

# Modelo de Predicción de Densidad de Jarabes Concentrados a partir de Vinazas Ligeras

Mónica P. Guerrero<sup>1</sup>, Luis A. Toselli<sup>1</sup>, Romina A. Beltrán<sup>1</sup>

(1) Grupo de Inv. en Simulación para Ing. Qca. (GISIQ), Fac. Reg. Villa María, Univ. Tecnológica Nacional, Avenida Universidad 450 – X5900HLR Villa María, Cba. (Argentina)  
(guerrero.mp@gmail.com)

## RESUMEN

Se han analizado valores disponibles de densidad de jarabes concentrados por evaporación de vinazas ligeras en un sistema de múltiple efecto, correspondiente a una planta de producción de bietanol que opera mediante el proceso de molienda seca de maíz. El jarabe en cuestión finalmente es mezclado con sólidos obteniéndose los granos secos de destilería con solubles, subproducto con interés comercial, habitualmente conocido como DDGS. El objetivo de este trabajo es la obtención de un modelo que permita predecir la concentración del jarabe en función de las distintas variables que lo afectan. Dada la complejidad que presenta, se estableció una correlación simple considerando valores de densidad, temperatura y contenido de sólidos totales. Se trabajó con una población de 357 datos experimentales disponibles, obteniéndose una familia de curvas con aplicación en el intervalo de interés para el proceso real, esto es temperaturas comprendidas entre 55° a 65° C. Su aplicación como un método predictivo rápido permitió disponer de información de interés para el manejo del sistema y redujo de manera considerable la cantidad de muestras a procesar en el laboratorio.

## INTRODUCCIÓN

El concepto conocido de densidad (masa / volumen) sigue siendo válido cuando se trabaja con mezclas líquidas con sólidos solubles e insolubles, emulsiones, concentrados y suspensiones. Sin embargo, a diferencia de las sustancias puras, en tales casos hay una marcada influencia de variables tales como: contenido de humedad, fibras, grasas, azúcares, entre otras.

En el estudio considerado, las vinazas pesadas obtenidas como residuos sólidos de la destilería son separadas mediante decantadores centrífugos horizontales de operación continua en dos corrientes: los granos húmedos de destilería, habitualmente conocidos como DWG, y una segunda corriente acuosa multicomponente con sólidos solubles e insolubles (finos), denominada vinazas ligeras. Su evaporación y conversión a jarabe concentrado en un sistema de múltiple efecto, presenta interés no solo para la recuperación final de un subproducto con valor comercial, el DDGS ya citado, sino porque el volumen de agua a ser evaporada tiene una influencia significativa en la ecuación energética del proceso global. (Kim et al., 2008; Wilkins et al., 2006)

El sistema real cuenta con un monitoreo en línea de las variables: temperatura de salida de cada etapa y densidad del jarabe concentrado obtenido en el último efecto. Sin embargo, los valores a alcanzar pueden verse afectados por cambios de caudal y/o concentración en la alimentación de las vinazas ligeras, fluctuaciones en la presión del vapor de caldera que perturban la integración energética de los respectivos efectos, entre otras cuestiones. Tales situaciones, pese a no ser deseables, se presentan normalmente en la marcha de un proceso. Aún sin estas perturbaciones, para garantizar una concentración adecuada y una producción de jarabe estable en el tiempo se requieren muestreos regulares que demandan la intervención del laboratorio y tiempo hasta

disponer de la información pretendida. Con la finalidad de proporcionar una respuesta a esta necesidad se propuso el desarrollo de un modelo predictivo, el cual debidamente validado, fuese adecuado para dar resultados representativos en condiciones de tiempo real, con aplicación sencilla para el operador del sistema.

## **METODOLOGÍA**

La composición del jarabe obtenido muestra cantidades variables de agua, sólidos solubles (azúcares no procesados durante la fermentación), insolubles (finos no separados en el centrifugado) y una pequeña fracción de materia grasa del maíz de partida. La revisión y análisis del total de datos disponibles muestra la necesidad de contar con un modelo complejo dependiente de múltiples variables. No obstante, a efectos de simplificar el problema, se realizó la clasificación de los datos para distintas temperaturas tomadas en rangos acotados, diferencias de 2 °C, en los cuales ésta se asume como un valor promedio constante, definiéndose luego para cada uno de ellos a la densidad solo como función de los sólidos totales.

Aún cuando las características de los modelos encontrados para la densidad son simples, se optó para el análisis y posterior regresión de datos, utilizar un software comercial estándar y versátil como Datafit, de modo que los resultados pudieran ser evaluados en forma estadísticamente rigurosa. Este poderoso programa comercial para ajustar datos a diversas funciones matemáticas fue desarrollado por Oakdale Engineering (<http://www.oakdaleengr.com/>). Su exactitud ha sido verificada con programas de referencia del National Institute of Standards and Technology (NIST), garantizando la solidez de sus resultados (<http://www.oakdaleengr.com/datafit.htm>). Entre las bondades que presenta se puede mencionar: entrada de datos directa o de planillas de cálculo, interfase gráfica intuitiva, regresión lineal y no-lineal multivariable, facilidades para seleccionar variables (data mining), modelos pre-definidos o incorporación de otros por parte del usuario, resultados detallados de la regresión, más de 15 parámetros estadísticos, facilidades gráficas en 2 y 3 dimensiones, posibilidad de exportar a Excel, a formato HTML o a programas en otros lenguajes, etc.

## **MODELO**

En términos generales, un análisis de regresión se basa en la búsqueda de los parámetros de un modelo propuesto que minimizan una dada función objetivo la cual incluye, además de los datos experimentales, al modelo estimado. La convergencia del método iterativo que se emplea en la determinación de los parámetros óptimos depende de diferentes factores, entre ellos, de la naturaleza del algoritmo, del grado de no linealidad de la correlación obtenida como así también de la elección de los valores iniciales estimados (Gallant, 1987; Judge et al., 1985; Valderrama et al., 1991). La regresión lineal es frecuentemente utilizada para la construcción de un modelo puramente empírico, mientras que la regresión no lineal usualmente aparece cuando hay razones físicas para creer que la relación entre la respuesta y la variable predictora sigue una forma funcional particular (Smyth, 2002).

En el proceso de determinación del modelo para densidad de jarabe concentrado, se analizaron 357 datos experimentales disponibles obtenidos a temperaturas entre 55° y 65°C, rango de interés en el proceso industrial. A partir de un análisis exhaustivo y evaluación de los resultados se demuestra la factibilidad de proponer la siguiente correlación general:

$$\rho = a + b (ST)^d \quad (1)$$

donde  $\rho$  es la densidad expresada en g/l, ST es la concentración de sólidos totales en % $^{\rho}$ , a, b y c son los respectivos parámetros de regresión para la propiedad en estudio. El modelo obtenido es de características no lineal en los parámetros.

Cuando se trata de situaciones de no linealidad la determinación de  $R^2$  debe tener un uso restringido y siempre resultará conveniente realizar un análisis estadístico global, calculando un valor corregido  $R_a^2$  e incluyendo además el error absoluto promedio como una medida de la desviación entre el modelo real y el correlacionado (Guerrero et al., 2008; Valderrama y Álvarez, 2005):

$$\%|\bar{\Delta}y| = \frac{100}{n} \sum \frac{|y_{exp} - y_{cal}|}{y_{exp}} \quad (2)$$

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

La no linealidad intrínseca IN es una medida de la curvatura del lugar geométrico de la solución en un espacio simple. El lugar geométrico representa todas las posibles soluciones para la estimación del problema.

Para un modelo de regresión lineal, IN es cero, ya que el lugar geométrico de la solución es recto (por ejemplo una línea o un plano). Para un modelo de regresión no lineal, el mismo es curvado, con IN midiendo la longitud de dicha curvatura. Afortunadamente, y en razón de la dificultad que presenta su cálculo, numerosos estudios realizados han permitido comprobar que IN es pequeño para casi todos los modelos de interés práctico (Bates y Watts, 1980; Cook y Goldberg, 1986; Ratkowsky, 1983).

El efecto-parámetro no lineal PE es una medida de la falta de paralelismo y de la desigualdad de espaciado de las líneas de los parámetros proyectados sobre el plano tangente al lugar geométrico de la solución. El valor PE es una cantidad escalar y es un indicador seguro del grado de no linealidad causada por la parametrización en un modelo de regresión no lineal. Cabe esperarse que para un dado valor de IN, PE aumente, además de desviarlo de un modelo lineal.

A modo de ejemplo en la tabla 1 se pone de manifiesto la característica de no linealidad en los parámetros para el modelo encontrado a temperaturas comprendidas de 55° - 57°C. Idéntica situación se plantea en el resto de las correlaciones obtenidas.

El significado estadístico de IN y PE puede ser determinado por comparación de estos valores con  $\frac{1}{\sqrt{F}}$ , donde F es obtenido a partir de la tabla de distribución F (nivel de significación  $\alpha$ ) (Barrozo et al., 1999). Para el modelo no lineal planteado el valor de IN  $< \frac{1}{\sqrt{F}}$  ( $0.0838045 < 0,59$ ) implica que éste no es significativo, lo cual estaría indicando la escasa no linealidad del lugar geométrico de la solución. Sin embargo, no ocurre lo mismo con el estadístico PE que resulta considerablemente mayor que  $\frac{1}{\sqrt{F}}$  ( $382.759 > 0,59$ ) lo que pone en evidencia que al menos uno de los parámetros del modelo presenta un alto comportamiento no lineal.

Tabla 1. Valores estimados de IN y PE para la densidad de jarabe concentrado

a temperaturas de 55°-57°C

Temperatura	Estadístico	Curvatura
55° - 57°	IN	0.0838045
	PE	382.759
	95 % Región de Confianza	0.597821

En la tabla 2 se muestra el rango de temperaturas válido para cada correlación, el tamaño de las muestras (N), los valores de los parámetros encontrados, el coeficiente de correlación ajustado  $R_a^2$  y el error absoluto promedio  $\%|\Delta y|$ . En ella se observan valores de error absoluto promedio menores del 1% y  $R_a^2$  comprendido entre 0.90 y 0.95.

Tabla 2. Parámetros de los modelos para la densidad de jarabe concentrado

Rango T °C	N	Parámetros			$R_a^2$	$\% \Delta y $
		a	b	c		
55° - 57°	51	1010.26	0.68828	1.3884	0.93	0.48
57° - 59°	74	1041.33	0.01526	2.3483	0.92	0.51
59° - 61°	39	1010.24	1.1435	1.2366	0.915	0.42
61° - 63°	100	1004.81	1.030	1.2859	0.90	0.465
63° - 65°	93	1029.31	0.06099	2.0183	0.95	0.339

En la figura 1 se grafican los resultados experimentales junto a los resultados obtenidos para las correlaciones halladas en cada intervalo de temperaturas. La misma pone de manifiesto el adecuado ajuste entre ambos.

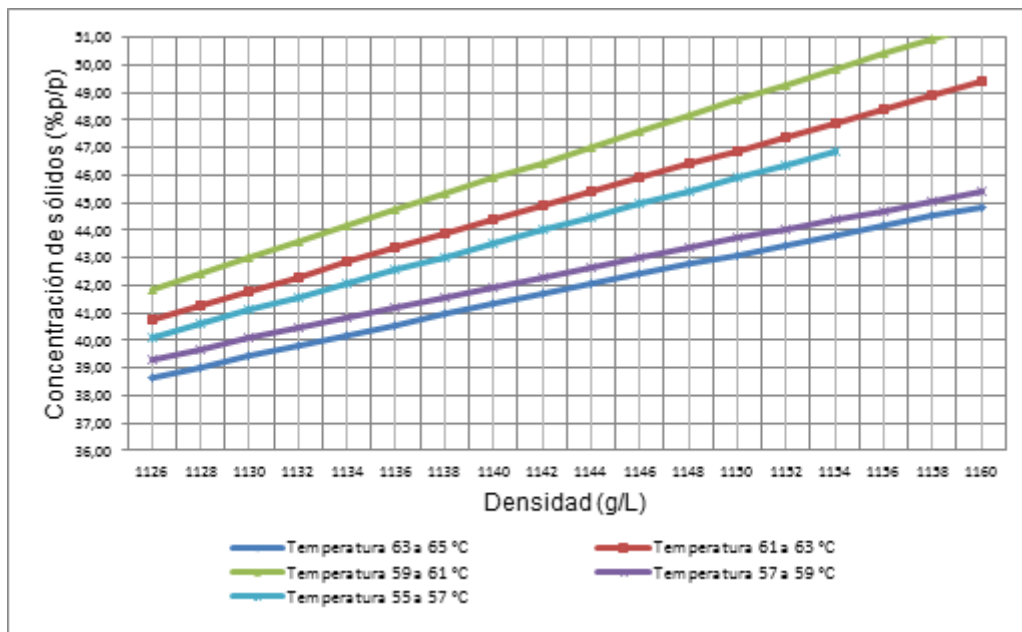


Fig. 1. Datos experimentales vs correlaciones encontradas a diferentes temperaturas

Los residuos tienen un papel importante a la hora de determinar la adecuación del modelo encontrado. El gráfico habitual se genera con éstos frente a los valores de la predicción de la variable dependiente. La Probabilidad normal de los residuos entre la correlación encontrada y los datos experimentales puede ser observado en la figura 2 donde, a modo de ejemplo, se ha analizado los modelos correspondientes a temperaturas entre 55°- 57° C y 63°- 65° C. Gráficas similares se obtuvieron para otros rangos de temperatura considerados en este estudio.

Si las observaciones provienen de distribuciones normales todas con la misma varianza, entonces los residuos deberían seguir una distribución aproximadamente normal. En todos los casos se observó la no existencia de tendencia o cambio de la dispersión mostrando una nube de puntos alrededor de cero, razón por la cual la varianza es constante.

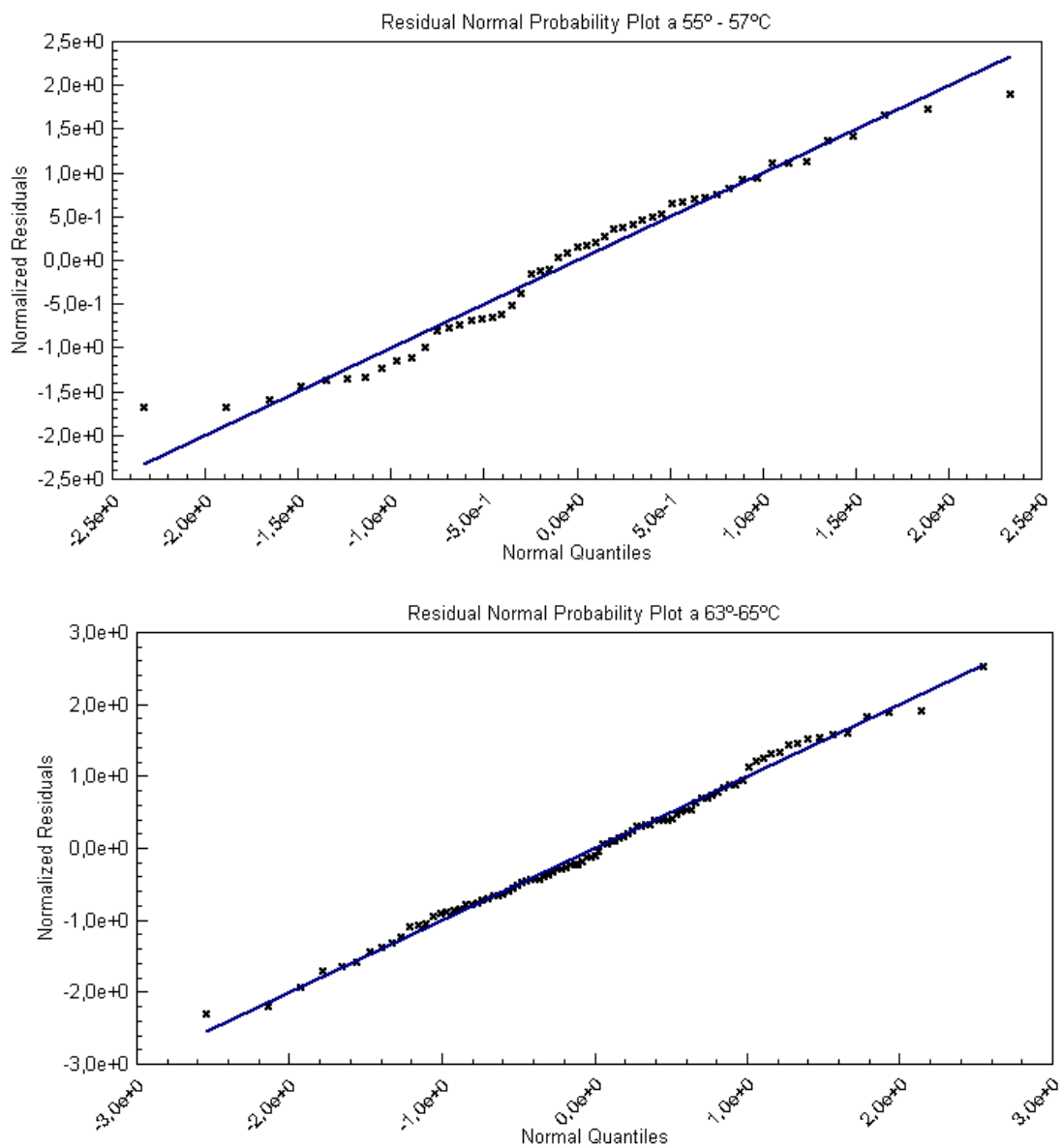


Fig. 2. Probabilidad normal para densidad de jarabe concentrado a 55°- 57° C y 63°- 65° C

## CONCLUSIONES

De acuerdo a lo expuesto se observa: i) se ha comprobado la validez y confiabilidad del modelo propuesto dentro de los intervalos de temperatura, que coincide con el rango de interés en sus aplicaciones industriales, ii) en todos los casos considerados el error absoluto promedio es menor del 1% y iii) los valores de  $R_a^2$  (coeficiente de correlación ajustado) están comprendidos entre 0.90 y 0.95.

## REFERENCIAS

- Barrozo, M., D. Oliveira, G. P. Sancinetti y M.V. Rodriguez; *A Study of the Desorption Isotherms of Lentils*, Braz. J. Chem. Eng.: 17 (1), (1999).
- Bates, C. y D. Watts; *Relative Curvature Measures of Nonlinearity*, Journal of the Royal Statistical Society: 42, 1-25, (1980).
- Cook, R. y M. Goldberg; *Curvatures for Parameter Subsets in Nonlinear Regression*, Ann. Statist.: 14, 1399-1418, (1986).
- Gallant, A.; *Confidence Regions for the Parameters of a Nonlinear Regression Model*, Institute of Statistics Mimeograph Series N° 1077, The Institute of Statistics, University of North Carolina, Raleigh, (1976).
- Guerrero, M., L. Toselli, y J. Valderrama; *Correlación de Propiedades de Aceites Vegetales y Sebo Vacuno Usando Aproximantes de Padé*, Información Tecnológica: 19 (4), 19-24, (2008).
- Judge, G., R. Hill, W. Griffiths, H. Lütkepohl y T. Lee; *Introduction to the Theory and Practice of Econometric*, Ed. J. Wiley, (1985).
- Kim Y., S. Nathan Mosier, R. Hendrickson, T. Ezeji, H. Blaschek, B. Dien, M. Cotta, B. Dale y M. R. Ladisch; *Composition of Corn Dry-Grind Ethanol By-products: DDGS, Wet Cake, and Thin Stillage*, Bioresource Technology: 99, 5165–5176 (2008)
- Ratkowsky, D., *Nonlinear Regression Modelling: a Unified Practical Approach*. Ed. Marcel Dekker Inc, New York, USA, (1983).
- Smyth, G.; *Nonlinear Regression. Encyclopedia of Environmetrics*, John Wiley & Sons: 3, 1405-1411, (2002).
- Valderrama, J., C. Pregnan y C. Ponce; *Análisis de Regresión No Lineal en Ordenador Aplicado a Problemas de Energía*, Rev. Energía: 97-101, (1991).
- Valderrama, J. y V. Alvarez; *Correct Way of Reporting Results when Modeling Supercritical Phase Equilibria Using Equations of State*, Can. J. Chem. Eng.: 83,1-4, (2005).
- Wilkins M., R. Belyea, V. Singh, P. Buriak, M. Wallig, M. E. Tumbleson, y K. Rausch; *Analysis of Heat Transfer Fouling by Dry-Grind Maize Thin Stillage Using an Annular Fouling Apparatus*, Cereal Chem.: 83 (2), 121–126, (2006).