



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio de la modelización mediante redes neuronales de los procesos de adsorción-desorción con resinas aplicados a la recuperación de compuestos fenólicos de aguas residuales de la producción de aceite de oliva.

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Química

AUTOR/A: Sánchez Rivas, Raúl

Tutor/a: Vincent Vela, Maria Cinta

Cotutor/a: Alvarez Blanco, Silvia

Cotutor/a: Cifuentes Cabezas, Magdalena Soledad

CURSO ACADÉMICO: 2022/2023

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi familia el ánimo y la confianza que han depositado en mí. A mi hermana Ana, por las alegrías y risas que me hace pasar, a mi madre Ana por cuidarme y darme valiosos consejos, y a mi padre Manuel, por ayudarme desde pequeño con Matemáticas y Física, sin él no habría sido posible estudiar esta carrera.

También quiero agradecer a Cinta, Silvia y Magdalena, por toda la ayuda y dedicación que me han ofrecido durante este curso.

A mi compañero de clase Cesc, por la ayuda mutua que nos hemos ofrecido prácticamente desde el primer día de clase.

Por último, me gustaría agradecer a todo el personal docente que me ha ayudado durante el Máster para completar mi formación.

RESUMEN

En este Trabajo Fin de Máster se lleva a cabo el estudio y modelado mediante redes neuronales artificiales de los procesos de adsorción y desorción cuyo fin es recuperar los compuestos fenólicos de las aguas residuales procedentes de la segunda centrifugación del proceso de producción de aceite de oliva en dos fases. En el proceso de adsorción se consideran varias resinas no iónicas en diferentes concentraciones: 10, 20, 30, 40, 50 y 60 g/L. En el proceso de desorción para recuperar los polifenoles adsorbidos se consideran dos disolventes: etanol y una mezcla de etanol-agua al 50% en volumen.

Como se mencionará posteriormente, en el proceso de adsorción con dos variables de entrada, se ha observado un mejor comportamiento de las resinas al trabajar con datos triplicados con respecto a duplicados. Por otro lado, al trabajar con tres variables de entrada, los resultados obtenidos son mejores al trabajar con mayor número de capas ocultas.

En cuanto al proceso de desorción, se ha logrado un buen ajuste de los datos experimentales mediante simulaciones con todas las resinas.

Palabras clave: polifenoles, aceite de oliva, resinas, redes neuronales, adsorción, desorción.

RESUM

En aquest Treball Fi de Màster es duu a terme l'estudi i modelatge mitjançant xarxes neuronals artificials del processus d'adsorció la fi de la qual és recuperar els compostos fenòlics de les aigües residuals procedents de la segona centrifugació del procés de producció d'oli d'oliva en dues fases. En el procés d'adsorció es consideren diverses resines no iòniques en diferents concentracions; 10, 20, 30, 40, 50 i 60 g/L. En el procés de desorció per a recuperar els polifenols adsorbits es consideren dos dissolvents: etanol i una mescla d'etanol-aigua al 50% en volum.

Com s'esmentarà posteriorment, en el procés d'adsorció amb dues variables d'entrada, s'ha observat un millor comportament de les resines en treballar amb dades triplicades respecte a duplicats. D'altra banda, en treballar amb tres variables d'entrada, els resultats obtinguts són millors en treballar amb major nombre de capes ocultes.

Quant al procés de desorció, s'ha aconseguit un bon ajust de les dades experimentals mitjançant simulacions amb totes les resines.

Paraules clau: polifenols, oli d'oliva, resines, xarxes neuronals, adsorció, desorció.

ABSTRACT

In this Master's Thesis, the study and modeling of the adsorption and desorption processes is carried out using artificial neural networks to recover phenolic compounds from the wastewater from the second centrifugation of the two-stage olive oil production process. In the adsorption process, several non-ionic resins are considered at different concentrations: 10, 20, 30, 40, 50 and 60 g/L. In the desorption process to recover the adsorbed polyphenols, two solvents are considered: ethanol and an ethanol-water mixture at 50% v/v.

As will be mentioned below, in the adsorption process with two input variables, a better performance of the resins has been observed when working with triplicate data compared to duplicate data. On the other hand, when working with three input variables, the results obtained are better when working with a higher number of hidden layers.

As for the desorption process, a good fit of the experimental data has been achieved by simulations with all resins.

Keywords: Polyphenols, olive oil, resins, neural networks, adsorption, desorption.

ÍNDICE GENERAL

DOCUMENTO I: MEMORIA DESCRIPTIVA

1. OBJETIVO
2. JUSTIFICACIÓN
3. INTRODUCCIÓN
4. METODOLOGÍA Y MATERIALES
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
6. CONCLUSIONES
7. BIBLIOGRAFÍA

DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN
2. CÁLCULO DE AMORTIZACIONES Y UNIDADES DE OBRA
3. PRESUPUESTO TOTAL DEL PROYECTO

DOCUMENTO I: MEMORIA DESCRIPTIVA

ÍNDICE DE LA MEMORIA DESCRIPTIVA

1.	OBJETIVOS	13
2.	JUSTIFICACIÓN.....	14
3.	INTRODUCCIÓN	16
3.1	Producción de aceite de oliva en el mundo	16
3.2	Producción de aceite de oliva en España	17
3.3	Proceso de elaboración del aceite de oliva	18
3.4	Sistemas continuos de centrifugación.....	19
3.4.1	Sistema de centrifugación en tres fases.....	20
3.4.2	Sistema de centrifugación en dos fases	21
3.5	Residuos generados en la producción de aceite de oliva	23
3.5.1	Características de los residuos líquidos.....	23
3.5.2	Características de los residuos sólidos	25
3.6	Propiedades de los compuestos fenólicos presentes en el aceite de oliva	27
3.7	Recuperación de los compuestos fenólicos del aceite de oliva	29
3.7.1	Adsorción/desorción mediante resinas.....	29
3.8	Modelización del proceso.....	31
3.9	Redes Neuronales.....	32
3.9.1	Tipos de redes neuronales artificiales.....	33
3.9.2	Elementos básicos que componen una red neuronal	35
3.9.3	Mecanismos de aprendizaje	37
3.9.4	Aplicaciones de las redes neuronales.....	39
4.	METODOLOGÍA Y MATERIALES	41
4.1	Características del agua residual	41
4.2	Resinas.....	41
4.3	Ensayos de adsorción/desorción.....	42
4.4	Resultados alcanzados.....	43
4.5	Descripción del proceso de modelización	45
4.5.1	Proceso de adsorción	49

4.5.2	Proceso de desorción	50
4.5.3	Modelización mediante redes neuronales	50
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
5.1	Resultados para el proceso de adsorción.....	51
5.1.1	Análisis para dos variables de entrada	51
5.1.2	Análisis para tres variables de entrada	67
5.2	Resultados para el proceso de desorción.....	84
5.2.1	Análisis para dos variables de entrada	84
6.	CONCLUSIONES	90
7.	BIBLIOGRAFÍA	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición media de la materia mineral del alpechín (Fiestas, Janer, León, & Navarro).	24
Tabla 2. Composición química media de la materia orgánica del alpechín (Fiestas, Janer, León, & Navarro).	24
Tabla 3. Características del poder contaminante del alpechín.	25
Tabla 4. Características del orujo para dos y tres fases.	26
Tabla 5. Cantidad de compuestos fenólicos presentes en el aceite de oliva tras distintas fases de refinado.	27
Tabla 6. Propiedades físicas de las resinas.	42
Tabla 7. Resultados de datos duplicados para resina MN200.	52
Tabla 8. Resultados de datos duplicados para resina MN202.	52
Tabla 9. Resultados de datos duplicados para resina PAD900.	52
Tabla 10. Resultados de datos duplicados para resina PAD950.	52
Tabla 11. Resultados de datos triplicados para resina MN200.	55
Tabla 12. Resultados de datos triplicados para resina MN202.	57
Tabla 13. Resultados de datos triplicados para resina PAD900.	60
Tabla 14. Resultados de datos triplicados para resina PAD950.	63
Tabla 15. Combinaciones de funciones de transferencia para simulaciones con una capa oculta.	68
Tabla 16. Resultados de una capa oculta para resinas MN.	68
Tabla 17. Resultados de una capa oculta para resinas PAD.	70
Tabla 18. Resultados de una capa oculta para todas las resinas.	72
Tabla 19. Combinaciones de funciones de transferencia para simulaciones con dos capas ocultas.	76
Tabla 20. Resultados con dos capas ocultas para resinas MN.	76
Tabla 21. Resultados con dos capas ocultas para resinas PAD.	78
Tabla 22. Resultados con dos capas ocultas para todas las resinas.	80
Tabla 23. Resultados de desorción para resinas MN.	84
Tabla 24. Resultados de desorción para resinas PAD.	86
Tabla 25. Resultados de desorción para todas las resinas.	87
Tabla 26. ODS de la Agenda 2030	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción de aceite de oliva en el mundo entre 2012 y 2023 (Orús, 2023).....	17
Figura 2. Volumen de aceite de oliva producido en España entre 2011-2012 y 2021-2022 (Orús, 2023).....	18
Figura 3. Esquema clásico de una almazara para la elaboración de aceite de oliva virgen (Jaén U. d., 2011).....	19
Figura 4. Extractor continuo de tres fases.	20
Figura 5. Proceso de extracción de aceite de oliva virgen por centrifugación en tres fases.	21
Figura 6. Extractor continuo de dos fases.....	22
Figura 7. Proceso de extracción de aceite de oliva virgen por centrifugación en dos fases.....	23
Figura 8. Redes neuronales artificiales según el número de capas. (a): ANN monocapa; (b): ANN multicapa.....	33
Figura 9. (a): ANN no recurrente; (b): ANN Recurrente.....	34
Figura 10. Esquema de una red neuronal totalmente conectada (Matich, 2001).....	35
Figura 11. Funciones de transferencia purelin, tansig y logsig (Aplicación de lenguas electrónicas en la monitorización de procesos de bisorción de metales).....	36
Figura 12. Esquema del aprendizaje supervisado (NeuroAI Artificial Neural Networks, Digital Signal Processing, 2010).....	38
Figura 13. Compuestos fenólicos adsorbidos para todas las resinas y concentraciones.	44
Figura 14. Introducción de vectores de entrada y de salida a la red.....	45
Figura 15. Creación de la red neuronal.....	46
Figura 16. Parámetros de entrenamiento de la red.....	47
Figura 17. Valores de R^2	48
Figura 18. Variación de R^2 con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados MN200.....	56
Figura 19. Variación de MSE con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados MN200.....	57
Figura 20. Variación de R^2 con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados MN202.....	58
Figura 21. Variación de MSE con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados MN202.....	59
Figura 22. Variación de R^2 con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados PAD900.....	61
Figura 23. Variación de MSE con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados PAD900.....	62
Figura 24. Variación de R^2 con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados PAD950.....	64

Figura 25. Variación de MSE con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados PAD950.....	65
Figura 26. Variación de R^2 con las neuronas para una capa oculta resinas MN.....	69
Figura 27. Variación de MSE con las neuronas para una capa oculta resinas MN.....	69
Figura 28. Variación de R^2 con las neuronas para una capa oculta resinas PAD.....	71
Figura 29. Variación de MSE con las neuronas para una capa oculta resinas PAD.....	71
Figura 30. Variación de R^2 con las neuronas para una capa oculta con todas las resinas.....	73
Figura 31. Variación de R^2 con las neuronas para una capa oculta con todas las resinas.....	74
Figura 32. Variación de R^2 con las neuronas para dos capas ocultas con resinas MN.....	77
Figura 33. Variación de MSE con las neuronas para dos capas ocultas con resinas MN.....	78
Figura 34. Variación de R^2 con las neuronas para dos capas ocultas con resinas PAD.....	79
Figura 35. Variación de MSE con las neuronas para dos capas ocultas con resinas PAD.....	79
Figura 36. Variación de R^2 con las neuronas para dos capas ocultas con todas las resinas.....	81
Figura 37. Variación de MSE con las neuronas para dos capas ocultas con todas las resinas....	81
Figura 38. Variación de R^2 con las neuronas para desorción con resinas MN.....	85
Figura 39. Variación de MSE con las neuronas para desorción con resinas MN.....	85
Figura 40. Variación de R^2 con las neuronas para desorción con resinas PAD.....	86
Figura 41. Variación de MSE con las neuronas para desorción con resinas PAD.....	87
Figura 42. Variación de R^2 con las neuronas para desorción con todas las resinas.....	88
Figura 43. Variación de MSE con las neuronas para desorción con todas las resinas.....	88
Figura 44. Simulación con datos duplicados para MN200 con TANSIG-TANSIG y 6 neuronas... 97	97
Figura 45. Simulación con datos duplicados para MN202 con TANSIG-TANSIG y 7 neuronas... 97	97
Figura 46. Simulación con datos duplicados para PAD900 con TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.. 98	98
Figura 47. Simulación con datos duplicados para PAD950 con TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.. 98	98
Figura 48. Simulación con datos triplicados para MN200 con TANSIG-TANSIG y 8 neuronas. .. 99	99
Figura 49. Simulación con datos triplicados para MN202 con TANSIG-TANSIG y 8 neuronas. .. 99	99
Figura 50. Simulación con datos triplicados para PAD900 con TANSIG-TANSIG y 8 neuronas. 100	100
Figura 51. Simulación con datos triplicados para PAD950 con TANSIG-TANSIG y 8 neuronas. 100	100
Figura 52. Simulación con una capa oculta para resinas MN con TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.	101
Figura 53. Simulación con una capa oculta para resinas PAD con TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.	101
Figura 54. Simulación con una capa oculta para todas las resinas con TANSIG-TANSIG y 8 neuronas.....	102
Figura 55. Simulación con dos capas ocultas para resinas MN con TANSIG-TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.....	103
Figura 56. Simulación con dos capas ocultas para resinas PAD con TANSIG-TANSIG-TANSIG y 8 neuronas.....	103

Figura 57. Simulación con dos capas ocultas para todas resinas con TANSIG-TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.....	104
Figura 58. Simulación para desorción con resinas MN con TANSIG-PURELIN y 7 neuronas. ...	105
Figura 59. Simulación para desorción con resinas PAD con TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.	105
Figura 60. Simulación para desorción con todas las resinas con TANSIG-PURELIN y 7 neuronas.	106

1. OBJETIVOS

El principal objetivo de este Trabajo Fin de Máster (TFM) consiste en la modelización mediante redes neuronales artificiales (RNA) de los procesos de adsorción y desorción para recuperar los compuestos fenólicos de las aguas residuales procedentes del proceso de producción de aceite de oliva.

Se han estudiado cuatro resinas comerciales no iónicas (MN200, MN202, PAD900 y PAD950) distribuidas por Purolite con el fin de encontrar cuál de ellas es capaz de recuperar mayor cantidad de los compuestos fenólicos presentes en las aguas residuales de almazara. Una vez que se ha llevado a cabo la simulación, los objetivos que se persiguen son los que se indican a continuación:

- Llevar a cabo un análisis sobre cómo utilizar diferentes parámetros en el proceso de modelización de redes neuronales artificiales para la recuperación de los compuestos fenólicos, puede afectar al mejor o peor funcionamiento de la red neuronal para lograr una buena representación de los datos experimentales
- Realizar un estudio de optimización para comprobar qué combinación de funciones de transferencia proporciona mejores resultados tanto de coeficiente de correlación (R^2) como de error cuadrático medio (MSE)
- Seleccionar la red más sencilla posible, es decir, que trabaje con el menor número de neuronas, ya que, si el número de neuronas es muy alto, el rendimiento de la red puede mejorar, pero la complejidad estructural de la red aumenta debido a un aumento del tiempo de entrenamiento y de la carga computacional

2. JUSTIFICACIÓN

Los compuestos fenólicos se encuentran en las aguas residuales procedentes de diversas industrias, como las almazaras, refinerías de petróleo, plásticos, resinas sintéticas, cuero, pintura, productos farmacéuticos, pesticidas e industrias siderúrgicas. Los residuos fenólicos son tóxicos para los peces y los seres humanos, incluso en pequeñas cantidades.

Los efectos tóxicos crónicos del fenol reportados en seres humanos incluyen algunas de las siguientes enfermedades: degeneración proteica, erosión tisular, parálisis del sistema nervioso central, daños hepáticos o alteraciones mentales. Por ello, es necesario llevar a cabo la eliminación de los fenoles de los efluentes industriales antes de ser devueltos al medio ambiente.

Por otra parte, es crucial destacar la importancia de la recuperación de los compuestos fenólicos, debido a su amplia gama de propiedades beneficiosas. Estos compuestos poseen un gran valor en el ámbito farmacéutico, ya que pueden ser utilizados en la fabricación de medicamentos. Además, en la industria agroalimentaria, son altamente valorados para la producción de alimentos y bebidas enriquecidas con compuestos fenólicos. Asimismo, en el sector cosmético, su uso evita la oxidación de las células. Aunque se encuentre en proceso de estudio, se están investigando métodos para la recuperación de los compuestos fenólicos con fines farmacológicos, agroalimentarios y cosméticos.

La recuperación de los compuestos fenólicos presentes en las aguas residuales con el objetivo de disminuir la carga contaminante conlleva a la consecución de diversos aspectos contemplados en la agenda 2030. Algunos de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) son:

- Objetivo 3: Salud y Bienestar
- Objetivo 6: Agua limpia y Saneamiento
- Objetivo 12: Producción y Consumo Responsables
- Objetivo 13: Acción por el clima
- Objetivo 14: Vida submarina
- Objetivo 15: Vida de Ecosistemas Terrestres

En el Anexo I se encuentran analizados de forma más detallada estos ODS.

Varios estudios se han centrado en la investigación, diseño, desarrollo y optimización del proceso para conseguir la concentración y purificación de los compuestos fenólicos de estas aguas residuales. Algunos de las operaciones de separación que se han estudiado son: electrocoagulación, extracción líquido-líquido o cristalización. Entre todos los métodos físicos, la adsorción se considera el más económico, sencillo y eficaz.

La adsorción es un proceso de separación en el que uno o más componentes son atraídos por la superficie de un adsorbente sólido cuando están en contacto. La naturaleza de la interacción depende de las propiedades físicas de los compuestos implicados. Este fenómeno es superficial y se produce por acción de fuerzas sobre la superficie del adsorbente, que provocan una fuerza neta normal a su superficie.

El proceso global depende las características fisicoquímicas del soluto y del adsorbente, del tamaño de las partículas y de las afinidades de las condiciones de funcionamiento.

Varias investigaciones han probado diferentes materiales para la adsorción selectiva de compuestos fenólicos, siendo el carbón activo el más utilizado. Sin embargo, la utilización de este material presenta dificultades cuando los compuestos adsorbidos deben ser desorbidos, siendo la adsorción muy a menudo irreversible.

Dentro de los adsorbentes sintéticos, las resinas son las más utilizadas debido a su estabilidad química, selectividad, capacidad de adsorción y baja toxicidad, lo que las hace muy interesantes para la recuperación de compuestos fenólicos. Estas resinas tienen diferentes características que las distinguen, tales como polaridad, material, tamaño de partícula, superficie específica y diámetro de poro. En general, son relativamente baratas, fáciles de procesar y recuperar y adecuadas para la producción a gran escala.

Los conocimientos sobre redes neuronales y operaciones de separación para llevar a cabo la adsorción y desorción de los compuestos fenólicos están relacionados con las asignaturas impartidas en el Máster, llamadas Modelización, simulación y optimización de procesos químicos, y Ampliación de operaciones de separación.

El estudio de modelización ha sido posible gracias a la primera asignatura anteriormente mencionada, en la que se adquirieron habilidades relacionadas con el software MATLAB y conocimientos sobre redes neuronales.

El estudio de las operaciones de adsorción y desorción ha sido posible gracias a la segunda asignatura anteriormente mencionada, donde se han estudiado los fundamentos físicos de estas operaciones, así como sus principales parámetros, ecuaciones y formas de llevar a cabo este proceso de forma más eficiente.

3. INTRODUCCIÓN

El aceite de oliva es un aceite vegetal de uso principalmente culinario. Se obtiene del fruto olivo, denominado oliva o aceituna. Casi la tercera parte de la pulpa de la aceituna es aceite. Por esta razón, desde la antigüedad se ha extraído fácilmente con una simple presión ejercida por un molino. En España, las instalaciones donde se obtiene el aceite reciben el nombre de almazara (McGee, 2004).

La aceituna o fruto del olivo generalmente no se consume en estado natural debido a su sabor amargo, principalmente causado por la presencia de compuestos fenólicos. Este amargor se disminuye considerablemente mediante diferentes métodos de maceración. Sin embargo, aproximadamente el 90% de la cosecha global de aceitunas se destina a la producción de aceite (McGee, 2004).

El aceite de oliva se obtiene de aceitunas maduras que tienen entre seis y ocho meses de edad, momento en el que contienen la mayor cantidad de aceite, típicamente durante finales del otoño. Las aceitunas son sometidas a una primera extracción para obtener su jugo. La calidad del aceite depende en gran medida del proceso posterior al exprimido. Por esta razón, los productores supervisan cuidadosamente cada etapa. La calidad del aceite de oliva se evalúa en base a sus características sensoriales y al contenido de ácidos grasos libres. En la Unión Europea existen normativas que clasifican el aceite en seis categorías, según la concentración de ácidos grasos (136/6623/CEE).

3.1 Producción de aceite de oliva en el mundo

El aceite de oliva ya se produce en 56 países de los cinco continentes, incluyéndose en este grupo, además de los productores tradicionales, nueve países en los últimos años, como El Salvador, Etiopía, Kuwait, Azerbaiyán y Macedonia.

Por continentes, la mayoría de la superficie de olivar se encuentra en Europa (60%), seguida por África (27%), Asia (10%), América (2%) y Oceanía (menos de 1%). En cuanto a expansión, los mayores crecimientos relativos se han producido en América (más del 46%, principalmente por el crecimiento de Chile y Argentina) y Oceanía (casi 29%, por la aportación australiana).

En la Figura 1 se muestra la producción de aceite de oliva en el mundo entre los años 2012/2013 hasta la campaña 2022/2023:

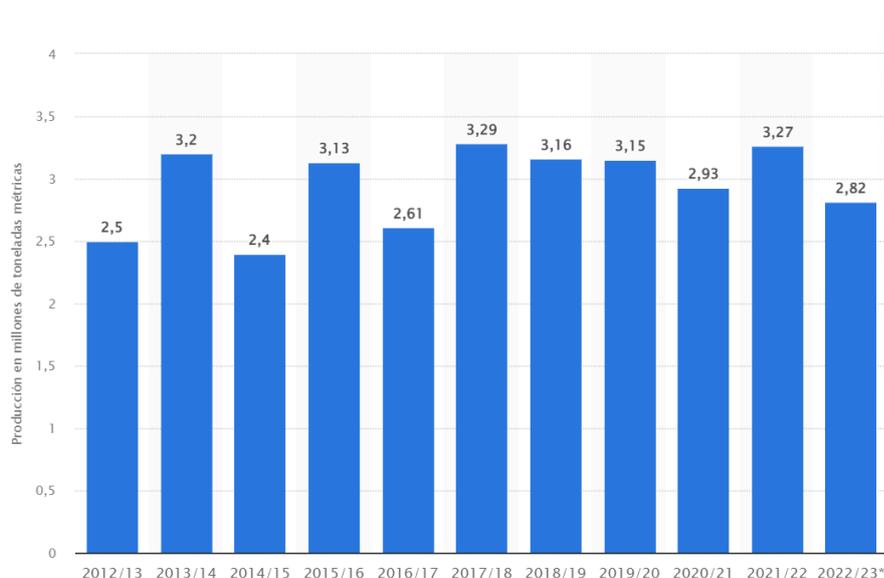


Figura 1. Producción de aceite de oliva en el mundo entre 2012 y 2023 (Orús, 2023).

En esta estadística se puede observar que en la campaña 2022/2023, se produjeron a nivel mundial un total de aproximadamente 2,8 millones de toneladas métricas de aceite de oliva. Esta cantidad supuso un decrecimiento de unas 500.000 toneladas con respecto al volumen de esta clase de aceite producido durante la campaña anterior.

3.2 Producción de aceite de oliva en España

El sector del aceite de oliva es un pilar fundamental en el sistema agroalimentario español. España es líder mundial en superficie, producción y comercio exterior gracias a la tradición olivera y a una industria tecnológicamente avanzada y profesional capaz de obtener aceites de gran calidad. La producción española de aceite de oliva supone el 70% de la producción de la UE y el 45% de la mundial (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2022).

El cultivo del olivar posee la mayor superficie de Producción Integrada de España con 477.606 hectáreas que representa un 57% del total nacional de este tipo de producción y un 18% del total de superficie del olivar en España.

España es el primer exportador mundial de aceite de oliva. Sus exportaciones suponen en torno al 65% de su comercialización total. El aceite de oliva representa el tercer producto agroalimentario más exportado por nuestro país, con más de 150 países de destino y una balanza comercial favorable que contribuye al saldo positivo del conjunto del sector agroalimentario (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2022).

En la Figura 2 se muestra la producción de aceite de oliva en España entre los años 2011/2012 hasta la campaña 2021/2022:

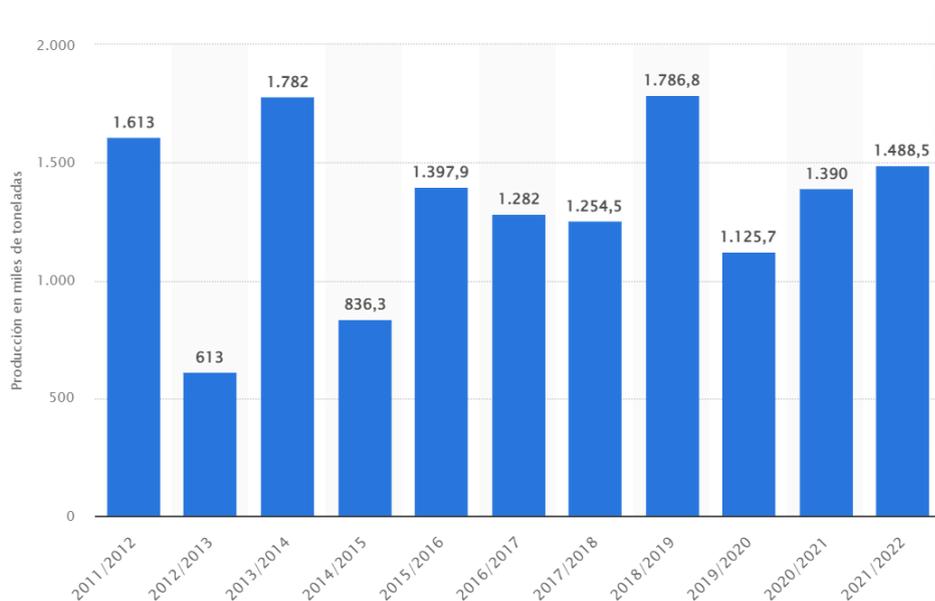


Figura 2. Volumen de aceite de oliva producido en España entre 2011-2012 y 2021-2022 (Orús, 2023).

La producción de aceite de oliva en España durante la temporada 2021/2022 se situó en torno a 1,5 millones de toneladas. Este dato supuso un incremento de casi 100.000 toneladas con respecto al volumen producido en la campaña anterior.

3.3 Proceso de elaboración del aceite de oliva

El proceso de recepción de aceite de oliva virgen comienza con la recepción en la almazara del fruto. Éste suele ser recibido con cantidades apreciables de tierra, piedras, ramas y hojas, por lo que es necesario separar el fruto del resto de elementos que lo acompañan. Una vez limpia, la aceituna se muele para formar la denominada pasta que se procesará para extraer el aceite. La finalidad de la molienda es romper las células en que está ocluido el aceite y permitir su liberación.

La pasta está formada por trozos de hueso, pulpa, agua y gotas de aceite. Esta pasta presenta una estructura que no favorece la extracción del aceite de la misma debido a dos factores: el pequeño tamaño de las gotas de aceite y la existencia de microgeles formados por resto de tejidos y agua que retienen pequeñas gotas de aceite (Obtención del aceite de oliva virgen, 1998).

Para solventar esta situación la pasta pasa a una batidora en la que se calienta para reducir la viscosidad de la misma mientras unas palas la remueven lentamente para permitir la agregación de las gotas y la ruptura de los geles. En la batidora se pueden añadir coadyuvantes para facilitar la adecuación de la pasta a las condiciones requeridas para su procesado.

Una vez batida, la pasta se inyecta al decánter, que consiste en una centrífuga horizontal en la que se produce la separación del aceite y del orujo debido a la diferencia de densidades entre ambos componentes. El orujo es el subproducto generado por el decánter, y está formado por la fase acuosa y los sólidos del fruto junto con la fracción de aceite que no ha sido posible extraer.

El aceite que sale del decánter presenta un nivel elevado de humedad e impurezas sólidas que afecta negativamente a su conservación, por lo que es necesario separar estos elementos del aceite previamente a su almacenamiento. Para llevar a cabo esta separación actualmente hay dos opciones con implantación práctica. La primera consiste en centrifugar el aceite en una centrífuga vertical con adición de agua. La segunda opción es decantar el aceite por acción de la gravedad en depósitos de acero inoxidable diseñados específicamente para esta operación. Con cualquiera de los dos métodos, el aceite presenta ya unas condiciones adecuadas para su almacenamiento en bodega (Jaén U. d., 2011).

En la Figura 3 se pueden observar los equipos para la producción de aceite de oliva:

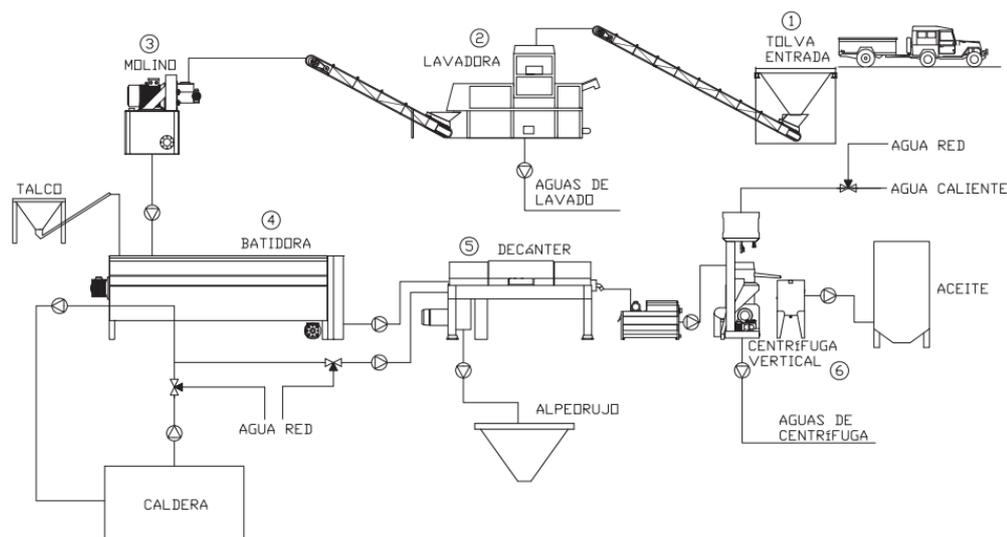


Figura 3. Esquema clásico de una almazara para la elaboración de aceite de oliva virgen (Jaén U. d., 2011).

3.4 Sistemas continuos de centrifugación

La extracción del aceite de oliva virgen en una almazara se puede hacer fundamentalmente por dos métodos: presión o centrifugación. El sistema clásico es el de presión, en el que la pasta procede de las aceitunas molidas y se bate y se reparte en capachos para someterla a presión en las prensas hidráulicas.

En una almazara moderna la pasta batida se centrifuga en un decánter o centrífuga de eje horizontal para obtener tres fases (aceite, alpechín y orujo). En los últimos años se está asistiendo a un cambio tecnológico en el sistema continuo de centrifugación, al obtener del decánter sólo dos fases (aceite y orujo) (Jaén D. d.).

3.4.1 Sistema de centrifugación en tres fases

El dispositivo de tres etapas que utiliza la fuerza centrífuga se compone de un cilindro cónico giratorio y un rascador helicoidal de eje hueco, que gira coaxialmente en el interior de este. La diferencia de velocidad entre uno y el otro hace que los sólidos se peguen a la pared y sean arrastrados hacia un extremo por el tornillo sinfín.

En la salida de la centrífuga se obtiene un residuo sólido, el orujo y dos tipos de líquidos, el alpechín, constituido principalmente por fase acuosa y algo de aceite, y el aceite con una pequeña parte de la fase acuosa. Para conseguir separar correctamente el aceite se emplea una centrífuga vertical a ambas corrientes por separado. La centrífuga vertical se emplea para separar dos fases líquidas de densidades similares. En el caso de que queden restos de sólidos se emplea un tamiz vibratorio (Garrido Fernández, 2010).

En la Figura 4 se muestra un extractor continuo de tres fases y en la Figura 5 un esquema del proceso de extracción de aceite de oliva virgen por centrifugación en tres fases:

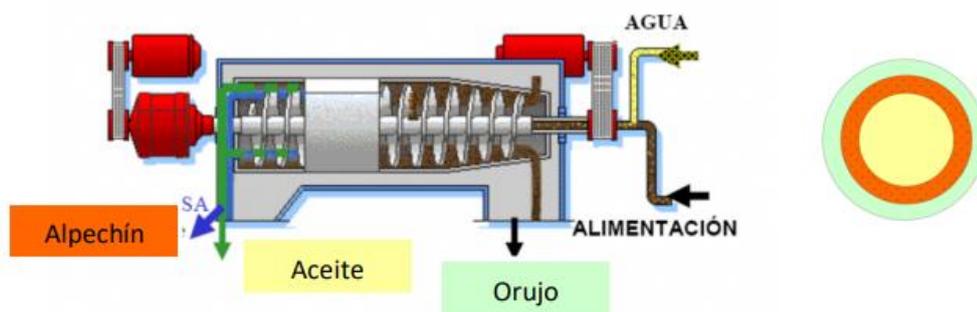


Figura 4. Extractor continuo de tres fases.

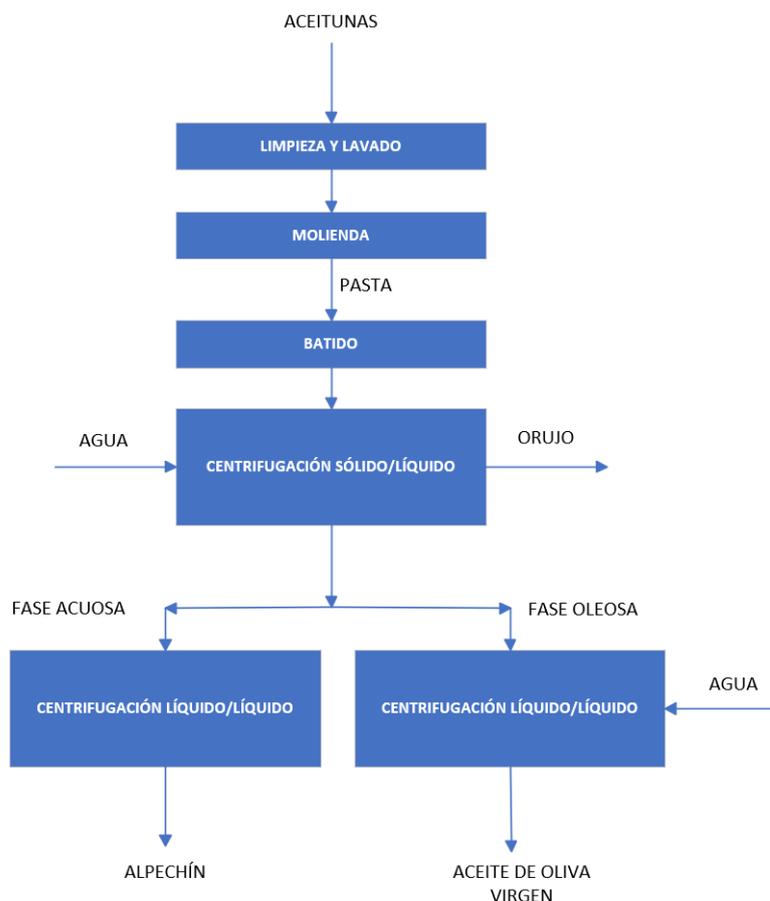


Figura 5. Proceso de extracción de aceite de oliva virgen por centrifugación en tres fases.

3.4.2 Sistema de centrifugación en dos fases

Este sistema de centrifugación en dos fases surge como una mejora al sistema de tres fases, capaz de separar el mosto oleoso sin la adición de agua caliente a la alimentación. De esta forma, se consigue disminuir los vertidos líquidos, obteniendo una corriente de mayor humedad que el orujo, llamada alperujo, formada por el orujo y alpechín.

El proceso de centrifugación horizontal en dos fases es prácticamente igual al sistema de tres fases. Se produce la separación de las fases por efecto de la fuerza centrífuga, que depende de la diferencia de densidades, en este caso del aceite y del alperujo. La fase aceitosa que sale de la centrífuga horizontal se pasa por un tamiz vibratorio para eliminar posibles partículas y esta corriente se hace pasar por una centrífuga vertical separando el aceite de la parte acuosa (Garrido Fernández, 2010).

En la centrífuga vertical se añade al aceite una cierta cantidad de agua con el objetivo de lavarlo y eliminar parte de la humedad que lleva de la centrífuga horizontal. El volumen de estos residuos es mucho menor que en la centrífuga de tres fases (Garrido Fernández, 2010).

La cantidad de aceite que se obtiene en ambos procesos es similar, pero la calidad del aceite es mayor en el sistema de centrifugación en dos fases debido a la presencia de más antioxidantes naturales. La adición de agua en el proceso de las tres fases produce que los antioxidantes se disuelvan y sean arrastrados en la corriente acuosa de salida.

Por otro lado, el agua añadida en la centrifugación en tres fases disuelve parte de los polifenoles del aceite, lo que genera una fase acuosa con alta carga de contaminación y elevada concentración de polifenoles que provocan un mayor impacto ambiental.

Por tanto, de manera resumida, el proceso de centrifugación en dos fases es el más empleado debido a:

- Obtención de un aceite con mayor calidad
- Menor superficie ocupada
- Menor consumo de agua y de energía
- Menor impacto ambiental

En la Figura 6 se muestra un extractor continuo de dos fases y en la Figura 7 un esquema del proceso de extracción de aceite de oliva virgen por centrifugación en dos fases:

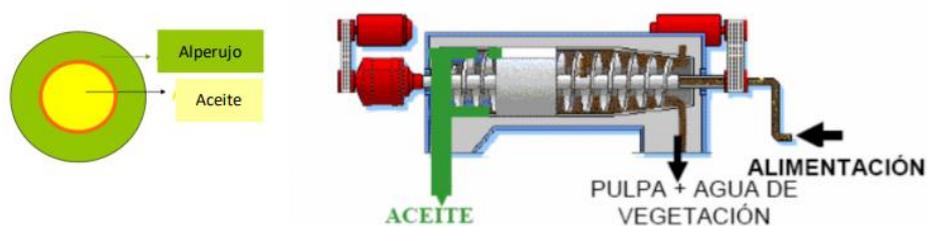


Figura 6. Extractor continuo de dos fases.

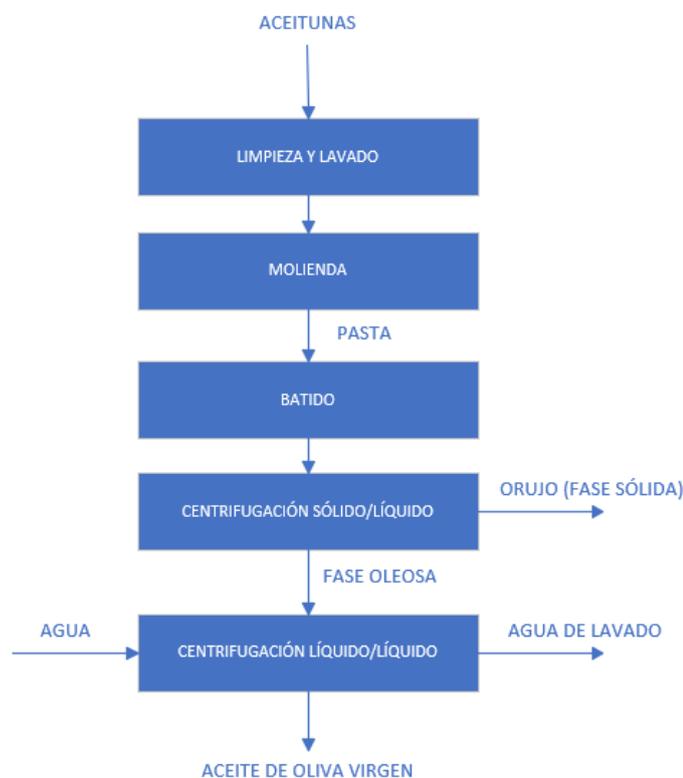


Figura 7. Proceso de extracción de aceite de oliva virgen por centrifugación en dos fases.

3.5 Residuos generados en la producción de aceite de oliva

La generación de grandes cantidades de residuos, tanto líquidos como sólidos, durante la extracción del aceite de oliva, constituye un problema medioambiental, económico y social en el sector olivícola.

El objetivo de este apartado es poder estudiar las características de los diferentes residuos que se generan para poder llevar a cabo su gestión y tratamiento.

3.5.1 Características de los residuos líquidos

Los residuos líquidos que se generan en la industria oleícola reciben el nombre genérico de alpechines, aunque desde la aparición del sistema de dos fases también se denominan aguas de lavado.

Por alpechín se entiende el residuo acuoso proveniente de los procesos de transformación de la aceituna en aceite. Contiene el agua de la propia aceituna y las aguas de su lavado y procesado. El color del alpechín varía con el pH, siendo rojizo a pH ácido y verdoso en alcalino. Tiene sabor amargo y aspecto brillante.

El alpechín causa graves problemas cuando es vertido a los ríos y suelos. Representa un aporte de materia orgánica enorme, DQO entre 40.000 a 210.000 ppm y DBO₅ entre 10.000 y 150.000 ppm. Otro de los problemas ambientales que produce, son sus efectos fitotóxicos, en especial para la germinación de las plantas, la caída prematura de los frutos y la senescencia de los vegetales. Su

degradación en la naturaleza es difícil básicamente a que contiene productos con poder antibacteriano (Fernández, 2013).

Todas estas características han motivado por parte de la Administración la total prohibición del vertido de los alpechines a los cauces públicos, facilitando la construcción de balsas o lagunas para su eliminación por evaporación natural.

Por ser un producto natural, su composición química es muy variable, no sólo por los distintos procesos mecánicos utilizados en la obtención del aceite de oliva, sino también por las variedades de aceitunas, tierras de cultivo, condiciones climatológicas, abonos, plagas, épocas de recolección, etc.

En la Tabla 1 y 2 se muestra la composición media de la materia mineral y orgánica del alpechín:

Tabla 1. Composición media de la materia mineral del alpechín (Fiestas, Janer, León, & Navarro).

Compuesto	Sistema tradicional (g/L)	Sistema de tres fases (g/L)
P	1,1	0,3
K	7,2	2,7
Ca	0,7	0,2
Mg	0,4	0,1
Na	0,9	0,3
Fe	0,07	0,02
CO ₃ ²⁻	3,7	1
SO ₄ ²⁻	0,4	0,15
Cl ₂	0,3	0,1
SiO ₂	0,05	0,02

Tabla 2. Composición química media de la materia orgánica del alpechín (Fiestas, Janer, León, & Navarro).

Componente	Sistema tradicional (g/L)	Sistema de tres fases (g/L)
Azúcares totales	2-8	0,5-2,6
Sustancias nitrogenadas	0,5-2	0,17-0,4
Ácidos orgánicos	0,5-1	0,2-0,4
Polialcoholes	1-1,5	0,3-0,5
Pectinas	1-1,5	0,2-0,5
Polifenoles	1-2,4	0,3-0,8
Grasas	0,03-1	0,5-2,3

Uno de los componentes más conflictivos del alpechín son los productos fenólicos, que son responsables de tres aspectos negativos de estos vertidos: el poder antibacteriano, el poder fitotóxico y el color negruzco.

En la Tabla 3 se muestran las características del alpechín en relación con su poder contaminante, tanto para el sistema tradicional como para centrifugación en dos y tres fases:

Tabla 3. Características del poder contaminante del alpechín.

Características	Sistema tradicional	Sistema de tres fases	Sistema de dos fases
pH	4,5-5	4,7-5,2	4-5
Materia seca (% Peso)	12	4	3
Materia orgánica (% Peso)	10,5	3,5	2,7
Materia mineral (% Peso)	1,5	0,5	0,3
DQO (g/L)	120-130	45-60	23-30
DBO ₅ (g/L)	90-100	30-40	15-20

Se puede observar que, tal y como se ha mencionado anteriormente, el sistema de centrifugación en dos fases es el que causa un menor impacto ambiental con respecto al sistema tradicional y al sistema de centrifugación en tres fases.

En forma de conclusión, se pueden resumir las consecuencias que provoca el alpechín sobre los cauces de agua (Fernández, 2013):

- Las partículas sólidas en suspensión se depositan con el tiempo en los lechos de los ríos, impidiendo la llegada del oxígeno necesario a los microorganismos allí presentes. Por tanto, solo subsistirán los microorganismos anaerobios que darán lugar a una fermentación anaerobia de la materia orgánica con el consiguiente desprendimiento de gases malolientes.
- La grasa emulsionada en el alpechín formará en el agua una película superficial, impidiendo su contacto con la atmósfera y, por tanto, la disolución de oxígeno en el agua, dificultando así mismo la penetración de rayos solares. Estos fenómenos impiden el desarrollo de la vida animal y/o vegetal acuática.
- La fase de componentes disueltos (ácidos, polifenoles, iones metálicos, etc.) también disminuirá la capacidad de disolución de oxígeno en el agua.
- Así mismo, la presencia de polifenoles en el alpechín le confieren una elevada capacidad antimicrobiana que inhibe el desarrollo de la flora responsable de los procesos biológicos de autodepuración.

3.5.2 Características de los residuos sólidos

Los principales residuos sólidos que se generan en la producción de aceite de oliva son el orujo y el alperujo. El orujo consiste en una pasta residual que se obtiene tras el prensado o la centrifuga horizontal de tres fases, la cual todavía contiene alrededor de un 7% de aceite, por lo que se puede extraer mediante centrifugación o extracción con la ayuda de disolventes.

Una vez finalizadas las etapas de secado y extracción del aceite, se obtiene un subproducto sólido con menor humedad empleado en la propia industria u otras industrias como combustible. Sin

embargo, el orujo contiene polifenoles de alto valor añadido que pueden ser recuperados para su aprovechamiento en la industria alimentaria y farmacéutica.

Por su lado, el alperujo se trata de un sólido generado en el proceso de centrifuga de dos fases, consistente en una mezcla entre el orujo y alpechín.

En la Tabla 4 se muestran las características de los orujos para los sistemas dos fases y tres fases:

Tabla 4. Características del orujo para dos y tres fases.

Características	Sistema de dos fases (alperujo)	Sistema de tres fases (orujo)
Humedad (% en peso)	55	48
Grasas (% en peso)	3	3,4
Polifenoles (ppm)	23.000	10.000
N (% en peso)	0,8	0,5
P (% en peso)	0,25	0,12
K (% en peso)	1,8	0,5

Tal y como se puede observar en la Tabla 4, en el proceso de dos fases se genera únicamente alperujo como residuo, a diferencia del orujo y alpechín del proceso de tres fases, lo que hace más simple la eliminación del conjunto de residuos.

El principal inconveniente es el aumento de la humedad final debido a que no se separa la fase acuosa del agua del fruto. Como consecuencia, se tiene una mayor dificultad de manejo y mayor coste en cuanto al procesado de secado. El porcentaje de polifenoles y sales minerales, como nitrógeno, fósforo y potasio, son mayores en el proceso de dos fases debido a que no se adiciona agua. En el proceso de tres fases, al adicionar agua se disuelven parte de ellos y son arrastrados por la corriente acuosa.

En cuanto al tratamiento del alperujo, existen dos posibles alternativas:

- Deshidratar el alperujo y extraer el aceite residual para posteriormente utilizar la materia seca como combustible
- Aprovechar su poder calorífico mediante recuperación energética

En caso de que estas alternativas no sean rentables se opta por el compostaje con otros residuos orgánicos y posteriormente utilización como abono o fertilizante, lo que daría lugar a una disminución en la concentración de polifenoles y sustancias fitotóxicas.

3.6 Propiedades de los compuestos fenólicos presentes en el aceite de oliva

Los compuestos fenólicos son una serie de metabolitos secundarios de las plantas cuyo nombre procede de las sustancias que poseen una función fenol, nombre común del hidroxibenceno. Existen alrededor de 8.000 compuestos distintos. Esta serie de metabolitos se comportan en las plantas interviniendo en procesos de reproducción, crecimiento y protección. A su vez, estos compuestos presentes en los frutos de determinadas especies vegetales les otorgan características tales como: color, sabor, calidad, etc. (Gimeno Creus, 2004).

Se sabe que el aceite de oliva virgen contiene alrededor de 36 compuestos fenólicos. De todos ellos, se han identificado unos 30 cuya concentración oscila entre 0,02 hasta 600 mg/kg. Concretamente, estudios recientes han demostrado que el contenido en compuestos fenólicos del aceite de oliva virgen es único y que esta composición es la que le otorga una serie de propiedades extraordinarias para la salud.

A través de los pasos de refinado en distintos tipos de aceite de oliva se demuestra la pérdida gradual de compuestos fenólicos. Los resultados para el hidroxitirosol, tirosol y pinosresinol se muestran en la Tabla 5:

Tabla 5. Cantidad de compuestos fenólicos presentes en el aceite de oliva tras distintas fases de refinado.

Compuesto fenólico	Aceite crudo (mg/kg)	Aceite lavado (mg/kg)	Aceite blanqueado (mg/kg)	Aceite desodorizado
Hidroxitirosol	93,6	0,2	ND	ND
Tirosol	29,3	3,1	0,2	ND
Pinosresinol	88,6	23,1	ND	ND

Nota: ND, no detectado

El aceite de oliva cuenta con alrededor de 200 componentes minoritarios en su fracción insaponificable. Entre los más abundantes se encuentran los fenoles lipofílicos e hidrofílicos y, dentro de estos últimos, se incluyen los tres grupos de compuestos con mayor interés en materia de salud (Campo, 2017):

- Fenoles simples (Tirosol, Hidroxitirosol)
- Secoiridoides (Oleuropeina)
- Lignanos (Pinosresinol, Acetoxipinosresinol)

El hidroxitirosol se forma a partir de la hidrólisis de la oleuropeina, reacción que tiene lugar en el proceso de almacenamiento del propio aceite. Es uno de los componentes más abundantes en el aceite de oliva junto con el tirosol (molécula de hidroxitirosol sin grupo hidroxilo). El hidroxitirosol es considerado como uno de los bioactivos con mayor poder antioxidante (Waterman, 2007).

La oleuropeína es el secoiridoide principal del olivo y de la aceituna. Está formada por el hidroxitirosol, más la glucosa más el ácido elenólico. Sus concentraciones suelen ser bastante elevadas en la hoja y en el fruto del olivo, a diferencia que el hidroxitirosol cuya concentración más elevada, por lo general, se encuentra en la oliva y en el aceite una vez procesados, debido a las reacciones enzimáticas que tienen lugar durante el proceso de maduración del fruto (Bulotta, 2014).

Los lignanos son los compuestos más abundantes en el aceite de oliva después de los secoiridoideos. El lignano con mayor presencia en la mayoría de los aceites de oliva virgen es el acetoxipinoresinol y en menor cantidad, pero no por ello menos importante, el pinoresinol.

Algunas de las propiedades preventivas son las siguientes:

- Capacidad hipoglucemiante
 - Inhibición de la digestión de carbohidratos y absorción de la glucosa en el intestino
 - Estimulación de la secreción de insulina por las células Beta-pancreáticas
 - Modulación de la liberación de glucosa por el hígado
 - Activación de los receptores de insulina y la absorción de glucosa en tejidos insulino-dependientes
- Respuesta antiinflamatoria: común al cáncer, la artritis o los trastornos degenerativos
- Capacidad anticancerígena. Se ha demostrado que la oleuropeína inhibe los factores de necrosis tumoral, induciendo una línea de actuación específica en los monocitos
- Protección cardiovascular:
 - Obesidad. Recientes estudios demostraron que tanto la oleuropeína como el hidroxitirosol inhibían la diferenciación de los adipocitos, interfiriendo en la regulación de genes involucrados en la adipogénesis, lo que se traduce en una reducción del tamaño de los adipocitos y, en consecuencia, del riesgo de obesidad.
 - Presión arterial. En un estudio reciente se demostró que el consumo de aceite de oliva enriquecido con polifenoles disminuía la presión arterial en pacientes hipertensos (Valls, 2015).

3.7 Recuperación de los compuestos fenólicos del aceite de oliva

Los distintos tratamientos para llevar a cabo la recuperación de compuestos fenólicos del aceite de oliva se dividen en procesos biológicos, procesos térmicos y procesos fisicoquímicos.

Los procesos biológicos se fundamentan en la generación de proteínas y exopolisacáridos que generan energía a través de la descomposición anaeróbica, aeróbica o compostaje. Sus principales ventajas son la eficiencia energética y la reducción en el uso de productos químicos. Sin embargo, presenta la desventaja de no permitir la recuperación de compuestos fenólicos y resultar en aguas poco biodegradables debido a la alta demanda química y a una relación C/N elevada. Estos procesos posibilitan la eliminación de materia y nutrientes orgánicos, la elevada carga contaminante y la presencia de compuestos inhibidores, como los polifenoles, dificultan la obtención de resultados satisfactorios, lo que requiere procesos de adaptación y pretratamientos (Paraskeva, 2006).

Los procesos térmicos se clasifican en la combustión y pirólisis, que presentan la ventaja de producir energía y reducción de residuos.

Los procesos fisicoquímicos están basados en tratamientos como la coagulación, floculación, ósmosis inversa, separación por membranas, etc.

Las separaciones mediante membranas permiten separar los compuestos fenólicos según su masa molecular. Algunas de las operaciones de separación más destacadas son la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa. En estos procesos, se aplica presión a una solución acuosa a través de una membrana semipermeable, lo que permite que el agua pase a través de la membrana mientras se retiene los solutos y las partículas más grandes.

En el presente trabajo el método de separación seleccionado es el de adsorción-desorción, el cual va a ser explicado con mayor profundidad en el siguiente apartado.

3.7.1 Adsorción/desorción mediante resinas

Los datos experimentales utilizados en este Trabajo Fin de Máster han sido proporcionados a partir de la investigación realizada por (Magdalena Cifuentes Cabezas, 2021). En dicha investigación se estudió un proceso de adsorción/desorción para recuperar compuestos fenólicos utilizando resinas no iónicas distribuidas por Purolite (MN200, MN202, PAD900, PAD950). El estudio se llevó a cabo con una solución modelo que contenía 1,1 g/L de tirosol y 0,2 g/L de catequina, los cuales fueron seleccionados debido a su peso molecular, donde el tirosol representa a los fenoles simples (de bajo peso molecular) y la catequina a los flavonoides (con mayor peso molecular).

El objetivo principal fue determinar la concentración óptima de resina y el mejor disolvente para llevar a cabo la desorción, con el fin de recuperar la máxima cantidad de compuesto fenólico. Para ello, se determinó la cinética del proceso y se caracterizaron los mecanismos de adsorción mediante modelos de isoterma.

Dentro de los adsorbentes sintéticos, las resinas son las más utilizadas debido a su estabilidad química, selectividad, capacidad de adsorción y baja toxicidad, lo que las hace muy interesantes para la recuperación de compuestos fenólicos. Estas resinas tienen características que las distinguen, tales como polaridad, material, tamaño de partícula, superficie específica y diámetro de poro. En general, son relativamente baratas, fáciles de procesar y recuperar y adecuadas para la producción a gran escala.

Hasta la fecha, hay pocos estudios sobre la recuperación de compuestos presentes en aguas residuales reales mediante resinas no iónicas, teniendo en cuenta ambos procesos (adsorción y posterior desorción). El objetivo del estudio era investigar la interacción binaria entre el fenol y el tirosol comparando el comportamiento de estos compuestos con las resinas por separado como solución binaria. El estudio mostró una elevada desorción del tirosol (94%) y del fenol (85%) (J.R. Njimou, 2017).

ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso de separación en el que uno o más componentes son atraídos a la superficie de un material sólido al entrar en contacto.

La sustancia adsorbida se llama adsorbato o soluto, y la sustancia que retiene se llama adsorbente. Esta técnica tiene muchas ventajas sobre otras, tal y como simplicidad de diseño y operación, debido a sus simples pasos a seguir en la operación del proceso. Por otra parte, los costes de funcionamiento y requerimientos de energía son más bajos (Ferrer-Polonio, 2017).

El proceso de adsorción consta de una serie de interacciones. Primero ocurre la transferencia de masa desde la fase líquida a la superficie exterior de las partículas. Tras ello la difusión del soluto por los poros del adsorbente, para llegar a continuación a la adsorción del soluto debido a las interacciones entre ellos como la atracción hidrófoba y electrostática y los enlaces de hidrógeno (Council, 2022).

La naturaleza de la interacción adsorbato/adsorbente depende de las propiedades físicas de los compuestos involucrados. Se verá afectada por el área superficial específica, la porosidad del adsorbente, y por el tipo y concentración del adsorbente.

La adsorción se clasifica en tres tipos, según el tipo de atracción entre soluto y adsorbente:

- Fisorción: Interacciones físicas, es la más débil de las interacciones. Principalmente son interacciones de tipo Van der Waals, dipolo-dipolo o puentes de hidrógeno. Estas son interacciones reversibles de baja entalpía (1-10 kcal/mol) y permiten la formación de mono y multi capas de adsorbato.
- Quimisorción: Interacciones químicas generalmente irreversibles. Son enlaces fuertes (covalentes), de alta entalpía (50-100 kcal/mol), que permiten la formación de mono capas de adsorbato.
- Intercambio iónico: Esta interacción es específica de un tipo de adsorbente (resinas de intercambio iónico) y ocurre cuando los iones del adsorbato son atraídos en la superficie del adsorbente como resultado de la atracción electrostática.

La adsorción es una de las técnicas a escala industrial más utilizadas para la eliminación de compuestos tóxicos y/o no biodegradables de corrientes líquidas (M. Cifuentes-Cabezas, y otros, 2022).

DESORCIÓN

La disolución utilizada para extraer los compuestos fenólicos es un tema importante en el proceso de adsorción/desorción. Se han estudiado diversas disoluciones para la desorción de compuestos fenólicos, siendo los más utilizados el etanol, el etanol acidificado, el metanol y el agua (P. Pérez-Larrán, 2018).

Varios estudios han concluido que el etanol es uno de los mejores disolventes para la desorción de compuestos fenólicos de aguas residuales de almazara adsorbidos en resinas (M. Savarese, 2016). Sin embargo, el utilizar el compuesto puro conlleva un alto coste.

Un estudio realizado por (D. Frascari, 2019) demostró que la mezcla al 50% en volumen de agua desionizada y etanol, acidificada con HCl hasta alcanzar una concentración de 2 mol/L (pH = 0,3), era la mejor opción para la desorción de compuestos fenólicos.

3.8 Modelización del proceso

Existen diferentes tipos de modelos capaces de determinar el comportamiento de las resinas para la recuperación de compuestos fenólicos de aguas residuales mediante procesos de adsorción-desorción.

Existen modelos fenomenológicos y no fenomenológicos. El término fenomenológico hace referencia al sentido físico del modelo, por tanto, cuando se habla de modelos no fenomenológicos se trata de modelos que no tienen sentido físico. Dentro de los modelos no fenomenológicos se encuentran los modelos dinámicos, redes neuronales artificiales, modelos de superficie de respuesta o la regresión por mínimos cuadrados parciales (Quezada, 2021).

El modelo seleccionado para estudiar el comportamiento de las resinas y predecir la adsorción de compuestos fenólicos es el de redes neuronales artificiales. Se ha escogido este modelo porque permite estudiar los efectos que se producen entre distintos factores, logrando una buena predicción del proceso. Además, logra una mejor precisión en la predicción de resultados que los modelos fenomenológicos ya que realizan estas predicciones mediante un único modelo, mientras que los modelos fenomenológicos se caracterizan por usar ecuaciones que pueden variar en función de las condiciones experimentales.

3.9 Redes Neuronales

Una red neuronal artificial podría definirse como un sistema de procesamiento de información formado por un conjunto de procesadores simples organizados en paralelo, cada uno de los cuales tiene una pequeña cantidad de memoria. Las unidades operan sólo con la información disponible localmente, que reciben a través de las conexiones con otras unidades mediante canales de comunicación por los que fluye información de tipo numérico. Muchas redes neuronales artificiales tienen una regla de aprendizaje que les permite aprender a partir de los datos que reciben del exterior (Pastor, 1998).

Debido a su constitución y a sus fundamentos, las redes neuronales artificiales presentan un gran número de características semejantes a las del cerebro. Por ejemplo, son capaces de aprender de la experiencia, de generalizar casos anteriores a nuevos casos, de abstraer características esenciales a partir de entradas que representan información irrelevante, etc. Esto hace que ofrezcan numerosas ventajas y que este tipo de tecnología se esté aplicando en múltiples áreas. Entre las ventajas se incluyen (Matich, 2001):

- Aprendizaje adaptativo. Capacidad de aprender a realizar tareas basadas en un entrenamiento o en una experiencia inicial
- Autoorganización. Una red neuronal puede crear su propia organización o representación de la información que recibe mediante una etapa de aprendizaje
- Tolerancia a fallos. La destrucción parcial de una red conduce a una degradación de su estructura. Sin embargo, algunas capacidades de la red se pueden retener, incluso sufriendo un gran daño
- Operación en tiempo real. Los cómputos neuronales pueden ser realizados en paralelo, para esto se diseñan y fabrican máquinas con hardware especial para obtener esta capacidad
- Fácil inserción dentro de la tecnología existente. Se pueden obtener chips especializados para redes neuronales que mejoran su capacidad en ciertas tareas. Ello facilitará la integración modular en los sistemas existentes

El desarrollo de diseños de ANN requiere tomar muchas decisiones, tales como valores de entrada, la formación y los datos de prueba, los tamaños de los conjuntos de algoritmos de aprendizaje, la arquitectura de red o topología, y la función de transferencia. Por tanto, es esencial seguir una metodología o una secuencia bien definida de pasos para el diseño de las redes neuronales artificiales (Martínez, 2012):

- Determinación de los datos para la aplicación de la ANN
- Determinar las variables de entrada
- Separar los datos en los subconjuntos de entrenamiento y test
- Definir la arquitectura de la red neuronal
- Seleccionar el algoritmo de aprendizaje de los pesos de la red
- Introducir las variables de entrada en la red
- Entrenamiento de la red neuronal (repetir hasta que el error sea menor que el error aceptable)

- Test (muestra de validación de los resultados de la red neuronal entrenada)

3.9.1 Tipos de redes neuronales artificiales

Las estructuras neuronales obtenidas a partir de las conexiones de las neuronas se pueden clasificar de diferentes formas (Martínez, 2012):

- Según el número de capas
- Según el tipo de conexiones
- Según el grado de conexión

3.9.1.1 Clasificación según el número de capas

Se distinguen entre redes monocapa y multicapa.

Las redes neuronales monocapa se corresponden con la ANN más sencilla, ya que se tiene una capa de neuronas que proyectan las entradas a una capa de neuronas de salida donde se realizan diferentes cálculos. La capa de entrada, por no realizar ningún cálculo, no se tiene en cuenta.

Por otro lado, también destacan las redes neuronales multicapa, que consisten en una generalización de la anterior existiendo un conjunto de capas intermedias entre la entrada y la salida (capas ocultas). Este tipo de red puede estar total o parcialmente conectada (Martínez, 2012).

En la Figura 8 se muestra una representación de los diferentes tipos de red:

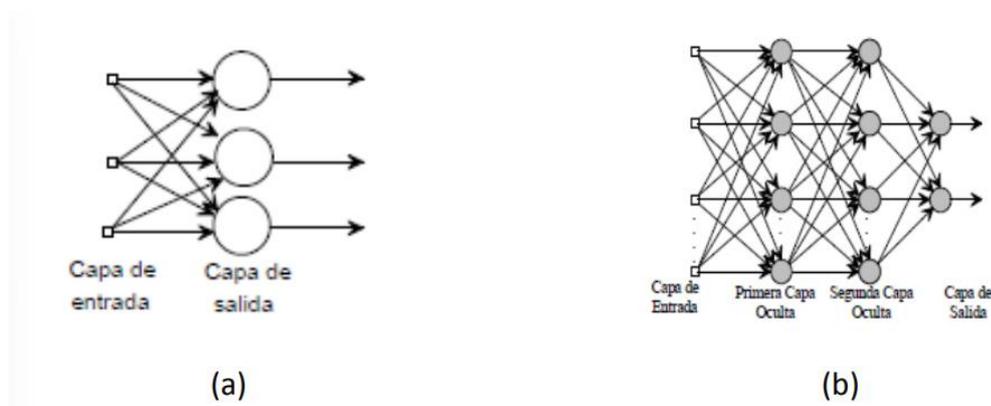


Figura 8. Redes neuronales artificiales según el número de capas. (a): ANN monocapa; (b): ANN multicapa.

También cabe destacar que, todas las neuronas de una capa reciben señales de entrada desde otra capa anterior, y envían señales de salida a una capa posterior. A estas conexiones se les denomina conexiones hacia delante o feedforward (FF ANN).

Sin embargo, en un gran número de redes también existe la posibilidad de conectar la salida de las neuronas de capas posteriores a la entrada de capas anteriores. A estas conexiones se les denomina conexiones hacia atrás o backpropagation (BP ANN).

Estas dos posibilidades permiten distinguir entre dos tipos de redes con múltiples capas: las redes con conexiones hacia adelante o redes feedforward, y las redes que disponen de conexiones tanto hacia adelante como hacia atrás o redes feedforward/backpropagation (Matich, 2001).

3.9.1.2 Clasificación según el tipo de conexión

Se distinguen entre recurrentes y no recurrentes.

Las redes neuronales no recurrentes consisten en que la propagación de las señales se produce en un único sentido, no existiendo la posibilidad de retroalimentaciones, por lo que no tienen memoria.

Las redes neuronales recurrentes se caracterizan por la existencia de lazos de realimentación. La retroalimentación contiene un retraso que permite retener los valores del primer paso para usarlo en el posterior paso de procesamiento. De este modo la red puede grabar información como referencia futura e identificar patrones tanto temporales como espaciales.

En la Figura 9 se muestran ambos tipos de red, en el que la imagen A corresponde al tipo de red utilizada en el presente trabajo:

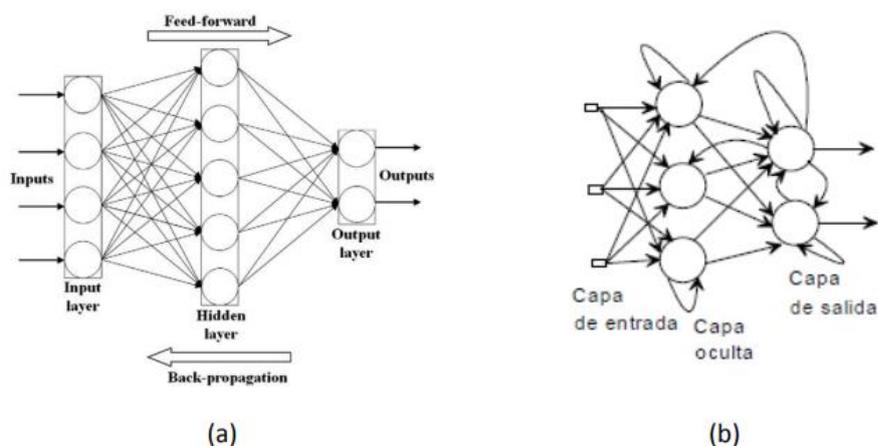


Figura 9. (a): ANN no recurrente; (b): ANN Recurrente.

3.9.1.3 Clasificación según el grado de conexión

Se distinguen entre totalmente conectadas y parcialmente conectadas.

Las redes neuronales totalmente conectadas consisten en que todas las neuronas de una capa se encuentran conectadas con las de la capa siguiente (redes neuronales no recurrentes) o con las de la capa anterior (redes neuronales recurrentes).

Las redes neuronales parcialmente conectadas se caracterizan por no poseer una conexión total entre las neuronas de las diferentes capas.

3.9.2 Elementos básicos que componen una red neuronal

En la Figura 10 se muestra un esquema de una red neuronal:

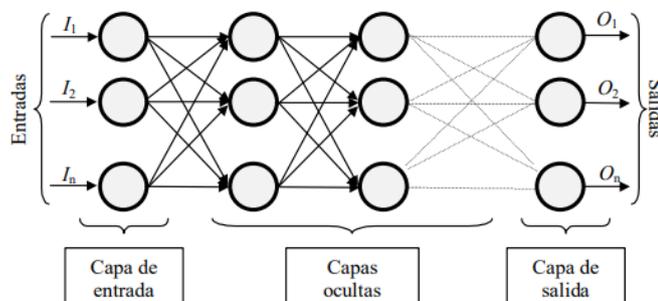


Figura 10. Esquema de una red neuronal totalmente conectada (Matich, 2001).

Tal y como se puede observar, los datos se introducen por la capa de entrada, pasan a través de las capas ocultas y salen por la capa de salida. Cabe mencionar que la capa oculta puede estar constituida por varias capas.

3.9.2.1 Función de entrada (input function)

La función de entrada puede describirse como:

$$input_i = (in_{i1} \cdot w_{i1}) * (in_{i2} \cdot w_{i2}) * (in_{in} \cdot w_{in})^*$$

El símbolo * representa al operador apropiado (suma, producto, etc.), n al número de entradas a la neurona N_i y w_i al peso.

Los valores de entrada se multiplican por los pesos anteriormente ingresados a la neurona. Algunas de las funciones de entrada más comunes utilizadas son:

1. Sumatorio de las entradas: suma de todos los valores de entrada a la neurona, multiplicados por sus correspondientes pesos.

$$\sum_j (n_{ij} w_{ij}), con j = 1, 2, \dots, n$$

2. Producto de las entradas: producto de todos los valores de entrada a la neurona, multiplicados por sus correspondientes pesos.

$$\prod_j (n_{ij} w_{ij}), con j = 1, 2, \dots, n$$

3. Máximo de las entradas: únicamente se tiene en cuenta el valor de entrada más fuerte, multiplicado por su peso correspondiente.

$$Max_j (n_{ij} w_{ij}), con j = 1, 2, \dots, n$$

3.9.2.2 Función de transferencia

La función de transferencia o activación determina el estado de activación actual de la neurona en función del potencial h_i , encontrado con la regla de aprendizaje y el estado de activación anterior (Aplicación de lenguas electrónicas en la monitorización de procesos de adsorción de metales).

Las funciones de activación más comúnmente utilizadas se detallan a continuación:

1. Función lineal (*purelin*)

$$f(x) = \begin{cases} -1 & x \leq -1/a \\ a * x & -1/a < x < 1/a \\ 1 & x \geq 1/a \end{cases}$$

con $x = gin_i - \Theta_i$, y $a > 0$.

2. Función sigmoidea (*logsig*)

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-gx}}, \text{ con } x = gin_i - \Theta_i.$$

3. Función tangente hiperbólica (*tansig*)

$$f(x) = \frac{e^{gx} - e^{-gx}}{e^{gx} + e^{-gx}}, \text{ con } x = gin_i - \Theta_i$$

En la Figura 11 se muestran estas tres funciones de transferencia:

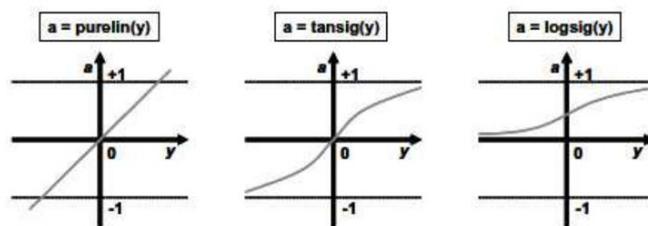


Figura 11. Funciones de transferencia *purelin*, *tansig* y *logsig* (Aplicación de lenguas electrónicas en la monitorización de procesos de adsorción de metales)

El uso de funciones de transferencia permite que las neuronas respondan con una salida gradual, en lugar de la respuesta binaria propia del sistema biológico. Para el entrenamiento es necesario usar una función matemática como función de transferencia neuronal que debe ser monótona creciente dentro del intervalo de aplicación, y tener derivada continua en dicho intervalo.

3.9.2.3 Función de salida (output function)

El último componente que una neurona necesita es la función de salida. El valor resultante de esta función es la salida de la neurona i . Por ende, la función de salida determina que valor se transfiere a las neuronas vinculadas.

Normalmente, no cualquier valor es permitido como una entrada para una neurona, por lo tanto, los valores de salida están comprendidos en el rango $[0,1]$ o $[-1,1]$ (Matich, 2001).

3.9.3 Mecanismos de aprendizaje

Una red neuronal tiene como deber aprender a calcular la salida correcta para cada vector de entrada. Este proceso de aprendizaje se denomina proceso de entrenamiento o acondicionamiento.

El aprendizaje es el proceso por el cual una red neuronal modifica sus pesos en respuesta a una información de entrada. Los cambios que se producen durante el mismo se reducen a la destrucción, modificación y creación de conexiones entre las neuronas.

Un aspecto importante respecto al aprendizaje de las redes neuronales es el conocer cómo se modifican los valores de los pesos, es decir, cuáles son los criterios que se siguen para cambiar el valor asignado a las conexiones cuando se pretende que la red aprenda una nueva información.

Hay dos métodos de aprendizaje importantes que pueden distinguirse:

- Aprendizaje supervisado
- Aprendizaje no supervisado

3.9.3.1 Aprendizaje supervisado

El aprendizaje supervisado se caracteriza porque el proceso de aprendizaje se realiza mediante un entrenamiento controlado por un agente externo que determina la respuesta que debería generar la red a partir de una entrada determinada. Dicho supervisor controla la salida de la red y en caso de que ésta no coincida con la deseada, se procederá a modificar los pesos de las conexiones, con el fin de conseguir que la salida obtenida se aproxime a la deseada (Matich, 2001),

Se distinguen tres tipos de aprendizaje supervisado: por corrección de error, por refuerzo y estocástico. En el presente Trabajo Fin de Máster, se ha utilizado un aprendizaje supervisado por corrección de error.

La Figura 12 muestra un esquema del aprendizaje supervisado:

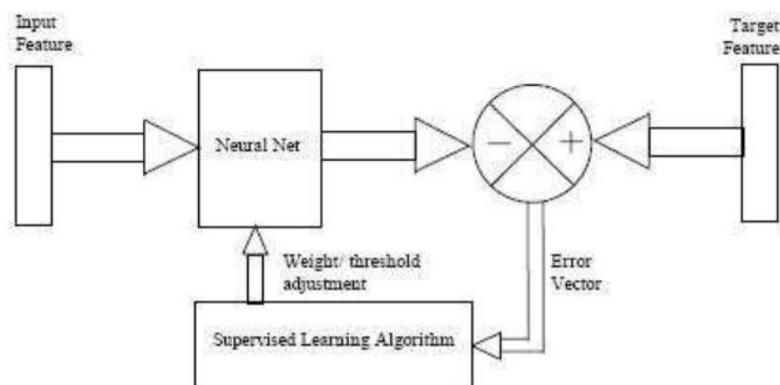


Figura 12. Esquema del aprendizaje supervisado (NeuroAI Artificial Neural Networks, Digital Signal Processing, 2010).

Aprendizaje por corrección de error

Consiste en ajustar los pesos de las conexiones de la red en función de la diferencia entre los valores deseados y los obtenidos a la salida de la red, es decir, en función del error cometido en la salida. Uno de los algoritmos más conocidos es la regla de aprendizaje Delta o regla del mínimo error cuadrado (LMS Error: Least Mean Squared Error), que utiliza la desviación a la salida objetivo, pero toma en consideración a todas las neuronas predecesoras que tiene la neurona de salida. Esto permite cuantificar el error global cometido en cualquier momento durante el proceso de entrenamiento de la red, lo cual es importante, ya que cuanta más información se tenga sobre el error cometido, más rápido se puede aprender (Matich, 2001).

Aprendizaje por refuerzo

Se trata de un aprendizaje supervisado, más lento que el anterior, que se basa en la idea de no disponer de un ejemplo completo del comportamiento deseado, es decir, de no indicar durante el entrenamiento exactamente la salida que se desea que proporcione la red ante una determinada entrada.

Este tipo de aprendizaje se reduce a indicar mediante una señal de refuerzo si la salida obtenida en la red se ajusta a la deseada, y en función de ello se ajustan los pesos basándose en un mecanismo de probabilidades.

Aprendizaje estocástico

Consiste básicamente en realizar cambios aleatorios en los valores de los pesos de las conexiones de la red y evaluar su efecto a partir del objetivo deseado y de distribuciones de probabilidad (Matich, 2001).

3.9.3.2 Aprendizaje no supervisado

Las redes con aprendizaje no supervisado no requieren influencia externa para ajustar los pesos de las conexiones entre sus neuronas. La red no recibe ninguna información por parte del entorno que le indique si la salida generada en respuesta a una determinada entrada es o no correcta.

Estas redes deben encontrar las características, regularidades, correlaciones o categorías que se puedan establecer entre los datos que se presenten en su entrada. Existen varias posibilidades en cuanto a la interpretación de la salida de estas redes, que dependen de su estructura y del algoritmo de aprendizaje empleado (Matich, 2001).

Principalmente, se distinguen dos algoritmos de aprendizaje no supervisado:

- Aprendizaje hebbiano
- Aprendizaje competitivo y comparativo

Aprendizaje hebbiano

Este tipo de aprendizaje se basa en medir la familiaridad o extraer características de los datos de entrada. Su fundamento se basa en que, si dos neuronas toman simultáneamente el mismo estado, el peso de la conexión entre ambas se incrementa.

Aprendizaje competitivo y comparativo

Se basa en la clasificación de los datos de entrada. Se fundamenta en que, si un patrón nuevo se determina que pertenece a una clase reconocida previamente, entonces la inclusión de este nuevo patrón a esta clase matizará la representación de esta.

Si el patrón de entrada se determinó que no pertenece a ninguna de las clases reconocidas anteriormente, la estructura y pesos de la red neuronal serán ajustados para reconocer la nueva clase.

3.9.4 Aplicaciones de las redes neuronales

Las redes neuronales pueden utilizarse en un gran número y variedad de aplicaciones, tanto comerciales como militares. Algunas de las aplicaciones comerciales son (Matich, 2001):

- Biología
 - Investigaciones sobre el cerebro
- Empresa
 - Explotación de bases de datos
 - Modelado de sistemas para automatización y control
- Medio ambiente
 - Previsión del tiempo
- Finanzas
 - Previsión de la evolución de los precios
 - Valoración del riesgo de los créditos

- Manufacturación
 - Control de producción en líneas de procesos
 - Inspección de la calidad
- Medicina
 - Diagnóstico y tratamiento a partir de síntomas y/o de datos analíticos
 - Entendimiento de la causa de los ataques cardiacos

La mayoría de estas aplicaciones consisten en realizar un reconocimiento de patrones, como buscar un patrón en una serie de ejemplos, clasificar patrones, completar una señal a partir de valores parciales. Sin embargo, está creciendo el uso de redes neuronales en distintos tipos de sistemas de control.

4. METODOLOGÍA Y MATERIALES

En el presente apartado se realizará una introducción acerca de las características del agua residual y de las resinas, para posteriormente describir como se ha llevado a cabo el proceso de modelización.

4.1 Características del agua residual

El agua residual procede de las aguas residuales del lavado de aceite de oliva a la salida de la centrífuga vertical de dos fases de una almazara de la Comunidad Valenciana. Los datos experimentales se han obtenido del proyecto de (M. Cifuentes-Cabezas, y otros, 2022).

En el proceso de elaboración de aceite de oliva, el agua procedente del lavado de la aceituna posee alto contenido en materia orgánica y un contenido orgánico compuesto principalmente por piel, pulpa, triturados, ramas y restos de hojas, por lo que presenta una concentración relativamente baja de materia orgánica disuelta. Es un efluente variable en cuanto al caudal producido, ya que depende de la suciedad que contenga la aceituna y de la cantidad de aceituna lavada (M. Cifuentes-Cabezas, y otros, 2022).

Actualmente, según los artículos 4 y 5 de la Directiva de Aguas Residuales Urbanas 91/271/CEE, de la legislación europea, se establece como valor máximo permitido de demanda química de oxígeno (DQO) para las aguas residuales urbanas una concentración de 125 mg/L (Consejo Europeo, Directiva 91/271/CEE del Consejo sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, 1991). Por tanto, esta agua de lavado de aceitunas se encuentra normalmente por debajo de los límites estándar para la descarga a terrenos superficiales adecuados.

En resumen, el problema de estas aguas se debe a su fuerte olor desagradable, un alto grado de contaminación de materia orgánica (valores de DQO de hasta 220 g/L) y una relación DQO/DBO₅ entre 2,5 y 5, perfil ácido (pH entre 3 y 6), alto contenido de polifenoles (hasta 80 g/L) y alto contenido en materia sólida (E. Tsagaraki, 2004).

4.2 Resinas

Tal y como se ha mencionado, se han utilizado cuatro resinas comerciales no iónicas distribuidas por Purolite (MN200, MN202, PAD900 y PAD950). Estas fueron utilizadas en el proyecto de investigación (M. Cifuentes-Cabezas, y otros, 2022) para utilizar los datos experimentales en el presente Trabajo Fin de Máster.

En la Tabla 6 se muestran las propiedades físicas de las resinas utilizadas. Antes de su utilización en el proyecto realizado por Magdalena Cifuentes, las resinas se acondicionaron en una solución de hidróxido sódico durante 60 minutos a 140 revoluciones por minuto (rpm), para después, lavarlas dos veces con agua osmotizada durante 5 minutos a la misma velocidad.

Tabla 6. Propiedades físicas de las resinas.

Resina	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (ml/g)	Gravedad específica	Tamaño de partícula (mm)	Hidrofobicidad
MN200	1.100	47	0,4	1,04	0,5-0,7	Moderada
MN202	950	15	0,3	1,04	0,3-1,2	Moderada
PAD900	850	220	1,9	1,02	0,35-1,2	Moderada
PAD950	450	120	0,6	1,1	0,35-1,2	Baja

La forma en la que se llevaron a cabo los ensayos de dichas resinas en (M. Cifuentes-Cabezas, y otros, 2022) es la siguiente:

Las diferentes dosis de resina estudiadas se mezclaron con 200 ml de solución modelo durante 180 minutos a una agitación constante de 140 rpm a temperatura ambiente. Después de la adsorción, la fase líquida que contiene la fracción de compuestos fenólicos no adsorbidos se separó de la matriz sólida por filtración a través de un filtro de membrana de 0,2 micras.

Tras las pruebas de adsorción, las resinas se lavaron tres veces con agua osmotizada durante 5 minutos a 150 rpm, después se secaron las resinas a 50 ° C durante 3 horas. A continuación, se probaron los dos disolventes, etanol y una mezcla de etanol-agua al 50% en volumen, con el fin de recuperar la mayor cantidad de compuestos fenólicos.

Las resinas se pusieron en contacto con 100 ml de cada disolvente durante 180 minutos a una velocidad constante de 140 rpm y a temperatura ambiente. Tras la desorción, las resinas se lavaron de nuevo bajo el mismo protocolo mencionado anteriormente y se reutilizaron para el siguiente ensayo.

4.3 Ensayos de adsorción/desorción

El objetivo de los ensayos de adsorción era evaluar la influencia de la dosificación de resina en la adsorción de compuestos fenólicos. Para ello, tal y como se ha mencionado anteriormente, se utilizaron cuatro resinas, evaluadas a diferentes concentraciones (10, 20, 30, 40, 50 y 60 g/L).

Las diferentes dosis de resina estudiadas se mezclaron con 200 ml de solución modelo durante 180 minutos a una agitación constante de 140 rpm a temperatura ambiente. Después de la adsorción, la fase líquida que contenía la fracción de compuestos fenólicos no adsorbidos se separó de la matriz sólida por filtración a través de un filtro de membrana de 0,2 micras. Por último, se midió la concentración de compuestos fenólicos totales.

A continuación, se realizó el proceso de desorción. Varios estudios han llegado a la conclusión de que el etanol es uno de los mejores disolventes para la desorción de compuestos fenólicos de aguas residuales de almazara adsorbidos en resina.

Se analizaron dos disolventes, etanol y una mezcla de etanol-agua al 50% en volumen, con el fin de recuperar la mayor cantidad de compuestos fenólicos.

4.4 Resultados alcanzados

En la investigación mencionada anteriormente se ha comprobado que el mayor porcentaje de adsorción se alcanzó con la mayor concentración de resina (60 g/L). Este comportamiento se observó para todas las resinas, lo que se debe principalmente a un aumento del número de sitios de adsorción disponibles al aumentar el área superficial del adsorbente.

Aunque las cuatro resinas alcanzaron buenos porcentajes de adsorción, las resinas MN fueron capaces de retener los compuestos fenólicos casi por completo, alcanzando porcentajes superiores al 90% en algunos ensayos. El buen rendimiento de las resinas MN también fue estudiado por otros autores como (E.De Marco, 2010) que demostró que la resina MN202 era capaz de retener el 99% de los compuestos fenólicos presentes en un agua de vegetación procedente del proceso de extracción de aceite de oliva.

El alto porcentaje de adsorción de las resinas MN puede explicarse por su mayor superficie en comparación con las resinas PAD. Sin embargo, las resinas MN202 y PAD900 presentan superficie similar, pero las primeras resinas podrían tener una mayor afinidad con los compuestos fenólicos analizados, proporcionando una mayor capacidad de adsorción.

En particular, el mecanismo de interacción de adsorción depende de las características intrínsecas de la resina, como el área superficial, el volumen de poros y los grupos funcionales de la superficie del adsorbente. Además, las resinas MN tienen dos tipos de poros, los microporos, que son los responsables de la adsorción de moléculas pequeñas, y macroporos, que actúan como canales de transporte que garantizan la difusión de moléculas pequeñas y grandes a través de la resina. Esto podría dar lugar a una mejor adsorción del tirosol y catequina en la resina MN202 con respecto a la resina PAD900.

La Figura 13 muestra la variación de compuestos fenólicos adsorbidos para todas las resinas. En la misma se puede observar que durante los primeros minutos la adsorción fue muy rápida, ya que todos los sitios de adsorción estaban disponibles. A continuación, la adsorción se ralentizó debido a una disminución de los sitios de adsorción disponibles, alcanzándose finalmente el equilibrio (M. Cifuentes-Cabezas, y otros, 2022).

Como era de esperar, la adsorción inicial fue más rápida a medida que la concentración de resina era mayor. Para la concentración de resina más baja estudiada, la resina MN200 mostró una mayor cantidad de compuesto fenólico adsorbido por gramo de resina en comparación con las otras resinas. Por otro lado, la resina PAD950 presentó la menor cantidad de compuesto fenólico adsorbido en todos los ensayos.

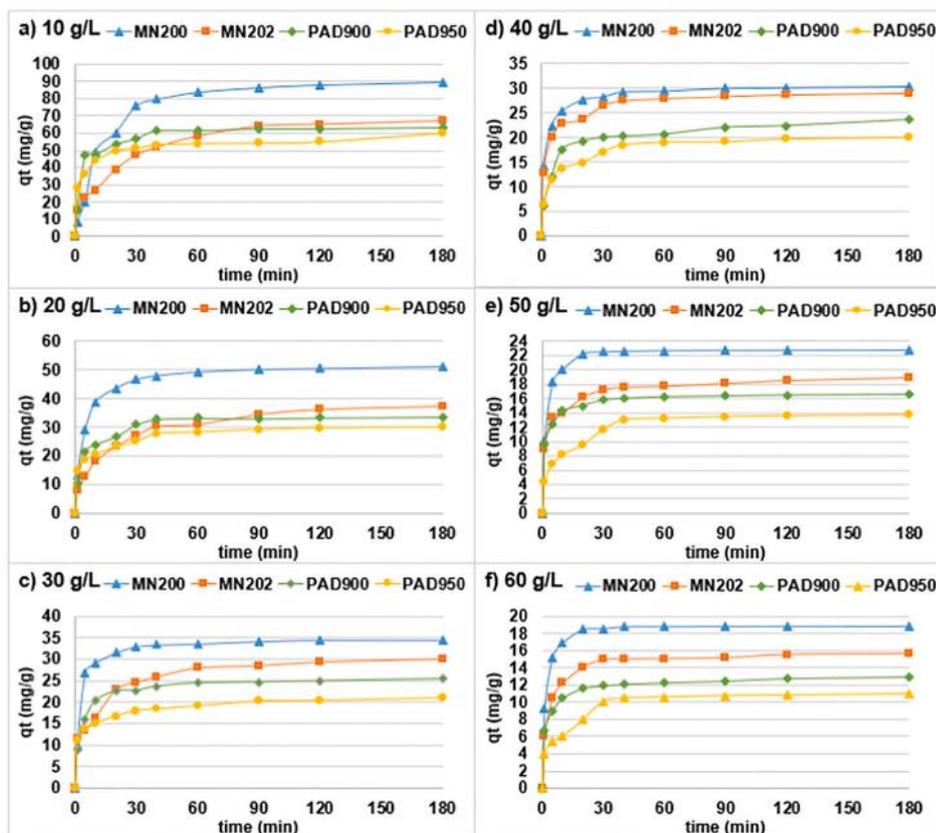


Figura 13. Compuestos fenólicos adsorbidos para todas las resinas y concentraciones.

Los ensayos de adsorción mostraron que la adsorción de compuestos fenólicos no presentaba grandes variaciones cuando la concentración de resina aumentó de 40 a 60 g/L. Por tanto, se decidió seleccionar la concentración de 40 g/L como la óptima para la recuperación de compuestos fenólicos, teniendo en cuenta que el coste de aumentar la concentración de resina de 40 a 60 g/L no supone un aumento apreciable en la eficiencia de adsorción de estos compuestos.

Además, se ha comprobado que la resina PAD950 fue la que presentó los mayores porcentajes de desorción con los disolventes ensayados, seguida de la resina MN202. Por otro lado, la solución al 50% en volumen de etanol/agua presentó un mejor rendimiento de desorción que el etanol puro, lo cual fue observado en todas las resinas ensayadas.

Por último, cabe mencionar que en el apartado 5 sobre Resultados y Discusión, se analizarán los resultados de las simulaciones obtenidas a partir del software MATLAB, con el fin de poder analizar si la red neuronal logra o no predecir los resultados.

4.5 Descripción del proceso de modelización

La modelización, si bien está dividida en el proceso de adsorción y desorción, los cuales se presentarán a continuación, el trabajo con el Software Matlab es similar.

Primero mediante el programa Excel se crean tres pestañas diferentes Input, Output y Test; ya que tal y como se menciona en el apartado 3.9.2 son los elementos básicos que componen una red neuronal.

La selección de la partición de datos para el entrenamiento y la validación es un factor importante que considerar. Generalmente, el grupo de entrenamiento es el que tiene mayor cantidad de datos, en este caso fue del 70% de todos los datos utilizados. Luego el 30% restante se divide en partes iguales para validación (15% de los datos) y comprobación (15% de los datos).

Una vez realizada esta parte, se procede a realizar las simulaciones en el software informático MATLAB. Lo primero que hay que realizar es cargar los datos al programa mediante la opción *Import Data*. A continuación, se comienza a desarrollar la red neuronal, la cual es llamada en MATLAB mediante el comando *nntool*, lo que permitirá abrir la siguiente pantalla mostrada en la Figura 14 para introducir los vectores de entrada y de salida.

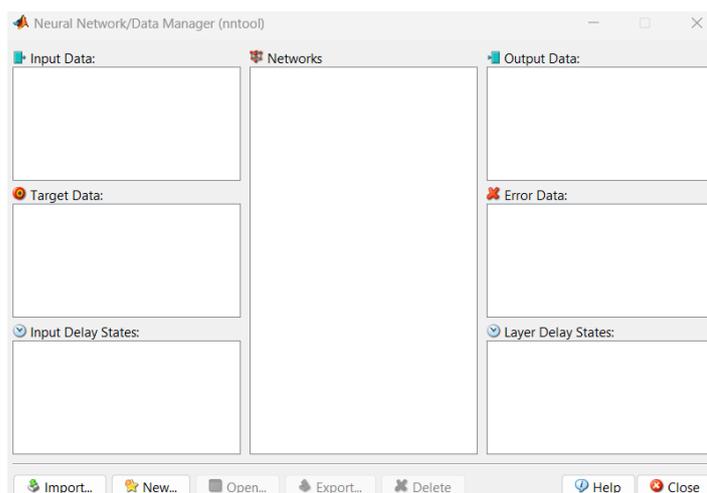


Figura 14. Introducción de vectores de entrada y de salida a la red.

Una vez introducidos estos vectores, se puede comenzar a crear la red neuronal a partir de la siguiente pantalla mostrada en la Figura 15:

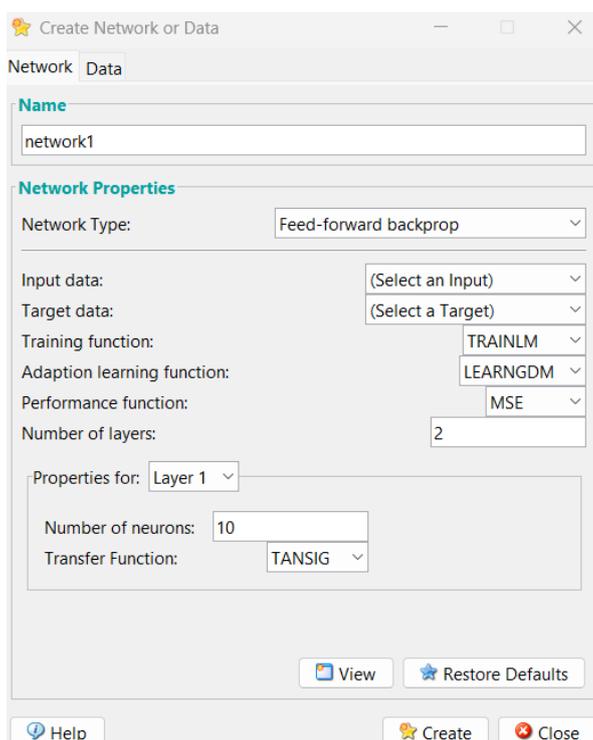


Figura 15. Creación de la red neuronal.

En la Figura 15 se observa las diferentes características que hay que proporcionar para crear la red neuronal:

- Nombre de la red
- Tipo de red neuronal. Tal y como se ha mencionado anteriormente se trabaja con una red del tipo feedforward backprop
- Selección de los vectores de entrada y de salida
- Training function: TRAINLM
- Adaption learning function: LEARNGDM
- Performance function: MSE
- Número de capas: 2. Esto hace referencia a que se ha trabajado con una capa oculta y una de salida. Sin embargo, tal y como se comentará posteriormente, también se han llevado a cabo simulaciones en las que se han utilizado tres capas, es decir, dos capas ocultas y una de salida
- Selección del número de neuronas. Para este Trabajo Fin de Máster se han realizado experimentos variando el número de neuronas. Se ha trabajado con 6, 7 y 8 neuronas
- Selección de la función de transferencia. En el apartado 3.9.2 aparecen descritas las funciones de transferencia que se han estudiado: TANSIG, LOGSIG y PURELIN

El algoritmo de entrenamiento utilizado para llevar a cabo las redes fue el de Levenberg-Marquardt debido a su gran estabilidad y alta capacidad de convergencia en el entrenamiento de redes neuronales (Gupta, 2006). Este algoritmo genera modelos con grandes índices de correlación debido a su capacidad de minimizar el error cuadrático medio.

En este tipo de algoritmo se utilizan condiciones que acepta el siguiente peso si al iterar el valor de la función error es menor que el de la iteración actual. Esta propiedad de monotonicidad asegura que cada iteración exitosa produzca un número de pesos, el cuál es mejor que cualquiera de las anteriores en los términos de valor de error de aprendizaje.

La idea es ver como varía para cada simulación el error cuadrático medio (MSE) y el coeficiente de correlación R^2 . Para ello, se han hecho diferentes simulaciones variando tanto el número de neuronas como diferentes combinaciones de funciones de transferencia. Las combinaciones de funciones de transferencia que se han utilizado han sido:

- TANSIG-TANSIG
- TANSIG-PURELIN
- TANSIG-LOGSIG

El coeficiente de correlación R^2 se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_{cal} - y_{exp})^2}{\sum_{i=1}^N (y_{cal} - y_m)^2}$$

Mientras que el error cuadrático medio se puede calcular como:

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_{cal} - y_{exp})^2$$

Una vez creada la red neuronal, se proceden a especificar los parámetros de entrenamiento. Cada simulación ha sido realizada en condiciones uniformes, es decir, se ha especificado que la red realice 100 validaciones como condición de parada del entrenamiento y, además, cada red ha sido entrenada el mismo número de veces.

En la Figura 16 se pueden comprobar los parámetros de entrenamiento. Una vez especificada esta información, se procedería a pulsar el botón *Train Network*.

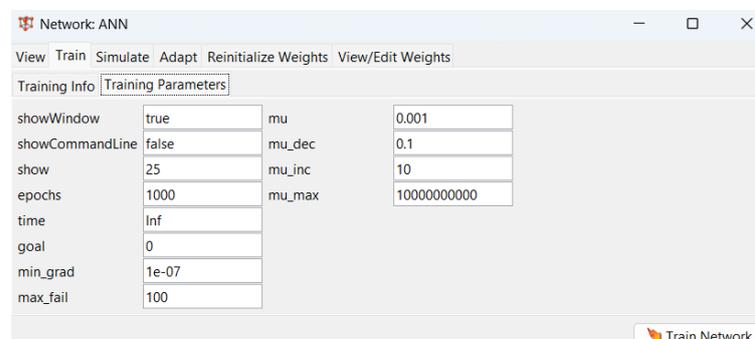


Figura 16. Parámetros de entrenamiento de la red.

A continuación, mediante el comando *Regression* se obtienen los valores de R^2 para el entrenamiento, validación y test. En la Figura 17 se muestra un ejemplo para la resina MN200, utilizando 6 neuronas y como función de transferencia TANSIG-LOGSIG:

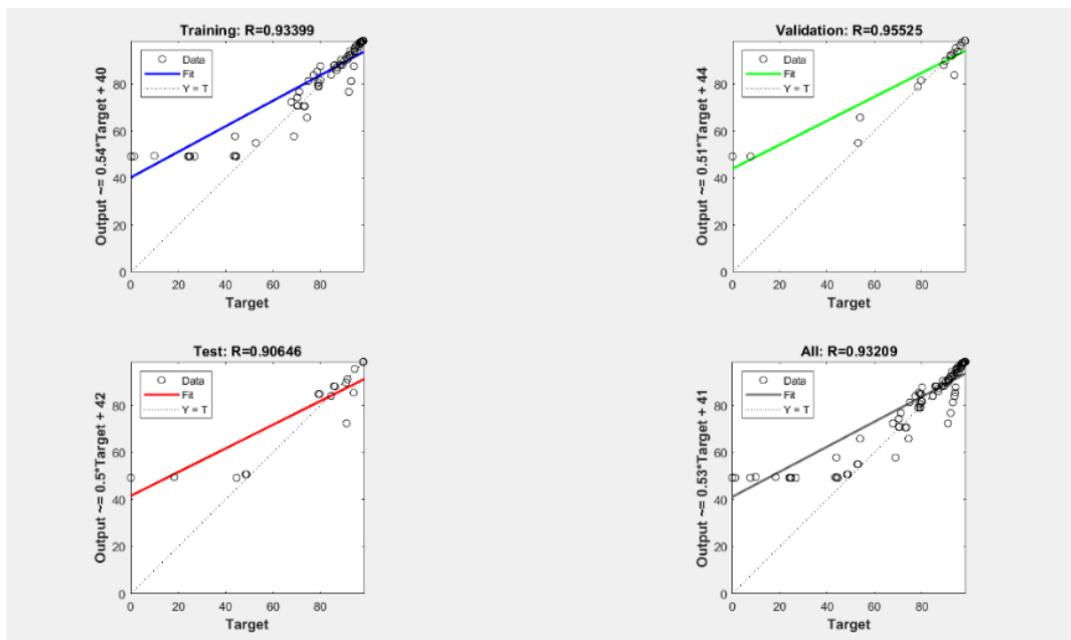


Figura 17. Valores de R^2 .

Por otro lado, MATLAB también proporciona el error cuadrático medio (MSE) para la simulación que se esté realizando. El último paso de este proceso de modelización consistiría en realizar una validación de los datos simulados por MATLAB, es decir, comprobar como de parecidos son estos datos con respecto a los experimentales. Para ello, se han llevado a cabo diferentes estudios:

- Análisis de cómo la red se ve influida al agregar dos o tres variables de entrada
- Análisis sobre cómo influye el agregar a la red los datos por duplicado o triplicado
- Análisis de cómo influye un aumento en el número de neuronas
- Análisis de cómo influye el número de capas ocultas en la red

A continuación, se presentan los detalles de los estudios realizados para modelizar los datos de adsorción y desorción

4.5.1 Proceso de adsorción

En primer lugar, se ha llevado a cabo el proceso de adsorción. Tal y como se ha comentado anteriormente, se trabaja con resultados obtenidos de una solución modelo con el objetivo de comprobar si las simulaciones se ajustan a los datos experimentales. Los datos de la solución modelo provienen del proyecto de investigación siguiente: (M. Cifuentes-Cabezas, y otros, 2022).

Los primeros estudios de creación de red neuronal de la adsorción, se trabajan solo con dos variables de entrada, el tiempo de contacto y la concentración de resina. El tiempo de contacto varía de 0 a 180 minutos y las concentraciones de resina estudiadas son 10, 20, 30, 40, 50 y 60 g/L. Luego se agrega el tipo de resina como variable de entrada, para evaluar el impacto de agregar otra variable de entrada.

En la pestaña Input, se añaden los datos de entrada, es decir, el tiempo de contacto y las concentraciones de resina. Luego, en la pestaña Output, se agregan los resultados obtenidos, es decir, los porcentajes de adsorción obtenidos de forma experimental. Finalmente, en la pestaña Test, se añaden las concentraciones de resina a analizar con la red neuronal. Para ello, se estudiaron diferentes concentraciones (20, 40 y 60 g/L) por separado, para descartar que la selección de una concentración pudiese condicionar los resultados. Cabe destacar que, en el Test, se puede seleccionar cualquier concentración, pero en este trabajo se han decidido seleccionar una concentración baja (20 g/L), una media (40 g/L) y una alta (60 g/L). Estas concentraciones fueron las mismas analizadas en todos los Test de adsorción para que los resultados puedan ser comparados.

Cada estudio se ha realizado tanto con simulaciones en las que se han utilizado los diferentes tipos de resina (MN200, MN202, PAD900 y PAD950) a la vez, como con simulaciones en las que se ha estudiado cada grupo de resinas por separado (MN y PAD). Esto debido a que, como cada grupo de resina tiene diferente comportamiento, la idea era evaluar si eso influía en el comportamiento/diseño de la red. Además, en cada simulación se ha analizado como se ve afectado el valor del coeficiente de correlación R^2 y del error cuadrático medio (MSE), mediante la variación del número de neuronas y utilizando hasta tres funciones de transferencia diferentes.

El análisis de los resultados obtenidos se discutirá en el apartado 5 del presente Trabajo Fin de Máster.

4.5.2 Proceso de desorción

El procedimiento llevado a cabo en los experimentos de desorción es similar al descrito en el apartado anterior para la adsorción. También se han utilizado los resultados obtenidos a partir de la solución modelo proporcionada por (M. Cifuentes-Cabezas, y otros, 2022). Cabe destacar, que los datos utilizados han sido los obtenidos de forma experimental para la mejor condición, es decir, con una concentración de resina de 40 g/L.

Para la desorción, las variables de entrada con las que se trabajan con el tiempo de contacto y tipo de solución desorbedora. El tiempo de contacto, al igual que para la adsorción, varía de 0 a 180 minutos. Por su parte, se han estudiado dos disoluciones desorbedoras, una de ellas es etanol y la otra es una mezcla de etanol/agua al 50% en volumen.

Al igual que con el proceso de adsorción, mediante Excel se realizó la división de los datos Input, Ouput y Test, para luego ser cargados a Matlab.

A continuación, se podrían comenzar las simulaciones en el software MATLAB. El procedimiento es similar al explicado anteriormente para la adsorción. Para este proceso, también se han realizado diferentes simulaciones variando tanto el número de neuronas como las funciones de transferencia.

En la desorción, también se han llevado a cabo diferentes estudios:

- Para este proceso, se han utilizado únicamente los datos duplicados
- Análisis de cómo influye un aumento en el número de neuronas

Cada estudio se ha realizado tanto con simulaciones en las que se han utilizado todas las resinas a la vez, como con simulaciones en las que se ha estudiado cada grupo de resinas por separado. Además, en cada simulación se ha analizado como se ve afectado el valor del coeficiente de correlación R^2 y del error cuadrático medio (MSE), mediante la variación del número de neuronas y utilizando hasta tres funciones de transferencia diferentes.

El análisis de los resultados obtenidos se discutirá en el apartado 5 del presente Trabajo Fin de Máster.

4.5.3 Modelización mediante redes neuronales

En este trabajo se ha utilizado una ANN de tipo feed-forward no recurrente con aprendizaje supervisado. Este tipo de red se conoce como perceptrón multicapa (MLP) y son denominadas como aproximadores de funciones universales, donde una sola capa oculta y una capa de salida, predicen casi cualquier relación entre las variables de entrada y salida. La red neuronal feed-forward suele tener una o más capas ocultas que permiten a la red modelar funciones complejas y no lineales (M. Cifuentes-Cabezas, y otros, 2022).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presenta un análisis de los resultados obtenidos en este Trabajo Fin de Máster. En primer lugar, se hará una discusión de los resultados alcanzados para el proceso de adsorción. Para dicho proceso, se han realizado dos análisis, uno teniendo en cuenta dos variables de entrada y otro mediante tres variables de entrada.

Los resultados para dos variables de entrada hacen referencia a que se han tenido en cuenta solo dos variables en la entrada (tiempo de contacto y concentración de resina), mientras que, en los análisis con tres variables de entrada, además de las variables mencionadas anteriormente, se agrega el tipo de resina como un factor más a tener en cuenta en la entrada.

Por último, se hará un estudio de los resultados alcanzados en el proceso de desorción, el cual se ha desarrollado únicamente teniendo en cuenta dos variables de entrada.

5.1 Resultados para el proceso de adsorción

Para la parte de la adsorción, se estudiará primero con dos variables de entrada (mediante datos duplicados y datos triplicados) y posteriormente con tres variables de entrada, analizando a su vez la influencia del número de capas ocultas.

5.1.1 Análisis para dos variables de entrada

Tal y como se ha mencionado anteriormente, se han tenido en cuenta como variables de entrada el tiempo de contacto y la concentración de resina. Estas dos variables hacen referencia a la entrada de la red neuronal. En el Output, el objetivo es que la red proporcione un resultado del porcentaje de adsorción, y, por último, en el Test se trabaja con el tiempo de contacto y concentraciones de resina de 20, 40 y 60 g/L.

Las simulaciones con datos duplicados consisten en trabajar duplicando los datos de los propios ensayos experimentales en las columnas Input y Output, mientras que las simulaciones con datos triplicados consisten en triplicar dichos datos. La simulación con datos triplicados consiste en realizar un análisis de sobreajuste (“overfitting”) que básicamente consiste en comprobar si la red se ve afectada al darle más datos, ya que, según la bibliografía, en algunos casos se produce una disminución del coeficiente de correlación R^2 al introducir más datos a la red neuronal.

El principal objetivo de la realización de dos análisis, uno con datos duplicados y otro con datos triplicados, es comprobar si es necesario tener más datos o no para lograr una buena representación de los datos experimentales. Tal y como se mencionaba en el apartado anteriormente, en cada simulación se ha analizado tanto el coeficiente de correlación como el error cuadrático medio, mediante la variación del número de neuronas y utilizando diferentes funciones de transferencia. Por tanto, la idea es poder comprobar como varía sobre todo el parámetro R^2 , ya que, aunque se consiga un aumento de este con datos triplicados, es importante analizar si aumenta lo suficiente como para realizar los ensayos con dichos datos, o si por el contrario es más conveniente utilizar datos duplicados ya que la ganancia obtenida no es representativa.

La finalidad es lograr una red lo más simple posible (la cual es con menor número de neuronas y de capas, pero consiguiendo un buen ajuste de los datos) tanto en el proceso de adsorción como desorción, ya que, si no hay una mejora significativa en los resultados, se prefiere elegir la red con menor número de neuronas.

5.1.1.1 Simulaciones con datos duplicados

Cabe destacar que, para las simulaciones con datos duplicados, cada simulación ha sido realizada dos veces, con el fin de confirmar que la red neuronal está realizando una buena aproximación de los resultados experimentales y así poder elegir el resultado más eficiente.

En las Tablas 7, 8, 9 y 10 se muestran las medias obtenidas de los parámetros R^2 y MSE a partir de las dos simulaciones que se han realizado, para las resinas MN200, MN202, PAD900 y PAD950, respectivamente. Tal y como se mencionó anteriormente, las combinaciones de funciones de transferencia estudiadas han sido TANSIG-TANSIG, TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG.

En color verde se resaltan los mejores resultados para cada función de transferencia, teniendo en cuenta tanto el coeficiente de correlación como el error cuadrático medio. Para poder seleccionar el mejor resultado, hay que comprobar si el aumento del número de neuronas mejora o empeora la red, de tal forma que, si la mejora en estos parámetros no es significativa, no merece la pena aumentar el número de neuronas.

2 layers and 6 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.986745	1.9525
TANSIG	PURELIN	0.989105	2.9355
TANSIG	LOGSIG	0.93126	8.27435

2 layers and 7 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.98684	3.273
TANSIG	PURELIN	0.98556	3.3929
TANSIG	LOGSIG	0.91887	9.359

2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.98865	2.82
TANSIG	PURELIN	0.98986	2.8958
TANSIG	LOGSIG	0.92726	8.5434

Tabla 7. Resultados de datos duplicados para resina MN200.

2 layers and 6 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99804	1.273
TANSIG	PURELIN	0.99712	8.681
TANSIG	LOGSIG	0.88805	9.326

2 layers and 7 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99842	1.076
TANSIG	PURELIN	0.99803	1.304
TANSIG	LOGSIG	0.82125	11.735

2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99068	1.758
TANSIG	PURELIN	0.99792	1.293
TANSIG	LOGSIG	0.90778	8.431

Tabla 8. Resultados de datos duplicados para resina MN202.

2 layers and 6 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.98867	1.968
TANSIG	PURELIN	0.99319	1.693
TANSIG	LOGSIG	0.89479	5.765

2 layers and 7 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99904	0.694
TANSIG	PURELIN	0.98673	2.257
TANSIG	LOGSIG	0.89691	5.433

2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99918	0.6
TANSIG	PURELIN	0.99921	1.796
TANSIG	LOGSIG	0.88481	6.271

Tabla 9. Resultados de datos duplicados para resina PAD900.

2 layers and 6 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.9921	1.393
TANSIG	PURELIN	0.99639	1.111
TANSIG	LOGSIG	0.89641	4.315

2 layers and 7 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99778	0.865
TANSIG	PURELIN	0.99686	1.063
TANSIG	LOGSIG	0.8964	4.307

2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99783	0.875
TANSIG	PURELIN	0.99665	1.126
TANSIG	LOGSIG	0.89768	4.149

Tabla 10. Resultados de datos duplicados para resina PAD950.

Para la resina MN200, las funciones seleccionadas fueron las siguientes:

- TANSIG-TANSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,98674$ y $MSE = 1,952$)
- TANSIG-PURELIN para 6 neuronas ($R^2 = 0,98910$ y $MSE = 2,935$)
- TANSIG-LOGSIG repetición para 6 neuronas ($R^2 = 0,93126$ y $MSE = 8,74$)

Se pudo observar que no se produce de forma general un aumento del parámetro R^2 al aumentar el número de neuronas, e incluso en algunos casos también se produjo un aumento del MSE.

La más eficiente en estas tres funciones seleccionadas fue TANSIG-TANSIG con 6 neuronas ya que logró un coeficiente de correlación muy próximo al de TANSIG-PURELIN, pero con un error cuadrático medio mucho menor. La función TANSIG-LOGSIG es la que dio peores resultados, ya que obtenía un valor de R^2 menor y un MSE mucho mayor en comparación con las otras funciones.

Para la resina MN202, las funciones seleccionadas fueron las siguientes:

- TANSIG-TANSIG repetición para 7 neuronas ($R^2 = 0,99842$ y $MSE = 1,076$)
- TANSIG-PURELIN repetición para 7 neuronas ($R^2 = 0,99803$ y $MSE = 1,304$)
- TANSIG-LOGSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,90778$ y $MSE = 8,431$)

Para esta resina, tampoco se observó un aumento del parámetro R^2 al aumentar el número de neuronas para todas las funciones, incluso también se produce un aumento del MSE en algunos casos con el aumento de las neuronas.

La mejor función fue TANSIG-TANSIG con 7 neuronas ya que logró un mejor coeficiente de correlación y menor error cuadrático medio en comparación con TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG. De nuevo, igual que para la resina MN200, la función TANSIG-LOGSIG fue la que dio peores resultados.

Para la resina PAD900, las funciones seleccionadas fueron las siguientes:

- TANSIG-TANSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,99904$ y $MSE = 0,694$)
- TANSIG-PURELIN para 6 neuronas ($R^2 = 0,99319$ y $MSE = 1,693$)
- TANSIG-LOGSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,89479$ y $MSE = 5,765$)

Para esta resina, sí que se observó en casi todas las funciones que al aumentar el número de neuronas se lograba un mejor coeficiente de correlación y un menor valor del error cuadrático medio.

La mejor función fue TANSIG-TANSIG con 7 neuronas ya que obtuvo un R^2 muy parecido a TANSIG-PURELIN con 6 neuronas y un valor de MSE menor. De nuevo, al igual que las resinas MN, la función TANSIG-LOGSIG fue la que dio peores resultados.

Para la resina PAD950, las funciones seleccionadas fueron las siguientes:

- TANSIG-TANSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,99778$ y $MSE = 0,865$)
- TANSIG-PURELIN para 6 neuronas ($R^2 = 0,99639$ y $MSE = 1,111$)
- TANSIG-LOGSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,89768$ y $MSE = 4,149$)

Al igual que para la PAD900, se observó en casi todas las funciones una mejora en los resultados al aumentar el número de neuronas, lo cual no ha ocurrido en el caso de las resinas MN.

La mejor función fue TANSIG-TANSIG con 7 neuronas ya que logró mejores parámetros que las funciones TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG, siendo esta última la que proporcionó los peores resultados.

Por tanto, se pueden sacar una serie de conclusiones para los resultados obtenidos con datos duplicados:

- Para todas las resinas, la función que mejor resultados obtuvo fue TANSIG TANSIG con 7 neuronas (a excepción de la resina MN200 que se dio para 6 neuronas)
- Para todas las resinas, la función que dio peores resultados fue TANSIG-LOGSIG, proporcionando un R^2 más bajo y un valor de MSE mucho mayor
- En las resinas MN no se ha observado una mejoría en los parámetros estudiados al aumentar el número de neuronas
- En las resinas PAD sí que se ha obtenido en la mayoría de las simulaciones un mayor valor de R^2 y menor de MSE conforme se ha pasado de 6 neuronas a 7 y 8

En el Anexo II se muestran las Figuras 44, 45, 46 y 47 correspondientes a la representación del porcentaje de adsorción experimental y con redes neuronales en función del tiempo de contacto, para las diferentes concentraciones de resina. Dichas figuras hacen referencia a las mejores funciones obtenidas con datos duplicados.

5.1.1.2 Simulaciones con datos triplicados

El propósito de realizar las simulaciones con datos triplicados es comprobar de qué manera se comporta la red neuronal al darle más datos. De esta manera, se puede comprobar si merece o no la pena proporcionar mayor cantidad de datos en la entrada, ya que, en caso de no obtener una gran mejora en los resultados finales, se prefiere trabajar con datos duplicados para así lograr una red neuronal lo más sencilla posible.

RESINA MN200

En primer lugar, se muestran los resultados obtenidos para la resina MN200. El desarrollo de las simulaciones se ha realizado de manera similar que, para las simulaciones con datos duplicados, utilizando la misma combinación de funciones de transferencia y el mismo número de neuronas.

2 layers and 6 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.98908	3.612
TANSIG	PURELIN	0.99847	1.264
TANSIG	LOGSIG	0.91426	9.439

2 layers and 7 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99694	1.695
TANSIG	PURELIN	0.99766	1.238
TANSIG	LOGSIG	0.93405	6.878

2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99962	0.545
TANSIG	PURELIN	0.99875	0.991
TANSIG	LOGSIG	0.93445	6.855

Tabla 11. Resultados de datos triplicados para resina MN200.

Como se puede observar en la Tabla 11, las mejores funciones de transferencia han sido las siguientes:

- TANSIG-TANSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,99962$ y $MSE = 0,545$)
- TANSIG-PURELIN para 8 neuronas ($R^2 = 0,99785$ y $MSE = 0,991$)
- TANSIG-LOGSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,93405$ y $MSE = 6,878$)

Para esta resina con datos triplicados se observa que, en todos los casos al aumentar el número de neuronas, se ha logrado una mejora en el valor de R^2 y una disminución del MSE.

La red neuronal más eficiente fue TANSIG-TANSIG con 8 neuronas ya que, aunque obtuvo un coeficiente de correlación algo menor que TANSIG-PURELIN, el valor del error cuadrático medio se reduce casi a la mitad con respecto a TANSIG-PURELIN. Por otro lado, al igual que ocurría para los datos duplicados, la función TANSIG-LOGSIG es la que ha dado peores resultados.

Para poder realizar una comparativa entre los resultados obtenidos para esta resina con datos duplicados y triplicados, se va a mostrar a continuación unas gráficas sobre como varían los parámetros R^2 y MSE en función del número de neuronas:

Estudio de la modelización mediante redes neuronales de los procesos de adsorción-desorción con resinas aplicados a la recuperación de compuestos fenólicos de aguas residuales de la producción de aceite de oliva

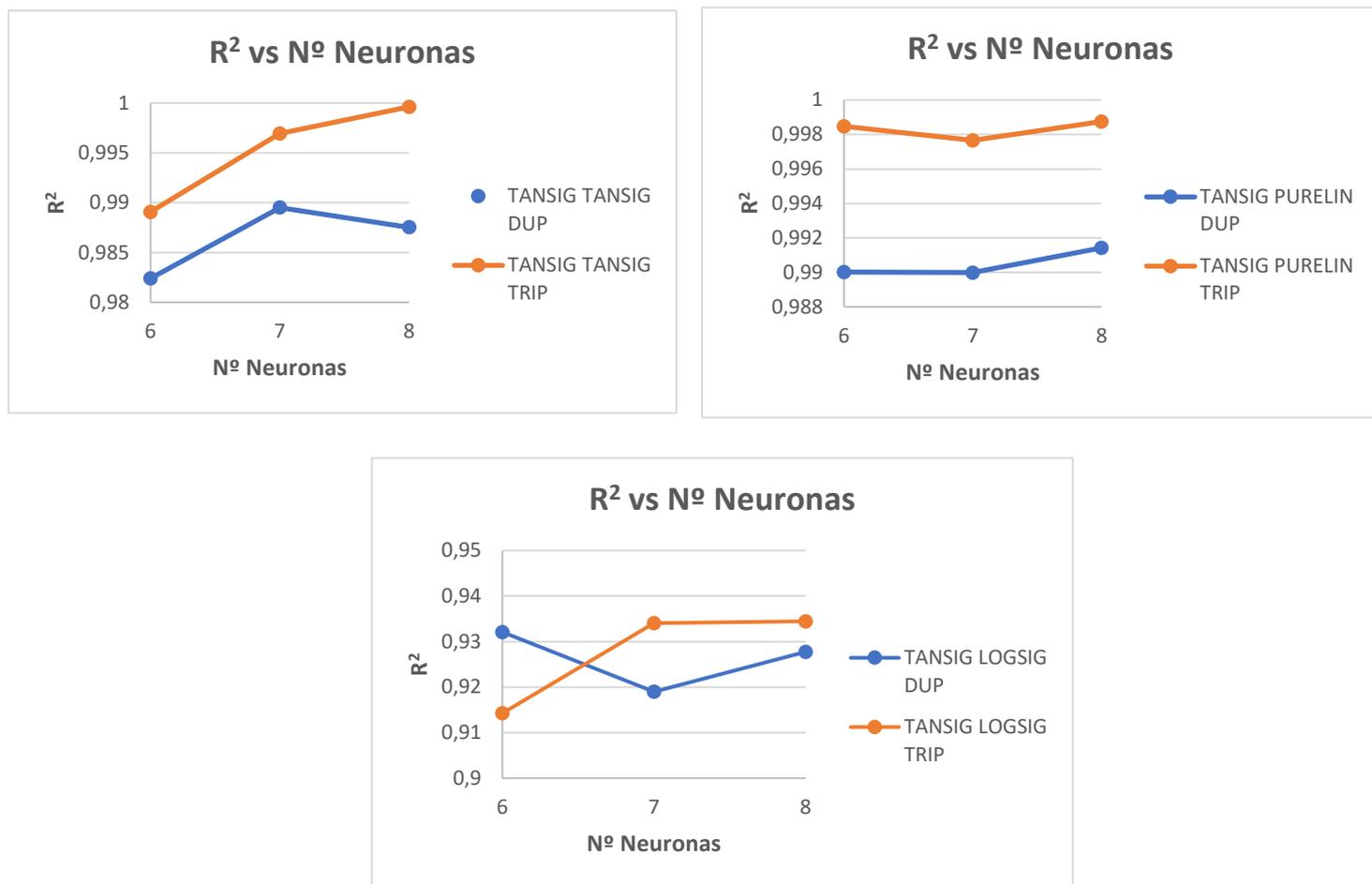
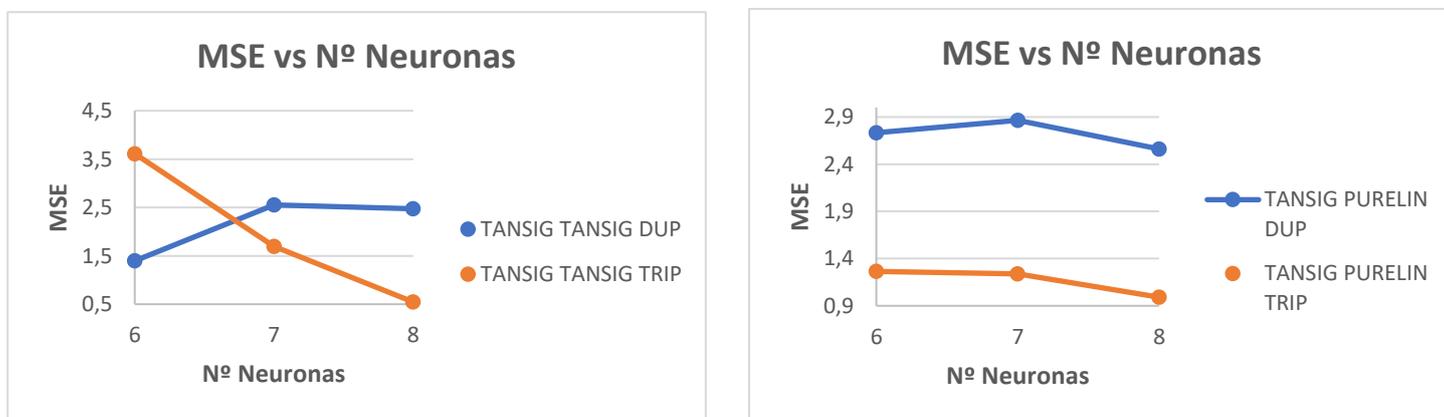


Figura 18. Variación de R² con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados MN200.

Analizando las tres combinaciones de funciones de transferencia a la vez mostradas en la Figura 18, se comprueba que para las simulaciones con datos triplicados se logra una mejora en el coeficiente de correlación al trabajar con mayor número de neuronas. Mientras que, para las simulaciones con datos duplicados, a excepción de la función TANSIG-PURELIN, en el resto no se observa una tendencia creciente de dicho parámetro con el número de neuronas.



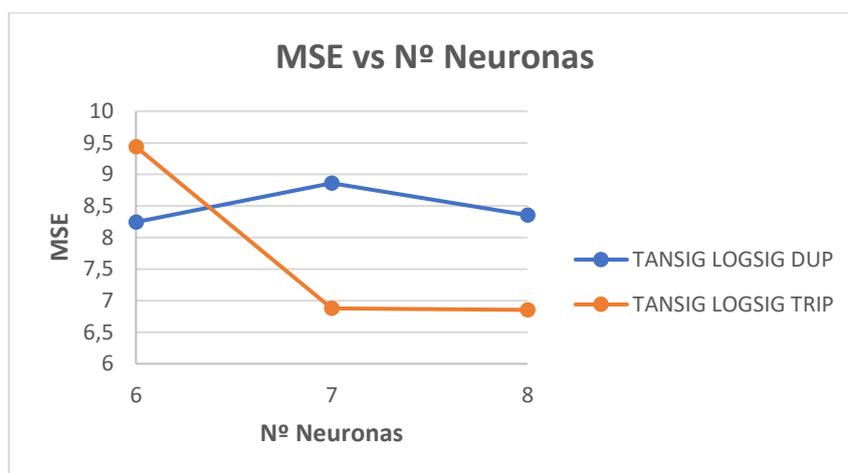


Figura 19. Variación de MSE con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados MN200.

En la Figura 19 se muestran las gráficas para el error cuadrático medio, con las simulaciones de datos triplicados se consigue una disminución del MSE con el aumento del número de neuronas, a excepción de la función TANSIG-LOGSIG, que se mantiene constante al pasar de 7 a 8 neuronas. Por su lado, para las simulaciones con datos duplicados, con la función TANSIG-TANSIG se observa un aumento del MSE para luego mantenerse constante, mientras que para TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG aumenta el MSE al pasar de 6 a 7 neuronas para luego disminuir de 7 a 8 neuronas. Por tanto, se puede concluir que para la resina MN200, las simulaciones realizadas con datos triplicados siguen una tendencia más uniforme, ya que cumplen que al aumentar el número de neuronas aumenta el coeficiente de correlación y disminuye el error cuadrático.

RESINA MN202

Los resultados obtenidos para esta resina con datos triplicados son los siguientes:

2 layers and 6 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99697	1.763
TANSIG	PURELIN	0.99715	1.584
TANSIG	LOGSIG	0.88715	9.495

2 layers and 7 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99857	1.007
TANSIG	PURELIN	0.99789	1.332
TANSIG	LOGSIG	0.89732	9.279

2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99888	0.881
TANSIG	PURELIN	0.99858	1.085
TANSIG	LOGSIG	0.91049	7.657

Tabla 12. Resultados de datos triplicados para resina MN202.

Como se puede observar en la Tabla 12, las mejores funciones de transferencia han sido:

- TANSIG-TANSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,99888$ y $MSE = 0,881$)
- TANSIG-PURELIN para 8 neuronas ($R^2 = 0,99858$ y $MSE = 1,085$)
- TANSIG-LOGSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,91049$ y $MSE = 7,657$)

Para esta resina con datos triplicados, también se ha alcanzado una mejoría en los resultados al aumentar el número de neuronas. Por ello, las tres funciones de transferencia estudiadas disponen del resultado más eficiente para 8 neuronas.

La mejor red neuronal se obtuvo con TANSIG-TANSIG para 8 neuronas, logrando un mejor R^2 y menor MSE que mediante la función TANSIG-PURELIN. Como ocurría con la resina MN200, la peor red neuronal se obtuvo para la función TANSIG-LOGSIG.

A continuación, se muestra la comparativa entre los resultados obtenidos con datos duplicados y datos triplicados:

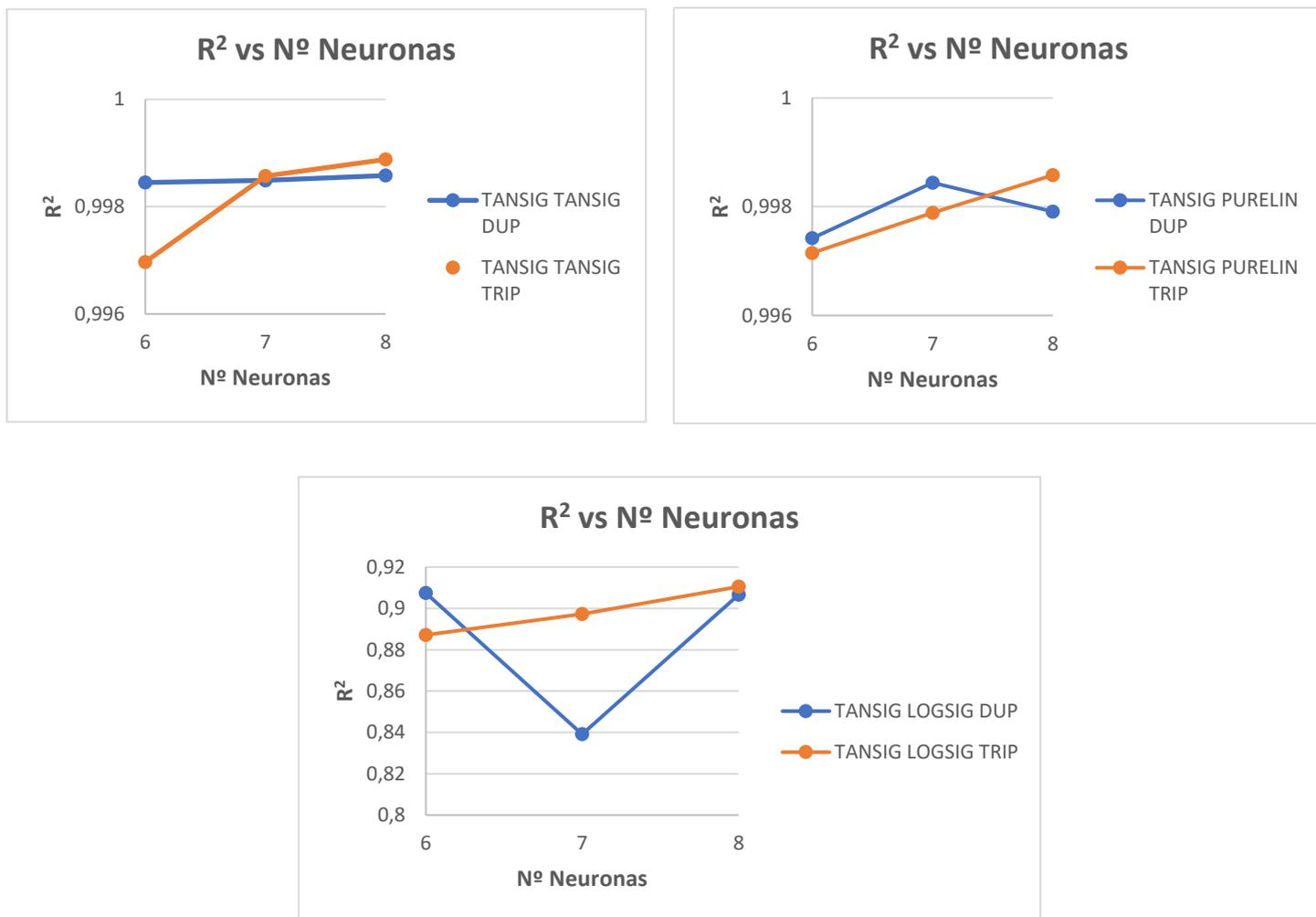


Figura 20. Variación de R^2 con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados MN202.

Analizando el coeficiente de correlación mostrado en la Figura 20, se observa de nuevo que las simulaciones realizadas con datos triplicados siguen una tendencia creciente al aumentar el número de neuronas. Tanto con las funciones TANSIG-TANSIG, TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG, al pasar de 6 neuronas a 7 y 8, se produce un incremento de dicho parámetro.

En el caso de las simulaciones con datos duplicados, solo se produce el incremento del coeficiente de correlación para la función TANSIG-TANSIG. En la función TANSIG-PURELIN se observa un incremento para 7 neuronas, sin embargo, cuando se trabaja con 8 neuronas se produce una disminución. Mientras que en la función TANSIG-LOGSIG se produce la disminución al pasar a 7 neuronas, para después volver a incrementar el R^2 con 8 neuronas, alcanzando un valor similar al obtenido con 6 neuronas.

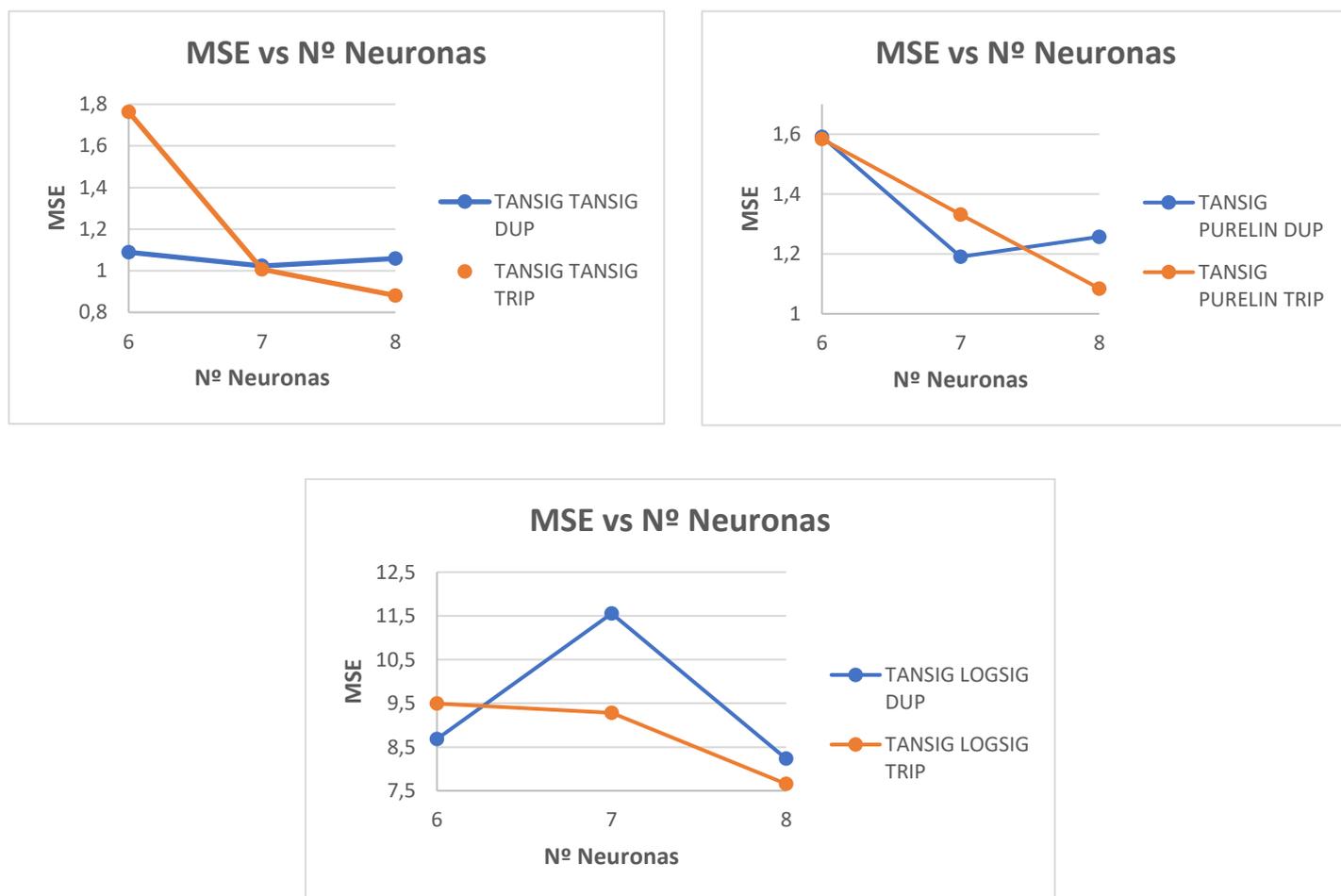


Figura 21. Variación de MSE con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados MN202.

Estudiando el error cuadrático medio para esta resina con datos duplicados y triplicados mostrado en la Figura 21, se vuelve a dar que las simulaciones realizadas con datos triplicados siguen una tendencia decreciente del parámetro MSE al aumentar el número de neuronas. En la función en la que se produce mayor disminución es TANSIG-TANSIG, en la que se parte de un MSE de 1,763 para 6 neuronas, logrando disminuir este valor a 0,881 para 8 neuronas.

Sin embargo, con los datos duplicados, la tendencia obtenida no es tan constante como con datos triplicados. Para la función TANSIG-TANSIG, el MSE disminuye al pasar de 6 a 7 neuronas, pero se produce después un ligero aumento al pasar de 7 a 8 neuronas. Las funciones más irregulares han sido TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG. Con TANSIG-PURELIN también disminuye el MSE al pasar

de 6 a 7 neuronas, pero vuelve a aumentar al pasar de 7 a 8 neuronas, esta vez de una manera más pronunciada. Por último, con TANSIG-LOGSIG, el aumento del MSE se produce al pasar de 6 a 7 neuronas, siendo este un aumento muy drástico, sin embargo, de 7 a 8 neuronas disminuye bastante, llegando a un valor incluso por debajo del obtenido con 6 neuronas.

RESINA PAD900

Los resultados obtenidos para esta resina con datos triplicados son los siguientes:

2 layers and 6 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.97292	3.244
TANSIG	PURELIN	0.99329	1.802
TANSIG	LOGSIG	0.8767	6.437

2 layers and 7 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99767	1.077
TANSIG	PURELIN	0.9933	1.799
TANSIG	LOGSIG	0.89877	5.341

2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99894	0.646
TANSIG	PURELIN	0.99669	1.133
TANSIG	LOGSIG	0.90017	5.306

Tabla 13. Resultados de datos triplicados para resina PAD900.

Como se puede observar en la Tabla 13, las mejores funciones de transferencia han sido:

- TANSIG-TANSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,99894$ y $MSE = 0,646$)
- TANSIG-PURELIN para 8 neuronas ($R^2 = 0,99669$ y $MSE = 1,133$)
- TANSIG-LOGSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,89877$ y $MSE = 5,341$)

La mejor red neuronal se dio con las funciones TANSIG-TANSIG para 8 neuronas, ya que esta ha logrado obtener un R^2 mayor que para las funciones TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG y, además, el valor del MSE mediante TANSIG-TANSIG es la mitad del alcanzado con TANSIG-PURELIN y hasta cinco veces menor que el obtenido con TANSIG-LOGSIG.

Para las funciones TANSIG-TANSIG y TANSIG-PURELIN se ha alcanzado el resultado más eficiente para 8 neuronas. Ya que, a pesar de que el valor del coeficiente de correlación no aumenta demasiado al aumentar el número de neuronas, sí que se observan diferencias significativas en cuanto al MSE, logrando disminuir en gran medida este parámetro con 8 neuronas, lo que conlleva a que la mejor elección de la red neuronal con estas funciones sea con 8 neuronas.

Con la función TANSIG-LOGSIG, el parámetro R^2 aumenta de 0,8767 hasta 0,90017, lo cual es positivo. A su vez, el parámetro MSE también mejora, pasando de 6,437 hasta 5,306. Sin embargo, al comparar los resultados entre 7 y 8 neuronas, tanto en el parámetro R^2 como MSE, no existe apenas diferencia. Si bien es cierto que ambos parámetros son mayores con 8 neuronas, no merece la pena seleccionar dicha red con 8 neuronas como la más eficiente, ya que se prefiere trabajar con una red lo más sencilla posible. Por ello, se ha seleccionado la mejor red con esta función con 7 neuronas, obteniendo resultados prácticamente similares que con 8 neuronas y, a la vez, logrando una red con menor número de neuronas.

A continuación, se muestra la comparativa entre los resultados obtenidos con datos duplicados y datos triplicados:

Estudio de la modelización mediante redes neuronales de los procesos de adsorción-desorción con resinas aplicados a la recuperación de compuestos fenólicos de aguas residuales de la producción de aceite de oliva

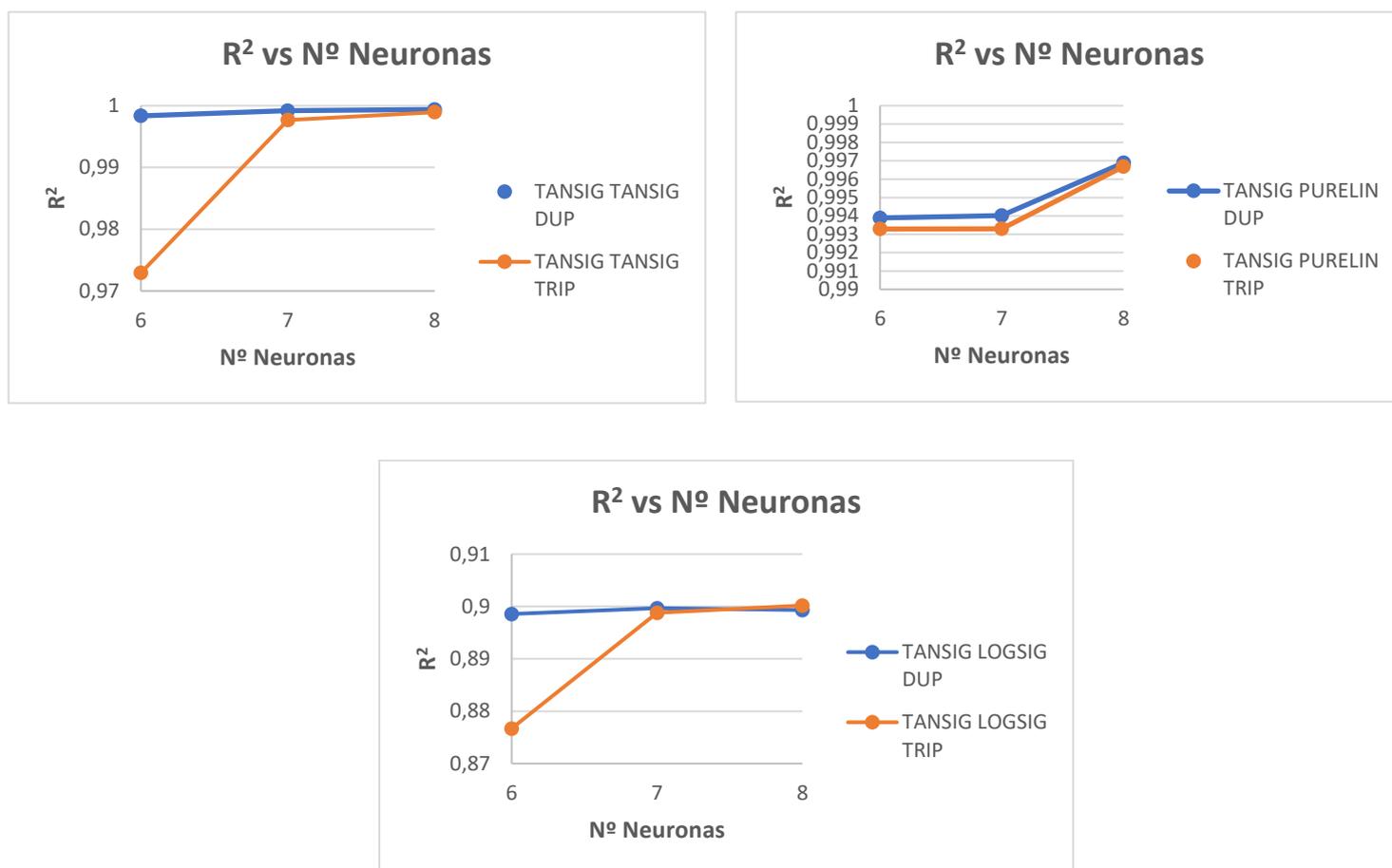


Figura 22. Variación de R² con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados PAD900.

Analizando el coeficiente de correlación mostrado en la Figura 22, se observa que las simulaciones con datos triplicados siguen una tendencia creciente al aumentar el número de neuronas. Tanto con las funciones TANSIG-TANSIG, TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG, al pasar de 6 neuronas a 7 y 8, se produce un incremento de dicho parámetro.

En el caso de las simulaciones con datos duplicados, se puede concluir que la tendencia es también bastante uniforme. Tanto con las funciones TANSIG-TANSIG como TANSIG-PURELIN, el valor de R² aumenta con el aumento del número de neuronas. En la función TANSIG-LOGSIG, este parámetro aumenta al pasar de 6 a 7 neuronas, pero experimenta una ligera disminución al pasar de 7 a 8 neuronas.

Por otro lado, se llega a la conclusión de que el comportamiento de esta resina con datos triplicados (analizando el coeficiente de correlación) es un comportamiento más uniforme que para las resinas MN200 y MN202 con datos triplicados, en las que se producen mayores subidas y bajadas con el aumento del número de neuronas.

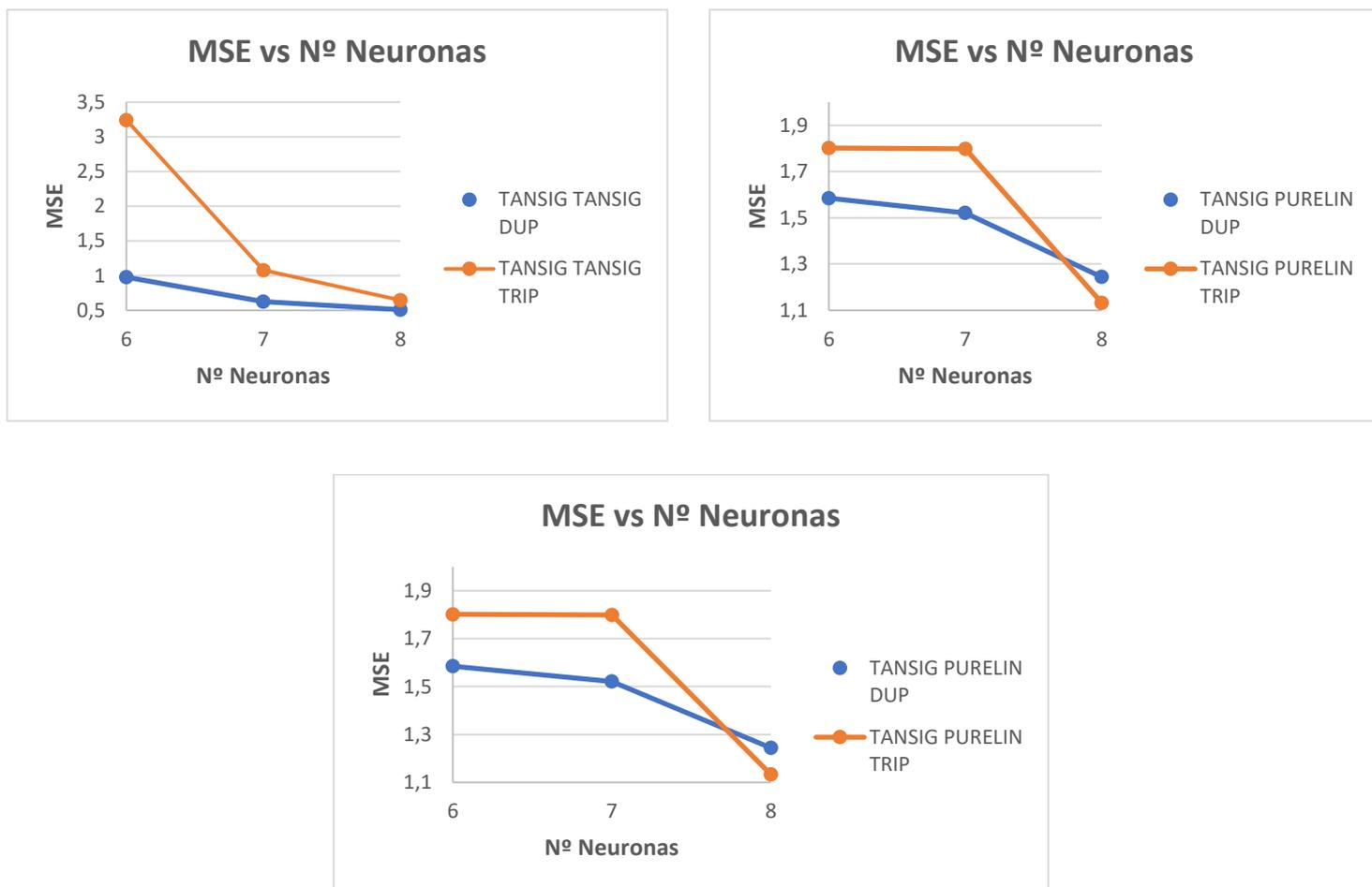


Figura 23. Variación de MSE con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados PAD900.

En cuanto al análisis del error cuadrático medio con esta resina mostrado en la Figura 23, para datos triplicados se sigue una tendencia decreciente del MSE al aumentar el número de neuronas. Únicamente en las funciones TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG, al pasar de 6 a 7 neuronas este parámetro se mantiene constante, pero al aumentar de 7 a 8 neuronas, sí que se logra una disminución.

Con los datos duplicados, sí que se obtiene una tendencia mucho más uniforme en comparación con las resinas MN con datos triplicados. Como se aprecia en la Figura 23, tanto con las funciones TANSIG-TANSIG, TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG, este parámetro disminuye con el aumento del número de neuronas.

RESINA PAD950

Los resultados obtenidos para esta resina con datos triplicados son los siguientes:

2 layers and 6 neurons				2 layers and 7 neurons				2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE	Hidden layer	Output layer	R2	MSE	Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.9952	1.307	TANSIG	TANSIG	0.99751	0.973	TANSIG	TANSIG	0.99837	0.736
TANSIG	PURELIN	0.99652	1.094	TANSIG	PURELIN	0.99687	1.075	TANSIG	PURELIN	0.99693	1.055
TANSIG	LOGSIG	0.89873	4.427	TANSIG	LOGSIG	0.89935	4.131	TANSIG	LOGSIG	0.89934	3.938

Tabla 14. Resultados de datos triplicados para resina PAD950.

Como se puede observar en la Tabla 14, las mejores funciones de transferencia han sido:

- TANSIG-TANSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,99837$ y $MSE = 0,736$)
- TANSIG-PURELIN para 6 neuronas ($R^2 = 0,99652$ y $MSE = 1,094$)
- TANSIG-LOGSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,89935$ y $MSE = 4,131$)

La mejor red neuronal se dio con las funciones TANSIG-TANSIG para 8 neuronas, ya que esta ha logrado obtener un R^2 mayor que para las funciones TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG y, además, el valor del MSE mediante TANSIG-TANSIG es menor al obtenido con TANSIG-PURELIN y hasta cuatro veces menor que el obtenido con TANSIG-LOGSIG.

Para la función TANSIG-TANSIG, el resultado más eficiente se ha dado para 8 neuronas. A pesar de que el valor del coeficiente de correlación no aumenta demasiado al aumentar el número de neuronas, sí que se observan diferencias significativas en cuanto al MSE, logrando disminuir en gran medida este parámetro con 8 neuronas, lo que conlleva a que la mejor elección de la red neuronal con esta función sea para 8 neuronas.

Con la función TANSIG-PURELIN, el mejor resultado se dio para 6 neuronas. Tal y como se observa en la Tabla 14, para 7 y 8 neuronas disminuye muy poco el valor del MSE, lo que provoca que la mejor elección sea con 6 neuronas, ya que no merece la pena aumentar más el número de neuronas para obtener una ganancia tan pequeña.

Por último, con la función TANSIG-LOGSIG, el parámetro R^2 aumenta de 0,89873 hasta 0,89934, lo cual es una ganancia muy pequeña. El valor del MSE disminuye también al pasar de 6 a 8 neuronas, pero con una pequeña disminución. Por todo ello, se ha decidido elegir la mejor red neuronal para 7 neuronas, ya que los resultados son algo mejores que para 6 neuronas, pero no se consigue una gran mejoría como para tener que seleccionar la red con 8 neuronas.

A continuación, se muestra la comparativa entre los resultados obtenidos con datos duplicados y datos triplicados:

Estudio de la modelización mediante redes neuronales de los procesos de adsorción-desorción con resinas aplicados a la recuperación de compuestos fenólicos de aguas residuales de la producción de aceite de oliva

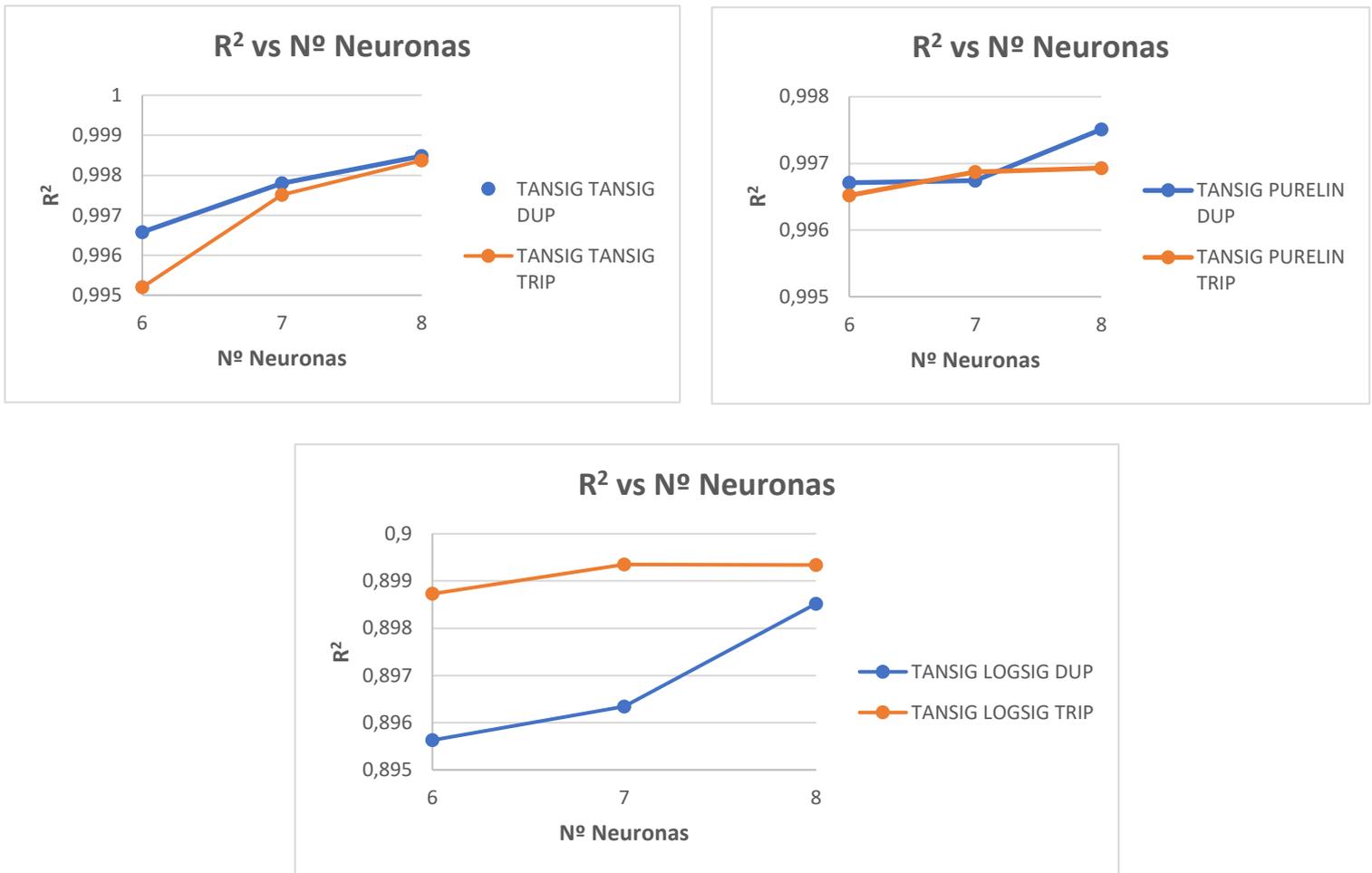


Figura 24. Variación de R^2 con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados PAD950.

Analizando el coeficiente de correlación mostrado en la Figura 24, se observa que las simulaciones con datos triplicados siguen también una tendencia creciente al aumentar el número de neuronas. Tanto con las funciones TANSIG-TANSIG y TANSIG-PURELIN al pasar de 6 neuronas a 7 y 8, se produce un incremento de dicho parámetro. Para la función TANSIG-LOGSIG, aumenta el R^2 al pasar de 6 a 7 neuronas, pero al aumentar de 7 a 8 neuronas se mantiene constante.

Para las simulaciones con datos duplicados, se puede concluir que la tendencia es también bastante uniforme. Con las funciones TANSIG-TANSIG y TANSIG-LOGSIG aumenta el R^2 con el aumento del número de neuronas, pero con la resina TANSIG-PURELIN al pasar de 6 a 7 neuronas se mantiene constante, aunque después sí que se produce un aumento.

Al igual que ocurría con la resina PAD900, el comportamiento de esta resina (analizando el coeficiente de correlación) es también un comportamiento más uniforme que para las resinas MN con datos triplicados.

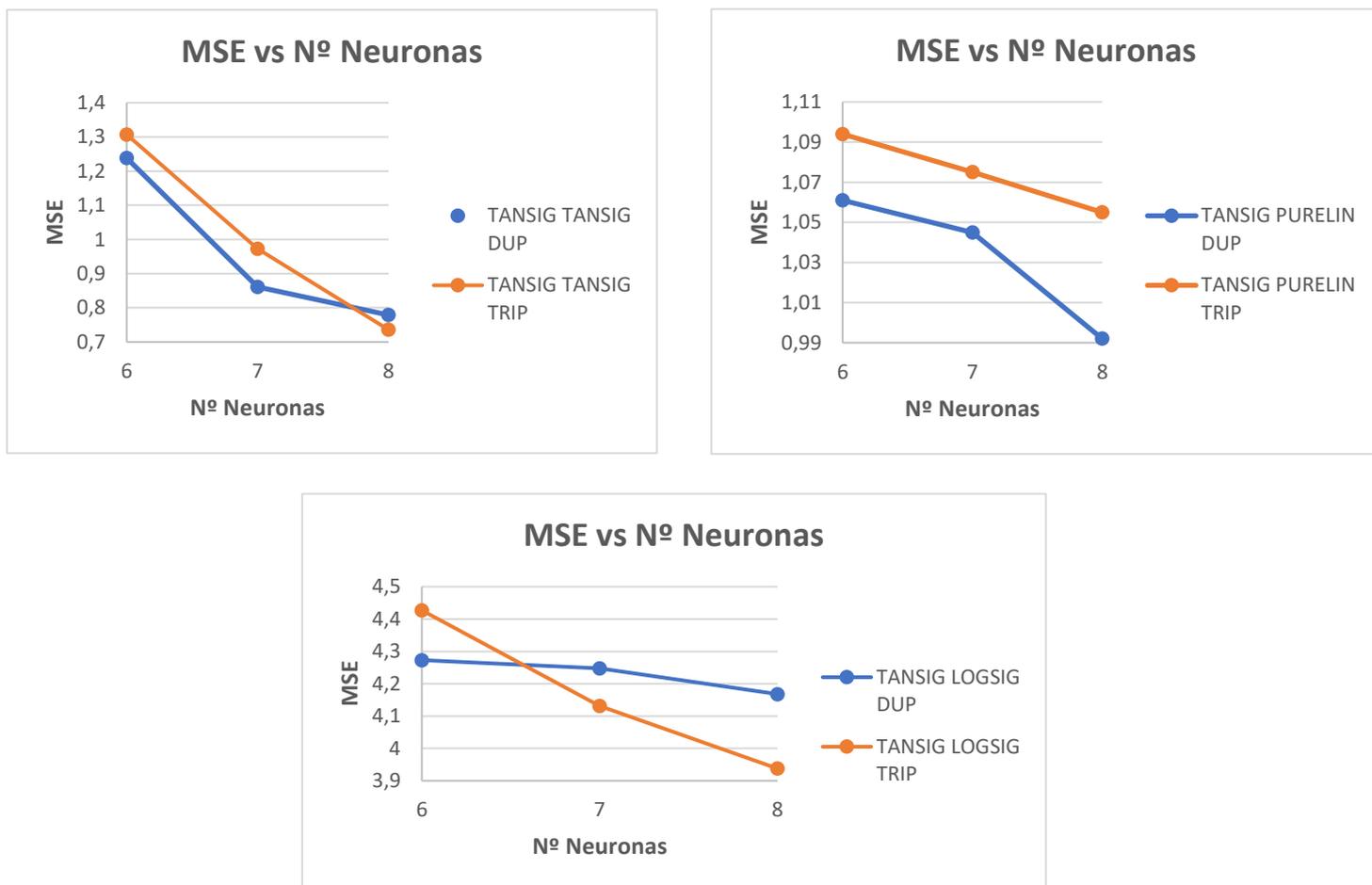


Figura 25. Variación de MSE con el número de neuronas para datos duplicados y triplicados PAD950.

Analizando el error cuadrático medio de esta resina con datos triplicados mostrado en la Figura 25, se obtiene una tendencia decreciente del MSE al aumentar el número de neuronas. En cuanto a los datos duplicados, la tendencia es también decreciente para todas las funciones estudiadas, lo que da lugar a una tendencia también más uniforme en comparación con las resinas MN con datos triplicados.

Una vez realizado el estudio de los resultados obtenidos con datos triplicados y la comparación de los parámetros R^2 y MSE con los datos duplicados, se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

- Al igual que ocurría con los datos duplicados, la función que dio mejores resultados fue TANSIG-TANSIG, pero en este caso se dio para 8 neuronas, ya que con datos duplicados se daba para 7 neuronas
- También, para datos triplicados, la función que dio peores resultados fue TANSIG-LOGSIG, dando lugar a un R^2 más bajo y un valor mayor de MSE
- En las simulaciones con datos triplicados en las resinas MN, se observa una tendencia creciente del coeficiente de correlación con el número de neuronas. Mientras que con datos duplicados en estas resinas no se observa dicha tendencia con el aumento del número de neuronas

- En las simulaciones con datos triplicados en las resinas MN, se observa también una tendencia decreciente del MSE con el número de neuronas, el cual no se produjo para los datos duplicados en esta misma resina
- En las resinas PAD, tanto con datos triplicados como con datos duplicados, se observa una tendencia creciente del parámetro R^2 con el aumento del número de neuronas, y una disminución del MSE también con dicho incremento de las neuronas
- Para datos triplicados, las resinas PAD se comportan de manera más uniforme que las resinas MN
- Al introducir mayor cantidad de datos a la red neuronal, se ha observado un comportamiento más uniforme de las resinas, tanto las MN como PAD, en el parámetro R^2 y MSE. Por tanto, si se desea que haya una tendencia más lineal es preferible trabajar con datos triplicados. Sin embargo, si se analiza únicamente el valor numérico obtenido del coeficiente de correlación y error cuadrático, no hay una gran mejoría al trabajar con datos triplicados con respecto a duplicados, por ello, sería más conveniente introducir menos datos a la red neuronal para lograr una red más sencilla

En el Anexo II se muestran las Figuras 48, 49, 50 y 51 correspondientes a la representación del porcentaje de adsorción experimental y con redes neuronales en función del tiempo de contacto, para las diferentes concentraciones de resina. Dichas figuras hacen referencia a las mejores funciones obtenidas con datos triplicados.

5.1.2 Análisis para tres variables de entrada

En los resultados mostrados hasta entonces, únicamente se ha trabajado con dos variables de entrada, que han sido el tiempo de contacto y la concentración de resina. El objetivo del análisis con tres variables de entrada es introducir una variable más en la entrada, además de las dos mencionadas anteriormente, para comprobar como la red neuronal se comporta en este caso. Para ello, se ha utilizado el tipo de resina como un factor más a tener en cuenta.

Cabe destacar, que los resultados que se van a mostrar a continuación se han realizado únicamente mediante datos duplicados. Además, las simulaciones se han dividido en dos casos: simulaciones con una capa oculta y simulaciones con dos capas ocultas. De esta forma, además de comprobar cómo se comporta la red neuronal ante una variable más en la entrada, se analizará también la influencia que tiene trabajar con una capa oculta o dos capas ocultas.

Las simulaciones con una capa oculta trabajan con una capa oculta y una capa de salida, mientras que las simulaciones con dos capas ocultas trabajan con dos capas ocultas y una capa de salida.

Los objetivos de ambos análisis son los siguientes:

- Comprobar como varían los parámetros R^2 y MSE con el aumento del número de neuronas
- Comparar estos parámetros de forma independiente entre las resinas MN y PAD
- Analizar la influencia que tiene en la red neuronal el trabajar con una capa oculta o dos capas ocultas
- Comparar los resultados alcanzados entre dos variables de entrada y tres variables de entrada

5.1.2.1 Simulaciones con una capa oculta

Las simulaciones realizadas con una capa oculta se han desarrollado de manera similar que las simulaciones con datos duplicados (ya que con datos duplicados y triplicados se ha trabajado también con una única capa oculta). La única diferencia ha sido introducir una variable más en la entrada.

Por tanto, como variables de entrada en la red neuronal se introducen el tiempo de contacto, la concentración de resina y el tipo de resina. El Output es exactamente igual que para los análisis con dos variables de entrada, con el objetivo de que la red proporcione un resultado del porcentaje de adsorción. Por último, en el Test, se trabaja con el tiempo de contacto, concentraciones de resina de 20, 40 y 60 g/L y el tipo de resina.

Las combinaciones de funciones de transferencia utilizadas son las mismas que las usadas con dos variables de entrada, se muestran en la Tabla 15:

Tabla 15. Combinaciones de funciones de transferencia para simulaciones con una capa oculta.

Funciones de transferencia	
Capa oculta	Capa de salida
TANSIG	TANSIG
TANSIG	PURELIN
TANSIG	LOGSIG

Dicha combinación de funciones de transferencia ha sido utilizada, al igual que para el análisis con dos variables de entrada, mediante 6, 7 y 8 neuronas.

Las simulaciones con una capa oculta se han dividido en tres casos:

- Simulaciones con resinas MN
- Simulaciones con resinas PAD
- Simulaciones con todas las resinas

Simulaciones con resinas MN

Los resultados obtenidos para esta resina con una capa oculta son los siguientes:

2 layers and 6 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.97709	4.521
TANSIG	PURELIN	0.99027	2.678
TANSIG	LOGSIG	0.82251	14.382

2 layers and 7 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99149	2.361
TANSIG	PURELIN	0.99104	2.842
TANSIG	LOGSIG	0.90196	9.864

2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.98697	3.732
TANSIG	PURELIN	0.98764	2.863
TANSIG	LOGSIG	0.91152	9.434

Tabla 16. Resultados de una capa oculta para resinas MN.

Como se puede observar en la Tabla 16, las mejores funciones de transferencia han sido:

- TANSIG-TANSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,99149$ y $MSE = 2,361$)
- TANSIG-PURELIN para 6 neuronas ($R^2 = 0,99027$ y $MSE = 2,678$)
- TANSIG-LOGSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,91152$ y $MSE = 9,434$)

La mejor red neuronal se dio para la función TANSIG-TANSIG, ya que esta obtuvo un mayor coeficiente de correlación y menor error cuadrático que las funciones TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG.

La función TANSIG-TANSIG alcanzó el mejor resultado para 7 neuronas, ya que los parámetros obtenidos eran bastante mejores que los logrados para 6 neuronas, pero si se observan dichos parámetros con 8 neuronas, experimentan un peor resultado, ya que se obtiene un R^2 menor y un MSE mayor que para 7 neuronas.

La función TANSIG-PURELIN logró su resultado más eficiente con 6 neuronas, ya que si se comparan los valores de R^2 para 7 y 8 neuronas no se observan apenas variaciones (incluso se produce un empeoramiento para 8 neuronas). En cuanto al MSE para 7 y 8 neuronas, obtiene errores mayores en comparación con 6 neuronas.

Por último, la función TANSIG-LOGSIG ha sido la que peor ha representado los datos experimentales, igual que ocurría para los análisis con dos variables de entrada. Esta función obtuvo el mejor resultado para 8 neuronas, ya que consiguió aumentar en gran medida el parámetro R^2 en comparación con 6 neuronas y también disminuir bastante el error cuadrático.

La variación del parámetro R^2 con el número de neuronas se muestra en la Figura 26:

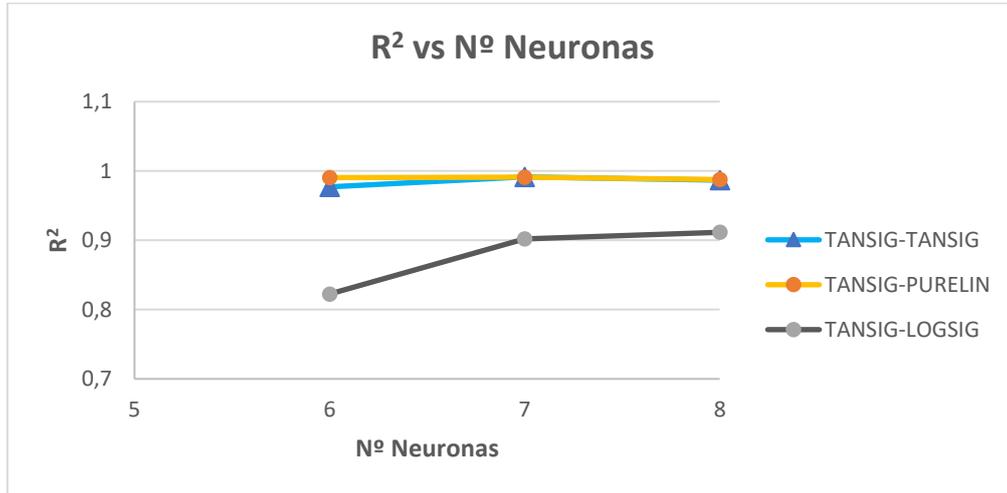


Figura 26. Variación de R^2 con las neuronas para una capa oculta resinas MN.

En la gráfica de la Figura 26 se observa que el parámetro R^2 no aumenta conforme aumenta el número de neuronas, ya que para las funciones TANSIG-TANSIG y TANSIG-PURELIN, se produce un aumento al pasar de 6 a 7 neuronas, pero cuando se pasa de 7 a 8 neuronas, ocurre una disminución. Únicamente la función TANSIG-LOGSIG experimenta un aumento al pasar de 6 a 8 neuronas.

La variación del parámetro MSE con el número de neuronas se muestra en la Figura 27:

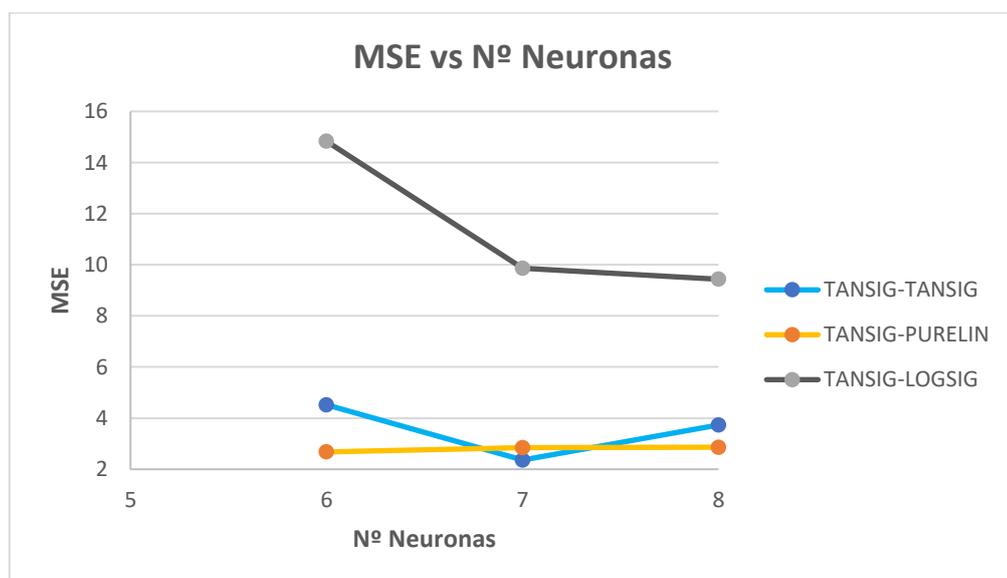


Figura 27. Variación de MSE con las neuronas para una capa oculta resinas MN.

En la gráfica de la Figura 27 se observa que el parámetro MSE no disminuye conforme aumenta el número de neuronas para todos los casos, ya que en el caso de la función TANSIG-TANSIG se produce una disminución al pasar de 6 a 7 neuronas, pero de 7 a 8 neuronas se produce un incremento. Para la función TANSIG-PURELIN, el incremento se produce al pasar de 6 a 7 neuronas. Únicamente en la función TANSIG-LOGSIG es en la que se produce una disminución bastante considerable del MSE, ya que disminuye al pasar de 6 a 7 neuronas y también de 7 a 8 neuronas.

Simulaciones con resinas PAD

Los resultados obtenidos para esta resina con una capa oculta son los siguientes:

2 layers and 6 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.96396	4.155
TANSIG	PURELIN	0.98737	2.233
TANSIG	LOGSIG	0.87526	14.843

2 layers and 7 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99656	1.173
TANSIG	PURELIN	0.98943	2.253
TANSIG	LOGSIG	0.86676	10.501

2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.9905	1.977
TANSIG	PURELIN	0.99164	1.861
TANSIG	LOGSIG	0.87435	5.543

Tabla 17. Resultados de una capa oculta para resinas PAD.

Como se puede observar en la Tabla 17, las mejores funciones de transferencia han sido:

- TANSIG-TANSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,99656$ y $MSE = 1,173$)
- TANSIG-PURELIN para 8 neuronas ($R^2 = 0,99164$ y $MSE = 1,861$)
- TANSIG-LOGSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,87435$ y $MSE = 5,543$)

La mejor red neuronal se dio para TANSIG-TANSIG con 7 neuronas, ya que esta logró un coeficiente de correlación mayor que para TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG y el error cuadrático medio fue menor que para las 2 últimas funciones mencionadas.

La función TANSIG-TANSIG alcanzó el mejor resultado para 7 neuronas. Si se comparan los resultados obtenidos con 6 neuronas se observa que el R^2 es menor y el MSE mayor que para 7 neuronas, lo que provoca que sea necesario utilizar una neurona más para optimizar los resultados. Sin embargo, para 8 neuronas, aunque el parámetro R^2 apenas varía, el MSE es mayor que para 7 neuronas, lo que conlleva que la mejor solución se de con 7 neuronas.

La función TANSIG-PURELIN experimentó su resultado óptimo con 8 neuronas. Esto se debe a que, si se comparan los errores cuadráticos obtenidos con 6 y 7 neuronas, se observa que para 8 neuronas se consigue disminuir en buena proporción. El parámetro R^2 si bien es más positivo con 8 neuronas, no sufre una gran mejora. El parámetro que decanta la balanza a utilizar 8 neuronas es, por tanto, el MSE.

La función TANSIG-LOGSIG es la que peor ha ajustado los resultados experimentales, pero fue más eficiente al trabajar con 8 neuronas, ya que al comparar el MSE con 6 y 7 neuronas, se produce una gran disminución. El MSE obtenido con 8 neuronas se reduce casi el triple con respecto a 6 neuronas y el doble con respecto a 7 neuronas, lo que produce que sea muy recomendable usar esta función con 8 neuronas.

La variación del parámetro R^2 con el número de neuronas se muestra en la Figura 28:

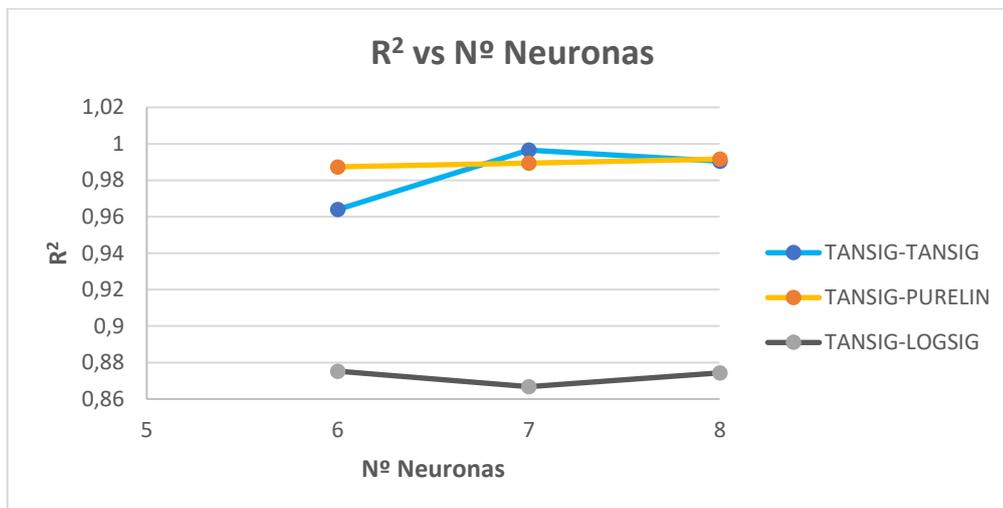


Figura 28. Variación de R^2 con las neuronas para una capa oculta resinas PAD.

En la gráfica de la Figura 28 se observa que la única función que cumple en todos los casos que el R^2 aumenta al pasar de 6 a 8 neuronas es con TANSIG-PURELIN. La función TANSIG-TANSIG aumenta al pasar de 6 a 7 neuronas, pero después experimenta una leve disminución al pasar a 8 neuronas. Y en la función TANSIG-LOGSIG este parámetro disminuye al pasar de 6 a 7 neuronas, y aunque experimente un aumento cuando se pasa de 7 a 8 neuronas, el valor alcanzado con 8 neuronas sigue siendo menor que con 6 neuronas, lo que se traduce en que la mejor función haya sido TANSIG-PURELIN.

La variación del parámetro MSE con el número de neuronas se muestra en la Figura 29:

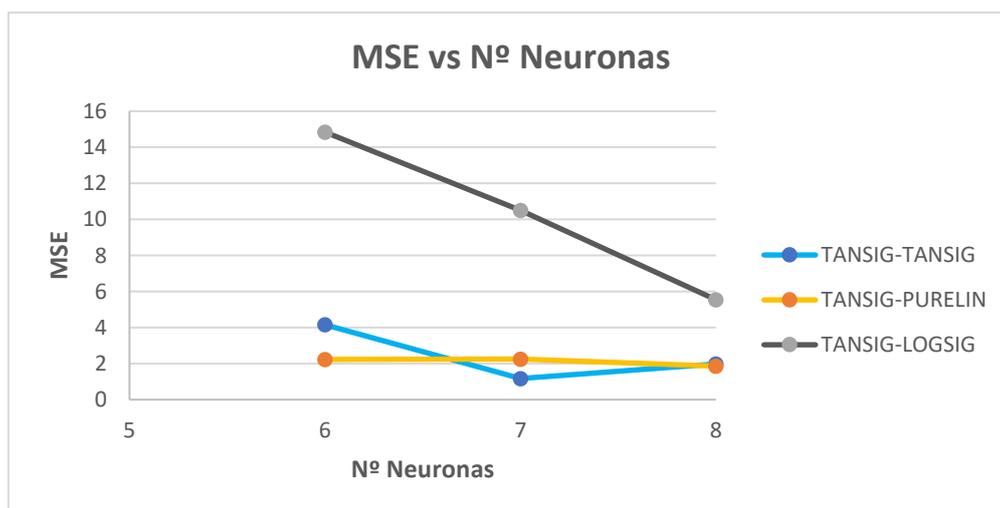


Figura 29. Variación de MSE con las neuronas para una capa oculta resinas PAD.

En la gráfica de la Figura 29 se observa que la única función que cumple que el parámetro MSE disminuye en gran medida conforme aumenta el número de neuronas es TANSIG-LOGSIG, que disminuye de 6 a 7 y de 7 a 8 neuronas.

La función TANSIG-TANSIG disminuye al pasar de 6 a 7 neuronas, logrando una buena disminución, desde 4,155 hasta 1,173. Sin embargo, al aumentar de 7 a 8 neuronas sufre una pequeña subida. La función TANSIG-PURELIN se mantiene prácticamente constante al aumentar de 6 a 7 neuronas, y experimenta la disminución al aumentar hasta 8 neuronas.

Si se comparan los resultados de estos parámetros entre las resinas MN y PAD, se observa que de forma independiente ninguna resina es capaz en todos los casos de experimentar un aumento del coeficiente de correlación y una disminución del error cuadrático medio al aumentar el número de neuronas.

En las resinas MN, la función TANSIG-LOGSIG es la única en la que se produce un aumento de R^2 al pasar de 6 a 8 neuronas, y esta misma función también es la única en la que el MSE disminuye al pasar de 6 a 8 neuronas.

En las resinas PAD, la función TANSIG-PURELIN es la única en la que se produce un aumento de R^2 al pasar de 6 a 8 neuronas, y al igual que en las resinas MN, la función TANSIG-LOGSIG, es la única en la que el MSE disminuye al pasar de 6 a 8 neuronas.

Simulación con todas las resinas

Los resultados obtenidos para todas las resinas a la vez con una capa oculta son los siguientes:

2 layers and 6 neurons				2 layers and 7 neurons				2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE	Hidden layer	Output layer	R2	MSE	Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.96792	5.015	TANSIG	TANSIG	0.9898	2.741	TANSIG	TANSIG	0.99334	2.067
TANSIG	PURELIN	0.98439	3.654	TANSIG	PURELIN	0.96923	4.77	TANSIG	PURELIN	0.98699	3.304
TANSIG	LOGSIG	0.86422	9.547	TANSIG	LOGSIG	0.8671	10.328	TANSIG	LOGSIG	0.84041	10.463

Tabla 18. Resultados de una capa oculta para todas las resinas.

Como se puede observar en la Tabla 18, las mejores funciones de transferencia han sido:

- TANSIG-TANSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,99334$ y $MSE = 2,067$)
- TANSIG-PURELIN para 6 neuronas ($R^2 = 0,98439$ y $MSE = 3,654$)
- TANSIG-LOGSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,86422$ y $MSE = 9,547$)

La mejor red neuronal se dio para TANSIG-TANSIG con 8 neuronas, ya que esta logró un coeficiente de correlación mayor que para TANSIG-PURELIN y TANSIG-LOGSIG y el error cuadrático medio fue menor que para las 2 últimas funciones mencionadas.

TANSIG-TANSIG ofreció el mejor resultado para 8 neuronas, esto se debe principalmente a la mejoría experimentada en cuanto al MSE, pasando de un MSE de 5,015 con 6 neuronas a 2,067 con 8 neuronas, lo que es una gran disminución. El aumento de R^2 con 8 neuronas también es significativo, pasando de 0,96792 con 6 neuronas a 0,99334 con 8 neuronas.

La función TANSIG-PURELIN logró el mejor resultado con 6 neuronas, ya que, a pesar de un aumento en el número de neuronas, la simulación realizada con 7 neuronas da lugar a un MSE mayor que con 6 neuronas. Además, el valor alcanzado de MSE con 8 neuronas, aunque es menor al obtenido con 6 neuronas, no se consigue tanta disminución, lo que conlleva a que la mejor solución sea para 6 neuronas, porque no merece la pena aumentar el número de neuronas para lograr una disminución tan pequeña.

Por último, la función TANSIG-LOGSIG también dio el mejor resultado con 6 neuronas. Si se comprueban los restos de parámetros obtenidos con 7 y 8 neuronas, no se observan a penas diferencias en cuanto al R^2 , e incluso se produce un aumento del MSE con 7 y 8 neuronas.

La variación del parámetro R^2 con el número de neuronas se muestra en la Figura 30:

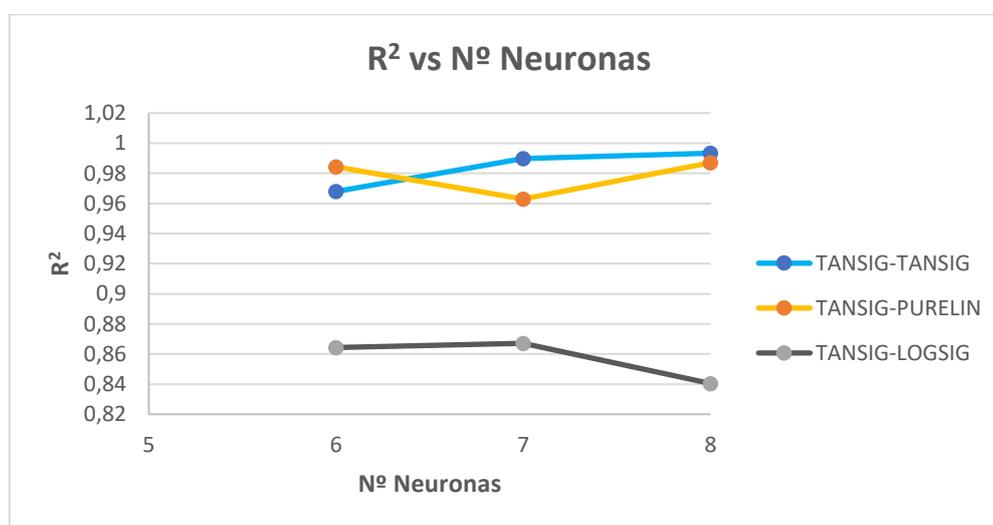


Figura 30. Variación de R^2 con las neuronas para una capa oculta con todas las resinas.

En la gráfica de la Figura 30 se observa que la única función que cumple en todos los casos que aumenta el R^2 con el número de neuronas es TANSIG-TANSIG, en la que se produce un incremento de dicho parámetro al aumentar de 6 a 7 y de 7 a 8 neuronas. La función TANSIG-PURELIN experimenta una disminución del coeficiente de correlación al aumentar de 6 a 7 neuronas, mientras que la función TANSIG-LOGSIG sí que aumenta de 6 a 7 neuronas, pero vuelve a disminuir cuando se pasa de 7 a 8 neuronas.

La variación del parámetro MSE con el número de neuronas se muestra en la Figura 31:

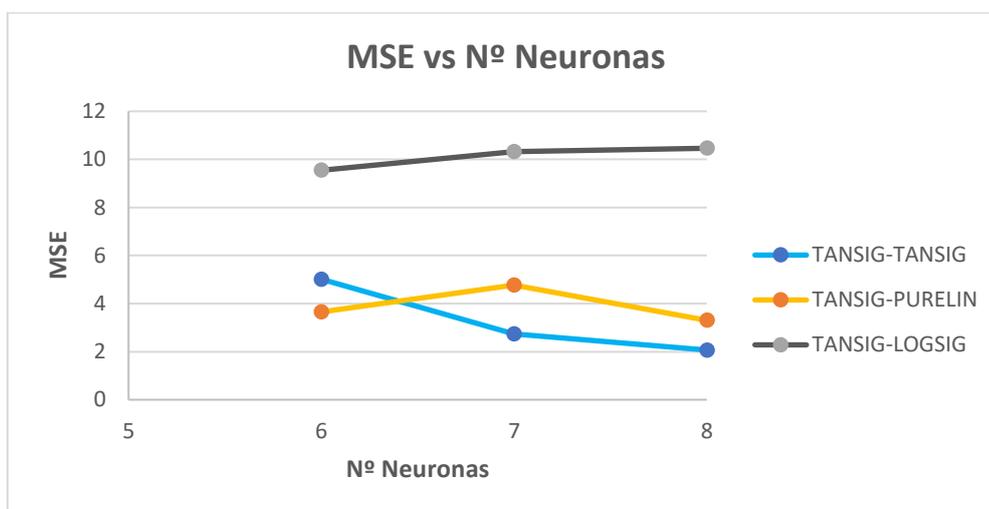


Figura 31. Variación de R^2 con las neuronas para una capa oculta con todas las resinas.

En la gráfica de la Figura 31 se observa que la única función que cumple que el parámetro MSE disminuye conforme aumenta el número de neuronas es también TANSIG-TANSIG, que disminuye de 6 a 7 y de 7 a 8 neuronas.

Tanto la función TANSIG-PURELIN como TANSIG-LOGSIG sufren un aumento del MSE al pasar de 6 a 7 neuronas, e incluso la función TANSIG-LOGSIG vuelve a aumentar aún más cuando se pasa de 7 a 8 neuronas.

Si se realiza una comparativa con las simulaciones realizadas con una capa oculta (simulaciones con resinas MN, simulaciones con resinas PAD y simulaciones con todas las resinas) se llega a las siguientes conclusiones:

- Al realizar las simulaciones de forma independiente con las resinas MN y resinas PAD, se observa que ninguna de ellas es capaz en todos los casos de experimentar un aumento del coeficiente de correlación y disminución del error cuadrático al aumentar el número de neuronas
- Con las resinas MN, la función que ha producido un aumento significativo de R^2 al pasar de 6 a 8 neuronas ha sido TANSIG-LOGSIG y, a su vez, esta misma función ha sido la que consigue disminuir el MSE al pasar de 6 a 8 neuronas
- Con las resinas PAD, la función que ha producido un aumento de R^2 al pasar de 6 a 8 neuronas ha sido TANSIG-PURELIN, mientras que la función que ha conseguido disminuir el MSE al pasar de 6 a 8 neuronas ha sido TANSIG-LOGSIG
- Si se realizan las simulaciones utilizando todas las resinas a la vez, tampoco se observa que en todos los casos se produzca un aumento del R^2 y disminución del MSE al aumentar el número de neuronas
- En las simulaciones con todas las resinas, la función TANSIG-TANSIG cumple un aumento del R^2 al pasar de 6 a 8 neuronas y, a su vez, esta misma función consigue disminuir el MSE al aumentar el número de neuronas

A continuación, se va a mostrar una comparativa entre los resultados obtenidos con dos variables de entrada y con tres variables de entrada (en este caso, con una capa oculta):

- Al igual que ocurría con los análisis con dos variables de entrada, la función que da mejores resultados para las simulaciones con tres variables de entrada y una capa oculta es TANSIG-TANSIG, mientras que la que ha dado peores resultados ha sido TANSIG-LOGSIG
- En las simulaciones con datos triplicados, en las resinas MN se observaba una tendencia creciente del coeficiente de correlación con el número de neuronas, mientras que, en estas simulaciones con tres variables de entrada y una capa oculta, para las resinas MN solo la función TANSIG-LOGSIG producía un aumento de R^2 al aumentar las neuronas
- En las simulaciones con datos triplicados, en las resinas MN se observaba una tendencia decreciente del MSE con el aumento del número de neuronas, mientras que, en las simulaciones con tres variables de entrada y una capa oculta, para las resinas MN solo la función TANSIG-LOGSIG producía una disminución de MSE al aumentar las neuronas
- En las simulaciones con datos triplicados, se observaba una tendencia creciente del parámetro R^2 y una decreciente del MSE con al aumento del número de neuronas, mientras que, en estas simulaciones con tres variables de entrada y una capa oculta, para las resinas PAD solo la función TANSIG-PURELIN producía un aumento de R^2 al aumentar las neuronas y la función TANSIG-LOGSIG una disminución de MSE al aumentar las neuronas
- En definitiva, con las simulaciones de datos triplicados se conseguía un comportamiento más uniforme de las resinas, tanto las MN como PAD, mientras que, en estas simulaciones con tres variables de entrada y una capa oculta, solo en algunas funciones se ha conseguido dicho comportamiento uniforme

En el Anexo II se muestran las Figuras 52, 53 y 54 correspondientes a la representación del porcentaje de adsorción experimental y con redes neuronales en función del tiempo de contacto, para las diferentes concentraciones de resina. Dichas figuras hacen referencia a las mejores funciones obtenidas con una capa oculta y tres variables de entrada.

5.1.2.2 Simulaciones con dos capas ocultas

Las simulaciones realizadas con dos capas ocultas se han desarrollado de manera similar a las simulaciones con una capa oculta, la única diferencia ha sido tener dos capas ocultas y una de salida, en vez de una capa oculta y una de salida.

El hecho de tener más capas ocultas provoca que haya mayor combinación de funciones de transferencia. Por tanto, podría haber infinidad de combinaciones, sin embargo, en este TFM se ha decidido mantener igual la primera capa oculta y la de salida, variando solo la segunda capa oculta. Las combinaciones de funciones de transferencia se muestran en la Tabla 19:

Tabla 19. Combinaciones de funciones de transferencia para simulaciones con dos capas ocultas.

Funciones de transferencia		
Capa oculta 1	Capa oculta 2	Capa de salida
TANSIG	TANSIG	TANSIG
TANSIG	PURELIN	TANSIG
TANSIG	LOGSIG	TANSIG
TANSIG	TANSIG	PURELIN
TANSIG	PURELIN	PURELIN
TANSIG	LOGSIG	PURELIN
TANSIG	TANSIG	LOGSIG
TANSIG	PURELIN	LOGSIG
TANSIG	LOGSIG	LOGSIG

Estas combinaciones de funciones de transferencia han sido evaluadas al igual que para los análisis anteriores, con 6, 7 y 8 neuronas.

Las simulaciones con dos capas ocultas se han dividido también en tres casos:

- Simulaciones con resinas MN
- Simulaciones con resinas PAD
- Simulaciones con todas las resinas

Simulaciones con resinas MN

Los resultados obtenidos para esta resina con dos capas ocultas son los siguientes:

3 layers and 6 neurons				
Hidden layer 1	Hidden layer 2	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	TANSIG	0.99286	2.126
TANSIG	PURELIN	TANSIG	0.97547	4.794
TANSIG	LOGSIG	TANSIG	0.99353	2.227
TANSIG	TANSIG	PURELIN	0.99441	1.612
TANSIG	PURELIN	PURELIN	0.98849	3.191
TANSIG	LOGSIG	PURELIN	0.99351	2.045
TANSIG	TANSIG	LOGSIG	0.91316	9.153
TANSIG	PURELIN	LOGSIG	0.91295	9.209
TANSIG	LOGSIG	LOGSIG	0.88195	11.234

3 layers and 7 neurons				
Hidden layer 1	Hidden layer 2	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	TANSIG	0.9927	1.402
TANSIG	PURELIN	TANSIG	0.99339	1.946
TANSIG	LOGSIG	TANSIG	0.99483	1.659
TANSIG	TANSIG	PURELIN	0.99127	2.161
TANSIG	PURELIN	PURELIN	0.99089	2.761
TANSIG	LOGSIG	PURELIN	0.9913	2.639
TANSIG	TANSIG	LOGSIG	0.91377	8.466
TANSIG	PURELIN	LOGSIG	0.90948	9.422
TANSIG	LOGSIG	LOGSIG	0.91013	9.063

3 layers and 8 neurons				
Hidden layer 1	Hidden layer 2	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	TANSIG	0.9932	1.726
TANSIG	PURELIN	TANSIG	0.99218	2.286
TANSIG	LOGSIG	TANSIG	0.99225	1.492
TANSIG	TANSIG	PURELIN	0.99401	1.502
TANSIG	PURELIN	PURELIN	0.99153	2.773
TANSIG	LOGSIG	PURELIN	0.99288	2.205
TANSIG	TANSIG	LOGSIG	0.85195	12.889
TANSIG	PURELIN	LOGSIG	0.91182	9.334
TANSIG	LOGSIG	LOGSIG	0.9101	8.538

Tabla 20. Resultados con dos capas ocultas para resinas MN.

Como se puede observar en la Tabla 20, las mejores funciones de transferencia han sido:

- TANSIG-TANSIG-TANSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,9927$ y $MSE = 1,402$)
- TANSIG-PURELIN-TANSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,99339$ y $MSE = 1,946$)
- TANSIG-LOGSIG-TANSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,99225$ y $MSE = 1,492$)
- TANSIG-TANSIG-PURELIN para 6 neuronas ($R^2 = 0,99441$ y $MSE = 1,612$)
- TANSIG-PURELIN-PURELIN para 7 neuronas ($R^2 = 0,99089$ y $MSE = 2,761$)
- TANSIG-LOGSIG-PURELIN para 6 neuronas ($R^2 = 0,99351$ y $MSE = 2,045$)
- TANSIG-TANSIG-LOGSIG para para 7 neuronas ($R^2 = 0,91377$ y $MSE = 8,466$)
- TANSIG-PURELIN-LOGSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,91295$ y $MSE = 9,209$)
- TANSIG-LOGSIG-LOGSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,9101$ y $MSE = 8,538$)

La mejor función de transferencia ha sido TANSIG-TANSIG-TANSIG para 7 neuronas, ya que ha obtenido un R^2 muy similar al de la función TANSIG-TANSIG-PURELIN (esta es la función con el R^2 más alto) y, además, ha logrado el MSE más bajo de todas las funciones de transferencia.

A continuación, se muestran las gráficas sobre como varían estos parámetros con el número de neuronas en las gráficas de las Figuras 32 y 33:

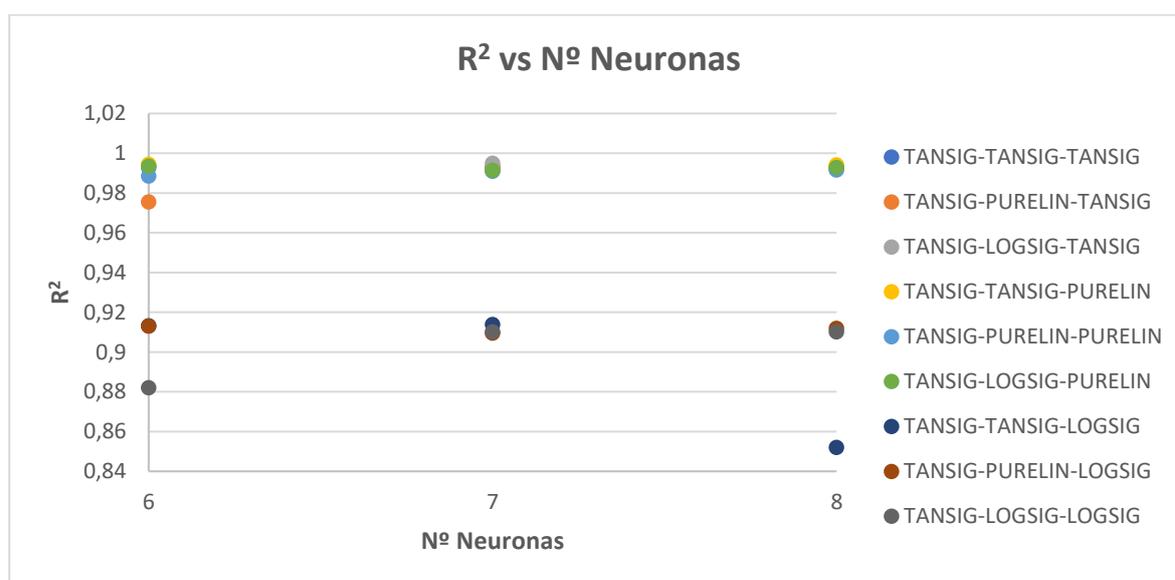


Figura 32. Variación de R^2 con las neuronas para dos capas ocultas con resinas MN.

Si se analizan como varía el parámetro R^2 con el aumento del número de neuronas, se observa que las únicas funciones que cumplen que el parámetro aumente al pasar de 6 a 7 y de 7 a 8 neuronas son TANSIG-TANSIG-TANSIG y TANSIG-PURELIN-PURELIN. El resto de las funciones experimentan subidas y bajadas del R^2 a pesar de que se aumenten el número de neuronas.

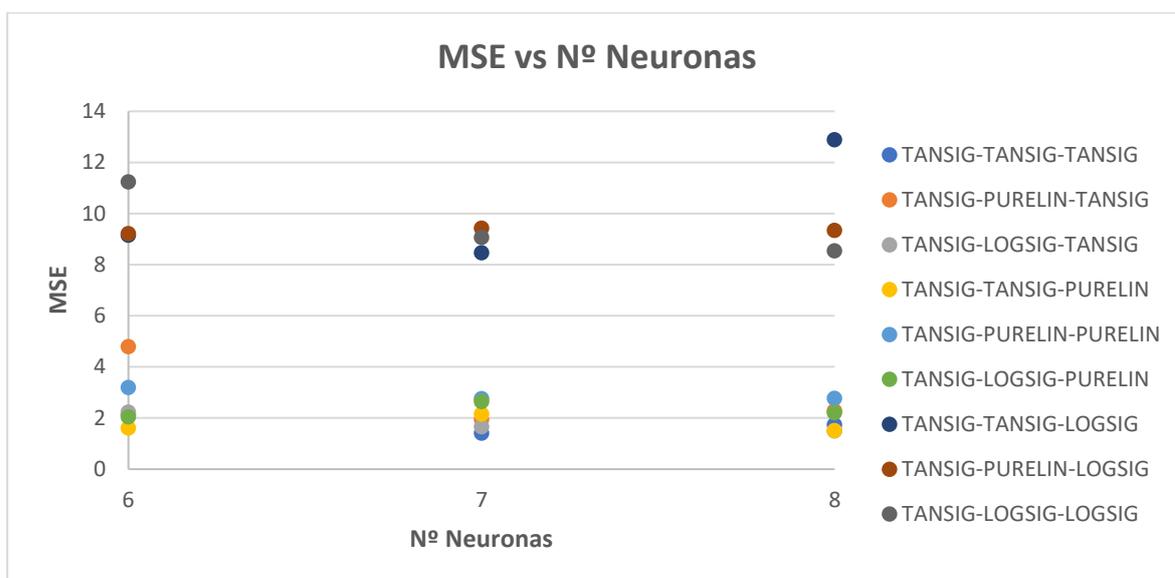


Figura 33. Variación de MSE con las neuronas para dos capas ocultas con resinas MN.

Si se analizan como varía el parámetro MSE con el aumento del número de neuronas, se observa que las únicas funciones que cumplen que el parámetro disminuya al pasar de 6 a 7 y de 7 a 8 neuronas son TANSIG-LOGSIG-TANSIG y TANSIG-LOGSIG-LOGSIG. El resto de las funciones experimentan subidas y bajadas del R^2 a pesar de que se aumenten el número de neuronas.

Simulaciones con resinas PAD

Los resultados obtenidos para esta resina con dos capas ocultas son los siguientes:

3 layers and 6 neurons				
Hidden layer 1	Hidden layer 2	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	TANSIG	0.99744	0.669
TANSIG	PURELIN	TANSIG	0.99091	1.908
TANSIG	LOGSIG	TANSIG	0.99638	1.195
TANSIG	TANSIG	PURELIN	0.9928	1.778
TANSIG	PURELIN	PURELIN	0.99216	1.887
TANSIG	LOGSIG	PURELIN	0.99372	1.552
TANSIG	TANSIG	LOGSIG	0.88248	5.358
TANSIG	PURELIN	LOGSIG	0.87543	5.861
TANSIG	LOGSIG	LOGSIG	0.88305	5.114

3 layers and 7 neurons				
Hidden layer 1	Hidden layer 2	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	TANSIG	0.99688	0.868
TANSIG	PURELIN	TANSIG	0.98734	2.245
TANSIG	LOGSIG	TANSIG	0.99885	0.543
TANSIG	TANSIG	PURELIN	0.99351	1.522
TANSIG	PURELIN	PURELIN	0.98402	2.721
TANSIG	LOGSIG	PURELIN	0.99646	1.192
TANSIG	TANSIG	LOGSIG	0.88109	5.249
TANSIG	PURELIN	LOGSIG	0.86507	6.528
TANSIG	LOGSIG	LOGSIG	0.64712	10.355

3 layers and 8 neurons				
Hidden layer 1	Hidden layer 2	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	TANSIG	0.99943	0.465
TANSIG	PURELIN	TANSIG	0.99513	1.399
TANSIG	LOGSIG	TANSIG	0.99934	0.5
TANSIG	TANSIG	PURELIN	0.99756	0.922
TANSIG	PURELIN	PURELIN	0.99084	1.841
TANSIG	LOGSIG	PURELIN	0.99572	1.132
TANSIG	TANSIG	LOGSIG	0.85708	5.862
TANSIG	PURELIN	LOGSIG	0.88238	5.421
TANSIG	LOGSIG	LOGSIG	0.88094	5.411

Tabla 21. Resultados con dos capas ocultas para resinas PAD.

Como se puede observar en la Tabla 21, las mejores funciones de transferencia han sido:

- TANSIG-TANSIG-TANSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,99943$ y $MSE = 0,465$)
- TANSIG-PURELIN-TANSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,99513$ y $MSE = 1,399$)
- TANSIG-LOGSIG-TANSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,99885$ y $MSE = 0,543$)
- TANSIG-TANSIG-PURELIN para 8 neuronas ($R^2 = 0,99351$ y $MSE = 1,522$)
- TANSIG-PURELIN-PURELIN para 6 neuronas ($R^2 = 0,99216$ y $MSE = 1,887$)
- TANSIG-LOGSIG-PURELIN para 7 neuronas ($R^2 = 0,99646$ y $MSE = 1,192$)
- TANSIG-TANSIG-LOGSIG para para 6 neuronas ($R^2 = 0,88248$ y $MSE = 5,358$)
- TANSIG-PURELIN-LOGSIG para 8 neuronas ($R^2 = 0,88238$ y $MSE = 5,421$)

- TANSIG-LOGSIG-LOGSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,88305$ y $MSE = 5,114$)

La mejor función de transferencia ha sido TANSIG-TANSIG-TANSIG para 8 neuronas, ya que esta ha logrado obtener el coeficiente de correlación más alto y el error cuadrático medio más bajo de todas las funciones de transferencia anteriormente mencionadas.

A continuación, se muestran las gráficas sobre como varían estos parámetros con el número de neuronas en las gráficas de las Figuras 34 y 35:

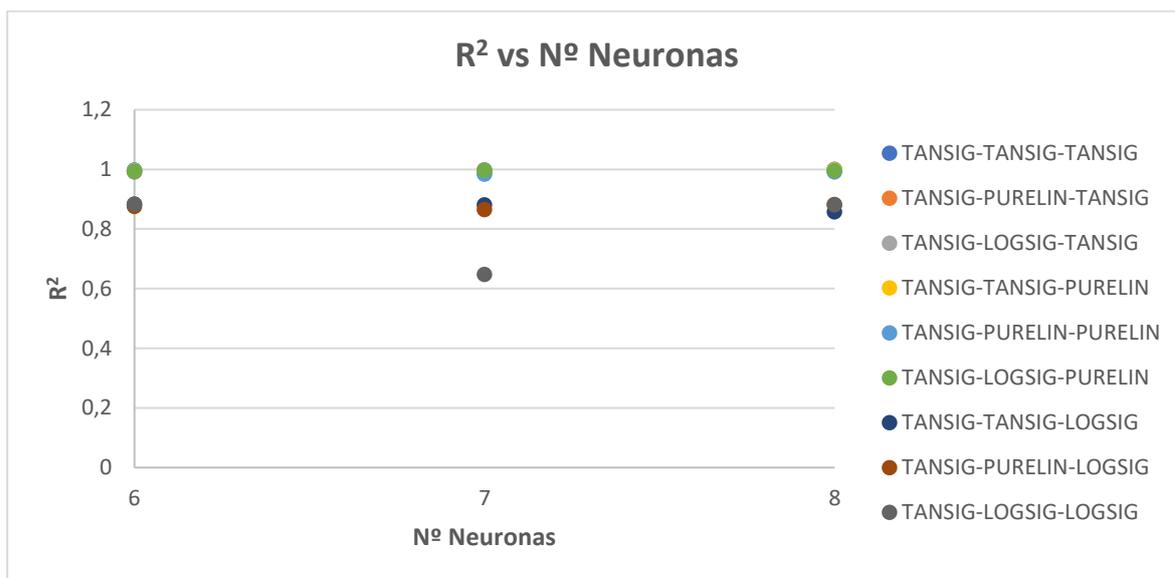


Figura 34. Variación de R^2 con las neuronas para dos capas ocultas con resinas PAD.

Al analizar como varía el parámetro R^2 con el aumento del número de neuronas para las resinas PAD, se observa que las únicas funciones en las que este parámetro aumenta al aumentar el número de neuronas hasta 8 son TANSIG-LOGSIG-TANSIG y TANSIG-TANSIG-PURELIN.

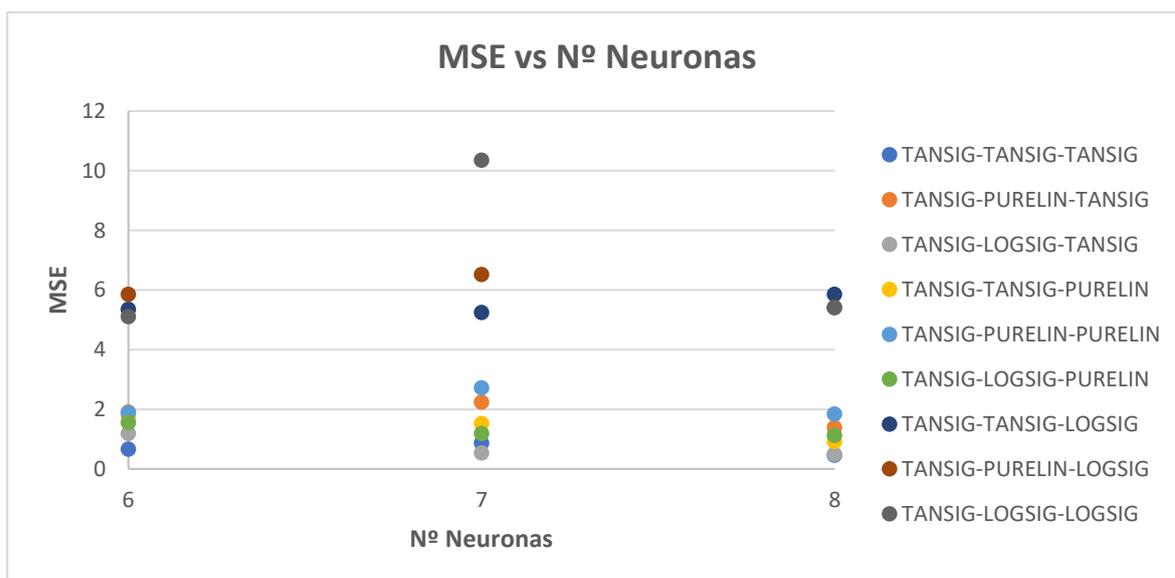


Figura 35. Variación de MSE con las neuronas para dos capas ocultas con resinas PAD.

Estudio de la modelización mediante redes neuronales de los procesos de adsorción-desorción con resinas aplicados a la recuperación de compuestos fenólicos de aguas residuales de la producción de aceite de oliva

Al analizar como varía el parámetro MSE con el aumento del número de neuronas para las resinas PAD, se observa que las únicas funciones en las que este parámetro disminuye al aumentar el número de neuronas hasta 8 son TANSIG-LOGSIG-TANSIG y TANSIG-TANSIG-PURELIN (las mismas que proporcionaban un aumento del R^2) y también la función TANSIG-LOGSIG-PURELIN.

Simulación con todas las resinas

Los resultados obtenidos para todas las resinas a la vez con dos capas ocultas son los siguientes:

3 layers and 6 neurons				
Hidden layer 1	Hidden layer 2	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	TANSIG	0.99293	2.225
TANSIG	PURELIN	TANSIG	0.99239	2.281
TANSIG	LOGSIG	TANSIG	0.99435	1.654
TANSIG	TANSIG	PURELIN	0.99474	1.893
TANSIG	PURELIN	PURELIN	0.96314	5.391
TANSIG	LOGSIG	PURELIN	0.99131	2.377
TANSIG	TANSIG	LOGSIG	0.55798	17.227
TANSIG	PURELIN	LOGSIG	0.86267	9.471
TANSIG	LOGSIG	LOGSIG	0.86898	9.041

3 layers and 7 neurons				
Hidden layer 1	Hidden layer 2	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	TANSIG	0.99556	1.366
TANSIG	PURELIN	TANSIG	0.99013	2.603
TANSIG	LOGSIG	TANSIG	0.99197	2.446
TANSIG	TANSIG	PURELIN	0.99298	1.876
TANSIG	PURELIN	PURELIN	0.98511	3.384
TANSIG	LOGSIG	PURELIN	0.99338	1.949
TANSIG	TANSIG	LOGSIG	0.87418	8.607
TANSIG	PURELIN	LOGSIG	0.86379	9.682
TANSIG	LOGSIG	LOGSIG	0.82335	10.009

3 layers and 8 neurons				
Hidden layer 1	Hidden layer 2	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	TANSIG	0.99308	2.187
TANSIG	PURELIN	TANSIG	0.9922	2.292
TANSIG	LOGSIG	TANSIG	0.9949	1.241
TANSIG	TANSIG	PURELIN	0.99412	1.884
TANSIG	PURELIN	PURELIN	0.98041	4.045
TANSIG	LOGSIG	PURELIN	0.99287	2.191
TANSIG	TANSIG	LOGSIG	0.87935	8.579
TANSIG	PURELIN	LOGSIG	0.86784	9.221
TANSIG	LOGSIG	LOGSIG	0.86614	9.217

Tabla 22. Resultados con dos capas ocultas para todas las resinas.

Como se puede observar en la Tabla 22, las mejores funciones de transferencia han sido:

- TANSIG-TANSIG-TANSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,99556$ y $MSE = 1,366$)
- TANSIG-PURELIN-TANSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,99239$ y $MSE = 2,281$)
- TANSIG-LOGSIG-TANSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,99435$ y $MSE = 1,654$)
- TANSIG-TANSIG-PURELIN para 6 neuronas ($R^2 = 0,99474$ y $MSE = 1,893$)
- TANSIG-PURELIN-PURELIN para 7 neuronas ($R^2 = 0,98511$ y $MSE = 3,384$)
- TANSIG-LOGSIG-PURELIN para 7 neuronas ($R^2 = 0,99338$ y $MSE = 1,949$)
- TANSIG-TANSIG-LOGSIG para para 7 neuronas ($R^2 = 0,87418$ y $MSE = 8,607$)
- TANSIG-PURELIN-LOGSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,86267$ y $MSE = 9,471$)
- TANSIG-LOGSIG-LOGSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,86898$ y $MSE = 9,041$)

La mejor función de transferencia ha sido TANSIG-TANSIG-TANSIG para 7 neuronas, ya que la cual ha obtenido el mayor coeficiente de correlación y el menor error cuadrático medio de las funciones mencionadas.

A continuación, se muestran las gráficas sobre como varían estos parámetros con el número de neuronas en las gráficas de las Figuras 36 y 37:

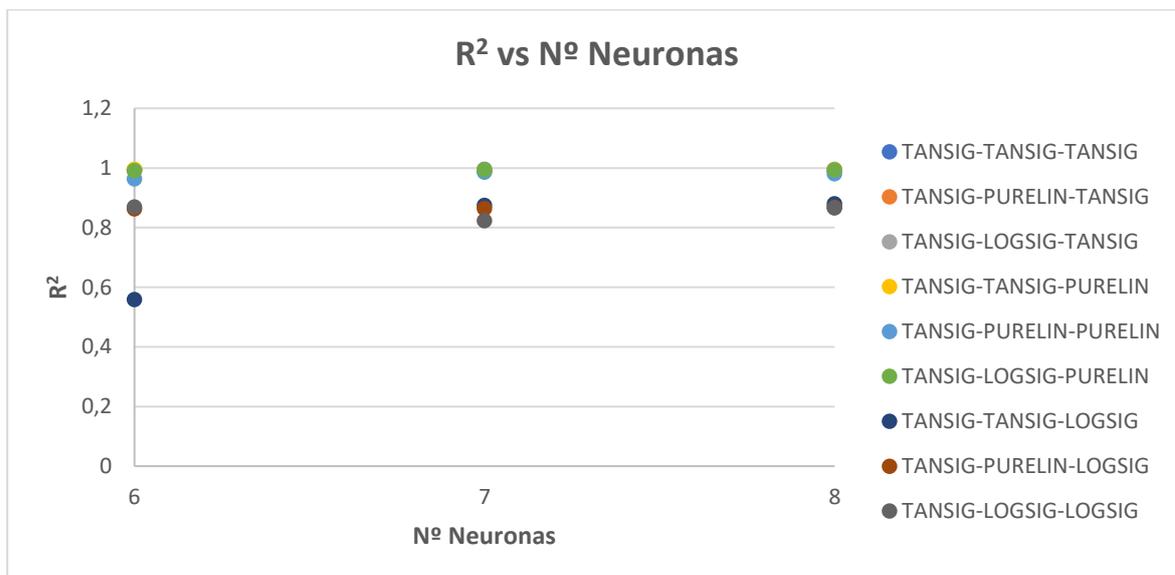


Figura 36. Variación de R^2 con las neuronas para dos capas ocultas con todas las resinas.

Para el análisis con todas las resinas, las funciones que cumplen que se produzca un aumento del coeficiente de correlación con el número de neuronas son TANSIG-TANSIG-LOGSIG y TANSIG-PURELIN-LOGSIG.

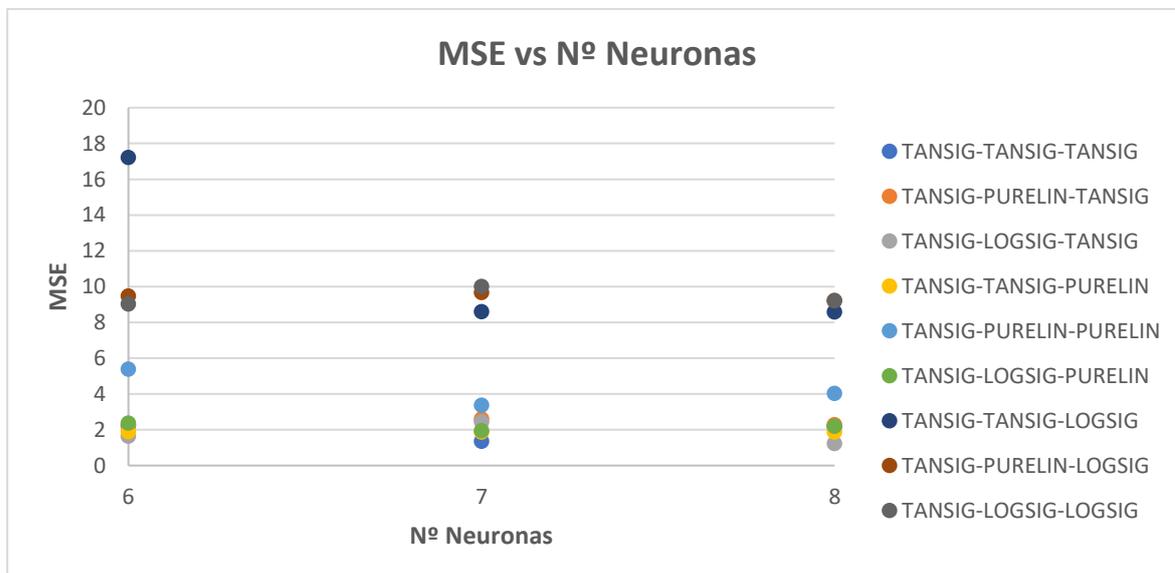


Figura 37. Variación de MSE con las neuronas para dos capas ocultas con todas las resinas.

Para el análisis con todas las resinas, las funciones que cumplen que se produzca una disminución del error cuadrático medio con el número de neuronas son TANSIG-TANSIG-LOGSIG y TANSIG-PURELIN-LOGSIG (las mismas funciones que para el R^2).

Una vez mostrados los resultados para los análisis con tres variables de entrada y dos capas ocultas, se va a realizar un estudio sobre si se obtienen mejores resultados al separar las resinas en grupos MN y PAD o si, por el contrario, los resultados son mejores al realizar las simulaciones con todas las resinas a la vez.

Por tanto, al comparar los resultados obtenidos con resinas MN y PAD o con todas las resinas, se observa que no existe tanta diferencia en los parámetros obtenidos. Por ejemplo, si se analiza la función TANSIG-TANSIG-TANSIG, se observa que para resinas MN con 7 neuronas se obtiene $R^2 = 0,9927$ y $MSE = 1,402$, para las resinas PAD con 8 neuronas se obtiene $R^2 = 0,99943$ y $MSE = 0,465$, mientras que para todas las resinas con 7 neuronas $R^2 = 0,99556$ y $MSE = 1,366$.

Si bien es cierto que para las resinas PAD se obtienen mejores resultados, con mayor coeficiente de correlación y menor error cuadrático medio, no hay tanta diferencia con los resultados obtenidos para los otros casos. Por tanto, se puede concluir que no es necesario separar las resinas en grupos MN y PAD, ya que la red logra una buena representación de los datos experimentales independientemente de que las resinas sean de diferente grupo.

A continuación, también se va a realizar una comparativa entre los resultados obtenidos con una capa oculta y dos capas ocultas. Al trabajar con una capa oculta, se ha llegado a la conclusión de que si es necesario aumentar el número de neuronas para conseguir un mejor ajuste de los datos experimentales. Además, se obtienen mejores resultados al separar las resinas en grupos específicos. Si se separan las resinas en subgrupos, para las resinas MN con 6 neuronas se obtiene $R^2 = 0,99027$ y $MSE = 2,678$ y para las resinas PAD con 7 neuronas se obtiene $R^2 = 0,99656$ y $MSE = 1,173$. Sin embargo, para las simulaciones con todas las resinas, para 6 y 7 neuronas, se obtienen valores más bajos del coeficiente de correlación.

Analizando estos resultados, se llega a la conclusión que al trabajar con una capa oculta y con todas las resinas a la vez, es necesario utilizar 8 neuronas para lograr un buen ajuste de los datos experimentales. Sin embargo, al separar las resinas en grupos MN y PAD se logran mejores resultados con menor número de neuronas.

Al trabajar con dos capas ocultas, según los resultados obtenidos se observa que no es necesario separar las resinas en subgrupos MN y PAD (como si ocurre al trabajar con una capa oculta), ya que con las simulaciones de todas las resinas a la vez se consigue un buen ajuste, es decir, no hay apenas diferencia entre los valores de los parámetros obtenidos con las simulaciones en MN y PAD que con todas las resinas.

Además, al trabajar también con dos capas ocultas, no es necesario aumentar el número de neuronas hasta 7 y 8 (como si ocurre al trabajar con una capa oculta), ya que al trabajar con 6 neuronas se consigue un buen ajuste.

Por tanto, en forma de resumen, las simulaciones con una capa oculta requieren aumentar el número de neuronas y separar las resinas en grupos específicos para obtener un buen ajuste, en cambio, en las simulaciones con dos capas ocultas no es necesario separar las resinas en subgrupos ni aumentar el número de neuronas, ya que con las simulaciones con todas las resinas y trabajando con 6 neuronas, se logra una buena representación de los datos experimentales.

En el Anexo II se muestran las Figuras 55, 56 y 57 correspondientes a la representación del porcentaje de adsorción experimental y con redes neuronales en función del tiempo de contacto, para las diferentes concentraciones de resina. Dichas figuras hacen referencia a las mejores funciones obtenidas con dos capas ocultas y tres variables de entrada.

En la Figura 57 se puede observar que, de manera general la red logra una buena representación de los datos experimentales. Sin embargo, al analizar con mayor profundidad esta gráfica, se comprueba que los resultados del porcentaje de adsorción obtenidos en los primeros minutos, son los que la red logra menos ajustar en comparación con los obtenidos para tiempos mayores.

5.2 Resultados para el proceso de desorción

Para la desorción, las variables de entrada con las que se trabajan con el tiempo de contacto y tipo de solución desorbedora. El tiempo de contacto, al igual que para la adsorción, varía de 0 a 180 minutos. Por su parte, se han estudiado dos disoluciones desorbedoras, una de ellas es etanol y la otra es una mezcla de etanol/agua al 50% en volumen.

Como variables de entrada se han introducido el tiempo de contacto, tipo de solución desorbedora y tipo de resina. En la pestaña Output se ha trabajado con el porcentaje de desorción obtenido de forma experimental, y en la pestaña Test, con el tiempo de contacto, tipo de solución desorbedora y tipo de resina.

Cada estudio se ha realizado tanto con simulaciones en las que se han utilizado todas las resinas a la vez, como con simulaciones en las que se ha estudiado cada grupo de resinas por separado. Además, en cada simulación se ha analizado como se ve afectado el valor del coeficiente de correlación R^2 y del error cuadrático medio (MSE), mediante la variación del número de neuronas y utilizando hasta tres funciones de transferencia diferentes.

5.2.1 Análisis para dos variables de entrada

Las simulaciones para el proceso de desorción se han llevado a cabo teniendo en cuenta únicamente dos variables de entrada. Dichas simulaciones se han dividido en tres casos:

- Simulaciones con resinas MN
- Simulaciones con resinas PAD
- Simulaciones con todas las resinas

También cabe mencionar que, estas simulaciones se han realizado con datos duplicados y con solo una capa oculta.

5.2.1.1 Simulaciones con resinas MN

Los resultados obtenidos para esta resina con el proceso de desorción son los siguientes:

2 layers and 6 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99216	1.397
TANSIG	PURELIN	0.97929	3.723
TANSIG	LOGSIG	0.69738	10.456

2 layers and 7 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.9616	3.518
TANSIG	PURELIN	0.99929	0.733
TANSIG	LOGSIG	0.89191	5.026

2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.98403	3.375
TANSIG	PURELIN	0.98209	2.726
TANSIG	LOGSIG	0.8353	6.123

Tabla 23. Resultados de desorción para resinas MN.

Como se puede observar en la Tabla 23, las mejores funciones de transferencia han sido:

- TANSIG-TANSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,99216$ y $MSE = 1,397$)
- TANSIG-PURELIN para 7 neuronas ($R^2 = 0,99929$ y $MSE = 0,733$)
- TANSIG-LOGSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,89191$ y $MSE = 5,026$)

La mejor función de transferencia se ha dado para TANSIG-PURELIN con 7 neuronas, obteniendo el mayor coeficiente de correlación y el menor error cuadrático.

A continuación, se muestran las gráficas sobre como varían estos parámetros con el número de neuronas en las gráficas de las Figuras 38 y 39:

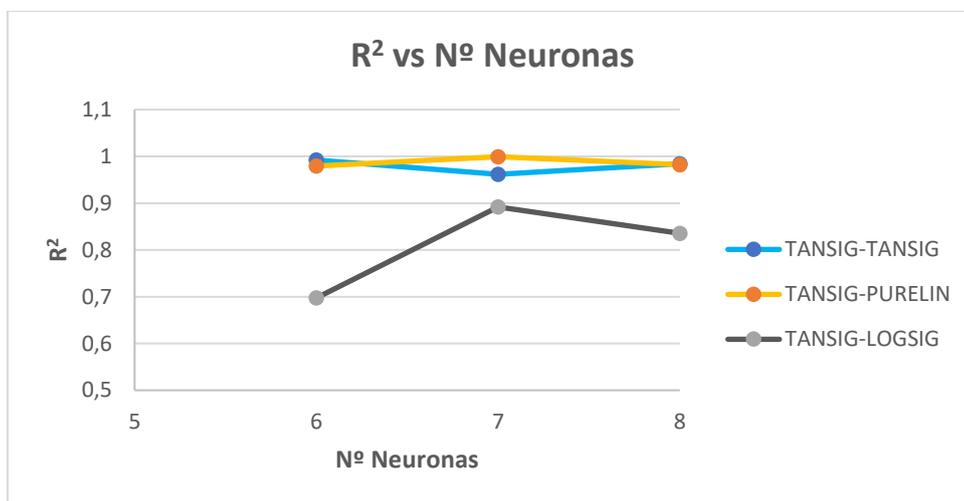


Figura 38. Variación de R^2 con las neuronas para desorción con resinas MN.

Tal y como se observa, ninguna función es capaz de aumentar el R^2 para todas las neuronas. La función que mejor trabajaría es TANSIG-PURELIN, en la que se produce un aumento al pasar de 6 a 7 neuronas y después se produce una pequeña disminución al pasar de 7 a 8 neuronas.

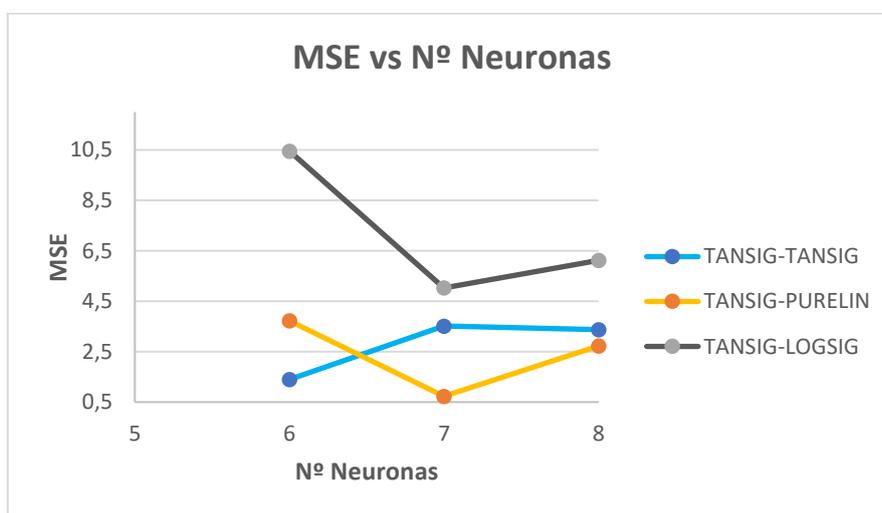


Figura 39. Variación de MSE con las neuronas para desorción con resinas MN.

En cuanto al MSE, ninguna función tampoco es capaz de producir una disminución del error para todas las neuronas. La función que mejor trabajaría es TANSIG-LOGSIG, en la que se produce una gran bajada al pasar de 6 a 7 neuronas y después aumenta ligeramente al pasar de 7 a 8 neuronas.

5.2.1.2 Simulaciones con resinas PAD

Los resultados obtenidos para esta resina con el proceso de desorción son los siguientes:

2 layers and 6 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.93867	7.054
TANSIG	PURELIN	0.90988	7.915
TANSIG	LOGSIG	0.88235	6.621

2 layers and 7 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99814	1.078
TANSIG	PURELIN	0.99388	1.084
TANSIG	LOGSIG	0.88168	6.854

2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.97144	3.417
TANSIG	PURELIN	0.98001	1.837
TANSIG	LOGSIG	0.88768	6.101

Tabla 24. Resultados de desorción para resinas PAD.

Como se puede observar en la Tabla 24, las mejores funciones de transferencia han sido:

- TANSIG-TANSIG para 7 neuronas ($R^2 = 0,99814$ y $MSE = 1,078$)
- TANSIG-PURELIN para 7 neuronas ($R^2 = 0,99388$ y $MSE = 1,084$)
- TANSIG-LOGSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,88235$ y $MSE = 6,621$)

La mejor función de transferencia ha sido TANSIG-TANSIG para 7 neuronas, junto con TANSIG-PURELIN para 7 neuronas, ambas proporcionan parámetros muy similares tanto del coeficiente de correlación como el error cuadrático.

A continuación, se muestran las gráficas sobre como varían estos parámetros con el número de neuronas en las gráficas de las Figuras 40 y 41:

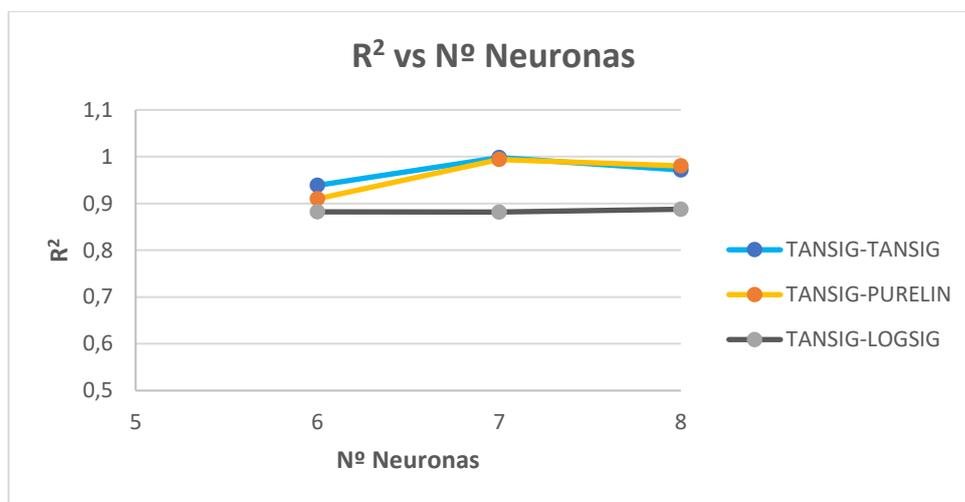


Figura 40. Variación de R^2 con las neuronas para desorción con resinas PAD.

Tal y como se observa, ninguna función es capaz de aumentar el R^2 para todas las neuronas. La función que mejor trabajaría es TANSIG-PURELIN, en la que se produce un aumento al pasar de 6 a 7 neuronas y después se produce una pequeña disminución al pasar de 7 a 8 neuronas.

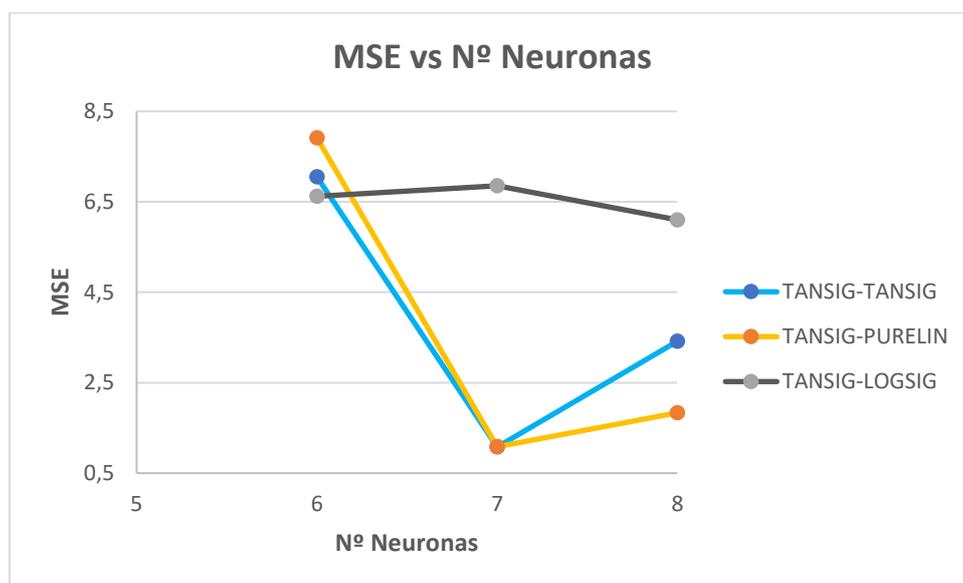


Figura 41. Variación de MSE con las neuronas para desorción con resinas PAD.

Para el caso del error cuadrático medio, ninguna función es tampoco capaz de proporcionar una disminución de este parámetro para todas las neuronas. Únicamente la función TANSIG-LOGSIG se acerca a este objetivo, en la que se produce un pequeño aumento al pasar de 6 a 7 neuronas, pero después vuelve a disminuir cuando se pasa de 7 a 8 neuronas, obteniendo un valor incluso por debajo del alcanzado con 6 neuronas.

5.2.1.3 Simulaciones con todas las resinas

Los resultados obtenidos para todas las resinas con el proceso de desorción son los siguientes:

2 layers and 6 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99409	1.912
TANSIG	PURELIN	0.98937	3.041
TANSIG	LOGSIG	0.89174	6.158

2 layers and 7 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.9566	5.341
TANSIG	PURELIN	0.9981	1.172
TANSIG	LOGSIG	0.8635	9.056

2 layers and 8 neurons			
Hidden layer	Output layer	R2	MSE
TANSIG	TANSIG	0.99825	1.726
TANSIG	PURELIN	0.99524	2.004
TANSIG	LOGSIG	0.70726	11.627

Tabla 25. Resultados de desorción para todas las resinas.

Como se puede observar en la Tabla 25, las mejores funciones de transferencia han sido:

- TANSIG-TANSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,99409$ y $MSE = 1,912$)
- TANSIG-PURELIN para 7 neuronas ($R^2 = 0,9981$ y $MSE = 1,172$)
- TANSIG-LOGSIG para 6 neuronas ($R^2 = 0,89174$ y $MSE = 6,158$)

La mejor función de transferencia ha sido TANSIG-PURELIN para 7 neuronas, proporcionando el mayor R^2 (junto con TANSIG-TANSIG para 6 neuronas) y siendo la función con el menor error cuadrático.

A continuación, se muestran las gráficas sobre como varían estos parámetros con el número de neuronas en las gráficas de las Figuras 42 y 43:

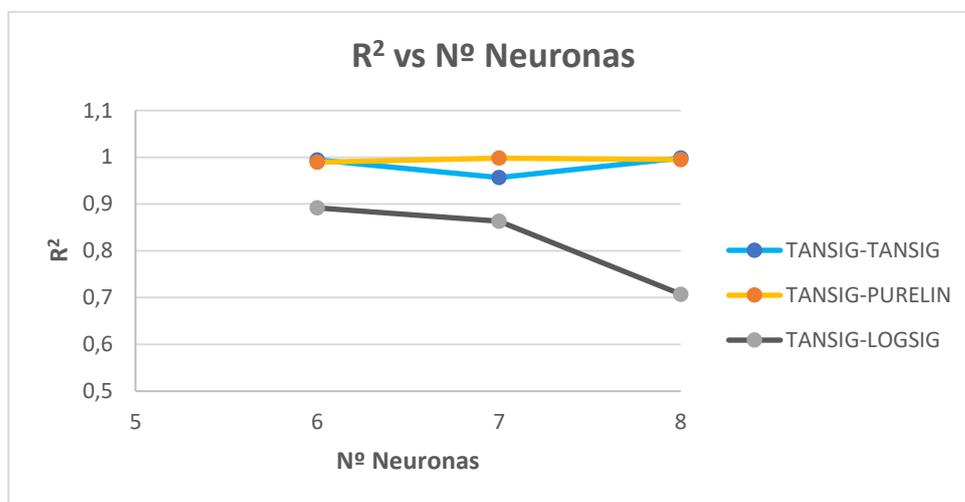


Figura 42. Variación de R² con las neuronas para desorción con todas las resinas.

La función que es capaz de proporcionar un aumento del coeficiente de correlación para todas las neuronas es TANSIG-PURELIN, ya que TANSIG-TANSIG experimenta un descenso al pasar de 6 a 7 neuronas, y TANSIG-LOGSIG desciende con el aumento del número de neuronas.

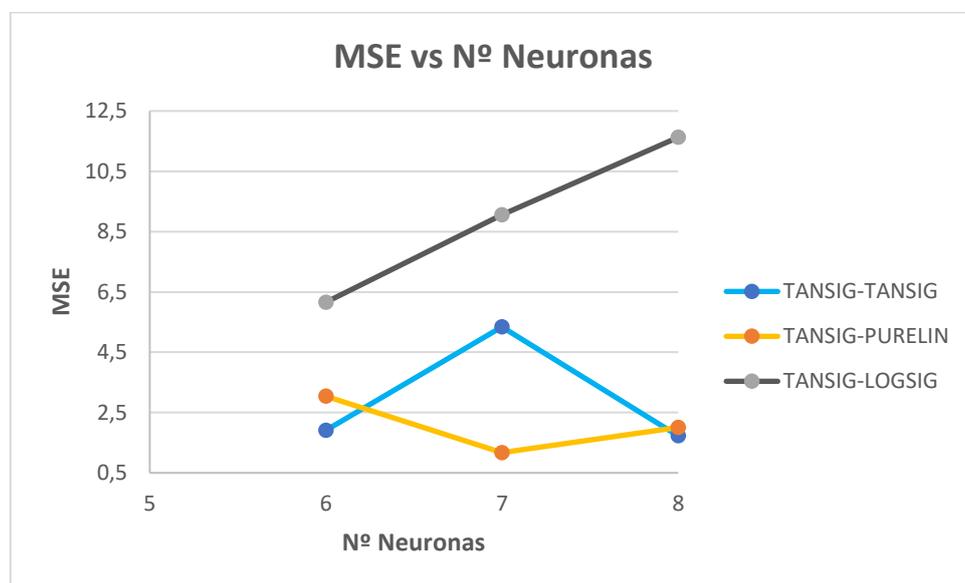


Figura 43. Variación de MSE con las neuronas para desorción con todas las resinas.

En cuanto al MSE, ninguna función tampoco es capaz de producir una disminución del error para todas las neuronas. La función que mejor trabajaría es TANSIG-PURELIN, en la que se produce una bajada al pasar de 6 a 7 neuronas y después aumenta ligeramente al pasar de 7 a 8 neuronas.

Una vez mostrados los resultados obtenidos para las simulaciones con la desorción, se pueden obtener una serie de conclusiones:

- Para las resinas MN, la función de transferencia con la que se han obtenido mejores resultados ha sido TANSIG-PURELIN con 7 neuronas, mientras que para las resinas PAD ha sido TANSIG-TANSIG con 7 neuronas y en las simulaciones con todas las resinas ha sido TANSIG-PURELIN con 7 neuronas
- Con las resinas MN y PAD ninguna función es capaz de proporcionar un aumento del R^2 y disminución del MSE con el aumento del número de neuronas para todos los casos
- En las simulaciones con todas las resinas, TANSIG-PURELIN es capaz de proporcionar un aumento del R^2 con el aumento de las neuronas, pero para el caso del MSE ninguna función tampoco es capaz de producir una disminución del error para todas las neuronas
- Analizando todos los resultados, se comprueba que no es necesario separar las resinas en subgrupos, ya que para las simulaciones con todas las resinas la red es capaz de conseguir un buen ajuste de los datos experimentales. En concreto, se obtienen buenos resultados para 6 neuronas
- Para las simulaciones con resinas MN y 6 neuronas se alcanzan buenos resultados, sin embargo, para las resinas PAD ocurre, al contrario, siendo necesario tener que aumentar el número de neuronas para obtener un buen ajuste de los datos experimentales, lo que provoca que las simulaciones con todas las resinas sean las que proporcionan mejores resultados

En el Anexo III se muestran las Figuras 58, 59 y 60 correspondientes a la representación del porcentaje de desorción experimental y con redes neuronales en función del tiempo de contacto, para las diferentes soluciones desorbedoras.

6. CONCLUSIONES

En el presente Trabajo Fin de Máster se ha podido llevar a cabo el proceso de modelización mediante redes neuronales artificiales (RNA) de los procesos de adsorción y desorción para recuperar los compuestos fenólicos de las aguas residuales procedentes del proceso de producción de aceite de oliva.

Se han llevado a cabo diferentes estudios, tanto para el proceso de adsorción como de desorción. En el proceso de adsorción se han realizado análisis con dos variables de entrada (mediante simulaciones con datos duplicados y datos triplicados) y con tres variables de entrada (mediante simulaciones con una capa oculta y dos capas ocultas). Los análisis con dos variables de entrada han sido realizados tanto con datos duplicados como con datos triplicados, mientras que el objetivo del estudio con tres variables de entrada ha sido comprobar como la red se ve afectada al trabajar con una capa oculta o dos capas ocultas. Por otro lado, el proceso de desorción se ha realizado únicamente con dos variables de entrada y datos duplicados.

En los análisis realizados con el proceso de adsorción con dos variables de entrada y datos duplicados, se ha podido comprobar que la mejor red que representa los datos es TANSIG TANSIG con 7 neuronas. Además, se ha observado que las resinas MN no proporcionan una mejora en los parámetros de ajuste al aumentar el número de neuronas, mientras que en las resinas PAD ocurre, al contrario.

En el caso de las simulaciones con datos triplicados, la red que representaba mejor los datos ha sido también TANSIG TANSIG pero con 8 neuronas. Sin embargo, se ha encontrado que para datos triplicados las resinas MN producen una tendencia creciente del coeficiente de correlación y una decreciente del MSE con el número de neuronas. Además, al realizar el análisis de las resinas PAD para este caso, también se obtiene la misma tendencia que en el caso de las resinas MN.

Por tanto, como conclusión al estudio con dos variables de entrada, se ha observado un comportamiento más uniforme de las resinas (tanto MN como PAD) al introducir mayor cantidad de datos a la red neuronal.

En los análisis realizados con el proceso de adsorción con tres variables de entrada y una capa oculta, se ha podido comprobar que al realizar las simulaciones de forma independiente con las resinas MN y PAD, ninguna de ellas es capaz de experimentar una mejoría en los parámetros estudiados al aumentar el número de neuronas. Sin embargo, al realizar las simulaciones con todas las resinas, tampoco se ha logrado obtener una mejora en dichos parámetros con el aumento de las neuronas. Por otro lado, cabe destacar que, la función TANSIG TANSIG ha sido la que mejor resultados ha proporcionado al realizar las simulaciones con todas las resinas.

En el caso de analizar los resultados obtenidos con dos capas ocultas, se ha llegado a la conclusión que no es necesario separar las resinas en grupos MN y PAD, ya que la red logra una buena representación de los datos experimentales independientemente de que las resinas sean de diferente grupo.

En forma de resumen para los análisis con tres variables de entrada, las simulaciones con una capa oculta requieren aumentar el número de neuronas y separar las resinas en grupos específicos para

obtener un buen ajuste. Sin embargo, en los estudios con dos capas ocultas, no es necesario separar las resinas en subgrupos ni aumentar el número de neuronas, ya que, con todas las resinas y con 6 neuronas, se logra una buena representación de los datos experimentales.

Por tanto, como conclusión al estudio con dos variables de entrada, se ha observado un comportamiento más uniforme de las resinas (tanto MN como PAD) al introducir mayor cantidad de datos a la red neuronal.

En el proceso de desorción, se ha comprobado que para las resinas MN y las simulaciones con todas las resinas, la mejor función ha sido TANSIG PURELIN con 7 neuronas. En cambio, para las resinas PAD, la mejor función que ha representado los datos ha sido TANSIG TANSIG, con 7 neuronas también.

Además, se ha comprobado que no es necesario separar las resinas en subgrupos específicos, ya que, para las simulaciones con todas las resinas se ha conseguido un buen ajuste de los datos experimentales.

7. BIBLIOGRAFÍA

136/6623/CEE, D. E. (s.f.). *Reglas de la Comisión Europea CE 2568/91 y CE 1989/03.*

Aplicación de lenguas electrónicas en la monitorización de procesos de adsorción de metales. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona.

Bulotta, S. C. (2014). Beneficial effects of the olive oil phenolic components oleuropein and hydroxytyrosol: focus on protection against cardiovascular and metabolic diseases. *Journal of translational medicine.*

Campo, J. H. (2017). *Los compuestos fenólicos en el aceite de oliva: propiedades beneficiosas.*

Consejo Europeo, Directiva 91/271/CEE del Consejo sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. (1991). Obtenido de <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1991/271/oj>

Council, I. O. (2022). *The World of Olive Oil.* Obtenido de <https://www.internationaloliveoil.org/the-world-of-olive-oil/>

D. Frascari, G. R. (2019). Valorisation of olive mill wastewater by phenolic compounds adsorption. En *Development and application of a procedure for adsorbent selection* (págs. 124-138).

E. Tsagaraki, H. L. (2004). Olive Mill Wastewater Treatment.

E.De Marco, M. C. (2010). Ingredienti fenolici da sottoprodotti oleari.

Fernández, Á. C. (2013). *Gestión Integral de Residuos de Almazara mediante combinación de procesos físico-químicos.* Instituto de Tecnologías Avanzadas de la Producción (ITAP).

Ferrer-Polonio, E. (2017). *Tratamiento biológico aerobio para aguas residuales con elevada conductividad y concentración de fenoles.*

Fiestas, J., Janer, M., León, R., & Navarro, R. (s.f.). *Depuración anaerobia-aerobia del alpechín.* Instituto de la Grasa y sus Derivados.

Garrido Fernández, A. G. (2010). *Tecnología de la elaboración de aceite de oliva y aceitunas de mesa.* Enciclopedia del Olivo del TDC-OLIVE.

Gimeno Creus, E. (2004). *Compuestos fenólicos. Un análisis de sus beneficios para la salud.* Elsevier.

Gupta, S. B. (2006). Adsorption of Ni (II) on clays. En *Journal of Colloid and Interface Science* (págs. 21-32).

J.R. Njimou, M. A.-N. (2017). Adsorption of phenol/tyrosol from aqueous solutions on macroreticular aromatic and macro-porous polystyrene cross-linked with divinylbenzene polymeric resins.

Jaén, D. d. (s.f.). *Evolución de costes para la determinación de la capacidad de producción de una almazara.*

- Jaén, U. d. (2011). *Situación actual y perspectivas futuras del control del proceso de elaboración del aceite de oliva virgen*. Elsevier.
- M. Cifuentes-Cabezas, y otros. (2022). *Recuperación de polifenoles de efluentes de almazara mediante procesos de membrana y tratamiento biológico de las corrientes de rechazo*. Universidad Politécnica de Valencia.
- M. Savarese, E. D. (2016). Biophenol extracts from olive mill wastewaters by membrane separation and adsorption resin. En *Food Science Technology* (págs. 2395-2836).
- Magdalena Cifuentes Cabezas, C. M. (2021). *Recovery of phenolic compounds from olive oil washing wastewater by adsorption/desorption process*. Valencia: Elsevier.
- Martínez, D. C. (2012). *Modelización mediante redes neuronales del ensuciamiento de membranas cerámicas de ultrafiltración*. Universidad Politécnica de Valencia.
- Matich, D. J. (2001). *Redes neuronales: Conceptos básicos y aplicaciones*. Universidad Tecnológica Nacional.
- McGee, H. (2004). *On Food and Cooking: The Science and Lore of the Kitchen*.
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. (2022).
- NeuroAI Artificial Neural Networks, Digital Signal Processing. (2010). Obtenido de <http://www.learnartificialneuralnetworks.com/>
- Obtención del aceite de oliva virgen. (1998). Agrícola Española, S.A.
- Orús, A. (22 de Febrero de 2023). *Statista*.
- P. Pérez-Larrán, B. D.-R. (2018). Adsorption technologies to recover and concentrate food polyphenols. En *Food Science* (págs. 165-172).
- Paraskeva, P. &. (2006). Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment. En *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (págs. 1475-1485).
- Pastor, J. B. (1998). *Aplicación de redes neuronales artificiales al tratamiento de datos incompletos*. Universidad Autónoma de Barcelona.
- Quezada, C. E.-F. (2021). *Prediction of permeate flux in ultrafiltration processes*.
- Valls, R. F.-C. (2015). *Effects of functional olive oil enriched with its own phenolic compounds on endothelial function in hypertensive patients*. Food Chemistry.
- Waterman, E. &. (2007). *Active Components and Clinical*.

ANEXOS A LA MEMORIA DESCRIPTIVA

ANEXO I: OBJETIVOS DE DESARROLLO SOSTENIBLE DE LA AGENDA 2030

Tabla 26. ODS de la Agenda 2030

Objetivos de Desarrollo Sostenible
ODS 1: Fin de la pobreza
ODS 2: Hambre cero
ODS 3: Salud y bienestar
ODS 4: Educación de calidad
ODS 5: Igualdad de género
ODS 6: Agua limpia y saneamiento
ODS 7: Energía asequible y no contaminante
ODS 8: Trabajo decente y crecimiento económico
ODS 9: Industria, Innovación e Infraestructuras
ODS 10: Reducción de las desigualdades
ODS 11: Ciudades y comunidades sostenibles
ODS 12: Producción y consumo responsable
ODS 13: Acción por el clima
ODS 14: Vida submarina
ODS 15: Vida de ecosistemas terrestres
ODS 16: Paz, justicia e instituciones sólidas
ODS 17: Alianza para lograr objetivos

Como se ha mencionado en el apartado 2, los ODS relacionados con este Trabajo Fin de Máster son los siguientes:

- Objetivo 3: Salud y Bienestar. Los compuestos fenólicos presentan características muy beneficiosas para la salud, por lo que su recuperación de las aguas residuales hace que estén muy relacionados con el ODS 3.
- Objetivo 6: Agua limpia y Saneamiento. Los compuestos fenólicos en ciertos pesticidas y herbicidas pueden llegar a contaminar el agua, por lo que su recuperación es indispensable para garantizar una gestión sostenible del agua para toda la población.
- Objetivo 12: Producción y Consumo Responsables. Los compuestos fenólicos pueden estar presentes en una variedad de productos como alimentos, bebidas, cosméticos,

medicamentos y productos químicos. La producción y consumo sostenibles implica la adopción de prácticas responsables en la cadena de suministro y en la fabricación de estos productos.

- Objetivo 13: Acción por el clima. Los compuestos fenólicos pueden contribuir a la contaminación y degradación ambiental, lo que provoca que su recuperación esté relacionada con el ODS 13.
- Objetivo 14: Vida submarina. Los compuestos fenólicos presentes en las aguas residuales pueden llegar a ser nocivos, ya que, las aguas residuales una vez tratadas son vertidas al cauce del río llegando al mar.
- Objetivo 15: Vida de Ecosistemas Terrestres. Los compuestos fenólicos presentes en las aguas residuales pueden llegar a ser perjudiciales para la flora y fauna, lo que conlleva a que, su recuperación mediante algunos de los métodos discutidos anteriormente, hace que esté relacionado con el ODS 15.

ANEXO II: PORCENTAJES DE ADSORCIÓN

SIMULACIONES CON DATOS DUPLICADOS

En las Figuras 44, 45, 46 y 47 se representa el porcentaje de adsorción frente al tiempo, para las diferentes concentraciones de resina, tanto los resultados experimentales como los obtenidos mediante las simulaciones. Estas figuras hacen referencia a las mejores funciones obtenidas con datos duplicados.

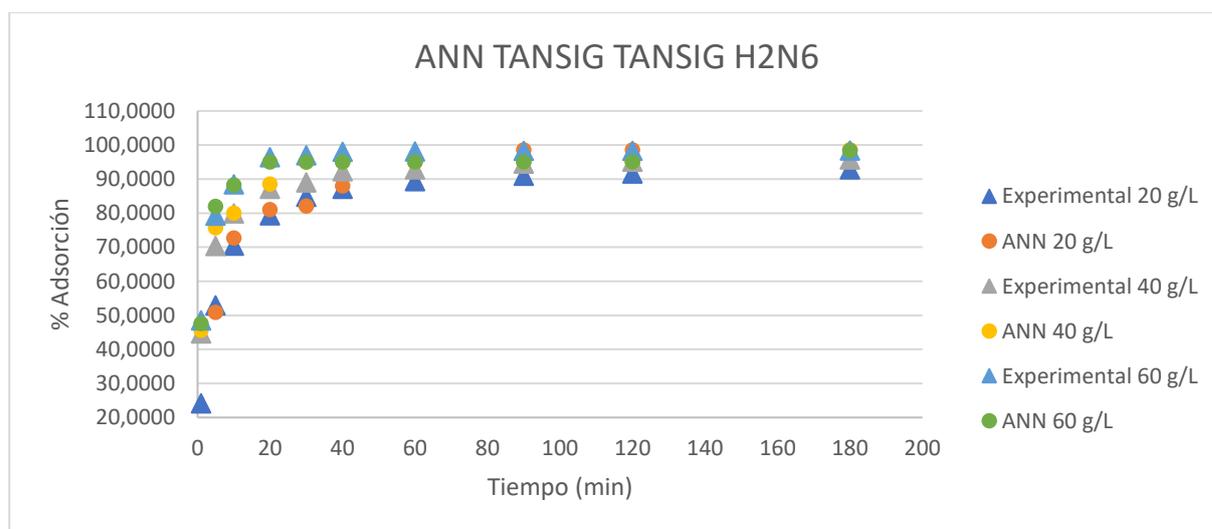


Figura 44. Simulación con datos duplicados para MN200 con TANSIG-TANSIG y 6 neuronas.

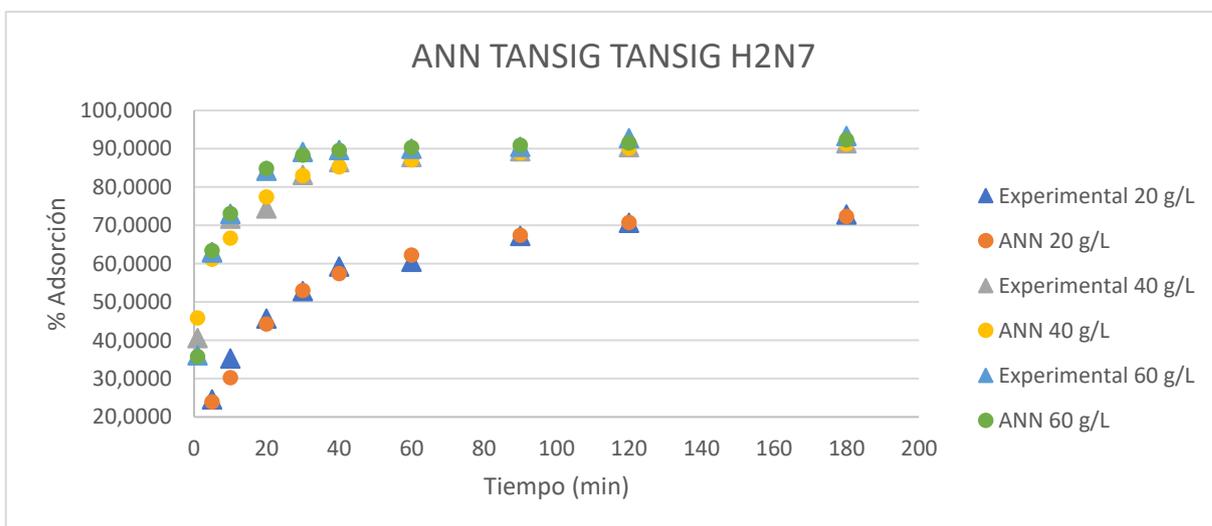


Figura 45. Simulación con datos duplicados para MN202 con TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.

Estudio de la modelización mediante redes neuronales de los procesos de adsorción-desorción con resinas aplicados a la recuperación de compuestos fenólicos de aguas residuales de la producción de aceite de oliva

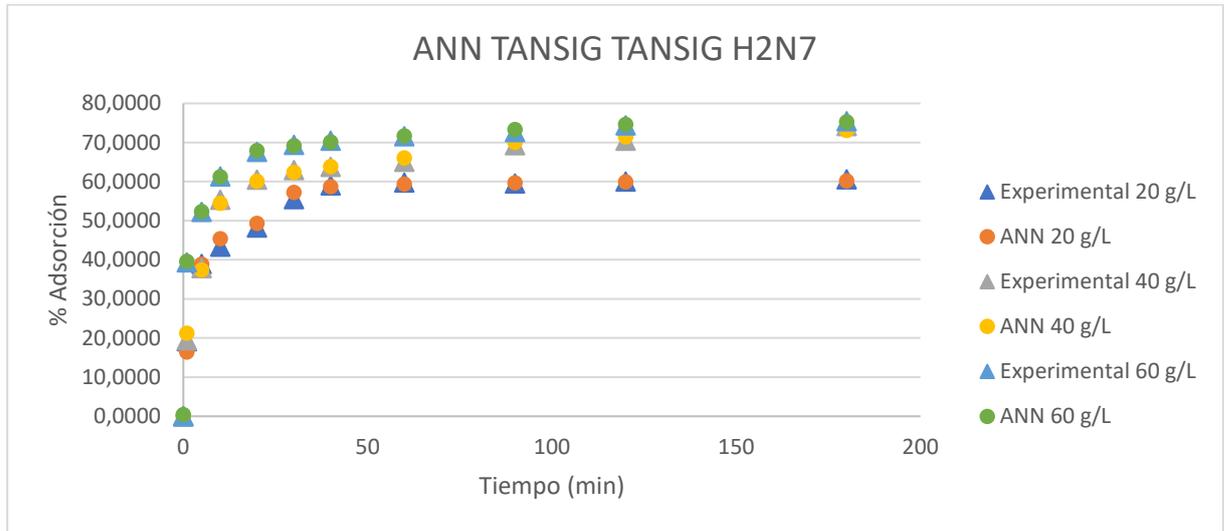


Figura 46. Simulación con datos duplicados para PAD900 con TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.

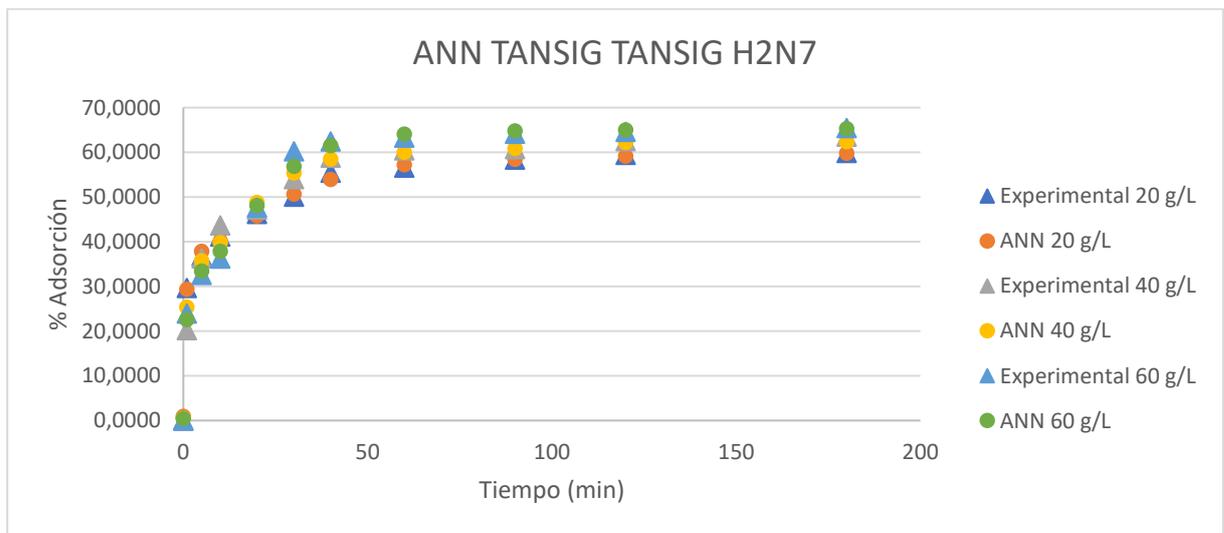


Figura 47. Simulación con datos duplicados para PAD950 con TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.

SIMULACIONES CON DATOS TRIPLICADOS

En las Figuras 48, 49, 50 y 51 se representa el porcentaje de adsorción frente al tiempo, para las diferentes concentraciones de resina, tanto los resultados experimentales como los obtenidos mediante las simulaciones. Estas figuras hacen referencia a las mejores funciones obtenidas con datos triplicados.

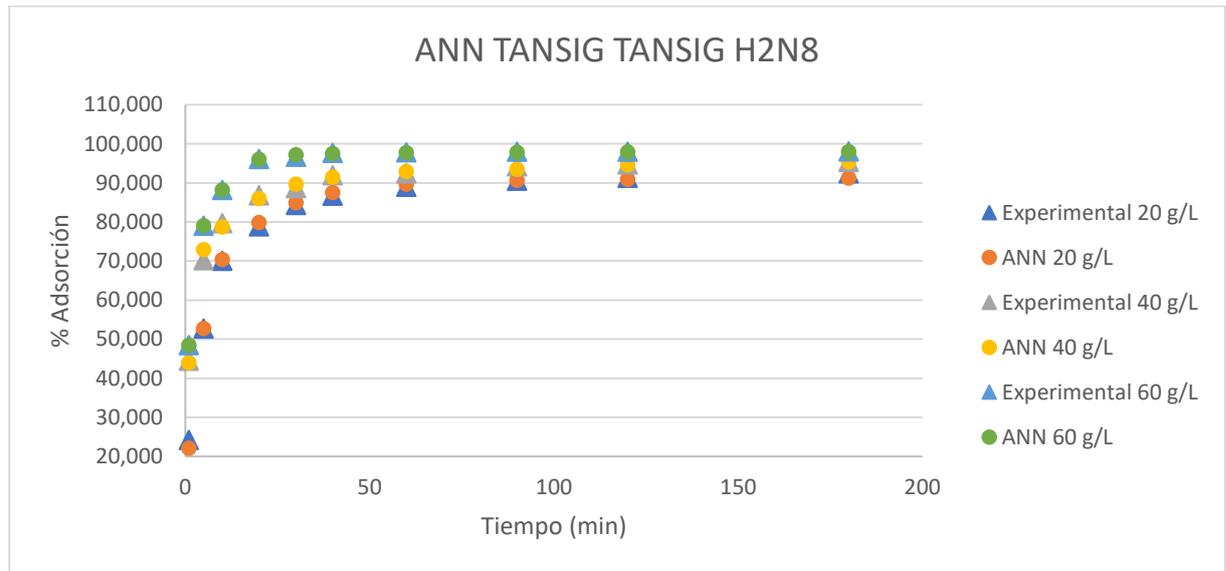


Figura 48. Simulación con datos triplicados para MN200 con TANSIG-TANSIG y 8 neuronas.

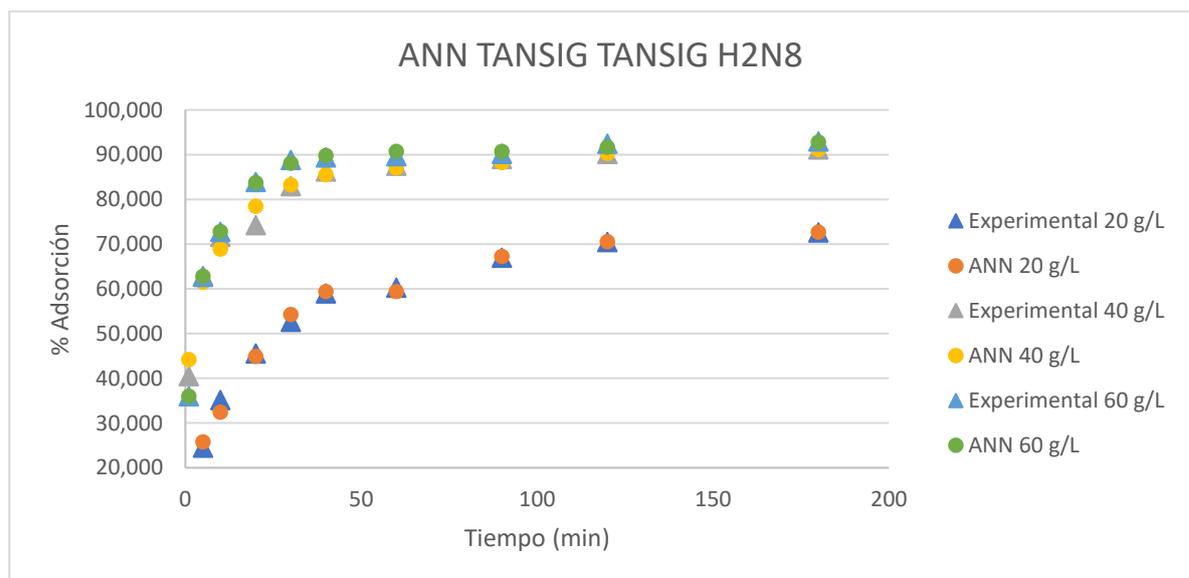


Figura 49. Simulación con datos triplicados para MN202 con TANSIG-TANSIG y 8 neuronas.

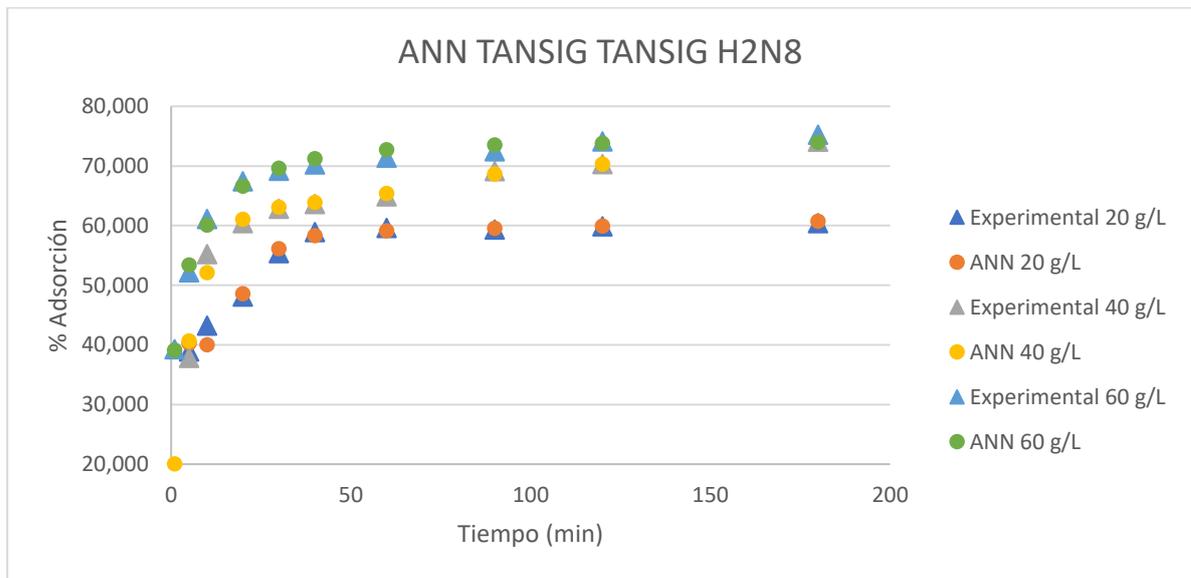


Figura 50. Simulación con datos triplicados para PAD900 con TANSIG-TANSIG y 8 neuronas.

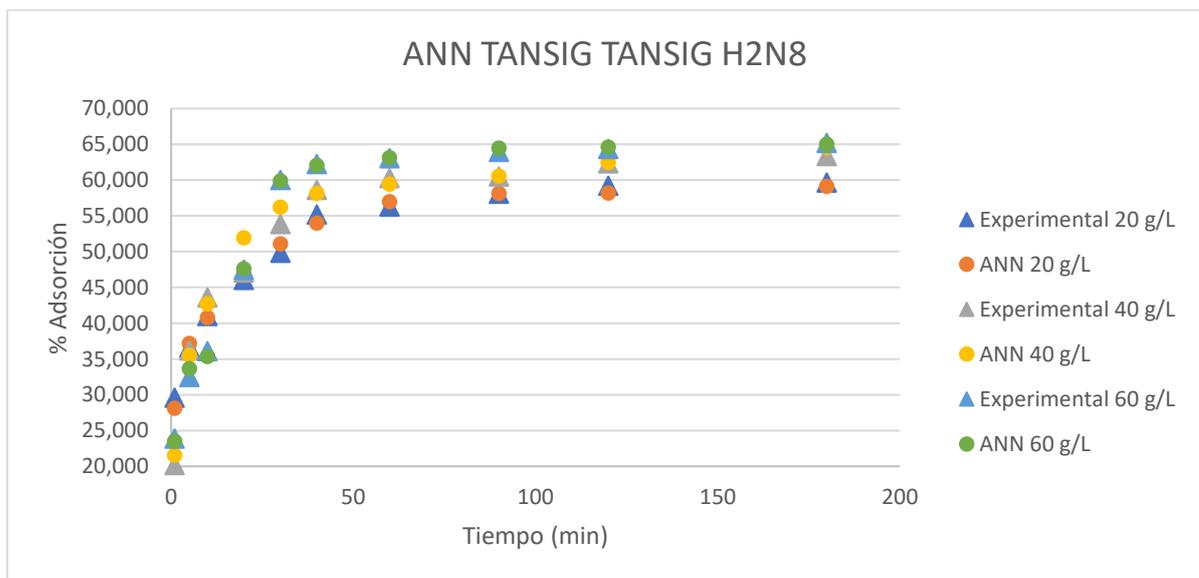


Figura 51. Simulación con datos triplicados para PAD950 con TANSIG-TANSIG y 8 neuronas.

SIMULACIONES CON UNA CAPA OCULTA

En las Figuras 52, 53 y 54 se representa el porcentaje de adsorción frente al tiempo, para las diferentes concentraciones de resina, tanto los resultados experimentales como los obtenidos mediante las simulaciones. Estas figuras hacen referencia a las mejores funciones obtenidas con tres variables de entrada y una capa oculta.

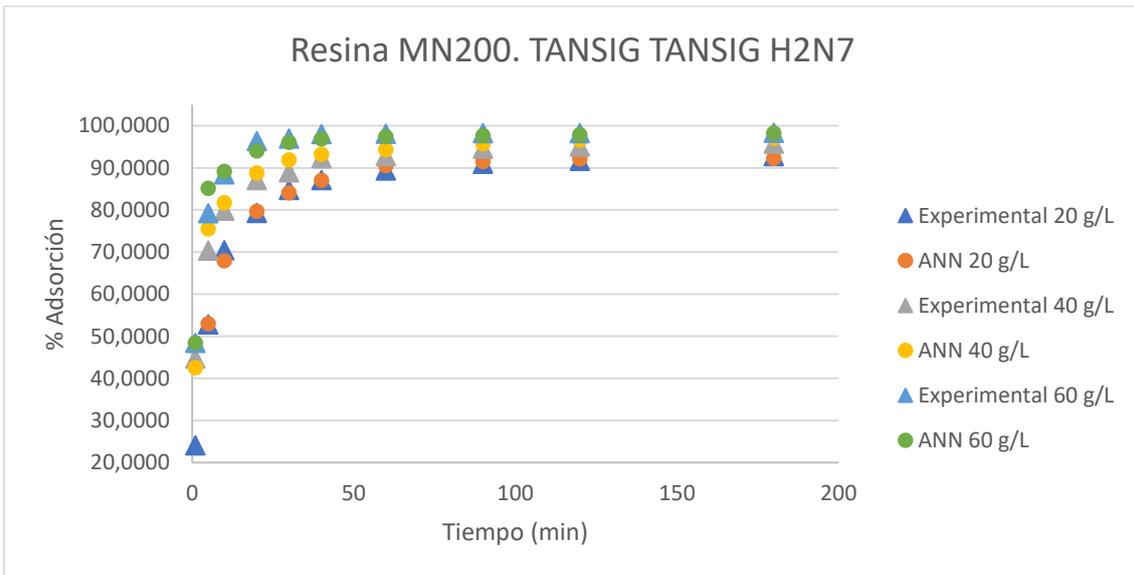


Figura 52. Simulación con una capa oculta para resinas MN con TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.

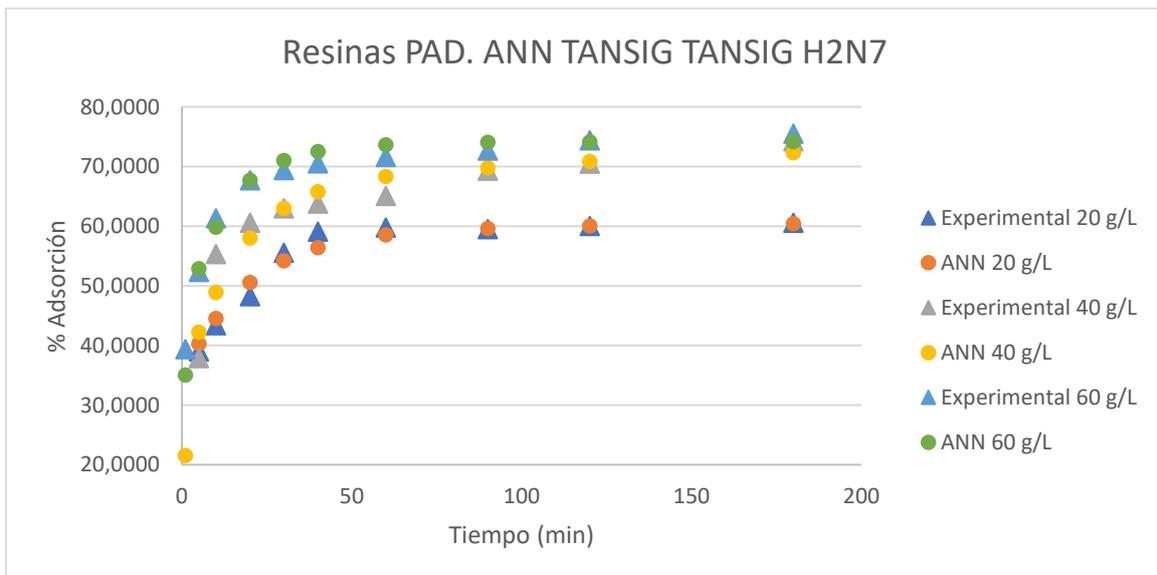


Figura 53. Simulación con una capa oculta para resinas PAD con TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.

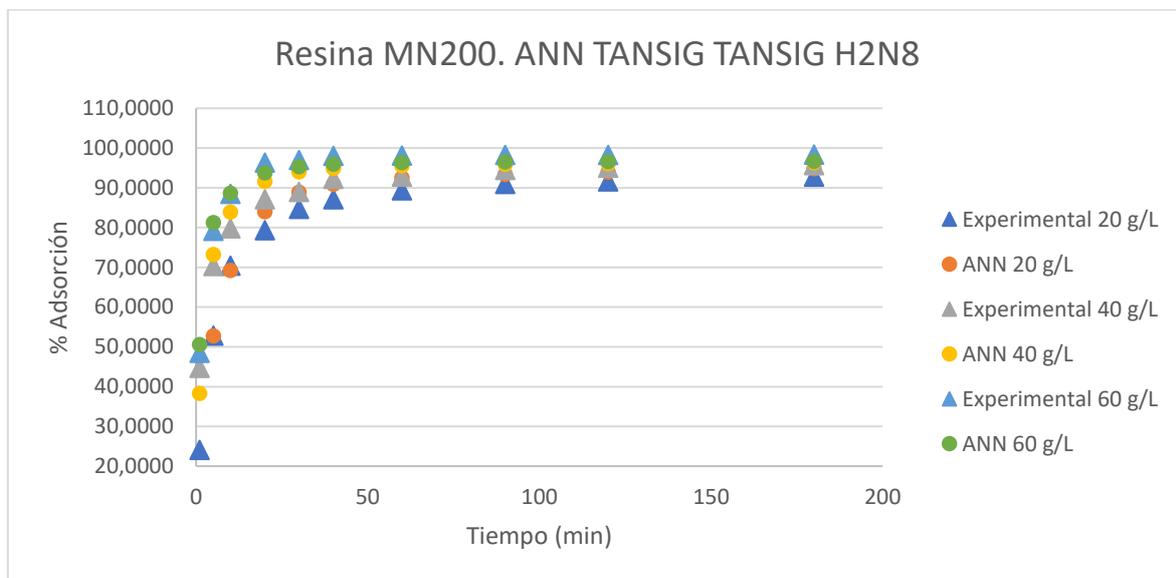


Figura 54. Simulación con una capa oculta para todas las resinas con TANSIG-TANSIG y 8 neuronas.

SIMULACIONES CON DOS CAPAS OCULTAS

En las Figuras 55, 56 y 57 se representa el porcentaje de adsorción frente al tiempo, para las diferentes concentraciones de resina, tanto los resultados experimentales como los obtenidos mediante las simulaciones. Estas figuras hacen referencia a las mejores funciones obtenidas con tres variables de entrada y dos capas ocultas.



Figura 55. Simulación con dos capas ocultas para resinas MN con TANSIG-TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.

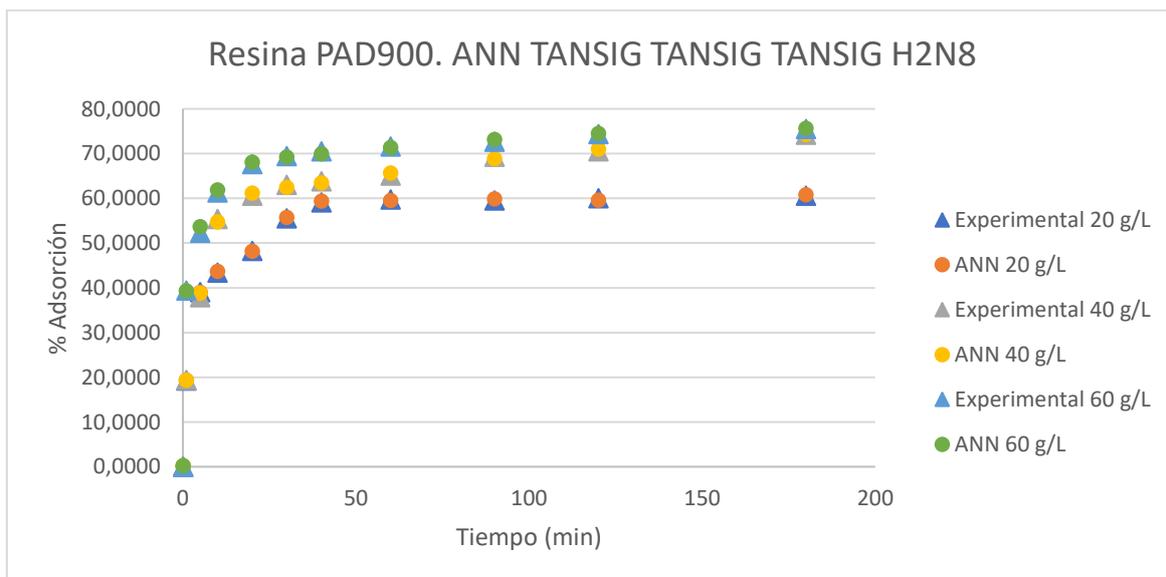


Figura 56. Simulación con dos capas ocultas para resinas PAD con TANSIG-TANSIG-TANSIG y 8 neuronas.



Figura 57. Simulación con dos capas ocultas para todas resinas con TANSIG-TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.

ANEXO III: PORCENTAJES DE DESORCIÓN

En las Figuras 58, 59 y 60 se representa el porcentaje de adsorción frente al tiempo, para las diferentes concentraciones de resina, tanto los resultados experimentales como los obtenidos mediante las simulaciones. Estas figuras hacen referencia a las mejores funciones obtenidas en el proceso de desorción.

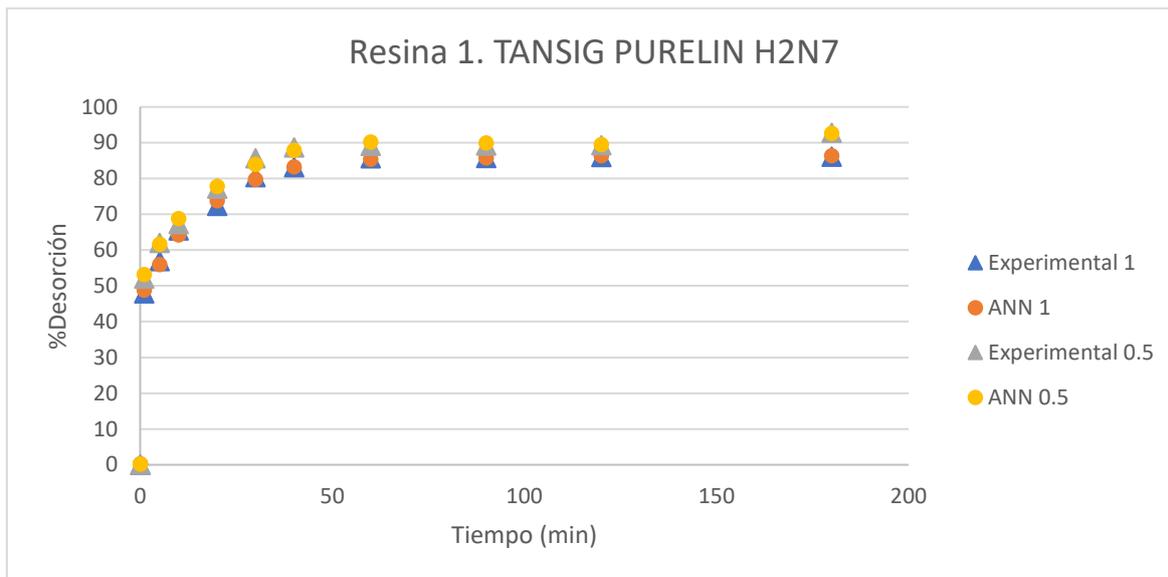


Figura 58. Simulación para desorción con resinas MN con TANSIG-PURELIN y 7 neuronas.

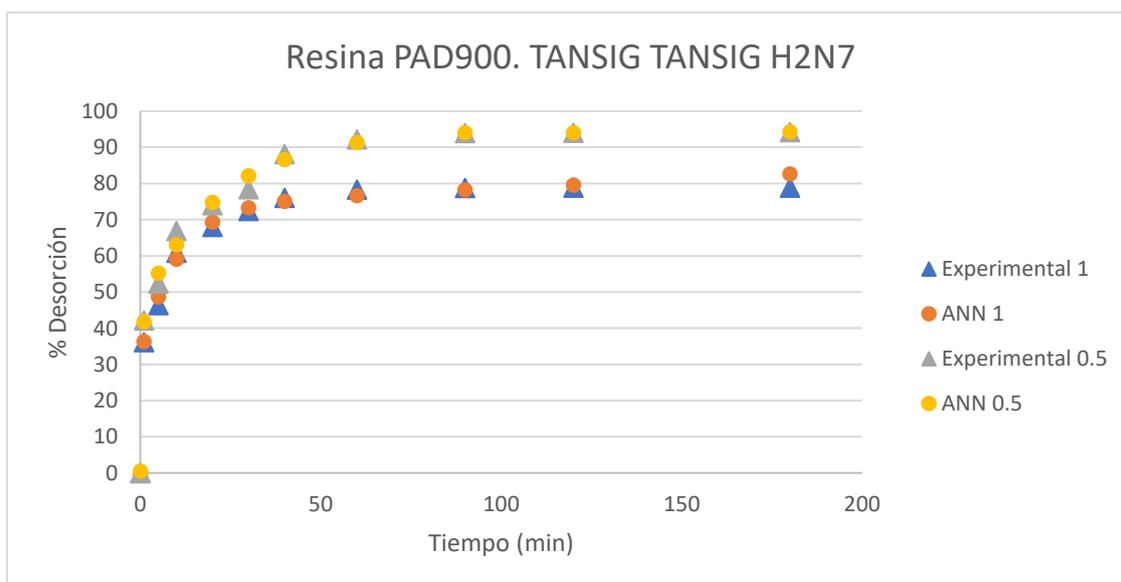


Figura 59. Simulación para desorción con resinas PAD con TANSIG-TANSIG y 7 neuronas.

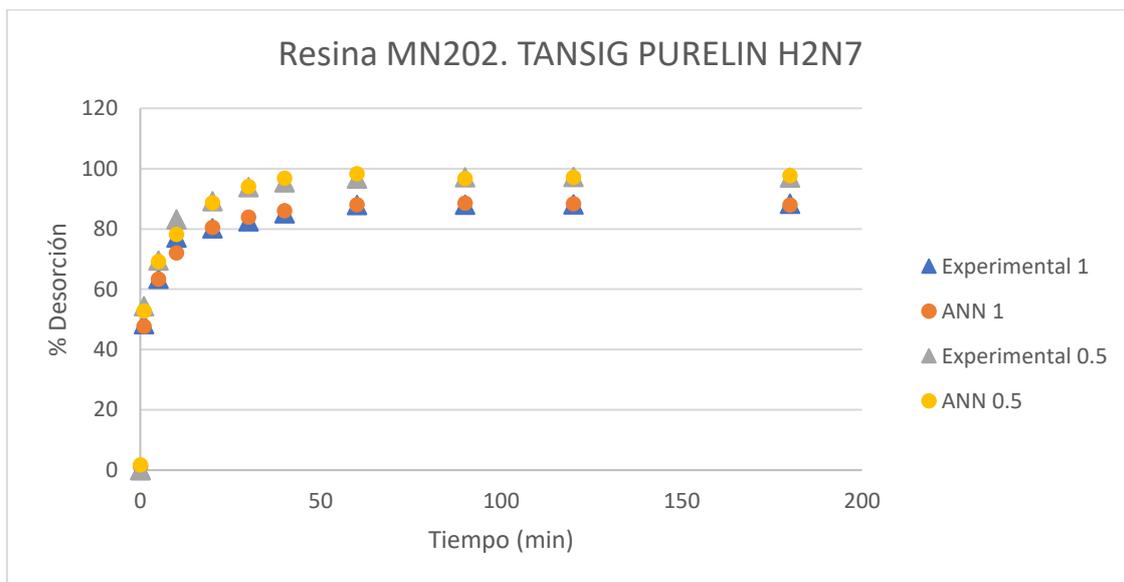


Figura 60. Simulación para desorción con todas las resinas con TANSIG-PURELIN y 7 neuronas.

DOCUMENTO II: PRESUPUESTO

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. INTRODUCCIÓN

2. CÁLCULO DE AMORTIZACIONES Y UNIDADES DE OBRA
 - 2.1 AMORTIZACIONES DE EQUIPO Y MATERIALES
 - 2.2 UNIDADES DE OBRA

3. PRESUPUESTO TOTAL DEL PROYECTO

1. INTRODUCCIÓN

Este Trabajo Fin de Máster se ha dividido en las siguientes Unidades de Obra:

- Análisis de material bibliográfico y recolección de datos
- Simulación de RNA en MATLAB y ajuste del modelo
- Análisis y comparación con los datos experimentales en EXCEL
- Redacción de la memoria y del presupuesto
- Revisión, corrección detallada y edición definitiva de la memoria

En la Tabla 1 se pueden observar dichas Unidades de Obra y las horas dedicadas a cada una de ellas:

Tabla 1. Unidades de Obra y horas dedicadas.

UNIDADES DE OBRA		TIEMPO (h)
U01	Análisis de material bibliográfico y recolección de datos	50
U02	Simulación de RNA en MATLAB y ajuste del modelo	70
U03	Análisis y comparación con los datos experimentales en EXCEL	70
U04	Redacción de la memoria, presupuesto y anexos	80
U05	Revisión, corrección detallada y edición definitiva de la memoria	30

Se puede observar que tanto la redacción de la memoria como las simulaciones en MATLAB han sido las Unidades de Obra que mayor tiempo han requerido.

2. CÁLCULO DE AMORTIZACIONES Y UNIDADES DE OBRA

En este apartado se lleva a cabo el cálculo de las amortizaciones de los equipos y del coste de cada una de las unidades de obra que se han mencionado anteriormente, con el fin de determinar el coste total de dicho proyecto.

2.1 Amortizaciones de equipo y materiales

La amortización se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$a = \frac{V_c - V_r}{t}$$

Donde:

- a es la amortización (€/año)
- V_c es el valor de la compra del equipo o material (€)
- V_r es el valor residual (€)
- t es el tiempo de amortización (años)

Conocida la amortización, se puede calcular la tasa horaria de cada uno de los equipos y materiales:

$$Th = \frac{a + m}{h}$$

Donde:

- Th es la tasa horaria (€/h)
- m es el coste asociado al mantenimiento (€/año)
- h es el número de horas que se utilizan los equipos (se han considerado 3.000 h/año)

En la Tabla 2 se muestra el cálculo de la amortización y la tasa horaria:

Tabla 2. Amortización y tasa horaria de los materiales y equipos.

Herramientas	Vc (€)	Vr (€)	t (años)	a (€/año)	m (€/año)	Th (€/h)
MATLAB	700	0	1	700	100	0,267
Microsoft Office	700	0	1	700	100	0,267
Bases de datos y fuentes de información	100	30	10	7	0	0,002
Herramientas de comunicación y colaboración	100	30	10	7	0	0,002
Materiales	300	50	10	25	20	0,015

2.2 Unidades de Obra

A continuación, de la Tabla 3 a la Tabla 7 se muestra el coste total de cada una de las Unidades de Obra mencionadas en la Tabla 1:

Tabla 3. Coste total UO1.

Análisis de material bibliográfico y recolección de datos					
UO1	Descripción	Unidad	Medición	Precio unitario (€/h)	Importe (€)
1.1	Fuentes de información	h	100	0,002	0,2
1.2	Herramientas de comunicación	h	50	0,002	0,1
1.3	Ayuda por parte de profesores	h	100	40	4.000
TOTAL					4.000,3

Tabla 4. Coste total UO2.

Simulación de RNA en MATLAB y ajuste del modelo					
UO2	Descripción	Unidad	Medición	Precio unitario (€/h)	Importe (€)
1.1	Realización de simulaciones	h	100	30	3.000
1.2	Ayuda por parte de profesores	h	70	40	2.800
1.3	Análisis y elección de mejor RNA	h	100	30	3.000
1.4	Materiales	h	50	0,015	0,75
1.5	MATLAB	h	100	0,267	26,7
1.6	Microsoft Office	h	50	0,267	13,35
TOTAL					8.840,8

Tabla 5. Coste total UO3.

Análisis y comparación con los datos experimentales en EXCEL					
UO3	Descripción	Unidad	Medición	Precio unitario (€/h)	Importe (€)
1.1	Realización de simulaciones	h	50	30	1.500
1.2	Ayuda por parte de profesores	h	70	40	2.800
1.3	Análisis y elección de mejor RNA	h	50	30	1.500
1.4	Materiales	h	50	0,015	0,75
1.5	MATLAB	h	50	0,267	13,35
1.6	Microsoft Office	h	100	0,267	26,7
TOTAL					5.840,8

Tabla 6. Coste total UO4.

Redacción de la memoria, presupuesto y anexos					
UO4	Descripción	Unidad	Medición	Precio unitario (€/h)	Importe (€)
1.1	Bases de datos y fuentes de información	h	100	0,002	0,2
1.2	Microsoft Office	h	100	0,267	26,7
1.3	Materiales	h	50	0,015	0,75
1.4	Ayuda por parte de profesores	h	50	40	2.000
1.5	Estimación de datos para presupuesto	h	70	30	2.100
TOTAL					4.127,65

Tabla 7. Coste total UO5.

Revisión, corrección detallada y edición definitiva de la memoria					
UO5	Descripción	Unidad	Medición	Precio unitario (€/h)	Importe (€)
1.1	Fuentes de información	h	50	0,002	0,1
1.2	Herramientas de comunicación y colaboración	h	100	0,002	0,2
1.3	Materiales	h	100	0,015	1,5
1.4	Revisión por parte de profesores	h	50	50	2.500
1.5	Microsoft Office	h	100	0,267	26,7
1.6	MATLAB	h	20	20	400
TOTAL					2.928,5

3. PRESUPUESTO TOTAL DEL PROYECTO

Para la obtención del presupuesto total del proyecto se ha tenido en cuenta el coste total de cada Unidad de Obra, obteniendo de esta manera el Presupuesto de ejecución de material, que consiste en la suma de todas las Unidades de Obra. A partir de este valor, se ha considerado lo siguiente:

- Gastos generales: Un 15% del presupuesto de ejecución de material
- Beneficio industrial: Un 10% del presupuesto de ejecución de material
- Presupuesto de ejecución por contrata: Consiste en la suma del presupuesto de ejecución de material, más los gastos generales más el beneficio industrial
- IVA: Se ha considerado un 21% sobre el presupuesto de ejecución por contrata

En la Tabla 8 se muestra el coste total del proyecto:

Tabla 8. Coste total del proyecto.

UNIDADES DE OBRA	COSTE (€)
UO1	4.000,30
UO2	8.840,80
UO3	5.840,80
UO4	4.127,65
UO5	2.928,50
Presupuesto ejecución material	25.738,05
Gastos generales	3.860,71
Beneficio industrial	2.573,81
Presupuesto de ejecución por contrata	32.172,56
IVA	6.756,24
TOTAL	38.928,80

El presupuesto del Trabajo Fin de Máster asciende a un total de 38.928,80 € (treinta y ocho mil novecientos veintiocho con ochenta euros).