

## **Correlación de Viscosidad 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> y Patricia N. Maldonado<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Simulación para Ing. Qca. – GISIQ - FRVM de la UTN, Av. Universidad 450, X5900HLR, Villa María, Córdoba, Argentina.

<sup>2</sup> Laboratorio de Química, Carrera de Ingeniería Química, FRVM de la UTN.  
email:guerrero.mp@gmail.com

### **RESUMEN**

Se ha desarrollado un modelo no lineal que permite correlacionar la viscosidad de jarabes concentrados en función de la temperatura y del contenido de sólidos totales. Dichos jarabes se obtienen por evaporación de vinazas ligeras (thin stillage) en un sistema de intercambiadores de placa de triple efecto en una planta de producción de bioetanol por molienda seca de maíz. Se trabajó con valores experimentales propios a partir de muestras tomadas durante la operación del proceso real a escala industrial, las que fueron medidas utilizando un viscosímetro rotativo. Se dispuso de una población de cuarenta datos, cada uno de los cuales fue determinado como el valor promedio entre diez mediciones para cada temperatura. Los parámetros de regresión a, b y c del modelo generalizado han sido determinados para los rangos de interés operativo de cada efecto. El mismo fue aplicado en la simulación del proceso y en el diseño de equipos de termotransferencia, con resultados satisfactorios.

*Palabras Claves:* Aproximantes de Padé, viscosidad, vinazas ligeras

## **Viscosity Correlation of Concentrated Syrups from Thin Stillage**

### **ABSTRACT**

It has been developed a non-linear model that allows correlating the viscosity of concentrated syrups in function of the temperature and the quantity of total solids. These syrups are obtained from thin stillage using a plate exchanger system triple effect in a plant for production of ethanol by corn dry milling. In this work was used own experimental values from samples taken during the actual process operating on an industrial scale, which were measured using a rotational viscometer. A population of forty data was used, and in each of them was determined as the average value between ten measurements for each temperature. Regression parameters a, b and c of the generalized model have been determined for the operational interest ranges of each effect. The same was applied to the simulation process and the design of heat transfer equipment, with satisfactory results.

*Keywords:* Pade approximants, viscosity, thin stillage

## INTRODUCCIÓN

En el proceso objeto de estudio, una planta de producción de bioetanol por el método de molienda seca de maíz, las vinazas pesadas que se obtienen 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 (thin stillage).

Su evaporación y conversión a jarabe concentrado es realizada en un sistema de intercambiadores de placa de triple efecto, luego de lo cual es mezclado con los granos secos de la destilería obteniéndose un subproducto con valor comercial denominado granos secos de destilería con solubles (habitualmente conocido como DDGS), el cual, por sus características nutricionales, es utilizado principalmente en alimentación ganadera (Belyea et al., 2004; Kim et al., 2008).

La composición de las vinazas ligeras muestra cantidades variables de agua, sólidos solubles (azúcares no procesados durante la fermentación), insolubles (finos no separados) y una fracción de materia grasa del maíz de partida (Singh et al., 1999). El estudio y modelado de sus propiedades resulta de interés para realizar análisis predictivos de su comportamiento (Guerrero y otros, 2013).

El manejo de las variables del sistema de evaporación tales como: niveles de vacío y temperaturas, caudales de recirculación y avance por etapa, requieren de un control ajustado para mantener la eficiencia del proceso. Los cambios en las propiedades del concentrado en cada efecto, en particular de la viscosidad, resultan clave para mantener condiciones estacionarias con bajo fouling, revistiendo esta situación el máximo interés por cuanto el volumen de agua a evaporar tiene una influencia significativa en la ecuación energética global del proceso (Wilkins et al., 2006; Young and Sloan, 2003).

## DESARROLLO

Aunque algunas de tales propiedades son adecuadamente descritas empleando modelos lineales, muchos otros son intrínsecamente no lineales. Estos se caracterizan por el hecho que la ecuación de predicción puede depender no linealmente con respecto a: i) las variables o ii) los parámetros.

En el primer caso, la inferencia sobre los parámetros se puede llevar a cabo en forma tradicional, mientras que esto no ocurre con el segundo en donde para la obtención de los mismos se requiere del empleo de métodos numéricos de optimización no lineal. Por otro lado, para contrastar hipótesis sobre ellos se necesita recurrir a justificaciones aproximadas o asintóticas, en lugar de exactas o en muestras finitas.

En la búsqueda de modelos funcionales para correlacionar la viscosidad de jarabes concentrados a partir de vinazas ligeras, se procedió a la determinación de valores experimentales propios a partir de muestras obtenidas durante la operación del sistema real a escala industrial, las que fueron procesadas utilizando un viscosímetro rotativo, generando una población de cuarenta datos experimentales, cada uno de los cuales fue determinado como el valor promedio entre diez mediciones para cada temperatura.

En este proceso pudo observarse que la concentración de sólidos totales posee un rol de importancia significativa al igual que la temperatura, razón por la cual la correlación obtenida en este trabajo relaciona a ambas con la viscosidad.

A partir de dicha información se obtuvo un modelo general basado en una aproximación racional conocida como aproximación de Padé de orden (1,1) de acuerdo a:

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + \mu_1 S} \quad (1)$$

en donde  $\mu$  es la viscosidad absoluta expresada en cP,  $S$  la concentración de

sólidos totales en %  $P/p$  y T la temperatura en  $^{\circ}C$ .

Los datos experimentales obtenidos corresponden a concentraciones de sólidos totales entre 10 a 12, 16 a 18 y 30 a 32 %  $P/p$  para el primer, segundo y tercer efecto, respectivamente y para valores de temperatura comprendidas entre  $10^{\circ}$  y  $80^{\circ}C$ .

## RESULTADOS

Los parámetros del modelo no lineal planteado son estimados a partir de los datos experimentales, minimizando una expresión matemática adecuada conocida como función objetivo.

En la tabla 1 se detallan los valores de los estimadores de mínimos cuadrados encontrados y sus correspondientes errores estándar.

El ajuste entre el modelo de viscosidad de jarabe concentrado propuesto y los datos experimentales obtenidos para valores de concentraciones de sólidos totales entre 10 a 12% en el primer efecto, puede observarse en la figura 1.

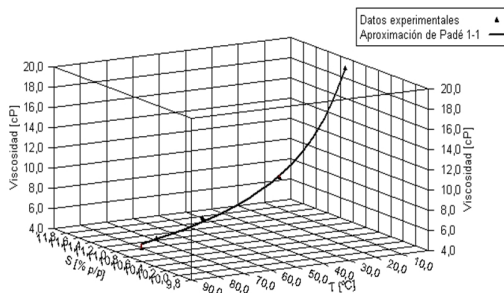


Fig.1: Datos experimentales vs. correlación de viscosidad de jarabe concentrado

Gráficas similares a la presentada fueron realizadas para concentraciones entre 16 a 18 y 30 a 32 %  $P/p$  para el segundo y tercer efecto respectivamente, mostrando en los dos casos un adecuado ajuste.

Tabla 1: Parámetros óptimos y error estándar para la viscosidad de jarabe concentrado

S (% $P/p$ )	Parámetros		Error Estándar
10-12	a	7.921	0.00808
	b	1.636	0.08798
	c	0.051	0.00436
16-18	a	80.26	0.05933
	b	5.649	1.01160
	c	0.246	0.03530
30-32	a	191.8	0.06342
	b	7.429	1.88176
	c	0.094	0.02265

Una comparación entre los estimadores de mínimos cuadrados en modelos lineales y no lineales permite observar que en el primer caso estos son insesgados, presentan distribución normal, varianza mínima e intervalos y regiones de confianza, razón por la cual los mismos son fácilmente construidos.

En el segundo caso los estimadores de mínimos cuadrados difieren de los anteriores en que son sesgados, tienen una gran asimetría, sus distribuciones son no normales y la varianza está marcadamente por encima de los límites de varianza mínima (tabla 2).

Los estimadores cumplen las propiedades mencionadas solo asintóticamente, esto es, cuando el tamaño de la muestra es suficientemente grande (en general, en muestras pequeñas estas propiedades se desconocen). La magnitud del sesgo, la no normalidad y el exceso de varianza difieren significativamente de un modelo a otro. (Ratkowsky, 1990; Bates y Watts, 1988; Jennrich, 1969).

Algunas publicaciones presentan alternativas de análisis para relacionar sesgo y curtosis asociados con la no linealidad de los modelos (Haines et al, 2004).

Esto no siempre es considerado satisfactorio en razón de que la estimación de los parámetros puede ser no convergente para

todos los conjuntos de datos y también porque los errores estándar asociados con los coeficientes (especialmente para el exceso de curtosis) pueden ser grandes. Sin embargo, aun cuando esto no sea necesariamente un diagnóstico exacto, igual puede considerarse como una herramienta más para la evaluación de tales modelos y su no linealidad.

En todos los casos se calculó el error absoluto promedio, definido como:

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

En la Tabla 2 se presenta un resumen de los estadísticos más significativos obtenidos para la correlación hallada.

Los resultados presentados en ésta tabla ponen en evidencia un acentuado grado de no linealidad para el modelo de viscosidad hallado.

Tabla 2: Estadísticos para las correlaciones halladas

S (% P <sub>p</sub> )	Asimetría	Curtosis	Exceso de Curtosis	IN	PE
10 - 12	1.152	2.698	-0.3016	0.838	4.143
16 - 18	1.819	4.634	1.6347	0.2512	1.749
30 - 32	1.335	3.645	0.6451	0.8556	4.769

## CONCLUSIONES

Como conclusiones se indica:

- i) el modelo respondió adecuadamente para valores de concentraciones y temperaturas requeridas para el proceso,
- ii) la información generada permitió ampliar la capacidad del banco de datos de los simuladores disponibles,
- iii) sus bondades predictivas han sido validadas de manera comparativa mediante simulación frente a los valores reales del proceso, y
- iv) paralelamente se aplicó en el diseño preliminar de equipos de termotransferencia (recuperador y calentador final de vinazas concentradas) en un proyecto que permitirá recuperar parte de la materia grasa presente.

## REFERENCIAS

Bates, C. y D. Watts, "Nonlinear Regression Analysis and Its Applications", John Wiley & Sons, New York, (1988).

Belyea, R., K. Rausch, and M. Tumbleson, "Composition of Corn and Distillers Dried Grains with Solubles in Dry Grind Ethanol Processing". *Bioresourse Technology*. 94, 293-298, (2004).

Guerrero M., L. Toselli y R. Beltrán, "Modelo de Predicción de Densidad de Jarabes Concentrados a Partir de Vinazas Ligeras", *Actas 11º Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos, CAIP'2013, Lima, Perú*, (2013).

Haines, L.M., T.E. O'brien and G.P.Y Clarke, "Kurtosis and curvature measures for nonlinear regression models", *Statistica Sínica* 14, 547-570, (2004).

Jennrich, R. "Asymptotic Properties of Nonlinear Least Squares Estimators", *Ann. Math. Stat.*, Beochwood, 40, .633:643, (1969).

Kim Y., N. S. Mosier, R. Hendrickson, T. Ezeji, H. Blaschek, B. Dien, M. Cotta, B. Dale and M. Ladisch. *Composition of corn drygrindethanol by-products: DDGS, wet*

cake, and thin stillage, *Bioresource Technology*: 99, 5165–5176 (2008).

Ratkowsky, D., “Handbook of Nonlinear Regression Models”, Ed. Marcel Dekker Inc, New York, USA, (1990).

Singh, V., C. Panchal, and S. Eckhoff, “Effect of Corn Oil on Thin Stillage Evaporators”. *Cereal Chemistry*, 76, 846-849 (1999).

Wilkins, M., R. Belyea, V. Singh, P. Buriak, M. Wallig, M. Tumbleson, and 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).

Young, S. and M. Sloan, “Compact Heat Transfer Solutions for the Ethanol Industry”. *Proceedings of International Fuel Ethanol Workshop and Trade Show, USA*, (2003).