

Predicción de la cristalización de la tripalmitina en la trioleína usando como herramienta redes neuronales artificiales

Por **José-Alberto Gallegos-Infante***, **Ramiro Rico-Martínez**, **Nuria E. Rocha Guzmán**,
Rubén F. González-Laredo y **Juliana Morales Castro**

Instituto Tecnológico de Durango, Blvd. Felipe Pescador 1830 Ote. CP 34080, Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica. Durango, Dgo. México.

RESUMEN

Predicción de la cristalización de la tripalmitina en la trioleína usando como herramienta redes neuronales artificiales.

El uso de teorías estándar en cristalización de lípidos, por ejemplo el modelo de Avrami, proporcionan solo un ajuste parcial con los datos experimentales obtenidos. Lo cual fue explicado por una drástica caída en la energía libre interfacial en las mezclas a diferencia del sistema puro. Una alternativa al modelado de este tipo de sistemas, fue demostrada mediante el uso de un tipo de red neuronal artificial. Comparando las predicciones de esta con aquellas obtenidas por el modelo de Avrami. Encontrando que la red neuronal artificial era exitosa en todos los casos en donde no se tenía un nivel elevado de enfriamiento, en tanto que el modelo de Avrami fallaba en reproducir los resultados experimentales. Los resultados del análisis de la red neuronal artificial, mostraron la posible existencia de dos diferentes mecanismos de cristalización, asociados al nivel de enfriamiento.

PALABRAS-CLAVE: Avrami – Modelamiento - Red neuronal artificial.

SUMMARY

The crystallization prediction of tripalmitin in triolein: an artificial neural network (ann) approach.

The use of classical theories in lipid crystallization (i.e. Avrami model), give only a partial fit of the experimental data. This fact was explained because its was shown a drastic drop in the values of the interfacial free energy of the blends, but in the tripalmitin pure not. An alternative to the modeling to this type of systems was demonstrated with a one type of ANN. It compares the predictions of the ANN Vs the predictions of the Avrami model. The predictions of the ANN were good in all cases in the levels of cooling was low, but Avrami cannot fit the experimental data. The analysis of the ANN shown the possibility of the presence of two mechanism of crystallization associated to the cooling.

KEY-WORDS: Artificial neural network - Avrami – Modeling.

1. INTRODUCCIÓN

El comportamiento físico de las grasas comestibles es fundamental en muchas industrias alimentarias así como en diversos productos alimenticios, como: chocolates, pastes, margarinas, mantecas para panadería. El conocimiento de la cristalización es por lo tanto muy importante en muchas de esas aplicaciones. Aún cuando hay una gran cantidad de estudios acerca del polimorfismo, el comportamiento de fases y la cinética de las grasas y aceites

comestibles, un conocimiento completo de los factores que afectan a la cristalización aún no ha sido alcanzado (Gordon y Raman, 1991).

En este trabajo se estudio el comportamiento de la cristalización de mezclas de tripalmitina en trioleína. Dicho modelo ha sido empleado como modelo en una gran cantidad de trabajos sobre cristalización (Sato y Kuroda, 1987; Ng, 1989; Gallegos-Infante, 2000; Gallegos-Infante y Rico-Martínez, 2001). Si bien el comportamiento de la cinética de cristalización ha sido entendido parcialmente en este modelo, poco es lo que se ha hecho con propósitos de predicción y control. Usualmente el comportamiento de la cristalización es modelado como un proceso de nucleación y crecimiento. La nucleación es un proceso termodinámico en el ámbito molecular que inicia muchas transiciones de fase. Desde hace algunos años existe una fuerte motivación a estudiar la nucleación debido a que las transiciones de fase están presentes en una gran cantidad de fenómenos físicos. La nucleación para su estudio tradicionalmente se ha dividido en dos grandes grupos: Primaria y secundaria, en donde la primaria a su vez se ha dividido en homogénea y heterogénea. La nucleación homogénea ocurre cuando el medio ambiente que rodea a la sustancia a nuclear esta libre de impurezas. Por lo que, de todos los tipos de nucleación ésta, es la más simple. Sin embargo su simplicidad no subestima su importancia, de tal manera sus conceptos son aplicados por muchos teóricos para explicar procesos mas complicados. De cualquier forma existe una brecha entre la teoría de nucleación y la cinética de transición de fase. En tal dirección la teoría de Kolmogorov ofrece un buen punto de partida, debido a que produce una solución exacta para la fracción de sólidos esperada en una reacción de nucleación y crecimiento de cristales. Kolmogorov propuso el primer modelo de transición de fase en 1937 de manera que el proceso de cristalización dependiera solo de la cantidad de cristales presentes a un tiempo determinado. Posterior al artículo de Kolmogorov y de manera independiente diversos autores han aplicado métodos estadísticos para calcular la fracción no cristalizada del sistema

en transición. Avrami (1939, 1940, 1941) aplicó el método de Johnson y Mehl introduciendo el concepto de dimensionalidad de crecimiento del cristal. Diversos autores siguiendo las ideas de Avrami, aplicaron el método de Johnson y Mehl a diversos casos, a tales modelos en conjunto se les conoce como modelo de Avrami, el cual involucra una dependencia exponencial del crecimiento del cristal con respecto del tiempo, incluyendo un índice de dimensionalidad.

El uso de las expresiones del modelo de Avrami en lípidos es amplio (Ng, 1994, Toro-Vazquez y Diboldo-Alvarado, 1997, Gallegos-Infante y Rico-Martínez, 1999, Gallegos-Infante, 2000, Gallegos-Infante y Morfin-Magaña, 2001), sin embargo, se ha demostrado que la ecuación de Avrami presenta serias deficiencias en el modelamiento de la transición de fases, lo que implica que la cinética de cristalización no puede ser descrita dentro de la estructura de los modelos teóricos existentes (Shepilov y Baik, 1994). Además el uso de otros modelos como el de difusión (Gallegos-Infante y Rico-Martínez, 1999), es limitado debido al número de parámetros que deben ser fijados para cada sistema y para cada conjunto de datos, lo que resulta en trabajo tedioso y complicado.

En este trabajo se presenta el uso de las redes neuronales artificiales (RNA) como una alternativa para el modelamiento de la cinética de cristalización de lípidos. Las RNAs han sido ampliamente usadas en las últimas dos décadas como una herramienta general para el modelamiento de procesos no lineales con excelentes resultados (Weigend y Gershenfeld, 1993), mas allá de esto, se ha demostrado que es posible incluir en las RNAs el conocimiento parcial proveniente de modelos fundamentales (Psichigios y Ungar, 1995).

Se seleccionó una RNA en forma de un modelo continuo (una ecuación diferencial ordinaria, de acuerdo a la metodología de Rico-Martínez y col., 1992). La selección de tal modelo fue motivada por el potencial inherente de inclusión del conocimiento de la teoría clásica de nucleación dentro de la RNA. La gran mayoría de las RNA para identificación de sistemas están basadas en la construcción de aproximadores discretos (Ishida y Zhan, 1995) los cuales pueden ser relacionados fácilmente con las medidas tomadas en un experimento, pero a veces no pueden ser empleadas para proporcionar una explicación fundamental del fenómeno fisicoquímico que esta llevándose a cabo.

En este trabajo se demuestra la aplicación de una identificador continuo de RNA para reproducir el comportamiento de la cristalización de mezclas de tripalmitina en trioleína, comparando las predicciones de la RNA con el modelo de Avrami.

2. MATERIALES Y METODOS

Se empleo tripalmitina y trioleína 99% pura (Sigma, St. Louis, MO) sin mayor purificación. Un calorí-

metro diferencial de Barrido DSC-7 (Perkin-Elmer) fue empleado para la obtención de los termogramas. Se empleo Indio (7 mg) colocados en un portamuestra de aluminio como referencia.

Mezclas de tripalmitina en trioleína fueron hechas. Las concentraciones empleadas fueron: 1, 0.85, 0.7, 0.5,0.0. Expresadas como fracción molar de tripalmitina. Las soluciones fueron preparadas en tubos Eppendorff y calentadas en baño de agua a 80°C por 30 min. Muestras de 10 mg de cada mezcla fueron colocadas en los portamuestras del DSC. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado.

Cada portamuestras era colocado en el DSC y calentado por 30 min a 80°C, con el propósito de destruir cualquier núcleo de cristalización antes de iniciar la prueba., se enfriaba a 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 20°C. Esta última temperatura era el límite inferior de trabajo con el equipo experimental disponible.

De cada corrida, era obtenido un termograma, de donde se obtenía la temperatura de cristalización de acuerdo con la metodología propuesta en el manual de operación del fabricante del equipo.

Análisis térmicos adicionales fueron realizados bajo un ambiente isotérmico. Para la realización de estos experimentos, tres temperaturas por debajo de la temperatura de cristalización eran elegidas. Cada temperatura era mantenida durante una hora una vez que esta se alcanzaba, siguiendo un procedimiento similar al descrito para la determinación de la temperatura de cristalización. En el caso de la trioleína no fue posible obtener resultados, debido a que su temperatura de cristalización se encontraba fuera del rango experimental de trabajo.

La velocidad global de cristalización fue determinada a partir de las curvas de cristalización isotérmica, determinando el área bajo la curva del termograma a diferentes tiempos (Kawamura, 1979). Los datos experimentales obtenidos de esta manera fueron empleados para el entrenamiento de la RNA. Para propósitos de comparación los datos fueron ajustados al modelo de Avrami, empleando para ello el módulo de regresión no lineal del programa de cómputo Statistica (StatSoft).

La arquitectura de la red neuronal empleada es mostrada de manera esquemática en la Figura 1a. La RNA usada presentaba cuatro capas de alimentación hacia delante, la cual predecía la velocidad de cristalización en función del contenido de sólidos presentes, de la temperatura y de la concentración de la tripalmitina. Las capas ocultas poseían neuronas con una función de activación no lineal (Forma sigmoidea), en tanto que la capa de entrada consistió de cuatro neuronas lineales (fracción de sólidos al tiempo t , temperatura, cantidad inicial de tripalmitina, cantidad inicial de trioleína), la capa de salida consistía de una sola neurona, la cual después de al-

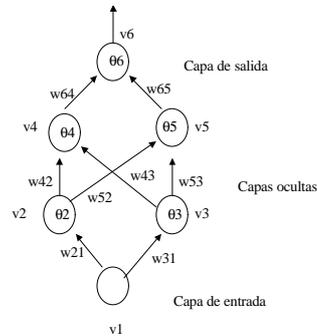


Figura 1a

Esquema general de una red neuronal de alimentación hacia adelante. (v son las neuronas, w es el parámetro llamado peso y q es el parámetro llamado umbral).

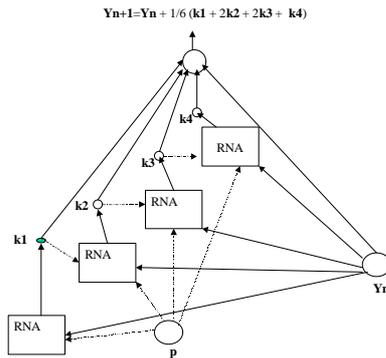


Figura 1b

Representación esquemática de la implementación basada en redes neuronales artificiales, del método de Runge-Kutta de cuarto orden. Una sola RNA con dos capas ocultas entrenada para evaluar el lado derecho de las ecuaciones diferenciales ordinarias usando como entradas el valor de las variables de estado al tiempo t (Y_n) y los parámetros de operación (p). Las salidas de cada una de las repeticiones de la RNA se combinan para predecir los valores de las variables de estado después de un tiempo (Y_{n+1}). El valor k es el parámetro del método de Runge-Kutta.

canzar la convergencia daba la predicción para la velocidad de cristalización para un determinado tiempo.

Para el entrenamiento, La RNA fue incluida en un integrador numérico (Runge-Kutta) tal como se muestra en la figura 1b. La red resultante de este procedimiento permitió formular el entrenamiento de la RNA original como un problema de mínimos cuadrados. Empleando las predicciones de la velocidad de cristalización acopladas con el integrador numérico se predice la cantidad de sólidos en el siguiente

intervalo de tiempo, lo que a su vez es comparado con los valores experimentales. Detalles acerca del entrenamiento de RNA continuas pueden encontrarse en la literatura (Rico-Martínez y col., 1992, 1994).

El conjunto experimental fue formado a partir de 24 condiciones de trabajo diferentes, de las cuales, 15 condiciones fueron empleadas en el denominado conjunto de entrenamiento (Esto es, solo 15 grupos fueron empleados para el entrenamiento) y 9 condiciones quedaron en el conjunto de prueba (No fueron empleadas para el entrenamiento de la red). La elección de los grupos para entrenamiento y aquellos que no fueron empleados en el entrenamiento fue hecha de manera aleatoria (Bishop, 1995).

La convergencia fue declarada tomando como criterio la evolución del error de predicción con respecto del conjunto de entrenamiento. El entrenamiento fue conducido usando la técnica de gradiente conjugado. La convergencia fue declarada después de 6 ciclos completos de gradiente conjugado (Gallegos-Infante, 2000).

Las predicciones realizadas por la RNA y la ecuación de Avrami fueron probadas estadísticamente de acuerdo a la metodología indicada por Bates y Watts (1988), incluyendo como criterios, el coeficiente de determinación, al análisis de residuales. Además de emplear un análisis de varianza para identificar diferencias entre los conjuntos de valores predichos por la red, los predichos por el modelo de Avrami y los datos experimentales.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 2 se muestra una comparación entre los resultados de la RNA y la ecuación de Avrami. La comparación fue realizada a partir de la diferencia entre valores predichos y observados para cada uni-

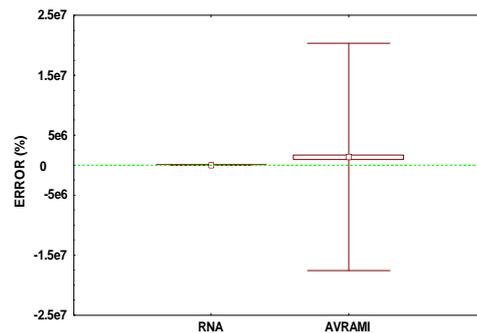


Figura 2

Comparación de la red neuronal artificial (RNA) y el modelo de Avrami a través del error, determinado como la diferencia de valores observados y predichos para cada paso de tiempo, concentración y temperatura empleados.

dad de tiempo, esto es, para cada 1.5 segundos, independientemente del tiempo que la transición de fase requiriese para llevarse a cabo. Al hacer la comparación de esta manera, el error respecto de la predicción de la cantidad de sólidos por unidad de tiempo, hecho por el modelo de Avrami, alcanza cifras de mas de 6 ordenes de magnitud, con una dispersión muy grande; en tanto, la Red Neuronal (RNA), muestra una dispersión muy baja, con valores medios de error, alrededor de cero. Lo que demuestra la superioridad de la RNA en cuanto a la predicción de la transición de fase.

Con el propósito de evaluar el comportamiento de la red con datos no alimentados para su entrenamiento, se muestra la Figura 3, en donde se observa que para el caso de datos no alimentados, la predicción del comportamiento experimental fue superior al mostrado por el modelo de Avrami, él que fue obtenido con todos los datos experimentales, además de que la comparación fue realizada en la zona en donde el modelo de Avrami muestra un mejor ajuste de acuerdo a la literatura (Toro-Vazquez y Dibildox-Alvarado, 1997). Se aprecia que el modelo de Avrami tiende a sobrestimar la cantidad de sólidos presentes a un tiempo dado. En el caso de la RNA, un comportamiento similar, pero más cercano al mostrado por el conjunto de datos experimentales es observado, indicado que es necesario incrementar la cantidad de información a la RNA, con el fin de minimizar tal efecto.

Para llevar a cabo el análisis de la RNA se decidió dividir en dos el proceso de cristalización, por una lado a las mezclas y por otra parte a la tripalmitina pura. La Figura 4 muestra los valores del error porcentual promedio predicho tanto para los datos empleados en el entrenamiento, como para los no empleados, en el caso de las mezclas. En donde se

encontró que no existieron diferencias significativas entre ambos grupos. La Figura 5, fue hecha para el caso de la tripalmitina pura, en donde se encontró que el error era superior en el caso de los datos alimentados para el entrenamiento, lo que resultó extraño. Con objeto de explicar dicho comportamiento, se comparo a todos los eventos experimentales (mezcla y puro) con la excepción de la que presentaba un mayor nivel de superenfriamiento, sin encontrar diferencias significativas entre los datos usados para el entrenamiento y aquellos no utilizados, lo que confirma diferencias en cuanto al tipo de mecanismo involucrado en la cristalización en mezclas o muestras puras esta mas asociado a niveles de superenfriamiento que a la naturaleza propia del sistema en cristalización.

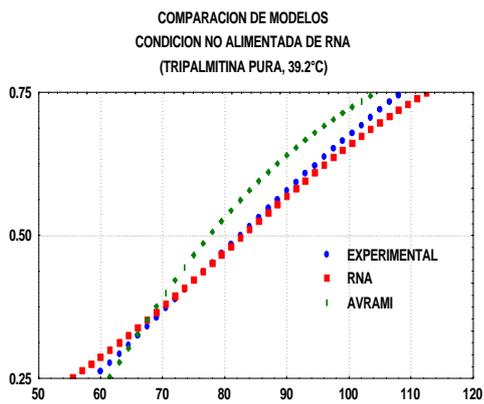


Figura 3. Comparación de un caso no alimentado de red neuronal y el correspondiente modelo de Avrami. Se emplea solo el rango en el que el modelo de Avrami ha sido documentado como exitoso.

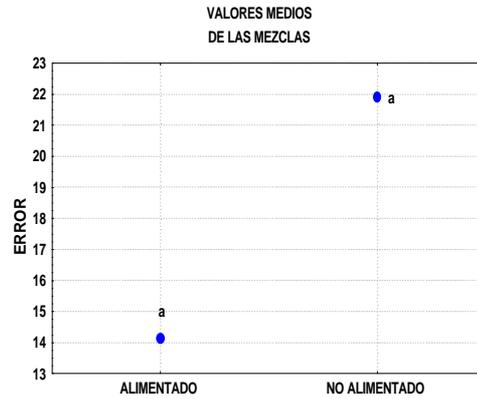


Figura 4. Comparación del error asociado con los valores alimentados y no alimentados para el entrenamiento de la red neuronal artificial en el caso de mezclas.

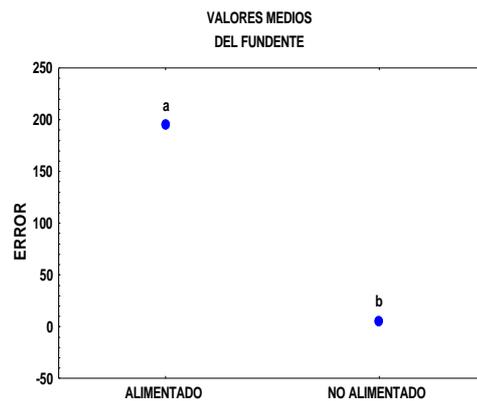


Figura 5. Comparación de valores alimentados y no alimentados para la tripalmitina pura.

4. CONCLUSIONES

Una red neuronal con tan solo cuatro entradas fue capaz de predecir de manera satisfactoria, con niveles de error porcentual promedio del 20%, la cantidad de sólidos para cualquier condición experimental, independientemente de la forma polimórfica presente o de no haber realizado determinadas condiciones experimentales. Si se discrimina el tiempo asociado a la nucleación, los valores del error disminuyen a menos del 5%, lo que genera un gran avance, ya que para la predicción de la velocidad de cristalización solo se requiere especificar el contenido inicial de sólidos.

REFERENCIAS

- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I. *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103-1114.
- Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change. II. *J. Chem. Phys.*, **8**, 212-224.
- Avrami, M. (1941). Granulation, phase change, and microstructure. *J. Chem. Phys.*, **9**, 177-183.
- Bates, D.M. and Watts, D.G. (1988). Nonlinear regression analysis and its applications. John Wiley and Sons, New York.
- Bishop, C.M. (1995). Neural networks for pattern recognition. Clarendon Press., Oxford.
- Gallegos Infante, J.A. y Rico Martínez, R. (1999). The kinetics of the solidification of highly supersaturated solutions of palmitic acid in oleic acid: a comparison between two models. *J. Serb. Chem. Soc.*, **64**, 471-481.
- Gallegos Infante, J.A. y Rico Martínez, R. (2001). La Cinética de cristalización de tripalmitina en trioleína una comparación de modelos. *Aceites Grasas*, Aceptado para publicación.
- Gallegos Infante, J.A. y Morfin Magaña, S.E. (2001). Estudio de la cristalización del aceite de maíz refinado. *UBAMARI*. Aceptado para publicación.
- Gallegos Infante, J.A. (2000). Predicción de parámetros de cristalización en grasa butírica mediante redes neuronales. Tesis de Doctorado en Ciencia de los Alimentos. Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro.
- Gordon, H.G. and Rahman, A.I. (1991). Effects of minor components on the crystallization of coconut oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **68**, 572-574.
- Ishida, M and Zhan, J. (1995). Neural model-predictive control of distributed parameter crystal growth process. *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **4**, 2333-2336.
- Kawamura, K. (1979). The DSC thermal analysis of crystallization behavior in palm oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 753-758.
- Ng, W.L. (1989). Nucleation behavior of tripalmitin from a triolein solution. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 1103-1106.
- Ng, W.L. (1994). A kinetic study on isothermal crystallization of palm oil by solid fat content measurement. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 1135-1139.
- Psichigios, D.C. y Ungar, L.H. (1992). A hybrid neural network first principles approach to process modeling. *AICHE J.*, **38**, 1499-1511.
- Rico Martínez, R.; Krischer, K.; Kevrekidis, I.G.; Kube, M.C. y Hudson, J.L. (1992). Discrete vs. Continuous-time nonlinear signal processing of Cu electrodisolution data. *Chem. Eng. Comm.*, **118**, 25-48.
- Rico Martínez, R.; Anderson, J.S. y Kevrekidis, I.G. (1994). Continuous time nonlinear signal processing: A neural network based approach for gray box identification. Proc. 1994. IEEE Workshop on neural networks for signal processing. 596-605.
- Sato, K. Y Kuroda, T. (1987). Kinetics of melt crystallization and transformation of tripalmitin polymorphs. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 124-127.
- Shepilov, M.P. y Baik, D.S. 1994. Computer simulation of crystallization kinetics for the model with simultaneous nucleation of randomly-oriented ellipsoidal crystals. *J. Non-Cryst. Sol.*, **171**, 141-156.
- Toro Vazquez, J.F. y Dibildox Alvarado, E. 1997. Parameters that determine tripalmitin crystallization in sesame oil. *J. Food Lipids*, **4**, 269-282.
- Weigend, A.S. y Gershenfeld, N.A. 1993. Time series prediction: forecasting the future and understanding the past. Addison-Wesley, New York.

Recibido: Diciembre 2001
Aceptado: Febrero 2003