

Modelado de la reacción de obtención de monoglicéridos, empleando redes neuronales artificiales

Nancy F. BÁLSAMO⁽¹⁾, Dolores M. ÁLVAREZ⁽¹⁾, Mario R. MODESTI⁽²⁾, Mónica E. CRIVELLO⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ – UTN – CONICET), Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

⁽²⁾ Centro de Investigación en Informática para la Ingeniería (CIII), Maestro Marcelo López esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, Córdoba, Argentina

E-mail de contacto: dalvarez@tecnicatura.frc.utn.edu.ar

Resumen

El crecimiento de la producción de biodiesel está generando una sobreabundancia de glicerol como subproducto. Éste se puede utilizar para la obtención de monoglicéridos, producto de mayor valor agregado. El objetivo del trabajo es caracterizar matemáticamente al proceso propuesto, para obtener sus respectivas plataformas de estudio y mejorarlo. Para esto, se desarrolló una red neuronal artificial con estructura *backpropagation* que caracteriza la relación entre los porcentajes molares de conversión del reactivo estearato de metilo y la selectividad del monoglicérido obtenido. La red propuesta se construyó con estructura en cascada. Las primeras capas se constituyeron de 25 neuronas con forma sigmoideal y las segundas, de 1 neurona con forma lineal. El empleo de estos modelos es de interés, en cuanto a su incidencia en la proyección del proceso a mayores escalas. Esto, a su vez, representa una contribución a la valorización del glicerol en el marco de la biorrefinería.

Palabras Claves: Modelos, Redes neuronales artificiales, Glicerol, Monoglicéridos

Abstract

The growth of biodiesel production is generating glycerol byproduct overabundance. For this reason, glycerol can be used for the production of monoglycerides, higher value-added product. The work aims to characterize the proposed process mathematically, for generating their respective platforms of study and therefore achieve its optimization. An artificial neural network with backpropagation structure was developed, that characterizes the relationship between the methyl stearate conversion and the selectivity to mono- and diglycerides in the process. The proposed network with cascade structure was built. The proposed network consisted of one input layer, one hidden layer with sigmoidal transfer function with 25 neurons and one output layer with linear transfer function with a neuron. The use of these models would be interesting due to its impact on the projection of the process at larger scales. This result also would represent a contribution to valorization of glycerol inside the concept of biorefinery.

Keywords: Models, Artificial neural networks, Glycerol, Monoglycerides

1. Introducción y Objetivos

1.1. Consideraciones Generales

En las últimas décadas, el glicerol se está convirtiendo en un tema de interés debido a la expansión de la industria del biodiesel. Esto trajo como consecuencia un aumento en su producción y la necesidad de encontrar nuevas aplicaciones o transformaciones de las ya habituales en la industria. Para el año 2020 se espera que se introduzcan más de tres millones de toneladas de glicerol en el mercado, Bozkurt et al. (2015). Existen varias rutas para generar productos de valor agregado basados en glicerol y sostener en forma sustentable la industria del biodiesel. Una de ellas es la transesterificación catalítica de un éster de metilo con glicerol para producir selectivamente monoglicéridos. Este proceso resulta más amigable con el medioambiente a través de catalizadores sólidos básicos, Bálsamo et al. (2014).

Los monoglicéridos (MG) son monoésteres de ácidos grasos del glicerol. Dependiendo de la posición del enlace éster en la molécula de glicerol, existen dos isómeros: α -monoéster y β -monoéster. Los MG son biodegradables y no tóxicos, por lo tanto son utilizados como agentes emulsionantes para aceites, grasas, disolventes y ceras, proporcionando emulsiones estables en una fase acuosa. Además, son empleados como emulsionantes en la industria alimenticia, debido a que permiten estabilizar margarinas y aderezos, controlar la textura en pan y postres. A su vez, actúan en la evolución de la masa en pan, en la aireación de pasteles y helados, y como humectantes en alimentos de preparación instantánea, Ferretti et al. (2012). Debido a que aumentan la permeabilidad de la piel, lo que facilita la penetración de drogas y principios activos, son ampliamente empleados en el desarrollo de productos cosméticos, odontológicos y farmacéuticos. Por otro lado, se los utiliza como plastificantes en la producción de films de celulosa y como lubricantes en la síntesis de polímeros.

Para la producción de MG se emplea, además del glicerol, un éster de metilo, como el oleato de metilo, derivado del aceite de olivo o también el estearato de metilo. En este trabajo se empleará el estearato de metilo como reactivo de prueba para llevar a cabo la reacción de obtención de MG. Posteriormente, se trabajará con oleato de metilo.

En la reacción de transesterificación se obtienen como productos MG, diglicéridos (DG) y, en ocasiones, triglicéridos (TG), además de metanol como subproducto gaseoso. De allí la importancia de buscar la mayor selectividad a monoglicérido que le confiere mayor propiedad emulsionante al producto obtenido.

El control mediante modelos predictivos es una de las estrategias más difundidas en las industrias de procesos químicos y permite que los valores que deben adoptar los parámetros controlados se obtengan del modelo. Si bien la mayoría de los algoritmos de control se fundamentan en modelos lineales, en general los procesos químicos son no lineales, Nagy (2007).

Dentro de los modelos disponibles, las redes neuronales artificiales (RNA) son herramientas predictivas para tratamientos no lineales y multirelacionales usadas en la optimización de procesos, Rebién et al. (1992); Magali y et al. (2003); Negro et al. (2006).

Respaldando la utilización de esta herramienta, varios autores, Quantrille y Liu (1991); Hertz et al. (1993); Bishop (1995); Hilera y Martínez (1995); Randall et al. (2000), coinciden en que las RNA son algoritmos desarrollados con el objetivo de emular el comportamiento del cerebro humano y reproducir su desempeño (percepción, procesamiento, respuesta), como métodos de

resolución de problemas que no pueden ser descriptos fácilmente mediante un enfoque algorítmico tradicional.

Cualquier modelo de RNA consta de unidades de procesamiento (neuronas), como dispositivos elementales del proceso, que se ubican en capas o niveles. Generalmente se pueden encontrar tres tipos de neuronas; las de entrada, internas (ocultas) y de salida. Las unidades de entrada son las que reciben los estímulos externos y transmiten posteriormente la información generada a los elementos internos, que se ocupan de su procesamiento. En la sinapsis y neuronas correspondientes a la capa o capas ocultas se genera la representación de la información. Una vez finalizado su procesamiento, ésta llega a las unidades de salida, cuya misión es dar la respuesta del sistema.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, la posibilidad de disponer de un modelo matemático que contribuya a mejorar el proceso de obtención de MG es de gran interés. En este sentido, los resultados experimentales provenientes de la producción de dichos monoésteres permitieron plantear una estructura empleando redes neuronales, aportando también los datos para validarla y proyectarla en un mejoramiento del proceso.

1.2. Objetivo

Desarrollar un modelo matemático que permita caracterizar la relación existente entre parámetros de reacción en la obtención de MG, a partir del glicerol. Se pretende generar representaciones por medio de RNA, con vistas a proyectar políticas de control sobre el proceso.

2. Metodología

2.1. Experimental

Los resultados experimentales se obtuvieron mediante la reacción de transesterificación catalizada, en forma heterogénea, entre el estearato de metilo y el glicerol.

La reacción se llevó a cabo en un reactor *batch*, constituido por un bloque de duraluminio, dada su uniformidad de calentamiento y baja inercia térmica. A éste se acopló una corriente de nitrógeno para desplazar el metanol, subproducto que se recupera por condensado. La temperatura de reacción fue 220 °C, con una relación molar de reactivos, glicerol: estearato de 6:1 y la cantidad de catalizador de 3% con respecto a la masa total de reactivos. Si bien la reacción tiene una duración máxima de 7 horas, se tomaron muestras parciales en tiempos intermedios a los fines de considerarlas en el modelo previsto. En la Figura 1 se observa un esquema parcial del sistema reacción.

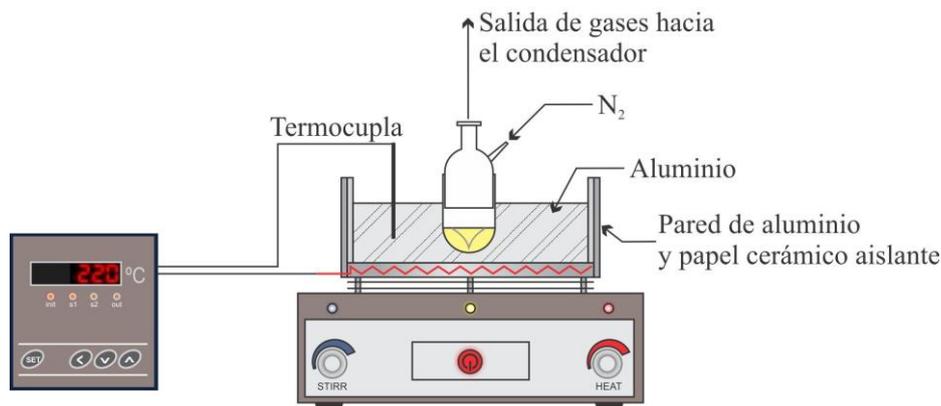


Figura 1. Esquema parcial del sistema reacción para la obtención de monoglicéridos

Los productos de reacción se identificaron y posteriormente cuantificaron mediante cromatografía gaseosa. Dicho análisis se realizó en un equipo Perkin Elmer Clarus 500, con detector de ionización de llama. Para la identificación de las especies se trabajó con una solución estándar de los testigos cromatográficos de los productos (α -monoestearato de glicerilo, 1,3-diestearato de glicerilo) y tridecanoato de glicerilo (tricaprina) como estándar interno. Para cuantificar los resultados de la reacción de transesterificación se empleó el método de estándar interno. Por otra parte se calcularon los factores de respuesta relativos para un seguimiento rápido de la conversión. De esta manera, se obtuvieron los porcentajes de conversión del estearato y selectividad de los productos MG, DG y TG de la reacción.

Los materiales sólidos que oficiaron de catalizadores fueron los óxidos mixtos derivados de los Hidróxidos Dobles Laminares. Materiales de fácil obtención mediante el método de coprecipitación. Estos poseen propiedades básicas que pueden aumentarse mediante la incorporación de un tercer metal en la estructura. Es así como la composición habitual de magnesio y aluminio de los Hidróxidos Dobles Laminares se modificó con el agregado de litio como tercer metal y con esto se aumentó sus propiedades básicas de fuerza media, lo que permitió obtener mayor selectividad. El litio reemplazó en un 15% a los moles de magnesio y la relación molar entre los iones metálicos, $(M^{2+} + M^{1+}):M^{3+}$, fue constante e igual a 3.

2.2. Modelado del experimento

Se estudió el comportamiento de diferentes modelos neuronales de tipo *backpropagation*, que representen la dinámica del proceso, utilizando el programa Matlab® (Demuth y Beale, 2012). Se ajustó el número de capas en función de obtener el resultado deseado de aproximación, con la mejor performance y menor error.

Como entrada de la red se consideró la matriz de datos compuesta por el porcentaje de conversión del estearato de metilo y su primera y segunda derivada (3x420 elementos), correspondientes a las 7 h de duración del proceso. Como salida de la red, se consideró el porcentaje de selectividad inherente a la generación de MG, DG y TG en la reacción, constituyendo tres matrices de 1x420 elementos.

Dado que las mediciones se realizaron con intervalos de 30 minutos, se propuso una interpolación de éstas por medio de *splines*, a modo de disponer de mayor información para el modelo.

El entrenamiento propiamente dicho se llevó a cabo mediante sucesivas iteraciones, a través del cálculo del error por mínimos cuadrados (algoritmo *backpropagation* Levenberg-Marquardt, ecuación 1).

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^p (Y_j^t - Y_j)^2 \quad (1)$$

En donde p es el número de patrones de entrenamiento, Y representa a los valores predichos por la red e Y^t a los valores reales o deseados.

3. Resultados y Discusión

El modelo obtenido se puede observar en la Figura 2. Se muestra como entrada, el porcentaje de conversión y su primera y segunda derivada. La incorporación de las derivadas hizo posible que la red dispusiera de suficiente información para obtener la salida propuesta, esto debido a la alta no linealidad del proceso.

Los pesos y bias fueron determinados automáticamente durante el entrenamiento de la red.

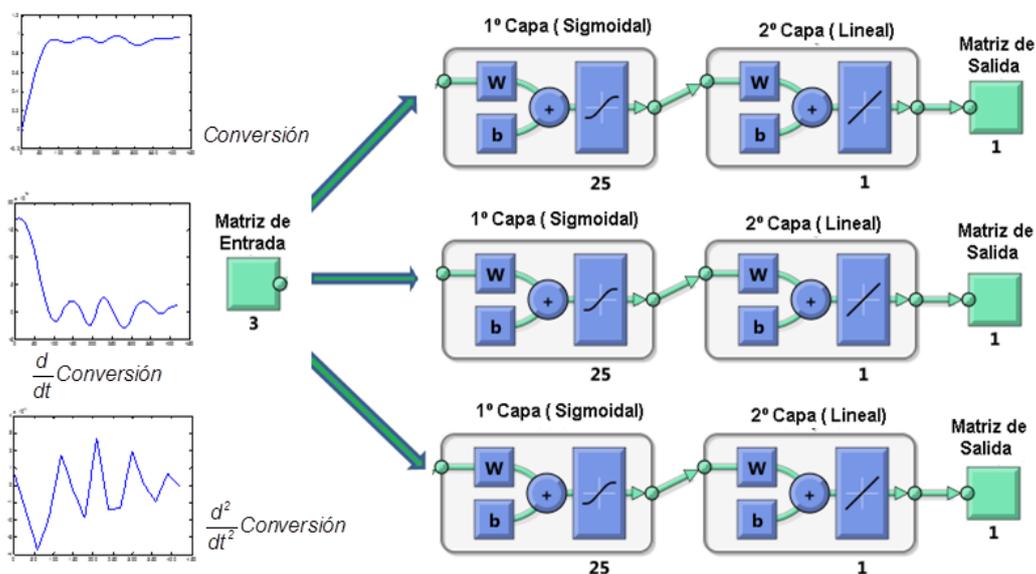


Figura 2. Entrada (porcentaje, primera y segunda derivada de la conversión del estearato de metilo) y estructura de la red neuronal obtenida.

En la Figura 3 se muestra la evolución de la salida de los resultados experimentales y los predichos por el modelo neuronal experimental interpolado. La red neuronal que mejor desempeño demostró es la compuesta de un primer conglomerado de 3 capas ocultas, con 25 neuronas cada una, de función sigmoial y un segundo conglomerado de 3 capas ocultas, con 1 neurona cada una, de función lineal.

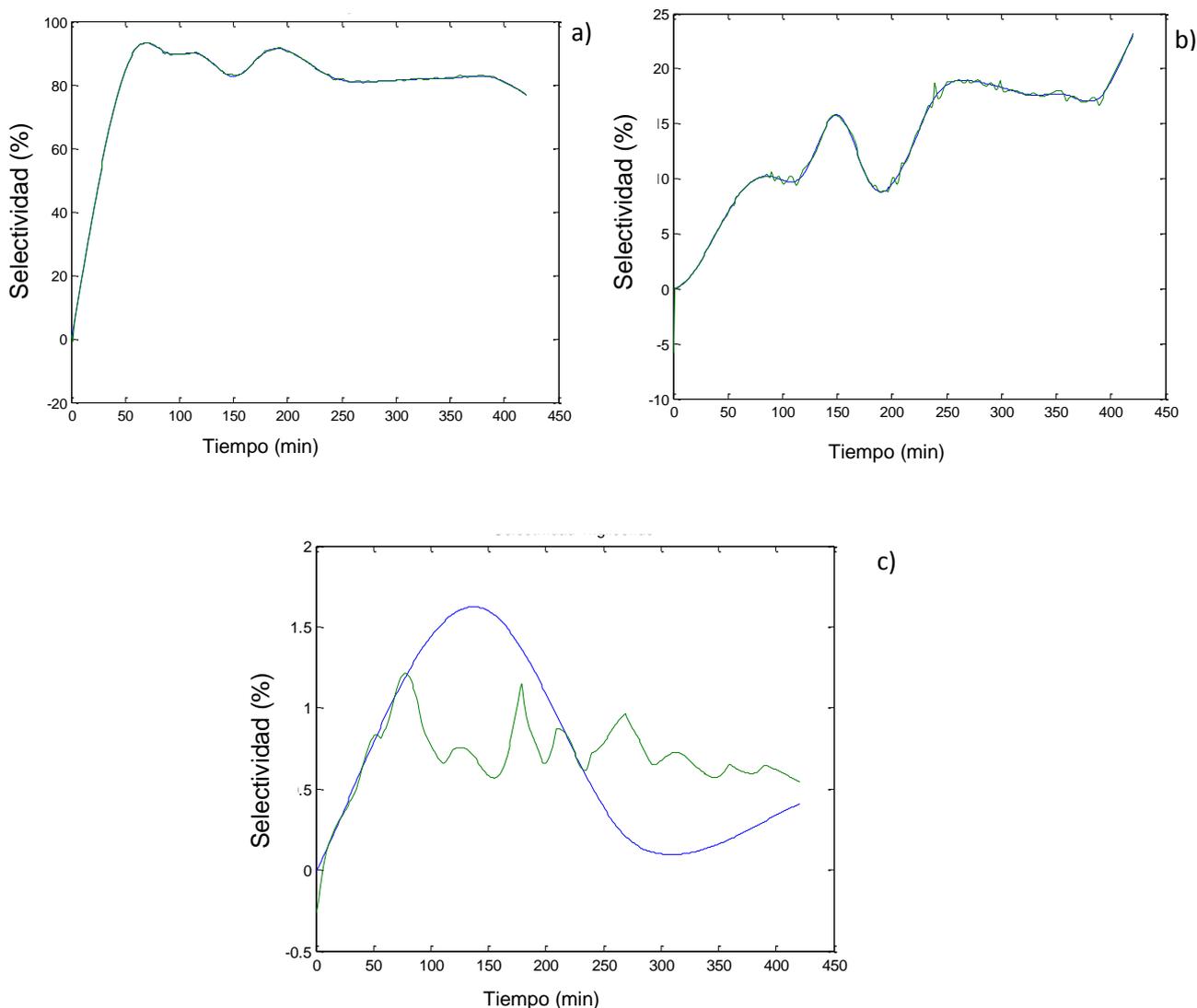


Figura 3: Evolución de la salida de los resultados experimentales (en azul) y los predichos por el modelo neuronal experimental interpolado (en verde) de a) MG, b) DG y c) TG.

En dichas figuras se observa que el modelo es capaz de reproducir el experimento realizado, en cuando a la obtención de los productos MG y DG. Sin embargo, no posee habilidad para explicar la evolución de la selectividad hacia el TG. Esto podría deberse a las características particulares de los resultados experimentales logrados, donde los porcentajes de selectividad hacia el TG son muy bajos o nulos, dando cuenta que la participación del porcentaje de este producto, en el total de los obtenidos (MG, DG y TG), no es representativa. En la Figura 4 se observa la aproximación de la selectividad total (sumatoria de la selectividad de MG, DG y TG) lograda por la red neuronal propuesta, como indicador de la consistencia del modelo propuesto.

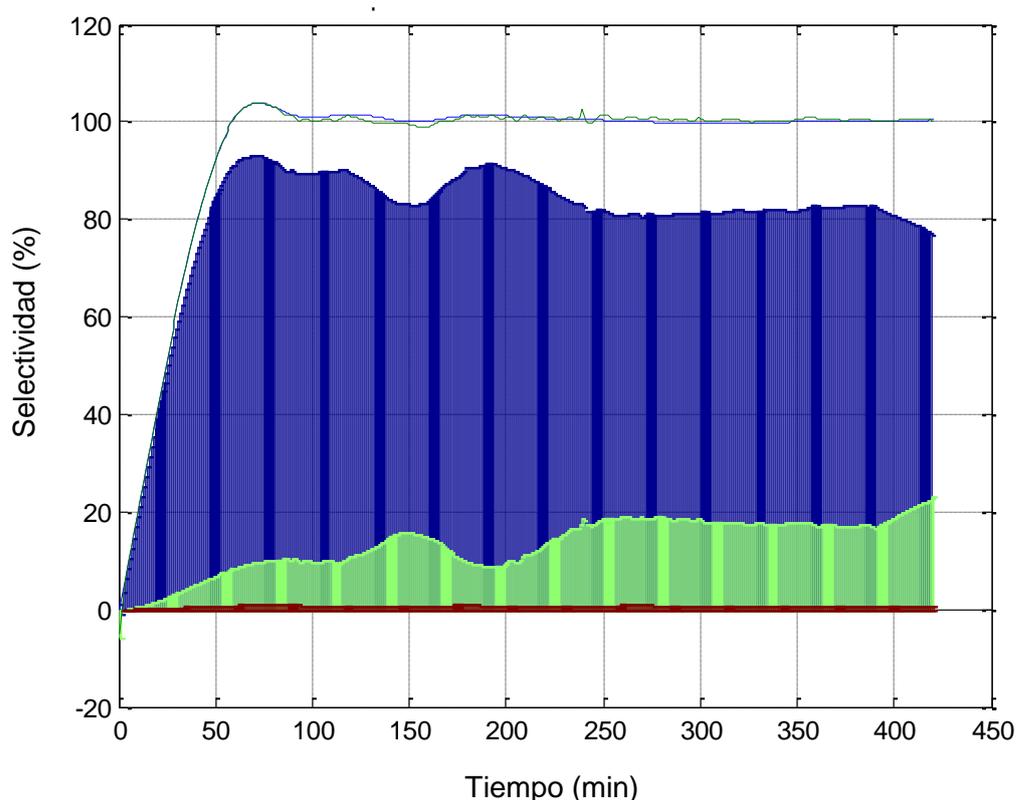


Figura 4: Aproximación de la red neuronal en función de los resultados experimentales de selectividad en cuanto a MG (azul), DG (verde) y TG (rojo).

4. Conclusiones

Se ha desarrollado una RNA que representa la relación entre el porcentaje de conversión del reactivo estearato de metilo y el de selectividad del MG y DG, a lo largo del tiempo.

A los fines de incrementar la habilidad de la red generada e incluir en su estructura la selectividad de los TG, como así también contemplar el rendimiento de éstos y del MG, se podría abordar su modelado empleando alternativas que incluyan lógica difusa.

Por otro lado, sería conveniente continuar el entrenamiento de la red neuronal propuesta considerando modificaciones en las variables de proceso involucradas, tales como porcentaje de catalizador y su concentración de sitio activo, tamaño de partícula, relación molar entre los reactivos glicerol y éster de metilo y temperatura de reacción, a los fines de incrementar su capacidad de generalización.

El empleo de redes neuronales como herramienta para obtener modelos que permitan conocer el proceso de obtención de MG es de interés, en cuanto a su incidencia en la proyección de dicho proceso a mayores escalas. Esto, a su vez, representa un aporte a la valorización del biodiesel, a partir de la reutilización del glicerol derivado.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la Secretaría de Ciencia, Tecnología y Posgrado, Rectorado, Universidad Tecnológica Nacional.

Referencias

- Bálsamo, N., Oliva, M., Eimer, G., Crivello, M. (2014). Valoración sustentable de glicerol a monoglicéridos mediante catálisis heterogénea. *Tecnología y Ciencia*, 24, 166 -172.
- Bishop, C.M. (1995). *Neural networks for pattern recognition*. Oxford: Clarendon press.
- Bozkurt, D., Meliz Tunç, F., Bağlar, N., Çelebi, S., Günbaş, I., Uzun, A. (2015). Alternative fuel additives from glycerol by etherification with isobutene: Structure–performance relationships in solid catalysts. *Fuel Processing Technology*, 138, 780 - 804.
- Chi, Z., Pyle, D., Wen, Z., Frear, C., Chen, S. (2007). A laboratory study of producing docosahexanoic acid from biodiesel-waste glycerol by microalgal fermentation. *Process Biochem*, 42, 1537-1545.
- Ferretti, C.; Fuente, S.; Ferullo, R.; Castellani, N.; Apesteguía, C.; Di Cosimo, J. (2012) Monoglyceride synthesis by glycerolysis of methyl oleate on MgO: Catalytic and DFT study of the active site. *Applied Catalysis A: General*, 413– 414, 322– 331.
- Hertz, J., Krogh, A., Palmer, R. (1993). *Introduction to the theory of neural computation*. Redwood City CA: Addison y Wesley.
- Hilera, J., Martínez V. (1995). *Redes Neuronales Artificiales*. Delaware: Ra-Ma, Addison –Wesley Iberoamericana.
- Ito, T., Nakashimada, Y., Senba, K., Matsui, T., Nishio, N. (2005). Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. *J. Biosci. Bioeng.*, 100, 260-265.
- Magali, R., Meireles, G., Paulo, P., Almeida, M., Simaoes, M. (2003). A comprehensive review for industrial applicability of artificial neural networks. *IEEE. Transactions on Industrial Electronics*, 50, 585-601.
- Nagy, Z. (2007). Model based control of a yeast fermentation bioreactor using optimally designed artificial neural networks. *Chemical Engineering Journal*, 127, 95-109.
- Negro, C., Alonso, A., Blanco, A., Tijero, J. (2006). Optimization of fiber cements composite process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45, 197-2005.
- Quantrille, T., Liu, Y. (1991). *Artificial Intelligence in Chemical Engineering*. San Diego: Academic press.
- Randall, M., Winfield, A., Pipe A. (2000). Stable on-line neural control of systems with closed kinematic chains. *IEE Proc. Control Theory Applications*, 147, 619 – 632.
- Rebién, D., Maze, S., Havener, J. (1992). The application of neural network in the process industry. *ISA Transation*, 31, 7-13.
- Sandun, F., Sushil, A., Kiran, K., Ranjitha, B. (2007). Glycerol based automotive fuels from future biorefineries. *Fuel*, 86, 2806-2809.
- Yazdani S., Gonzalez R. (2007). Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Curr. Opin. Biotech.*, 18, 213-219.