1} [13].

2.5. *Representación del sistema en una red discreta*

En los modelos de adsorción sobre superficies, una estrategia habitual consiste en representar el sistema mediante una red discreta, donde cada nodo corresponde a un sitio potencial de adsorción y las conexiones (aristas) entre nodos indican transiciones posibles, como difusión superficial o reacciones entre especies vecinas. Tal como se ilustra en la Figura 3, cada nodo puede estar ocupado o libre. Cuando se consideran interacciones entre vecinos, el número de vecinos inmediatos influye en las transiciones permitidas, como procesos de difusión, desorción o reacciones mediadas por proximidad. La conectividad entre sitios depende de la geometría de la red, por lo que este enfoque permite explorar configuraciones como redes cuadradas, hexagonales o triangulares, y adaptar el modelo a la estructura específica del sustrato.

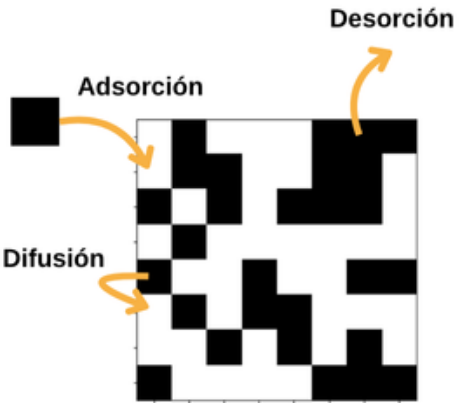

Figura 3: Ejemplo de red bidimensional cuadrada utilizada para representar procesos de adsorción sobre superficies. Cada celda corresponde a un sitio que puede estar ocupado (negro) o libre (blanco). Se indican transiciones típicas del sistema: adsorción de nuevas partículas, desorción desde sitios ocupados y difusión entre nodos vecinos.

Un caso típico es el uso de una red cuadrada bidimensional, que representa adecuadamente superficies cristalinas de alta simetría, como las caras (100) de cristales cúbicos. En este marco,

cada sitio puede estar ocupado o vacío, y los eventos considerados incluyen adsorción, desorción y difusión entre sitios adyacentes. Esta estructura regular permite reducir la complejidad del modelo al identificar simetrías que justifican la reutilización de tasas de transición [13].

Este mapeo puede extenderse a tres dimensiones para representar procesos como el crecimiento de películas delgadas o la difusión en materiales porosos. En estos casos, la red puede ser cúbica o tener una topología adaptada al sistema, como ocurre en simulaciones de electrodeposición sobre substratos metálicos [14].

2.6. Algoritmo kMC

Uno de los algoritmos más ampliamente utilizados en simulaciones cinéticas de Monte Carlo es el de Bortz-Kalos-Lebowitz (BKL), también conocido como método de tamaño de paso variable. Este algoritmo permite modelar la evolución temporal del sistema sin necesidad de emplear pasos de tiempo fijos, lo que lo hace especialmente eficiente para simular eventos raros. El procedimiento general puede resumirse de la siguiente manera [13, 25, 15, 24, 23]:

1. **Inicializar sistema:** Se genera una configuración inicial del sistema y se establece un valor inicial para el tiempo, así como una condición de parada para la simulación.
2. **Lista de posibles eventos:** Se construye una lista que contiene todos los procesos posibles mediante los cuales el sistema puede escapar del estado i, junto con sus respectivas tasas de transición. Estos eventos pueden incluir procesos como adsorción, desorción, reacción, difusión, entre otros.
3. **Cálculo de tasas totales:** Se calcula la tasa total R de transición desde el estado actual:

$$R = \sum_{j \neq i} k_{ij}, \tag{10}$$

   donde la suma incluye todos los posibles estados j.
4. **Selección del evento:** Para determinar cuál de los eventos posibles ocurre desde el estado actual i, se genera un número aleatorio uniforme $\rho_1 \in (0, 1)$ y se escala por la suma total de tasas R. El evento j es seleccionado si cumple la siguiente condición:

$$\sum_{j' < j} k_{ij'} < \rho_1 R \leq \sum_{j' \leq j} k_{ij'}, \tag{11}$$

   donde j' es un índice auxiliar que recorre todos los eventos posibles desde el estado actual i. Esta condición permite identificar el evento j tal que el número aleatorio escalado $\rho_1 R$ cae dentro del intervalo correspondiente a su tasa acumulada. De este modo, cada evento se selecciona con una probabilidad proporcional a su tasa de transición k_{ij}. La Figura 4 ilustra gráficamente este procedimiento, mostrando cómo el valor $\rho_1 R$ determina la selección dentro de una distribución acumulada de tasas.

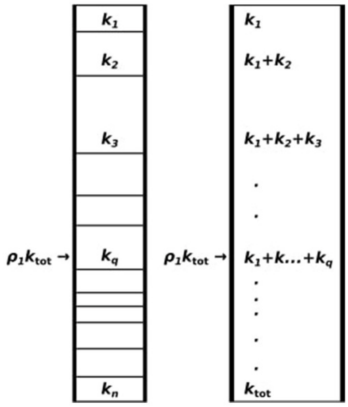

Figura 4: Representación gráfica del mecanismo de selección estocástica de eventos en el algoritmo de Monte Carlo cinético. A la izquierda se ilustran las tasas individuales k_j, y a la derecha su suma acumulada. El valor $\rho_1 R$, obtenido como producto entre un número aleatorio y la tasa total, determina el evento seleccionado al ubicarse dentro del intervalo correspondiente en la distribución acumulativa. Imagen adaptada de [13].

5. **Avance del tiempo:** El tiempo del sistema se incrementa en un intervalo Δt, calculado a partir de una distribución exponencial:

$$\Delta t = -\frac{1}{R} \ln \rho_2 \tag{12}$$

   donde $\rho_2 \in (0, 1)$ es un número aleatorio generado uniformemente. El valor de Δt representa el tiempo que transcurre hasta que ocurre el siguiente evento.
6. **Actualización del sistema:** Se ejecuta el evento seleccionado, actualizando el estado del sistema y repitiendo el proceso a partir del paso 3.

2.7. Optimización Bayesiana

La optimización bayesiana (*Bayesian Optimization*, BO) es una técnica de optimización global originada en la estadística y el control estocástico, que ha sido ampliamente adoptada en el campo del *Machine Learning*. Es especialmente útil en escenarios donde la función objetivo a optimizar es costosa de evaluar, no tiene una forma analítica conocida y puede ser ruidosa o estocástica [27].

Utiliza un modelo probabilístico sustituto para aproximarla y guiar el proceso de optimización. El modelo más comúnmente empleado es el Proceso Gaussiano (GP), que permite predecir tanto el valor esperado de la función como su incertidumbre en cualquier punto del dominio de búsqueda. A partir de este modelo, se define una función de adquisición, como la Mejora Esperada, la Probabilidad de Mejora o el *Upper Confidence Bound* (UCB), que indica qué puntos del espacio son más prometedores para ser evaluados a continuación, balanceando entre exploración de regiones inciertas y explotación de zonas con alto valor esperado [28, 29].

El proceso de BO es iterativo: se comienza con un conjunto inicial de puntos evaluados, se ajusta el modelo GP, se optimiza

la función de adquisición para seleccionar el siguiente punto, se evalúa la función real en ese punto, y se actualiza el modelo con la nueva información. Este ciclo se repite hasta alcanzar un criterio de parada, como un número máximo de evaluaciones o una convergencia en la mejora del resultado [30].

Existen diversas librerías que implementan este algoritmo de forma accesible en Python, como Scikit-Optimize, GPyOpt y BoTorch [29]. Estas herramientas permiten configurar fácilmente la función objetivo, los límites del espacio de búsqueda y la estrategia de adquisición, y ofrecen soporte para extensiones como evaluaciones en paralelo o problemas multiobjetivo.

3. Metodología

3.1. Modelo de simulación de procesos de adsorción

Se implementó un modelo basado en el método de Monte Carlo Cinético para simular la dinámica de adsorción de metales pesados en agua. El sistema fue representado como una interfaz entre un material adsorbente sólido y una solución acuosa que contiene las especies contaminantes (adsorbatos). Para ello, se utilizó un arreglo bidimensional de dimensión $L \times L$ que simuló la distribución espacial de los sitios activos del adsorbente, donde cada sitio podía encontrarse en uno de dos estados: vacío (0) u ocupado (1) por un adsorbato.

La evolución dinámica del sistema se describe a través de procesos elementales que modifican el estado de los sitios activos en función de tres procesos elementales: adsorción, desorción y difusión superficial.

- **Adsorción**: incorporación de una especie contaminante en un sitio activo desocupado.
- **Desorción**: liberación de una especie previamente adsorbida desde un sitio ocupado.
- **Difusión**: salto entre sitios adyacentes disponibles de una especie adsorbida en la red.

Cada uno de estos procesos tiene asociada una tasa de transición específica, calculada según la ecuación (9), en función de su correspondiente energía de activación. Para dicha estimación, se asumió una razón de funciones de partición $\frac{q_{\mathrm{TS}}}{q_i} = 1$, y se utilizaron los siguientes valores físicos: $k_B = 8{,}617 \times 10^{-5}$ eV/K, $h = 4{,}1357 \times 10^{-15}$ eV·s, con la temperatura T expresada en kelvin (K). En consecuencia, la energía de activación $E_{\mathrm{act},ij}$ se expresó en electronvoltios (eV), y la tasa resultante k_{ij} se obtuvo en s^{-1}. La energía de activación se determinó a partir de la ecuación (8), despreciando los efectos del entorno, de la siguiente manera:

$$E_{\mathrm{ads}} = E_0^{\mathrm{ads}} + E_{\mathrm{int}}^{\mathrm{ads}} \cdot n_{ab}, \tag{13}$$

$$E_{\mathrm{des}} = E_0^{\mathrm{des}} + E_{\mathrm{int}}^{\mathrm{des}} \cdot n_{ab}, \tag{14}$$

$$E_{\mathrm{diff}} = E_0^{\mathrm{diff}} + E_{\mathrm{int}}^{\mathrm{diff}} \cdot n_{ab}, \tag{15}$$

Donde E_0 representa la barrera de energía base para la transición, y E_{int} corresponde a la energía de interacción entre partículas vecinas. El parámetro n_{ab} indica el número de vecinos ocupados en el entorno inmediato del sitio (a, b) de la red.

3.2. Tiempos de Monte Carlo

Para establecer una correspondencia explícita entre los pasos del algoritmo de Monte Carlo y los tiempos reales reportados en los experimentos, se introdujo un factor de conversión constante de 1×10^7 en la ecuación (12). Esta elección obedece a una estrategia de escalamiento orientada a facilitar la comparación temporal entre simulación y experimento. Dado que el presente trabajo constituye una exploración conceptual del modelo, cuyo propósito principal es evaluar su capacidad para reproducir curvas cinéticas de adsorción a partir de la simulación de procesos mesoscópicos. En este contexto, el foco está puesto en la forma de las curvas simuladas, en cómo los parámetros energéticos afectan cualitativamente su evolución, y en la posibilidad de deducir mecanismos subyacentes a partir de estas tendencias, más que en la predicción precisa de las escalas temporales absolutas o en la estimación exacta de los parámetros físicos.

3.3. Algoritmo de simulación

La evolución del sistema se llevó a cabo mediante un barrido estocástico sobre los sitios de la red. En cada iteración, se selecciona aleatoriamente un sitio, se determina la cantidad de primeros vecinos asociados a dicho sitio, se calculan las energías de activación y las tasas de transición correspondientes y, a continuación, se ejecuta el proceso de forma iterativa, tal como se describe en el algoritmo de la Sección 2.6.

Durante la simulación, el algoritmo permite registrar los valores de ocupación en instantes de tiempo definidos por un arreglo. Esto hace que el modelo sea adaptable a datos experimentales donde las mediciones se realizan en tiempos específicos, facilitando una comparación directa de los porcentajes de ocupación. A partir de estos registros, fue posible reconstruir las curvas de adsorción de los sistemas modelados.

3.4. Exploración de geometrías y condiciones de frontera

Se consideró una geometría hexagonal para representar la disposición espacial de los sitios en la red bidimensional, como se muestra en la Figura 5. En este tipo de red, cada sitio puede interactuar con hasta seis vecinos inmediatos. Se utilizaron diferentes tamaños de red, definidos por el parámetro L en una malla de dimensión $L\times L$, con el fin de analizar la influencia de la escala espacial en las curvas de adsorción obtenidas.

Para evitar efectos de borde que distorsionen la dinámica del sistema, se implementaron condiciones periódicas, donde los sitios ubicados en los extremos se conectan con los del borde opuesto, haciendo que la red se comporte topológicamente como un toro. Estas condiciones garantizan la homogeneidad espacial del sistema y resultan especialmente relevantes en procesos de difusión o interacciones locales, al eliminar discontinuidades que podrían introducir artefactos en los resultados simulados.

3.5. Evaluación paramétrica del modelo

Con el objetivo de analizar la coherencia del modelo frente a variaciones en sus parámetros fundamentales y caracterizar su comportamiento bajo diferentes configuraciones, se llevaron

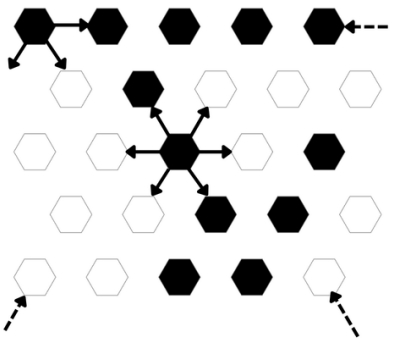

Figura 5: Representación de los vecinos inmediatos y de las condiciones de frontera en una red bidimensional hexagonal. Cada sitio puede interactuar con hasta seis vecinos adyacentes. Las flechas indican los sitios accesibles desde una celda central, mientras que las líneas punteadas ilustran la conexión entre bordes opuestos bajo condiciones de frontera periódicas.

a cabo simulaciones paramétricas de adsorción. Estas simulaciones permitieron observar la evolución del porcentaje de ocupación superficial al modificar sistemáticamente valores individuales de los parámetros del modelo.

Previamente, se consideraron curvas cinéticas experimentales de referencia, cuya dinámica general sirve como base para evaluar la plausibilidad física de las trayectorias generadas por el modelo. En esta etapa, las simulaciones están orientadas a explorar si las tendencias resultantes de diferentes configuraciones paramétricas reflejan de forma coherente el comportamiento observado, más allá de una coincidencia cuantitativa exacta con los datos experimentales.

En particular, se exploraron los siguientes componentes del sistema:

- **Barreras energéticas base**: Se evaluaron valores de E_0^{ads}, E_0^{des} y E_0^{diff}, que representan las barreras de activación para los procesos de adsorción, desorción y difusión, respectivamente.

- **Energías de interacción**: Se incorporaron términos $E_{\text{int}}^{\text{ads}}$ y $E_{\text{int}}^{\text{des}}$, que modifican las barreras base dependiendo del número de vecinos ocupados, permitiendo modelar efectos cooperativos o inhibitorios entre adsorbatos.

- **Difusión**: Se analizaron distintos escenarios con y sin movilidad superficial, para evaluar su impacto en la redistribución espacial de partículas y en la dinámica global del sistema.

- **Temperatura**: Se exploró su efecto como modulador de las tasas de transición a través del factor térmico en la expresión tipo Arrhenius.

- **Tamaño de red**: Se simularon redes bidimensionales de dimensión $L \times L$, considerando distintos valores de L, con el objetivo de evaluar la influencia del tamaño del sistema sobre la fracción de ocupación y los tiempos característicos del proceso de adsorción.

Las simulaciones se diseñaron de manera controlada, variando un solo parámetro por vez mientras los demás permanecían fijos, con el fin de aislar su efecto.

3.6. Datos experimentales

En este estudio se analizaron cinco curvas cinéticas de adsorción obtenidas experimentalmente, correspondientes a distintos sistemas adsorbente–adsorbato. En cada caso, el **adsorbato** corresponde a un ion metálico presente en solución acuosa (As^{5+} o Sb^{3+}), mientras que el **adsorbente** es la akaganeíta (β-FeOOH), ya sea en su forma pura o modificada mediante co-precipitación con los mismos contaminantes.

La expresión entre paréntesis en cada experimento indica las condiciones de síntesis del adsorbente. Por ejemplo, en "adsorción de As^{5+} (60 ppm Sb–As)", el material utilizado como adsorbente fue una akaganeíta sintetizada en presencia de 60 ppm de antimonio y arsénico, lo cual modifica sus propiedades superficiales. A partir de estas variaciones, se buscó evaluar cómo influye la composición del adsorbente en la eficiencia y velocidad de adsorción.

Los puntos de cada curva corresponden a mediciones realizadas en los mismos instantes de tiempo: [0, 1, 3, 6, 9, 12, 20, 40, 60] minutos.

Los experimentos considerados fueron los siguientes [31]:

- **As^{5+} (60 ppm Sb–As)**: Adsorción de As^{5+} utilizando akaganeíta co-precipitada en presencia de 60 ppm de Sb y As.

- **Sb (0.05 M–Sb)**: Adsorción de Sb^{3+} utilizando akaganeíta pura sintetizada a partir de una solución 0.05 M de $FeCl_3$.

- **Sb (60 ppm As–Sb)**: Adsorción de Sb^{3+} utilizando akaganeíta co-precipitada en presencia de 60 ppm de As y Sb.

- **Sb (120 ppm As–Sb)**: Adsorción de Sb^{3+} utilizando akaganeíta co-precipitada en presencia de 120 ppm de As y Sb.

- **Sb (120 ppm Sb–Sb)**: Adsorción de Sb^{3+} utilizando akaganeíta co-precipitada en presencia de 120 ppm de Sb.

3.7. Ajuste de parámetros mediante Optimización Bayesiana

Para ajustar los parámetros del modelo kMC y lograr una correspondencia cuantitativa con los datos experimentales, se implementó un procedimiento de optimización bayesiana mediante la función `gp_minimize` de la biblioteca `scikit-optimize`. El criterio de evaluación fue una función objetivo basada en el error cuadrático medio (MSE) entre los valores simulados de porcentaje de ocupación superficial y los datos experimentales registrados en instantes específicos de tiempo.

Este tipo de algoritmos de optimización requiere la definición de un subespacio de parámetros explorables, delimitado por rangos efectivos para cada variable del modelo. En este caso, se consideraron todos los procesos (adsorción, desorción y

difusión) y todos sus parámetros asociados debido al desconocimiento de los mecanismos internos que operan en los sistemas reales utilizados en los experimentos. Las variables ajustables incluyeron los parámetros energéticos correspondientes a dichos procesos (eqs. (13) to (15)), así como la temperatura del sistema y el tamaño de la red. Los rangos para cada uno de los parámetros se establecieron a partir de configuraciones del modelo que generaban curvas de adsorción plausibles, aplicando una variación porcentual simétrica (por ejemplo, $\pm 10\,\%$) respecto a los valores de referencia en dichas configuraciones. Esta estrategia permitió restringir la exploración a regiones del espacio paramétrico que no solo garantizan la viabilidad computacional (simulaciones ejecutables en tiempos razonables), sino también la generación de resultados coherentes con el comportamiento observado.

Como resultado del proceso de optimización, se identificó el conjunto de parámetros que mejor reprodujo las curvas de adsorción obtenidas experimentalmente.

3.8. Variabilidad estocástica del modelo

El método kMC se fundamenta en la generación de eventos estocásticos, por lo que simulaciones repetidas con los mismos parámetros pueden arrojar resultados ligeramente diferentes. Para mitigar esta variabilidad inherente y mejorar la representatividad de los resultados, se adoptaron dos estrategias complementarias.

En primer lugar, se aumentó el tamaño de la red simulada, lo que incrementa la cantidad de eventos posibles en un mismo intervalo temporal. Esta medida reduce la dispersión estadística asociada a los procesos aleatorios, aunque conlleva un mayor costo computacional por simulación.

En segundo lugar, para cada conjunto de parámetros óptimos se realizaron 100 simulaciones independientes. A partir de ellas, se calculó el promedio en cada punto temporal de las curvas cinéticas con el fin de reducir el efecto del ruido estocástico en los resultados.

3.9. Costo Computacional del Modelo

El tiempo de ejecución del modelo kMC se ve influenciado por el tamaño de la red y las barreras energéticas asociadas a los procesos simulados. En redes más grandes, se requiere un mayor número de eventos para alcanzar un mismo porcentaje de ocupación, lo que incrementa el tiempo total de simulación.

Además, cuando las barreras energéticas son bajas, las tasas de transición aumentan y los incrementos temporales (Δt) disminuyen. Esto implica que se necesitan más pasos de simulación para cubrir una misma escala temporal, lo que también prolonga la ejecución.

Estos factores deben considerarse al definir los parámetros del modelo, especialmente en esquemas donde se ejecutan múltiples simulaciones de manera iterativa.

3.10. Análisis del error de ajuste

Para evaluar la calidad del ajuste entre las simulaciones y los datos experimentales, se utilizaron varias métricas de error, entre ellas el error absoluto medio (MAE), el error cuadrático medio (MSE), la raíz del error cuadrático medio (RMSE), el coeficiente de determinación (R^2) y el coeficiente de determinación ajustado (R^2 ajustado). Como estrategia complementaria, se utilizaron gráficos de residuos construidos a partir de la diferencia $Q_{\text{exp}} - Q_{\text{modelo}}$, lo que permitió evaluar la adecuación del modelo y detectar posibles patrones sistemáticos de desviación.

3.11. Comparación de ajustes kMC vs Modelos Tradicionales

Para evaluar el desempeño del modelo kMC optimizado mediante ajuste bayesiano, se comparó su ajuste con el de modelos cinéticos tradicionales, como el de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. En todos los casos se utilizaron los mismos datos experimentales y se aplicaron métricas de error junto con el análisis de residuos. Los modelos tradicionales fueron ajustados en `Python` mediante el método `curve_fit` del paquete `scipy`.

3.12. Disponibilidad del código

Todo el código desarrollado para la implementación del modelo, así como los scripts utilizados en el procesamiento de resultados y generación de figuras, fue documentado y se encuentra disponible en un repositorio público, con el propósito de facilitar la trazabilidad, la reproducción y el acceso abierto a los contenidos técnicos del trabajo [32].

4. Resultados y Discusión

En esta sección se presentan los resultados del modelo kMC bajo diferentes configuraciones paramétricas, así como los ajustes realizados a datos experimentales mediante optimización bayesiana. El análisis incluye la evaluación del efecto de parámetros sobre la cinética de adsorción y la capacidad del modelo para reproducir las curvas observadas en distintos sistemas.

4.1. Evaluación paramétrica del modelo

En esta subsección se analiza la influencia de la variabilidad de los parámetros asociados a cada proceso (adsorción, desorción, difusión e interacciones) sobre la forma de las curvas cinéticas simuladas. En cada caso, se modificó únicamente el parámetro de interés, manteniendo constantes los demás y considerando solo los procesos incluidos en la sección correspondiente.

4.1.1. Efecto de la barrera energética en la adsorción

La Figura 6 presenta cuatro curvas simuladas para diferentes valores de la barrera de energía base de adsorción. Cada curva representa la evolución temporal de la cantidad adsorbida Q_t o fracción de ocupación, entendida como el porcentaje de sitios activos que han sido ocupados en función del tiempo. Además, al incrementar la energía, se aprecia una diferencia clara en la pendiente inicial y en la saturación entre las curvas. Aquellas asociadas a mayores energías exhiben una pendiente inicial más suave y alcanzan menores niveles de ocupación dentro del mismo intervalo de tiempo. Este comportamiento indica que una mayor barrera de energía reduce la probabilidad efectiva de adsorción, afectando tanto la rapidez del proceso en sus primeras etapas como su eficiencia global.

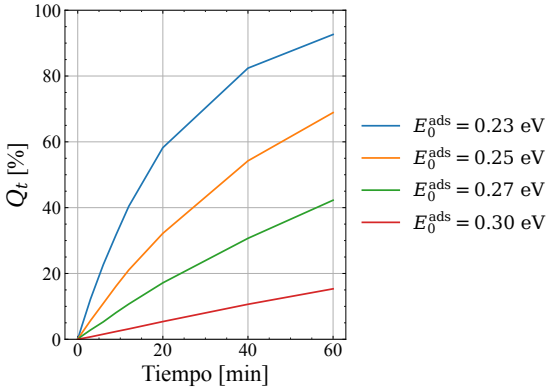

Figura 6: Evolución de la fracción de ocupación Q_t en función del tiempo para distintos valores de la barrera energética base de adsorción E_0^{ads}. Se observa que, al incrementar esta barrera, se reduce la velocidad de adsorción y el nivel de saturación alcanzado dentro del intervalo simulado.

4.1.2. Efecto de la Barrera de Desorción en la Adsorción

Al incorporar la desorción mediante una barrera energética E_0^{des}, y mantener fija la energía de adsorción en $E_0^{ads} = 0{,}25$ eV, se observa un cambio notable en la evolución temporal de la fracción de ocupación Q_t (Figura 7). A medida que disminuye la barrera de desorción, aumenta la probabilidad de que las partículas adsorbidas abandonen la superficie, lo que reduce la pendiente de las curvas y limita su nivel de saturación. En consecuencia, las trayectorias se vuelven más cóncavas con el tiempo.

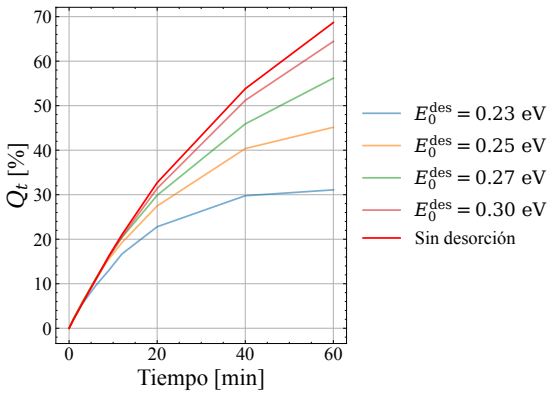

Figura 7: Evolución de la fracción de ocupación Q_t en función del tiempo para distintos valores de la barrera energética de desorción E_0^{des}, manteniendo fija la energía de adsorción en $E_0^{ads} = 0{,}25$ eV. La curva en rojo representa el caso sin desorción. Se observa que, a menor barrera de desorción, las partículas adsorbidas abandonan la superficie con mayor facilidad, lo que reduce la acumulación total en el tiempo.

4.1.3. Modulación del proceso de adsorción por interacciones locales

La Figura 8 muestra el efecto de la energía de interacción entre primeros vecinos E_{int}^{ads} sobre el proceso de adsorción, considerando únicamente este evento con una energía base fija de $E_0^{ads} = 0{,}25$ eV. Se observa que valores negativos de E_{int}^{ads} reducen la barrera energética efectiva, lo que incrementa la probabilidad de adsorción y genera pendientes iniciales más pronunciadas. En contraste, valores positivos aumentan la barrera, ralentizan el proceso y conducen a curvas más cóncavas, con menores niveles de saturación.

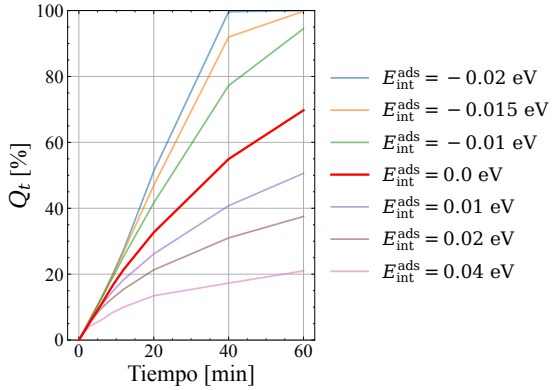

Figura 8: Evolución de la fracción de ocupación Q_t en función del tiempo para distintos valores de la energía de interacción entre primeros vecinos durante el proceso de adsorción E_{int}^{ads}, manteniendo fija la barrera base en $E_0^{ads} = 0{,}25$ eV. Se observa que valores negativos de E_{int}^{ads} favorecen el proceso de adsorción al disminuir la barrera efectiva, mientras que valores positivos la incrementan y reducen tanto la velocidad inicial como la saturación final.

Si ahora se consideran los procesos de adsorción y desorción, pero con una energía de interacción asociada únicamente a la desorción E_{int}^{des}, como se muestra en la Figura 9, se observa un comportamiento opuesto al encontrado para E_{int}^{ads} (Figura 8). En este caso, valores positivos de E_{int}^{des} disminuyen la barrera efectiva y favorecen la desorción, lo que conduce a una menor saturación. Por el contrario, valores negativos incrementan la barrera energética, reducen la probabilidad de desorción y permiten una mayor acumulación sobre la superficie.

Cabe destacar que el efecto de la energía de interacción, ya sea asociada al proceso de adsorción o desorción, depende directamente de la presencia de vecinos ocupados. Por esta razón, su influencia no es significativa en los primeros instantes del proceso, cuando la superficie se encuentra mayoritariamente vacía. A medida que aumenta la fracción de ocupación y se incrementa la probabilidad de encontrar vecinos inmediatos, estos términos de interacción comienzan a modificar de forma más pronunciada las barreras energéticas efectivas. En consecuencia, el impacto de los parámetros E_{int}^{ads} y E_{int}^{des} se manifiesta principalmente en etapas más avanzadas del tiempo, afectando la forma de las curvas de adsorción y los niveles de saturación alcanzados.

4.1.4. Efecto de la Difusión sobre la configuración local de interacciones

El proceso de difusión adquiere especial relevancia cuando se incorpora la interacción entre vecinos, ya que la redistribución de las partículas en la red altera la probabilidad de que los sitios estén rodeados por mayor o menor número de vecinos

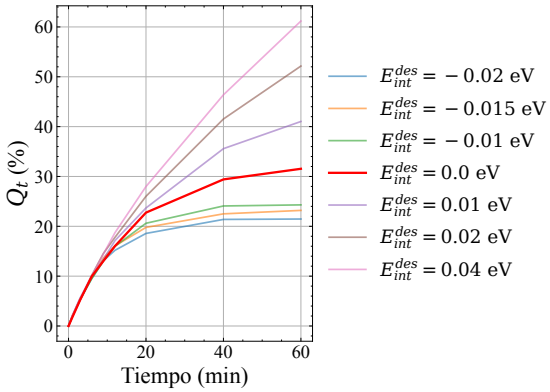

Figura 9: Evolución de la fracción de ocupación Q_t en función del tiempo para distintos valores de la energía de interacción asociada a la desorción $E_{\text{int}}^{\text{des}}$, considerando una energía base de adsorción $E_0^{\text{ads}} = 0{,}25$ eV y una barrera de desorción $E_0^{\text{des}} = 0{,}23$ eV. Se observa que valores positivos de $E_{\text{int}}^{\text{des}}$ reducen la barrera efectiva y favorecen la desorción, mientras que valores negativos la incrementan y permiten una mayor acumulación sobre la superficie.

ocupados. Esto, a su vez, modifica localmente la probabilidad de que ocurran eventos de adsorción o desorción, dependiendo del tipo de interacción considerada.

En este sentido, la difusión actúa como un mecanismo que modula el efecto de las interacciones entre adsorbatos, al favorecer configuraciones más o menos cooperativas. Este comportamiento se evidencia en las Figuras 10 y 11, donde se observan diferencias en la evolución de la ocupación superficial según el tipo de interacción incluida en el modelo.

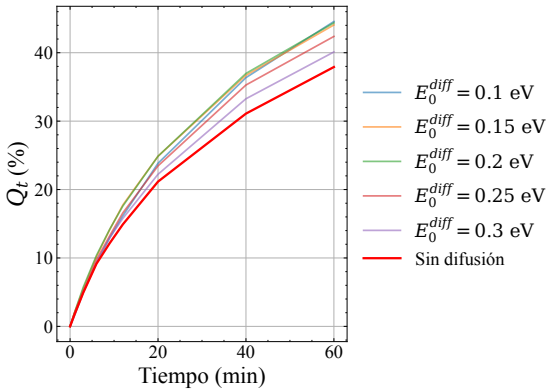

Figura 10: Evolución de la fracción de ocupación Q_t en función del tiempo para distintos valores de la barrera energética de difusión E_0^{diff}, considerando una energía de adsorción $E_0^{\text{ads}} = 0{,}25$ eV y una energía de interacción $E_{\text{int}}^{\text{ads}} = 0{,}02$ eV. Se observa que la incorporación del proceso de difusión facilita la redistribución de partículas, lo que favorece la ocupación de sitios con mayor interacción y acelera la dinámica del sistema.

En particular, la Figura 10 muestra que, cuando se incluye una interacción en la adsorción con $E_{\text{int}}^{\text{ads}} = 0{,}02$ eV, la presencia de difusión genera curvas más empinadas y con mayor ocupación final, especialmente para barreras de difusión bajas. En contraste, la Figura 11, que incorpora una interacción en la desorción con $E_{\text{int}}^{\text{des}} = 0{,}02$ eV, revela que la difusión produce una separación más marcada entre las curvas correspondientes a distintos valores de E_0^{diff}. Se observa que, para valores bajos de E_0^{diff}, la ocupación superficial tiende a estabilizarse más rápidamente y las curvas alcanzan un nivel de saturación menor.

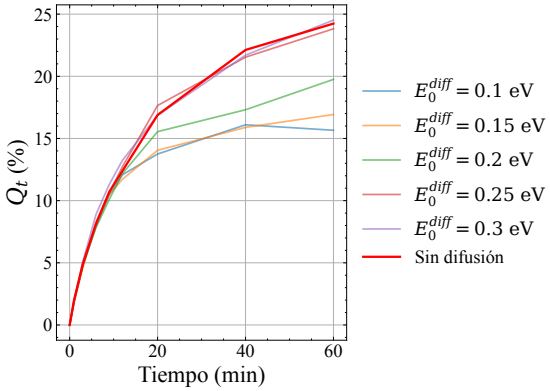

Figura 11: Evolución de la fracción de ocupación Q_t en función del tiempo para distintos valores de la barrera energética de difusión E_0^{diff}, considerando una energía de adsorción $E_0^{\text{ads}} = 0{,}25$ eV, una energía de desorción $E_0^{\text{des}} = 0{,}20$ eV y una interacción asociada a la desorción $E_{\text{int}}^{\text{des}} = 0{,}02$ eV. La curva roja representa el caso sin difusión. Se observa que la incorporación del proceso difusivo facilita la reorganización espacial de las partículas, promoviendo una mayor ocupación en configuraciones donde la desorción está penalizada por la interacción con vecinos.

4.1.5. Efecto del tamaño de red y la temperatura en la Adsorción

Las Figuras 12 y 13 muestran, respectivamente, la influencia del tamaño de la red y de la temperatura sobre el proceso de adsorción. En la Figura 12 se observa que, al incrementar el tamaño de la red, la fracción ocupada disminuye, dado que la misma cantidad de partículas se distribuye sobre un número mayor de sitios. Como la ocupación se expresa en términos porcentuales, una red más grande implica que se requiere más tiempo para alcanzar niveles equivalentes de cobertura superficial. Por otro lado, la Figura 13 muestra que un aumento en la temperatura favorece la adsorción, ya que el sistema dispone de mayor energía térmica para superar la barrera energética asociada a este proceso.

Estos resultados indican que el tamaño de la red, por sí solo, no determina la eficiencia del proceso de adsorción. Una red extensa puede representar tanto un adsorbente físicamente grande como uno pequeño con alta densidad de sitios activos, pero su desempeño depende de factores adicionales. Las simulaciones previas (Figuras 6 a 11) muestran que propiedades como la energía de adsorción, las interacciones entre partículas y la difusión juegan un papel crucial en la evolución del sistema. En particular, las energías E_0^{ads} y $E_{\text{int}}^{\text{ads}}$ influyen directamente en la probabilidad de adsorción y en la forma de la curva, mientras que la difusión modula el efecto de las interacciones locales al redistribuir las partículas sobre la superficie. Por tanto, la eficiencia del adsorbente no depende únicamente del número de

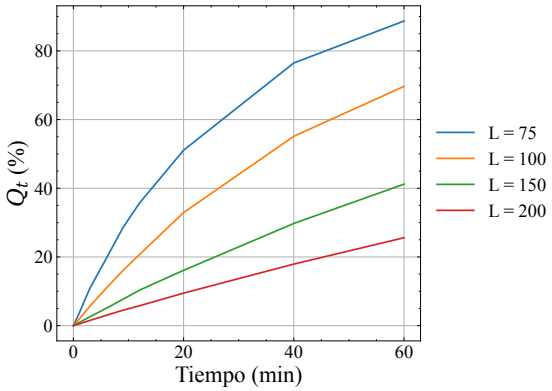

Figura 12: Evolución de la fracción de ocupación Q_t en función del tiempo para distintos tamaños de red $L \times L$. Se observa que, al aumentar el tamaño de la red, la fracción ocupada disminuye, ya que un mayor número de sitios implica que se requiere más tiempo para alcanzar niveles equivalentes de cobertura superficial.

sitios disponibles, sino también de su accesibilidad y características fisicoquímicas.

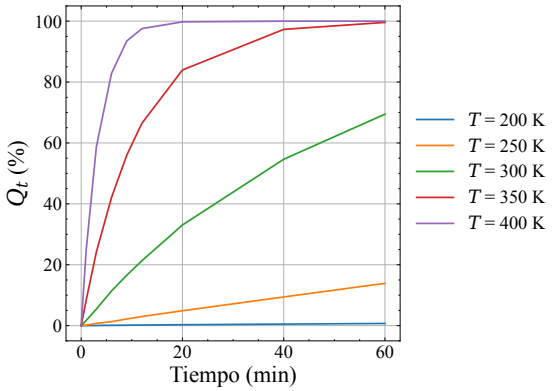

Figura 13: Evolución de la fracción de ocupación Q_t en función del tiempo para diferentes temperaturas del sistema. Se observa que un incremento en la temperatura acelera el proceso de adsorción, permitiendo superar con mayor facilidad la barrera energética asociada y alcanzando niveles más altos de ocupación en menor tiempo.

4.2. Ajuste de Curvas Cinéticas Mediante Simulación kMC

La Figura 14 presenta los resultados del ajuste cinético realizado mediante simulaciones kMC sobre datos experimentales de adsorción, descritos en la Sección 3.6, correspondientes a cinco sistemas con diferentes combinaciones adsorbente–adsorbato. En general, se observa una correspondencia razonable entre las curvas simuladas y los datos experimentales, con una buena reproducción de la tendencia creciente y del comportamiento de saturación. Además, el análisis de los residuos (parte inferior de la Figura 14) revela la presencia de ciertos patrones sistemáticos en algunos experimentos, particularmente en aquellos con antimonio (Sb), tanto en presencia de arsénico como en configuraciones puras, como los sistemas Sb–Sb y As–Sb.

En estos casos, los residuos presentan trayectorias con formas regulares, como curvaturas simétricas o tendencias crecientes sostenidas (incluso con patrones en forma de "V"), lo que indica desviaciones sistemáticas del modelo respecto a los datos experimentales, especialmente en las primeras y últimas etapas del proceso. Cabe señalar que las desviaciones más grandes suelen concentrarse en los primeros 1–3 minutos, lo cual es habitual en este tipo de sistemas, ya que corresponde a la fase más dinámica del proceso de adsorción, donde ocurren los cambios más bruscos en la ocupación de los sitios activos.

La Tabla 1 presenta las métricas de error asociadas al ajuste del modelo kMC para cada experimento. Los resultados muestran un desempeño particularmente destacado en el sistema de adsorción de Sb sobre β-FeOOH 0.05 M–Sb, con los valores más bajos de error absoluto medio (MAE = 0.2880) y raíz del error cuadrático medio (RMSE = 0.3513), lo que refleja un ajuste preciso y consistente con los residuos observados. La adsorción de As^{5+} (60 ppm Sb–As) también presentó buen desempeño, con MAE = 0.3582 y RMSE = 0.4251.

En contraste, los ajustes para los sistemas Sb–Sb (60 y 120 ppm) y As–Sb (120 ppm) mostraron errores significativamente mayores, con valores de MAE entre 0.7461 y 0.8634, y RMSE entre 0.9723 y 1.0742. Estas diferencias coinciden con la presencia de residuos sistemáticos en esos casos, especialmente durante las etapas iniciales del proceso.

A pesar de estas variaciones, todos los coeficientes de determinación fueron altos ($R^2 > 0{,}991$), lo que indica una buena capacidad del modelo para capturar la tendencia general de las curvas de adsorción.

La Tabla 2 presenta los parámetros óptimos empleados para simular las curvas de adsorción en cada experimento. Estos valores permiten interpretar cómo las características particulares de cada sistema influyen en la forma específica de las curvas ajustadas mediante el modelo kMC.

Un primer patrón evidente es que las curvas con saturaciones más altas tienden a asociarse con valores bajos de energía de adsorción base. En contraste, aquellas con saturaciones finales más bajas, pero formas similares entre sí, comparten valores cercanos a $E_0^{\text{ads}} = 0{,}08$ eV. Esto sugiere que el parámetro E_0^{ads} actúa como un regulador principal de la capacidad máxima alcanzada en el sistema.

Un caso particular es el sistema Sb–Sb a 60 ppm, que presenta la energía de adsorción base más baja ($E_0^{\text{ads}} = 0{,}0012$) y una red relativamente pequeña (315×315 sitios), lo cual favorece una saturación rápida. No obstante, a pesar de este crecimiento inicial acelerado, la curva de adsorción tiende a aplanarse en tiempos posteriores. Este comportamiento puede atribuirse a la interacción negativa observada en el proceso de desorción ($E_{\text{int}}^{\text{des}} = -0{,}0153$), la cual incrementa la probabilidad de desorción a medida que se acumulan vecinos alrededor de un sitio ocupado. Como resultado, se restringe el crecimiento sostenido de la ocupación superficial, ya que la presencia de sitios ocupados favorece la pérdida de adsorbato en lugar de su retención. Esta dinámica es coherente con la forma aplanada de las curvas simuladas en la Figura 9, observada específicamente cuando $E_{\text{int}}^{\text{des}}$ toma valores negativos. La Figura 15 muestra la evolución espacial de la red de ocupación para este sistema, donde se ob-

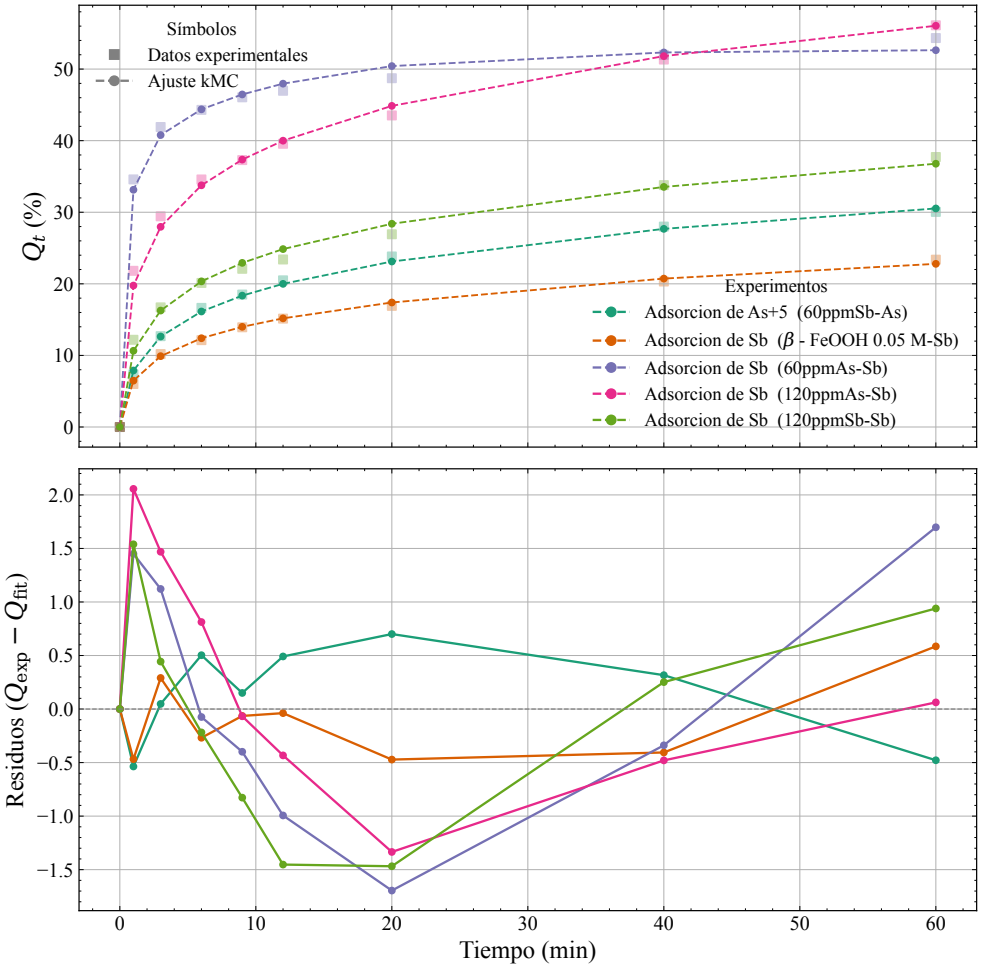

Figura 14: Ajuste de curvas cinéticas experimentales mediante simulación kMC (parte superior) y residuos correspondientes ($Q_{exp} - Q_{sim}$) en función del tiempo (parte inferior), para cinco sistemas adsorbente–adsorbato.

Experimento	**MAE**	**MSE**	**RMSE**	R^2	$R^2_{ajustado}$
As^{5+} (60 ppm Sb–As)	0.36	0.18	0.43	0.998	0.998
Sb (β–FeOOH 0.05 M–Sb)	0.29	0.12	0.35	0.997	0.997
Sb (60 ppm Sb–Sb)	0.86	1.15	1.07	0.995	0.995
Sb (120 ppm As–Sb)	0.75	1.03	1.01	0.996	0.995
Sb (120 ppm Sb–Sb)	0.79	0.95	0.97	0.992	0.991

Tabla 1: Métricas de error (MAE, MSE, RMSE) y coeficientes de determinación (R^2, $R^2_{ajustado}$) para el ajuste de las curvas cinéticas experimentales mediante el modelo kMC.

Experimento	E_0^{ads} (eV)	E_{int}^{ads} (eV)	E_0^{des} (eV)	E_{int}^{des} (eV)	E_0^{diff} (eV)	E_{int}^{diff} (eV)	Tamaño de red
As^{5+} (60 ppm Sb–As)	0.082	0.042	0.272	0.068	0.160	0.160	765×765
Sb (β–FeOOH 0.05 M–Sb)	0.087	0.051	0.147	0.149	0.593	0.085	658×658
Sb (60 ppm Sb–Sb)	0.001	0.081	0.235	−0,015	0.212	−0,039	315×315
Sb (120 ppm As–Sb)	0.039	0.035	0.272	0.272	0.640	0.069	727×727
Sb (120 ppm Sb–Sb)	0.080	0.040	0.272	0.111	0.187	0.160	600×600

Tabla 2: Parámetros energéticos óptimos empleados en el ajuste cinético para cada sistema. Todos los valores están en electronvoltios (eV), y la temperatura se fijó en $T = 300$ K. El tamaño de red se expresa como $L \times L$, donde L es el número de sitios por lado.

serva una cobertura rápida en las primeras etapas del proceso, seguida por una distribución más dispersa y estable, compatible con una ralentización del avance de la adsorción.

La coincidencia de valores idénticos en algunos parámetros para distintos experimentos se debe a que la optimización se llevó a cabo en una región restringida, definida por la variabilidad porcentual de una única curva de referencia, como se explicó en la Sección 3.7. En estos casos, el modelo no encuentra necesario modificar dichos parámetros, al considerar que su valor original ya proporciona un ajuste suficiente dentro del espacio explorado. Además, esta estabilidad en ciertos valores podría estar indicando que dichos parámetros tienen un impacto leve o incluso insignificante sobre la forma de la curva, al menos dentro de los rangos considerados, lo cual limita su influencia efectiva en el proceso de optimización.

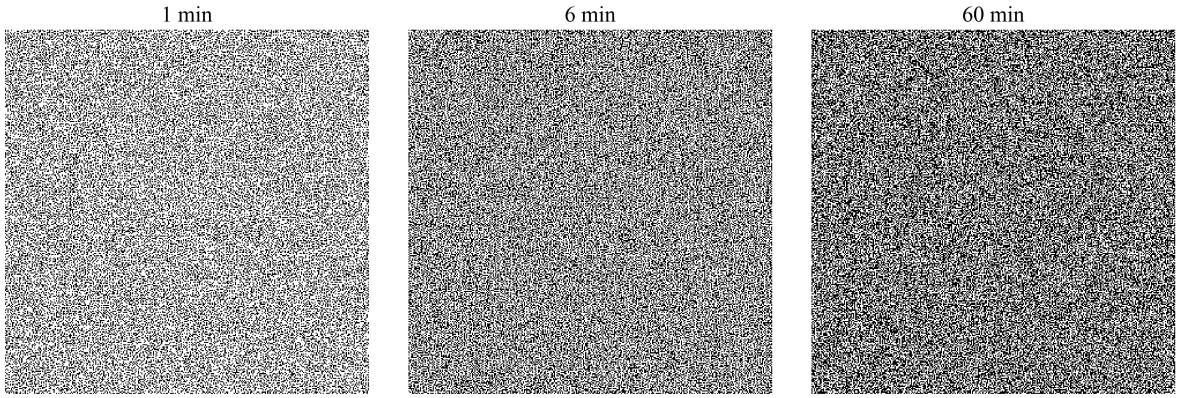

Figura 15: Evolución de la red de ocupación simulada mediante el modelo kMC para tres tiempos representativos del proceso de adsorción (1, 6 y 60 minutos), correspondiente al experimento de adsorción de Sb (60 ppm Sb–Sb). Las zonas oscuras indican los sitios ocupados por el adsorbato.

4.3. Comparación del Desempeño de Modelos Cinéticos

La Figura 16 presenta los resultados del ajuste cinético de los datos experimentales mediante tres modelos tradicionales y el modelo de Monte Carlo Cinético (kMC). Visualmente, se observa que las curvas generadas por los modelos Elovich y kMC se aproximan con mayor consistencia a los datos empíricos en todo el intervalo de tiempo considerado. En contraste, el modelo de pseudo-primer orden muestra desviaciones más pronunciadas, especialmente en las etapas iniciales y finales del proceso.

El análisis de residuos, definido como $Q_{\text{exp}} - Q_{\text{modelo}}$, permite identificar patrones sistemáticos en la calidad del ajuste. Los residuos correspondientes a los modelos Elovich y kMC se mantienen dentro de un rango estrecho y sin una estructura evidente, lo cual sugiere una adecuada representación de los datos. Por el contrario, el modelo de pseudo-primer orden presenta residuos de mayor magnitud y con una tendencia definida, indicando limitaciones en su capacidad descriptiva.

Las métricas resumidas en la Tabla 3 respaldan estos hallazgos. El modelo Elovich alcanza los valores más bajos de error (MAE = 0.13761; RMSE = 0.17727) y un coeficiente de determinación elevado (R^2 = 0,99962). El modelo kMC también obtiene resultados consistentes, con errores moderadamente bajos (MAE = 0.35821; RMSE = 0.42511) y un R^2 de 0.99783. Los modelos de pseudo-segundo orden y pseudo-n orden presentan un desempeño intermedio, mientras que el modelo de pseudo-primer orden evidencia la menor capacidad de ajuste, con un RMSE superior a 2 y un R^2 por debajo de 0.95.

En conjunto, los resultados indican que, para este conjunto de datos, tanto el modelo Elovich como el modelo kMC ofrecen un ajuste razonablemente cercano al comportamiento experimental. Si bien el modelo Elovich presenta métricas ligeramente superiores, el modelo kMC representa una alternativa complementaria de interés, especialmente por su fundamento basado en procesos estocásticos y su potencial para incorporar mecanismos fisicoquímicos adicionales.

4.4. Simulación de Curvas Similares a partir de Conjuntos de Parámetros Distintos

En ciertos casos, es posible obtener curvas cinéticas similares a partir de configuraciones paramétricas diferentes. Esto puede ocurrir, por ejemplo, cuando algunos procesos como la difusión tienen una influencia marginal sobre la evolución global del sistema. En tales situaciones, distintos conjuntos de parámetros pueden conducir a resultados comparables en términos de cobertura superficial a lo largo del tiempo, pese a describir mecanismos internos distintos.

Este fenómeno resalta la existencia de regiones del espacio paramétrico que producen respuestas simuladas prácticamente indistinguibles, lo que plantea desafíos para la identificación única de parámetros a partir de datos experimentales. Una forma de descartar procesos con efecto marginal es evaluar el im-

pacto que tienen las variaciones en sus parámetros asociados sobre la forma de las curvas simuladas. Si estas variaciones no producen cambios significativos, es razonable considerar que dichos mecanismos tienen un papel secundario en el comportamiento cinético del sistema.

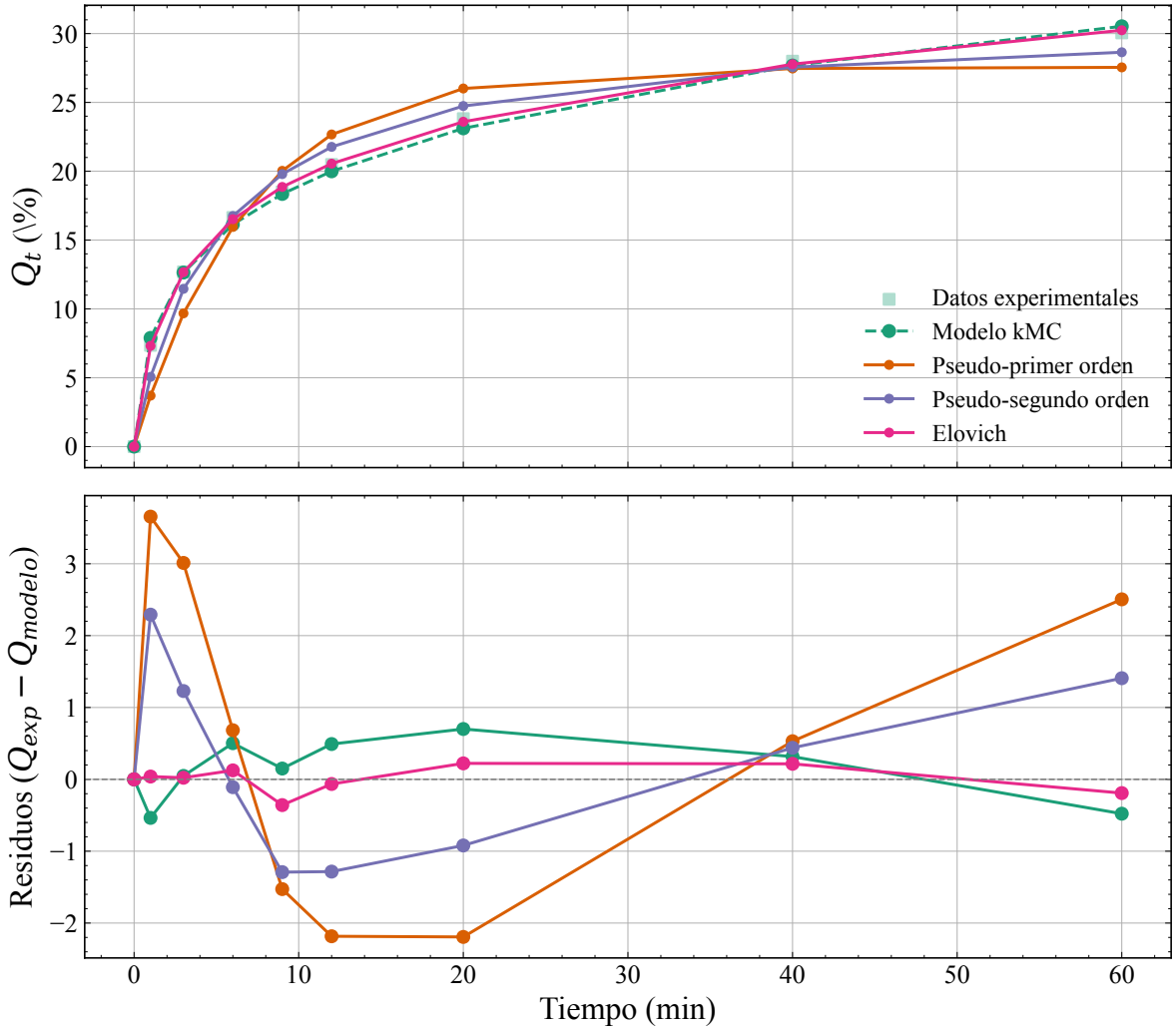

Figura 16: Comparación del desempeño de distintos modelos cinéticos en el ajuste de datos experimentales de adsorción (parte superior) y en los residuos correspondientes ($Q_{\text{exp}} - Q_{\text{modelo}}$) en función del tiempo (parte inferior). Se incluyen el modelo kMC, los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, y el modelo de Elovich.

Modelo	**MAE**	**RMSE**	**MSE**	R^2	R^2_{ajustado}
Modelo kMC	0.36	0.43	0.18	0.998	0.998
Pseudo-primer orden	1.81	2.14	4.60	0.945	0.927
Pseudo-segundo orden	1.00	1.21	1.46	0.983	0.977
Elovich	0.14	0.18	0.03	0.999	0.999

Tabla 3. Comparación de métricas de error (MAE, RMSE, MSE) y coeficientes de determinación ($R^2, R^2_{\text{ajustado}}$) para distintos modelos cinéticos aplicados al ajuste de los datos experimentales de adsorción.

5. Conclusiones

El presente trabajo permitió evaluar la capacidad de un modelo cinético de Monte Carlo (kMC) para simular procesos de adsorción de metales pesados en sistemas heterogéneos. A partir de los resultados obtenidos, se destacan las siguientes conclusiones:

- El modelo kMC logró reproducir adecuadamente la forma general de las curvas de adsorción experimentales, incluyendo la fase de saturación, con discrepancias más notorias en la etapa inicial del proceso. Esta afirmación se sustenta en los altos valores de coeficiente de determinación obtenidos en todos los sistemas evaluados ($R^2 > 0{,}991$), así como en las métricas de error que reflejan un desempeño especialmente preciso en sistemas como la adsorción de Sb sobre β–FeOOH. El análisis de los residuos reveló que las desviaciones más significativas tienden a concentrarse durante los primeros minutos del proceso, lo cual es consistente con la mayor dinámica de cambio en esa etapa. Aunque en algunos experimentos se observaron sesgos sistemáticos en los residuos, estos no necesariamente reflejan una limitación estructural del modelo, sino más bien la ausencia de ciertos procesos que no fueron considerados explícitamente en la formulación original.

- En comparación con los modelos cinéticos tradicionales, el modelo kMC presentó errores globales menores que los modelos de primer y segundo orden. Aunque los errores fueron ligeramente superiores al modelo de Elovich, la distribución de residuos obtenida mediante simulaciones kMC fue más equilibrada y menos sujeta a tendencias sistemáticas. Esto respalda su utilidad como herramienta de modelado cuando se busca representar con mayor realismo fisicoquímico y espacial la dinámica de adsorción.

- La optimización bayesiana facilitó el ajuste automático de los parámetros del modelo kMC, permitiendo una mejor correspondencia con los datos experimentales y ayudando a interpretar el efecto de los parámetros sobre la dinámica de adsorción.

- La variabilidad estocástica inherente al algoritmo se hace más evidente cuando el número total de eventos simulados es bajo. Esta variabilidad puede reducirse aumentando el tamaño de la red o ajustando las tasas de transición para que se requieran más eventos antes de alcanzar un mismo nivel de ocupación.

- En el modelo considerado, las barreras energéticas (adsorción, desorción, difusión e interacción) constituyen parámetros efectivos que integran múltiples mecanismos fisicoquímicos subyacentes, tales como atracción electrostática, enlaces químicos, efectos de confinamiento y restricciones geométricas. Aunque no discriminan entre ellos, permiten reproducir cualitativamente las etapas del proceso de adsorción descritas en la Sección 2.1.

- Una red extensa de sitios activos puede representar un adsorbente físicamente grande o uno pequeño con alta densidad de sitios disponibles. La eficiencia no depende solo del tamaño, sino de la accesibilidad y propiedades de dichos sitios, como la afinidad química, la energía de adsorción y la estructura superficial.

- Diferentes combinaciones de parámetros pueden generar curvas cinéticas similares. Esto impide deducir de forma unívoca los mecanismos subyacentes a partir del ajuste a una única curva experimental. Sin embargo, el análisis detallado de configuraciones particulares sigue siendo valioso para explorar escenarios físicamente plausibles y comprender el efecto de cada parámetro sobre la dinámica del sistema.

- La introducción de un factor de conversión temporal en el modelo fortalece su utilidad, al permitir enfocar el análisis en la evaluación cualitativa de las curvas cinéticas y en su capacidad para capturar tendencias dinámicas y mecanismos subyacentes del proceso de adsorción, más allá de una predicción precisa de escalas absolutas.

- El algoritmo desarrollado en esta investigación posee el potencial de aplicarse en otros procesos de reacción en superficies, particularmente aquellos donde intervienen dinámicas estocásticas, barreras energéticas localizadas o heterogeneidad estructural. Su arquitectura modular y la posibilidad de incorporar distintos mecanismos lo hacen adaptable a sistemas como la catálisis heterogénea, el crecimiento de películas delgadas o la formación de cristales.

5.1. Perspectivas de investigación

- El espacio de búsqueda en la optimización de parámetros mediante kMC debe restringirse a regiones viables computacionalmente. Penalizar simulaciones con tiempos excesivos mediante ajustes en la función de costo, como aumentar el error cuando se superan ciertos umbrales de iteraciones, constituye una estrategia eficiente para evitar regiones del espacio paramétrico no viables.

- Debido a que el sistema registra la ocupancia en momentos cercanos a los solicitados, pueden presentarse fluctuaciones no representativas. Promediar los valores en una ventana temporal adyacente puede ofrecer una estimación más robusta, especialmente cuando se comparan con datos experimentales muestreados a intervalos discretos.

- La implementación de algoritmos de lista de eventos, que asignan tiempos programados a cada evento futuro en una cola priorizada, podría mejorar la eficiencia y precisión del modelo, especialmente en simulaciones donde los eventos compiten con tasas similares.

- Para capturar heterogeneidad estructural o química en la superficie del adsorbente, puede asignarse una distribución espacial de energías base de adsorción. Por ejemplo, al simular poros o grietas mediante sitios con mayores barreras

de desorción, se puede reproducir el fenómeno de atrapamiento en estructuras porosas.

- Resulta pertinente explorar extensiones del modelo para incluir procesos de adsorción multicapa, los cuales se presentan frecuentemente en sistemas reales con superficies heterogéneas o cuando la saturación superficial no detiene por completo el proceso.
- Es posible explorar otros modelos de optimización o incorporar nuevas consideraciones en la función de costo.
- Una perspectiva metodológica interesante es el entrenamiento de un modelo de clasificación a partir de configuraciones paramétricas previamente identificadas como plausibles. Dicho modelo podría predecir el conjunto de parámetros más cercano a una curva experimental dada, permitiendo restringir de manera informada el rango de búsqueda para optimización posterior.

Agradecimientos

Este trabajo fue posible gracias al apoyo de la ***Fundación Universidad de Antioquia***, a través del convenio de cooperación ***N.º INVERSIÓN SOCIAL – 2025 – 0130***, el cual financió una investigación orientada al estudio del crecimiento de cristales de hemozoína. En el marco de dicha investigación se desarrolló y aplicó el modelo cinético de Monte Carlo que también fue empleado en el presente estudio.

Se agradece igualmente a la profesora Karen Edilma García del ***Grupo de Estado Sólido*** de la ***Universidad de Antioquia*** por proporcionar los datos experimentales utilizados. Asimismo, se reconoce el respaldo del proyecto ***Fabricación, Caracterización y Uso de Nanoadsorbentes Magnéticos Basados en Akaganitas y Ferritas Funcionalizadas con EDTA para Adsorber Metales Pesados en Agua***, tanto por su apoyo financiero como por su contribución a la formación del autor como joven investigador.

Finalmente, se agradece al profesor Hernan David Salinas Jimenez, asesor de este trabajo, y al profesor Cesar Augusto Barrero Meneses, coasesor, por su orientación, así como por su constante paciencia y disposición a lo largo del desarrollo de esta investigación.

Referencias

[1] Fabián Fernández-Luqueño et al. "Heavy metal pollution in drinking water-a global risk for human health: A review". En: 7 (jul. de 2013), págs. 567-584.

[2] Mahipal Singh Sankhla et al. "Heavy Metals Contamination in Water and their Hazardous Effect on Human Health-A Review". En: *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 5 (10 oct. de 2016), págs. 759-766. ISSN: 23197692. DOI: 10.20546/ijcmas.2016.510.082.

[3] Sughosh Madhav et al. "Water Pollutants: Sources and Impact on the Environment and Human Health". En: Springer, 2020, págs. 43-62. DOI: 10.1007/978-981-15-0671-0_4.

[4] Jessica Briffa, Emmanuel Sinagra y Renald Blundell. "Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans". En: *Heliyon* 6.9 (2020), e04691. ISSN: 2405-8440. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844020315346.

[5] Peng Zhang et al. "Water Quality Degradation Due to Heavy Metal Contamination: Health Impacts and Eco-Friendly Approaches for Heavy Metal Remediation". En: *Toxics* 11 (sep. de 2023), pág. 828. DOI: 10.3390/toxics11100828.

[6] Sonali R. Dhokpande et al. "A review outlook on methods for removal of heavy metal ions from wastewater". En: *Separation and Purification Technology* 350 (2024), pág. 127868. ISSN: 1383-5866. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127868. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586624016071.

[7] Zarifeh Raji et al. "Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review". En: *Waste* 1.3 (2023), págs. 775-805. ISSN: 2813-0391. DOI: 10.3390/waste1030046. URL: https://www.mdpi.com/2813-0391/1/3/46.

[8] Susmita Sen Gupta y Krishna G. Bhattacharyya. "Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review". En: *Advances in Colloid and Interface Science* 162.1 (2011), págs. 39-58. ISSN: 0001-8686. DOI: https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868611000030.

[9] Qili Hu, Shuyue Pang y Dan Wang. "In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models: A Critical Review". En: *Separation & Purification Reviews* 51.3 (2022), págs. 281-299. DOI: 10.1080/15422119.2021.1922444. eprint: https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1922444. URL: https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1922444.

[10] Jianlong Wang y Xuan Guo. "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods". En: *Journal of Hazardous Materials* 390 (2020), pág. 122156. ISSN: 0304-3894. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389420301448.

[11] Abidemi Anthony Sangoremi. “Adsorption Kinetic Models and Their Applications: A Critical Review”. En: *International Journal of Research and Scientific Innovation (IJRSI)* 12.5 (mayo de 2025). Received 02 May 2025; Accepted 07 May 2025; Published 29 May 2025, págs. 245-258. DOI: 10.51244/IJRSI.2025.120500019. URL: https://rsisinternational.org/journals/ijrsi/articles/adsorption-kinetic-models-and-their-applications-a-critical-review/.

[12] M. Pineda y M. Stamatakis. “Kinetic Monte Carlo simulations for heterogeneous catalysis: Fundamentals, current status, and challenges”. En: *The Journal of Chemical Physics* 156.12 (mar. de 2022), pág. 120902. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/5.0083251. eprint: https://pubs.aip.org/aip/jcp/article-pdf/doi/10.1063/5.0083251/20034566/120902_1_5.0083251.pdf. URL: https://doi.org/10.1063/5.0083251.

[13] Mie Andersen, Chiara Panosetti y Karsten Reuter. “A Practical Guide to Surface Kinetic Monte Carlo Simulations”. En: *Frontiers in Chemistry* 7 (abr. de 2019). ISSN: 2296-2646. DOI: 10.3389/fchem.2019.00202. URL: http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2019.00202.

[14] Tanyakarn Treeratanaphitak, Mark D. Pritzker y Nasser Mohieddin Abukhdeir. “Kinetic Monte Carlo simulation of electrodeposition using the embedded-atom method”. En: *Electrochimica Acta* 121 (2014), págs. 407-414. ISSN: 0013-4686. DOI: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.166. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468614000188.

[15] Eugene Ustinov. “Kinetic Monte Carlo approach for molecular modeling of adsorption”. En: *Current Opinion in Chemical Engineering* 24 (2019). Materials engineering: bio-derived/bio-inspired materials Separations Engineering: advances in adsorption, págs. 1-11. ISSN: 2211-3398. DOI: https://doi.org/10.1016/j.coche.2018.12.004. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211339818300819.

[16] Inna Kurganskaya, Nabeel Khan Niazi y Andreas Luttge. “A modeling approach for unveiling adsorption of toxic ions on iron oxide nanocrystals”. En: *Journal of Hazardous Materials* 417 (2021), pág. 126005. ISSN: 0304-3894. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126005. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389421009699.

[17] Ahmad Ahmad et al. “A DFT-based kinetic Monte Carlo simulation of multiphase oxide-metal thin film growth”. En: *Journal of Applied Physics* 135.9 (mar. de 2024), pág. 095307. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/5.0189427. eprint: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/doi/10.1063/5.0189427/19729985/095307_1_5.0189427.pdf. URL: https://doi.org/10.1063/5.0189427.

[18] Ioannis Kouroudis, Manuel Gößwein y Alessio Gagliardi. “Utilizing Data-Driven Optimization to Automate the Parametrization of Kinetic Monte Carlo Models”. En: *The journal of physical chemistry. A* 127 (jul. de 2023). DOI: 10.1021/acs.jpca.3c02482.

[19] H. Hu y K. Xu. “Ch. 8 - Physicochemical Technologies for HRPs and Risk Control”. En: *High-Risk Pollutants in Wastewater*. Ed. por H. Ren y X. Zhang. Elsevier, 2020, págs. 169-207. ISBN: 9780128164488. DOI: 10.1016/C2018-0-00194-2.

[20] E. Worch. *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Berlin; Boston: De Gruyter, 2012. ISBN: 9783110240221, 9783110240238.

[21] E. C. Lima, M. H. Dehghani y R. R. Karri. “Ch. 3 - Adsorption: Fundamental Aspects and Applications of Adsorption for Effluent Treatment”. En: *Green Technologies for the Defluoridation of Water*. Ed. por M. H. Dehghani, R. R. Karri y E. C. Lima. Elsevier, 2021, págs. 41-88. ISBN: 9780323857680. DOI: 10.1016/C2020-0-02666-6.

[22] Jiayi Tian et al. “Solvent-Free Synthesis of Magnetic Sewage Sludge-Derived Biochar for Heavy Metal Removal from Wastewater”. En: *International Journal of Environmental Research and Public Health* 20 (dic. de 2022), pág. 155. DOI: 10.3390/ijerph20010155.

[23] Nikolaos Cheimarios et al. “Monte Carlo and Kinetic Monte Carlo Models for Deposition Processes: A Review of Recent Works”. En: *Frontiers in Physics* 9 (2021). ISSN: 2296-424X. DOI: 10.3389/fphy.2021.631918. URL: https://www.frontiersin.org/journals/physics/articles/10.3389/fphy.2021.631918/full.

[24] Peter Kratzer. *Monte Carlo and Kinetic Monte Carlo Methods – A Tutorial*. Tutorial / Technical Report. Based on arXiv:0904.2556. Institute for Advanced Simulation, abr. de 2009. URL: https://arxiv.org/abs/0904.2556.

[25] A. P. J. Jansen. *An Introduction to Kinetic Monte Carlo Simulations of Surface Reactions*. Vol. 856. Lecture Notes in Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2012. ISBN: 978-3-642-29487-7. DOI: 10.1007/978-3-642-29488-4.

[26] Michail Stamatakis y Dionisios G. Vlachos. “A graph-theoretical kinetic Monte Carlo framework for on-lattice chemical kinetics”. En: *The Journal of Chemical Physics* 134.21 (2011), pág. 214115. DOI: 10.1063/1.3596751. URL: https://doi.org/10.1063/1.3596751.

[27] Peter I Frazier. “A Tutorial on Bayesian Optimization”. En: *arXiv preprint arXiv:1807.02811* (2018). URL: https://arxiv.org/abs/1807.02811.

[28] Bobak Shahriari et al. “Taking the Human Out of the Loop: A Review of Bayesian Optimization”. En: *Proceedings of the IEEE* 104.1 (2016), págs. 148-175. DOI: 10.1109/JPROC.2015.2494218.

[29] Peng Liu. *Bayesian Optimization: Theory and Practice Using Python*. Apress, 2023. ISBN: 978-1484290620.

[30] Peter I. Frazier. *A Tutorial on Bayesian Optimization*. 2018. arXiv: 1807.02811 [stat.ML]. URL: https://arxiv.org/abs/1807.02811.

[31] Verónica Villacorta et al. “Removal of As3+, As5+, Sb3+, and Hg2+ ions from aqueous solutions by pure and co-precipitated akaganeite nanoparticles: adsorption kinetics studies”. En: *RSC Adv.* 10 (70 2020), págs. 42688-42698. DOI: 10.1039/D0RA08075F. URL: http://dx.doi.org/10.1039/D0RA08075F.

[32] Germán de Jesús Torres Arroyave. *TrabajoGrado-German*. Repository. 26 de jul. de 2025. URL: https://github.com/hernansalinas/00_TrabajoGradoGerman (visitado 04-08-2025).