

MODELADO NEURONAL EN LA OBTENCIÓN SELECTIVA DE MONOGLICÉRIDOS EMPLEANDO CATALIZADORES DE LITIO

Dolores M. Álvarez^{a*}, Nancy F. Bálsamo^a, Mario R. Modesti^b, Mónica E. Crivello^a

^a Centro de Investigación y Tecnología Química, Facultad Regional Córdoba/Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina

^b Centro de Investigación en Informática para la Ingeniería/Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Córdoba, Argentina

*E-mail: dalvarez@frc.utn.edu.ar

Resumen

La producción de biodiesel genera grandes cantidades de glicerol remanente. Este puede convertirse en monoglicéridos, de mayor valor agregado, empleando catalizadores de Litio. En trabajos anteriores se estudiaron Redes Neuronales Artificiales con estructura *backpropagation*, que explican la relación entre el porcentaje molar de conversión del reactivo estearato de metilo y el del rendimiento de los productos. El objetivo de este, es evaluar la capacidad de aproximación a los datos experimentales de una de las redes que obtuvo mejor desempeño, con distinto número de neuronas en la capa oculta. Para la comparación se consideraron el menor error cuadrático medio y mayor índice de correlación, la similitud en la evolución de errores de validación y simulación y la ausencia de sobre-aprendizaje de datos. La red de mayor simplicidad que mejor desempeño mostró fue la constituida por 35 neuronas con función de transferencia sigmoidea en la capa oculta y una lineal en la capa de salida. El menor error y mayor índice de correlación entre respuestas reales y predichas fueron 0,011193 y 0,999977, para la simulación con datos de monoglicéridos. El desarrollo de estos modelos es de interés por la consecuente disminución de tiempos y costos en ensayos experimentales.

Palabras clave: Modelos, Redes Neuronales Artificiales, Monoglicéridos, Hidróxidos Dobles Laminares, Litio.

Abstract

The biodiesel production generates large amounts of remaining glycerol. It can be transformed into monoglycerides, product of greater added value, employing catalysts with lithium. In previous works, Artificial Neural Networks with *backpropagation* structure, which explain the relationship between the molar percentage of conversion of the methyl stearate reagent and the yield of the products were studied. The goal of this work is to evaluate the approach capacity of one of the networks that obtained better performance, with different number of neurons in the hidden layer. For the comparison, the lowest mean square error and the highest correlation coefficient, the similarity in validation and simulation errors evolution and the absence of data overfitting were considered. The simplest network that showed the best performance was constituted by 35 neurons with a sigmoid transfer function in the hidden layer and a linear one in the output layer. The smallest error and highest correlation coefficient between real and predicted responses were 0.011193 and 0.999977, for monoglycerides data simulation. The development of these models is of interest due to the reduction in time and costs of experimental tests.

Keywords: Models, Artificial Neural Network, Monoglycerides, Layered Double Hydroxides, Lithium.

1. Introducción

La catálisis heterogénea ha ganado importancia en el campo de la catálisis básica y los Hidróxidos Dobles Laminados (HDL) probablemente sean los representantes mayoritarios [1]. Los HDL son arcillas aniónicas bidimensionales con capas de tipo brucita, donde los cationes Mg^{2+} están sustituidos por Al^{3+} y que, a través de la descomposición térmica controlada, se convierten en óxidos mixtos con gran área superficial específica y sitios básicos fuertes [2,3]. Tanto el carácter básico como las propiedades catalíticas se ven incrementadas mediante la incorporación de una gama de metales, tales como el litio, en la estructura de la red de brucita [4,5].

Los HDL sintetizados con aportes de litio pueden emplearse en la reacción de obtención selectiva de monoglicéridos (MG), además de diglicéridos (DG), a partir del glicerol remanente de la industria del biodiesel. Los MG son biodegradables y no tóxicos, por lo que se emplean como agentes emulsionantes para aceites, grasas, disolventes y ceras, proporcionando emulsiones estables en fase acuosa.

Las Redes Neuronales Artificiales (RNA) son potentes herramientas matemáticas que se utilizan para modelar y simular diferentes procesos, estimando las relaciones prácticas entre las variables independientes (entrada) y las dependientes (respuesta) de un proceso, usando datos reales obtenidos experimentalmente. Si bien la arquitectura de las RNA está en función de las características del problema a resolver, no existe ningún criterio que se pueda aplicar a su constitución [6].

El algoritmo de las RNA *backpropagation* se basa en el cálculo del error por mínimos cuadrados y utiliza también una función de error asociada, cuyo gradiente es empleado para actualizar los pesos de las conexiones entre neuronas, como se muestra en la Ecuación 1:

$$w_{ij}(t+1) = w_{ij}(t) - \eta \frac{\partial E}{\partial w_{ij}} \quad (1)$$

Donde w_{ij} representa los pesos de las conexiones entre las neuronas j (de la capa oculta) e i (de la capa de salida), t el tiempo y η la tasa de aprendizaje.

El gradiente se obtiene de la regla delta, la cual modifica los pesos a fin de localizar el punto en el espacio de pesos donde se encuentra el mínimo global de la superficie. Un parámetro ajustable denominado *momentum* logra que la red ignore los mínimos locales en la superficie del error [7].

Tanto la tasa de aprendizaje η como el coeficiente *momentum* son optimizados heurísticamente durante el entrenamiento [8].

Dicho entrenamiento finaliza cuando un objetivo específico es aprendido de acuerdo a criterios preestablecidos por el operador o cuando la salida esté más cercana a la deseada, es decir, se logre alcanzar el mínimo error.

Una vez entrenada la red, se procede a su validación. Este procedimiento permite predecir su capacidad de generalización, entendida como la facilidad de dar salidas satisfactorias a entradas que el sistema no ha visto nunca en su fase de entrenamiento [9].

Cabe señalar que el aumento de la complejidad de las redes puede ocasionar la disminución de su capacidad de generalización (sobre-aprendizaje). Como resultado, se observa que al aumentar el número de neuronas en la capa oculta, el menor error cuadrático (*Mean Squared Error*-MSE) puede incrementarse [10]. En este sentido, si el MSE de validación se incrementa mientras que el de entrenamiento decrece, puede que se esté produciendo una situación de sobre-aprendizaje de datos.

Para comprobar la capacidad de generalización de la red se realiza una simulación preliminar. Este proceso no tiene ningún efecto en el entrenamiento pero proporciona una medida independiente de rendimiento de la red durante y después del mismo.

Se estudiaron diferentes arquitecturas de RNA [11], que explican la relación existente entre el porcentaje molar de conversión del reactivo estearato de metilo y el del rendimiento de los productos obtenidos (MG y DG). En dicho estudio se optó por una interpolación de los datos experimentales por medio de splines, que permiten predecir la dinámica del proceso en los puntos entre las muestras que fueron evaluadas, con el objeto de enriquecer el entrenamiento de la RNA. El objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad de aproximación a los datos experimentales de una de las RNA que obtuvo buen desempeño, modificando el número de neuronas de su capa oculta. Se pretende determinar la cantidad de neuronas que le otorgue al modelo un grado satisfactorio de precisión, en cuanto a su capacidad de aproximar los datos predichos a los reales.

2. Experimental

Los HDL se sintetizaron con la incorporación de 15% de Li como tercer metal, en reemplazo de los moles de Mg. Para la incorporación del Li se

empleó el método de co-precipitación. La descomposición térmica de los HDL, a 450°C durante 9 h, produce los óxidos mixtos que se caracterizan por una distribución homogénea de los sitios activos [1, 12].

La reacción de transesterificación catalizada se llevó a cabo en un reactor a temperatura constante de 220 °C. La relación molar de glicerol: estearato de metilo fue de 6:1 y se empleó 3% de catalizador con respecto a la masa de reactivos. Se tomaron muestras en tiempos intermedios, durante 7 h. Los productos se identificaron y cuantificaron mediante cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama. Se calcularon los factores de respuesta relativos para la cuantificación de los resultados. Así, se obtuvieron los porcentajes molares de conversión del estearato de metilo y de selectividad de los productos MG y DG. El rendimiento de cada uno se calculó como el producto entre la conversión y su selectividad.

La red neuronal que demostró buena aproximación a los valores reales en trabajos anteriores [11], se desarrolló con estructura *backpropagation*, utilizando la herramienta informática *Neural Network Toolbox* del programa Matlab® [13]. Dicha red está constituida por una capa oculta con 35 neuronas con función de transferencia sigmoidea y otra de salida (Figuras 1). La función de transferencia sigmoidea (Figura 2-a, Ecuación 2) empleada en la capa oculta es continua, no decreciente y derivable, lo que le confiere la no linealidad al modelo [14]. En la capa de salida habitualmente se emplea una función lineal (Figura 2-b, Ecuación 3).

En todos los casos se consideró como entrada de las redes a la matriz de datos compuesta por el porcentaje molar de conversión del estearato de metilo y sus primera y segunda derivadas (3x420 elementos), correspondientes a las 7 h de duración del proceso, mientras que la salida incluyó el porcentaje molar de rendimiento de MG y DG, constituyendo 2 matrices de 1x420 elementos (datos no mostrados aquí). Se propuso una interpolación entre datos tomados consecutivamente, a modo de disponer de mayor información para el modelo. La aplicación dividió arbitrariamente los vectores de entrada y salida en tres: 70% se emplearon para el entrenamiento de la red (computo del gradiente y actualización de los pesos y bias), 15% para su validación y el 15% restante para evaluar independientemente la capacidad de generalización del modelo.

Tomando como referencia la arquitectura neuronal descripta, se comparó el comportamiento

de distintos modelos de configuración general 3- x -1, tomando x los valores de 5, 15, 35 y 60 neuronas en la capa oculta de la estructura.

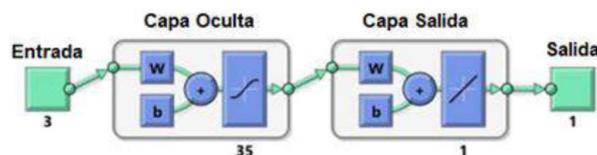


Figura 1. Estructura de la RNA de referencia

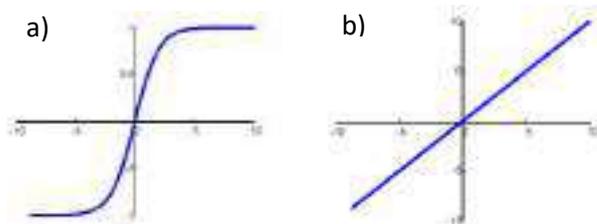


Figura 2. Representación de las funciones de transferencia a) sigmoidea y b) lineal

$$f(\text{net}) = \frac{1}{1 + e^{-\text{net}}} \quad (2)$$

$$f(\text{net}) = \text{net} + a \quad (3)$$

En todos los casos, el entrenamiento con las diferentes arquitecturas ensayadas finalizó cuando el error de validación se incrementó a lo largo de 6 pruebas consecutivas.

Para la evaluación de los resultados se consideraron como indicadores el menor error cuadrático (*Mean Squared Error*-MSE, ecuación 4) y mayor índice de correlación (R), la similitud en la evolución los errores de validación y simulación y la inexistencia de sobre-aprendizaje de las redes.

$$\text{MSE} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^p (Y_j^t - Y_j)^2 \quad (4)$$

Donde p es el número de patrones de entrenamiento, Y los valores predichos e Y^t los experimentales.

3. Resultados y discusión

En las Figuras 3 (a-d) y 4 (a-d) se puede observar la evolución de los errores durante el entrenamiento, validación y simulación de las redes, como así también el número de comprobaciones de validación, para MG y DG, respectivamente. En la Tabla 1, en tanto, se muestran los valores de MSE finales alcanzados y la correspondencia entre los valores reales y los predichos por los modelos, manifestada a través de R, tanto para MG como para DG.

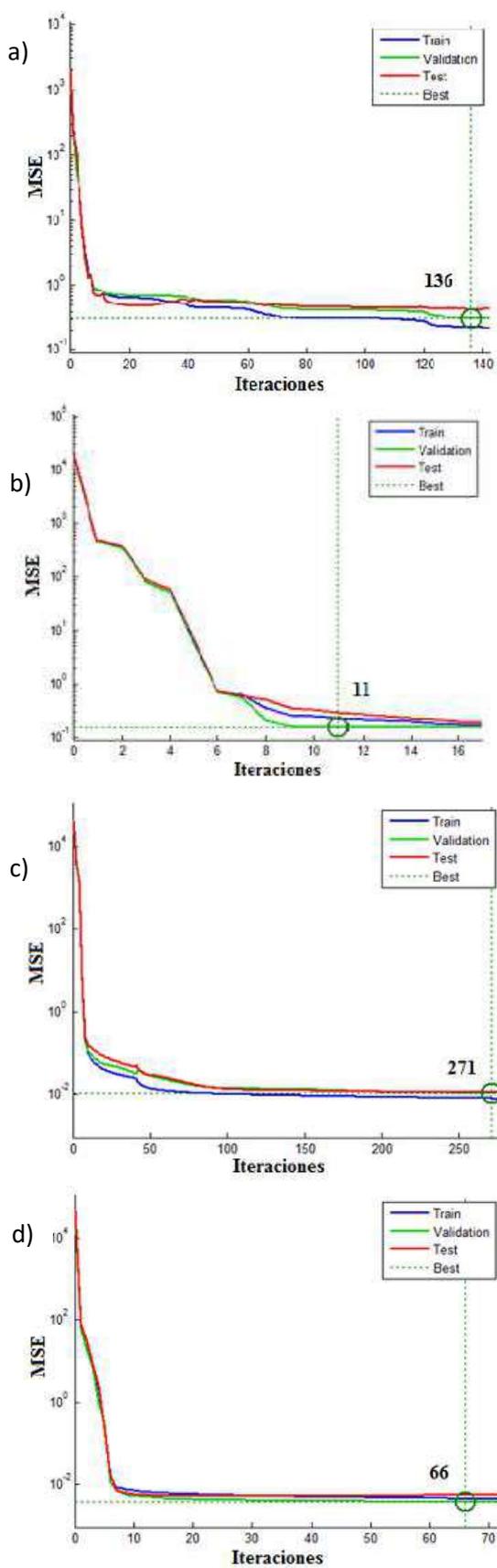


Figura 3. Evolución de los MSE durante el entrenamiento, validación y simulación de las RNA con a) 5, b) 25, c) 35 neuronas y d) 60 neuronas, en la capa oculta, para MG

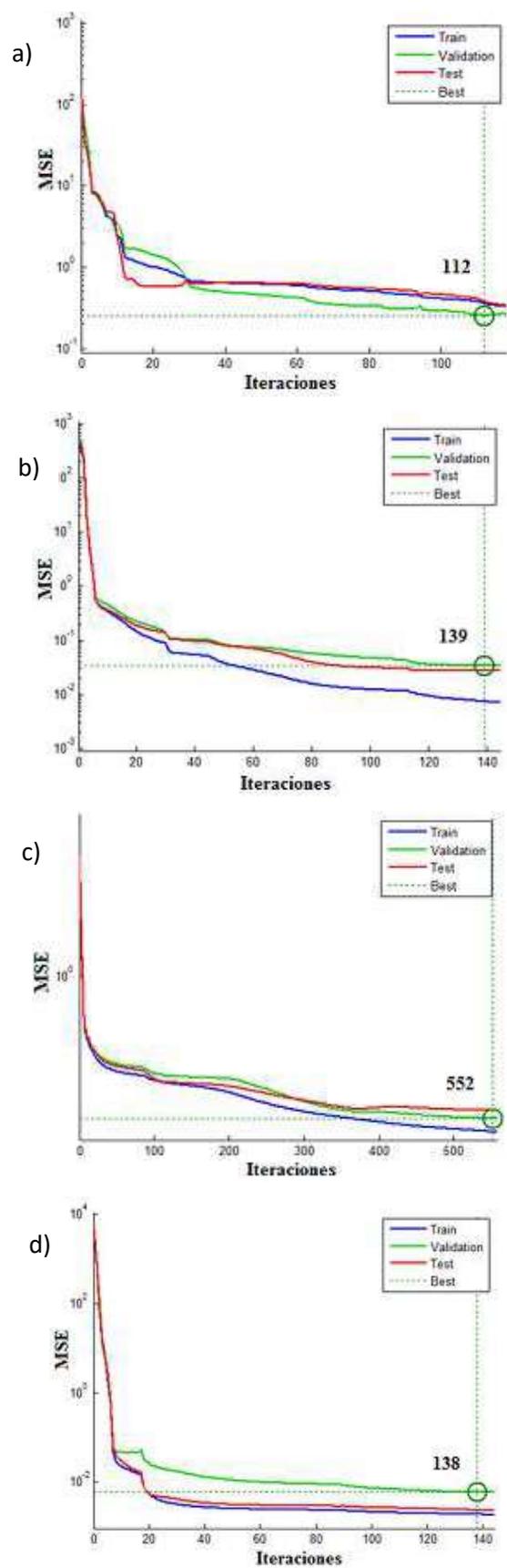


Figura 4. Evolución de los MSE durante el entrenamiento, validación y simulación de las RNA con a) 5, b) 25, c) 35 neuronas y d) 60 neuronas, en la capa oculta, para DG

Tabla 1. MSE y R obtenidos en la simulación

RNA	MG		DG	
	MSE	R	MSE	R
3-05-1	0,443736	0,999422	0,384768	0,994108
3-15-1	0,392565	0,999503	0,027687	0,999464
3-35-1	0,011193	0,999977	0,000489	0,999990
3-60-1	0,005524	0,999989	0,002319	0,999952

Para la selección del modelo más adecuado, se evaluaron las RNA propuestas según los indicadores previstos.

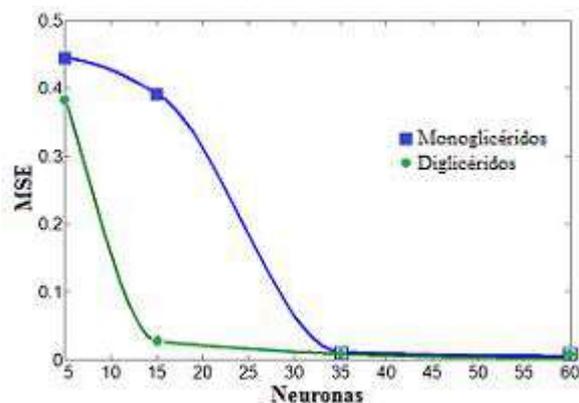
En la Figura 4 se evidencia la evolución de los MSE según la cantidad de neuronas de sus capas ocultas (5, 15, 35 y 60), durante la simulación, para MG y DG, respectivamente. Es de destacar que se tomaron los parámetros MSE y R obtenidos de la simulación por considerarse de mayor fiabilidad como indicadores para la evaluación de los modelos.

Se observó que los valores obtenidos por las RNA construidas se corresponden en gran medida con los experimentales interpolados, en todos los casos. No obstante, se evidencia una disminución del MSE para ambos productos al incrementarse el número de neuronas. Así, se verifica que los errores alcanzados por las RNA compuestas por 35 y 60 neuronas en la capa oculta son similares entre sí y de menor magnitud que las de 5 y 25 neuronas (Tabla 1y Figura 4), comportamiento que también se ve reflejado al comparar los valores de R.

Al comparar los MSE de MG y DG se puede ver que los DG manifestaron valores más reducidos que MG en todos los casos, obteniéndose el menor de todos en la red con 35 neuronas. Para los MG, en tanto, se observa que el menor error se evidenció en la red compuesta por 60 neuronas en la capa oculta.

El criterio de selección es coincidente con el asumido por Abdul Rahman et al. [10], quienes concluyeron que el modelo de RNA *backpropagation* que mejor desempeño demostró para explicar la relación entre las variables de entrada y el rendimiento de la síntesis catalizada de dioctil adipato, era el que incluía una cantidad intermedia de neuronas en la capa oculta. Así, Después de evaluar 6 configuraciones de RNA con cantidades de entre 5 y 10 neuronas en la capa oculta, la que mejor desempeño manifestó (menor error y mayor coeficiente de correlación) fue la compuesta por 7 neuronas.

Por otro lado, Moradi et al. [15] determinaron que, para la estimación del rendimiento de biodiesel a partir de aceite de soja, el óptimo número de neuronas en la capa oculta de la RNA empleada fue de 10, cantidad intermedia entre un mínimo de 3 y un máximo de 20. Cabe destacar que las redes evaluadas en ese estudio fueron entrenadas con el mismo algoritmo y se emplearon los mismos indicadores de desempeño que el presente.

**Figura 4.** Evolución de los MSE según el número de neuronas en la capa oculta

En este sentido, se concluye que, para los MG, las redes que mayor precisión demostraron en relación al aprendizaje de los datos de entrenamiento fueron las construidas con 35 y 60 neuronas. Para los DG, en tanto, se puede considerar que la RNA con 15 neuronas también posee un buen desempeño.

Por otro lado, si bien ninguna de las redes propuestas para MG (Figura 3, a-d) o DG (Figura 4, a-d) evidenció sobre-aprendizaje de los datos en fase de entrenamiento, al aumentar el número de neuronas en la capa oculta, aumenta también la posibilidad de que ocurra [13]. En consecuencia, si se dispone de dos redes de semejante capacidad de estimación, es preferible la de mayor simplicidad [7].

Finalmente, en las Figuras 3 y 4 se puede observar que la evolución de los errores de validación y simulación poseen gran similitud en todos los casos.

De la evaluación realizada y considerando que los MG son los productos de interés en la reacción, se corrobora que el modelo de RNA compuesto por 35 neuronas se constituye como la mejor opción para la representación de la relación existente entre las entradas y salidas del sistema.

4. Conclusiones

Se propusieron, entrenaron y validaron RNA con estructura *backpropagation*, para la estimación del rendimiento de la reacción de obtención selectiva de MG, a partir del glicerol remanente de la industria del biodiesel. Este estudio obtuvo como resultado, la cantidad de neuronas de la capa oculta que mejor aproxima el resultado de rendimiento, a través de la comparación de los coeficientes MSE y R, además de la valoración de la similitud entre los errores de validación y simulación y la probabilidad de incurrir en el sobre-aprendizaje de los datos. La red de mayor simplicidad que mejor representó la relación entre el rendimiento de los productos obtenidos y la conversión de reactivos fue la compuesta por 35 neuronas. Para completar este estudio, sería de interés evaluar el desempeño del modelo más satisfactorio con otro conjunto de datos de entradas y salidas. Por ejemplo, el obtenido al variar la concentración del catalizador en la reacción.

5. Agradecimientos

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

6. Referencias

- [1] N. Bálsamo, K. Sapag, M. Oliva, G. Pecchi, G. Eimer, M. Crivello, *Catalysis Today*, 279 (2017) 209.
- [2] J. Shumaker, C. Crofcheck, S. Tackett, E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, T. Toops, *Appl. Catal. B: Environ.*, 82 (2008) 120.
- [3] M. Álvarez, A. Segarra, S. Contreras, J. Sueiras, F. Medina, F. Figueras, *Chemical Engineering Journal*, 161 (3) (2010) 340.
- [4] M. Crivello, C. Pérez, J. Fernández, G. Eimer, E. Herrero, S. Casuscelli, E. Rodríguez-Castellón, *Appl. Catal. A: Gen.*, 317 (2007).
- [5] M. Climent, A. Corma, P. De Frutos, S. Iborra, M. Noy, A. Velty, P. Concepción, *Journal of Catalysis*, 269 (2010) 140.
- [6] F. Elfighi, *Chemical Engineering Research and Design*, 113 (2016) 264.
- [7] Z. Nagy, *Chemical Engineering Journal*, 127 (2007) 95.
- [8] K. Desai, S. Survase, P. Saudagar, S. Lele, R. Singhal, *Biochemical Engineering Journal* 41(2008) 266.
- [9] D. Alvarez, *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina (2013).
- [10] M. B. Abdul Rahman, N. Chaibakhsh, M. Basri, A.B. Salleh, R.N.Z.R. Abdul Rahman, *Appl. Biochem. Biotechnol* 158 (2009) 722.
- [11] D. Álvarez, N. Bálsamo, M. Modesti, M. Crivello, *Actas del XX Congreso Argentino de Catálisis*, Córdoba, Argentina, 2017, 325.
- [12] N. Bálsamo, M. Oliva, G. Eimer, M. Crivello, *Tecnología y Ciencia* 24 (2014) 166.
- [13] Mathworks, Toolbox NN v8. 1. Design and simulate neural networks (2013) <http://www.mathworks.com/products/neuralnet/>.
- [14] R. García-Gimeno, C. Martínez, M. de Silóniz, *International Journal of Food Microbiology* 72 (2002) 19.
- [15] G. Moradi, S. Dehghani, F. Khosravian, A. Arjmandzadeh, *Energy* 50 (2013) 915.