

Aplicación de Aproximantes de Padé en el Modelado de la Viscosidad de Jarabe de Maíz

Mónica P. Guerrero^{1*}, Luis A. Toselli¹ y Fernando R. Bonaterra¹

1: Grupo de Investigación en Simulación para Ingeniería Química -GISIQ - F. R. Villa María de la UTN Av. Universidad 450, X5900HLR, Villa María, Córdoba, Argentina.

*e-mail: mguerrero@frvm.utn.edu.ar

Resumen. La industrialización del maíz es una de las actividades agroindustriales de Argentina que genera mayor valor agregado, permitiendo obtener un gran número de productos que se destinan al consumo directo o bien son empleados como insumos en otras industrias. En este trabajo se propone la aplicación de aproximantes de Padé como un método alternativo en la búsqueda de nuevos modelos no lineales que describan satisfactoriamente las relaciones existentes entre los distintos parámetros involucrados en una expresión algebraica, para estimar propiedades de alimentos. Se considera para su estudio la viscosidad de jarabe de maíz. Se establecen como objetivos correlacionar información experimental disponible sobre propiedades de jarabe de maíz, aplicar aproximantes de Padé en la modelación de una expresión general y comprobar y validar el modelo frente a datos experimentales. Como resultado se observa un ajuste adecuado a los datos experimentales, con desviaciones absolutas promedio menores a 6% y valores elevados de R^2 .

Palabras Claves: Aproximantes de Padé, viscosidad, jarabe de maíz.

Padé Approximants Application in the Modeling of the Viscosity of Corn Syrup

Abstract. The industrialization of corn is one of the Argentina's agro-industrial activities that generate higher value added, allowing to obtain a large number of products intended for direct consumption or are used as inputs in other industries. This paper proposes the application of Padé approximants as an alternative method in the search for new nonlinear models that successfully describe the relationships between the different parameters involved in an algebraic expression to estimate food properties. Is considered for study the viscosity of corn syrup. Objectives are established to correlate experimental information available about properties of corn syrup, Padé approximants applied in modeling a general expression and to verify and validate the model against experimental data. As a result is observed an adequate fit to the experimental data with average absolute deviations less than 6% and high values of R^2 .

Keywords: Padé approximants, viscosity, corn syrup.

INTRODUCCIÓN

Argentina junto a Estados Unidos y Brasil es uno de los tres grandes productores y exportadores mundiales de maíz, razón por la cual la industrialización de este es una de las actividades agroindustriales que genera mayor valor agregado. El grano de maíz se ha convertido en un insumo clave de una amplia variedad de industrias, que abarcan desde su uso como alimento humano y forraje para las producciones de carne o leche, hasta su procesamiento industrial en plantas de alta complejidad cuyo producto final puede ser un alimento (Lewis, 1987), un biocombustible (Van Gerpen, 2005; Knothe et al., 2005; Demirbas, 2007) o una materia prima para elaborar productos químicos como los biomateriales.

La obtención de estos productos comprende dos procesos tecnológicamente diferentes: la molienda húmeda y la molienda seca. A partir de la primera se obtienen suspensiones acuosas de almidón que pueden ser hidrolizadas (con ácidos o enzimas) en forma parcial o total para obtener azúcares simples de diferente dulzor y propiedades físicas.

Estos productos se encuentran en estado líquido o sólido y sus características fisicoquímicas y funcionales se determinan por la concentración de sólidos, pH, viscosidad, y su grado de hidrólisis. Éste último es expresado en términos de dextrosa equivalente (DE) es decir, el porcentaje de azúcares reductores presentes en el jarabe y calculado como dextrosa (D-glucosa) en base seca.

El jarabe de maíz es uno de los subproductos obtenidos que se emplea en bebidas, gaseosas, jugos, licores y en general en todo proceso industrial que utiliza azúcar en fase líquida.

Así, el objetivo de este trabajo se resume en correlacionar información experimental disponible sobre viscosidad de jarabe de maíz, proponer la aplicación de aproximantes de Padé como un método alternativo en la búsqueda de nuevos modelos no lineales que describan satisfactoriamente las relaciones existentes entre los distintos parámetros involucrados en una expresión algebraica, para estimar propiedades de alimentos en fase líquida, y comprobar y validar el modelo frente a datos experimentales existentes en la literatura científica.

DESARROLLO

Un modelo de flujo puede ser considerado como una ecuación matemática que puede describir de forma conveniente y concisa datos reológicos. En ocasiones basta con establecer la relación existente entre una propiedad como por ejemplo la viscosidad y una variable como lo es la temperatura mediante una sola ecuación, sin embargo en otras, como es el caso del proceso de gelatinización del almidón puede llegar a ser necesario más de una (Rao, 1986).

Por otra parte es necesario cuantificar la magnitud de los parámetros del modelo que se ven afectados por variables de estado, y establecer relaciones que nos conduzcan a la obtención de un modelo funcional viable.

La aproximación de Padé es una herramienta útil en mecánica estadística y representa un método alternativo válido para la estimación de propiedades. La exactitud que este método presenta ya ha sido comprobada con datos de simulación, observándose por ejemplo, que en la teoría de perturbación en termodinámica ha resultado absolutamente exitosa.

Una fracción racional cuyo desarrollo en serie en el origen coincide hasta cierto término con una serie formal, se denomina aproximante de Padé de esta serie. Usualmente se designa la aproximación de Padé de la forma:

$$R_{M,N}(x) = \frac{P_M(x)}{Q_N(x)} \quad (1)$$

donde $P_M(x)$ y $Q_N(x)$ son expresiones polinómicas de grado M y N , respectivamente. Las aproximaciones más útiles, en general, son aquellas en que el polinomio $P_M(x)$ tiene igual grado o sólo uno más que el polinomio $Q_N(x)$.

Sin embargo, pese al aparentemente rápido y sencillo tratamiento que permite la herramienta computacional para posibilitar su cálculo (y aun cuando existe la idea generalizada que ellos convergen casi siempre de una manera excelente) resulta necesario ser cuidadoso en razón que estos aproximantes son frecuentemente afectados por algunos “defectos”, entendiéndose por “defecto” o también llamado problema directo a la existencia de polos que tienden a las singularidades de la función.

Algunos resultados clásicos en esta dirección incluyen el teorema de Montessus de Ballore sobre funciones meromorfas. En su demostración Montessus empleó el hecho, descubierto por Hadamard, del comportamiento de los polos aproximantes (que tienden a los polos de la función) y también otros resultados sobre series de Stieljes (Baker, 1999).

En el caso particular de los alimentos y la propiedad analizada, ésta se corresponde con funciones continuas, suaves, que cumplen en general con todas las propiedades de funciones “matemáticamente favorables”, al menos en los intervalos considerados de interés para sus variables, razón por lo cual dicha propiedad puede representarse por ecuaciones de tipo polinomial.

En el proceso de determinación de modelos funcionales para la viscosidad del jarabe de maíz (Choi and Okos, 1986; Alvarado, 1996), se observó que además de la temperatura como variable influyente existe otra variable con el mismo nivel de incidencia como lo es la concentración de sólidos secos (DS), razón por la cual el modelo general hallado describe la dependencia entre la propiedad mencionada (a diferentes valores de dextrosa equivalente DE) con la temperatura y la concentración de sólidos secos (DS).

Se trabajó a partir de 78 datos de viscosidad de jarabe de maíz tomados de la bibliografía científica (Chirife and Buera, 1997; Erickson et al., 1996) que corresponden a baja, media y alta conversión de DE: 35.4, 42.9 y 75.4, con porcentajes de DS entre 50% y 80 % y temperaturas comprendidas entre 60° y 180°F.

Luego de un análisis exhaustivo y evaluación de los resultados obtenidos por la aplicación de Padé, se demuestra la factibilidad de proponer una expresión general, válida para la propiedad considerada, cuya forma es:

$$\text{Log } u [\text{cp}] = \frac{A+E [T]}{1+C [DS]} \quad (2)$$

donde A, B, C son los parámetros determinados en la correlación obtenida, DS es la concentración de sólidos secos expresada en %p/p, y T la temperatura en °F.

Dicha expresión puede aplicarse al cálculo de las mismas propiedades de otros alimentos fluidos (Guerrero et al., 2005), para lo cual se requiere un adecuado análisis previo de los datos experimentales que se disponen.

RESULTADOS

A pesar de existir varios parámetros estadísticos para determinar la bondad de un modelo, desde el punto de vista práctico son las desviaciones medias y medias absolutas las que son más significativas (Guerrero et al., 2008; Valderrama and Álvarez, 2005). Estas se definen como:

$$\Delta y \% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{y^{cal} - y^{exp}}{y^{exp}} \right]_i \quad (3)$$

$$|\Delta y \%| = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left[\frac{|y^{cal} - y^{exp}|}{y^{exp}} \right]_i$$

En la Tabla I se detallan los valores de los parámetros A, B y C determinados en la correlación establecida para la propiedad de estudio.

En la Tabla II se detalla la propiedad calculada para las distintas concentraciones de dextrosa equivalente de jarabe de maíz, la desviación absoluta promedio (ec. 3) y el coeficiente de correlación R² ajustado.

Propiedad	DE	Parámetros		
		A	B	C
Viscosidad	35,4	1,302	-4,45 10 ⁻³	-0,0101
	42,9	1,267	-4,46 10 ⁻³	-0,0100
	75,4	1,030	-3,96 10 ⁻³	-0,0100

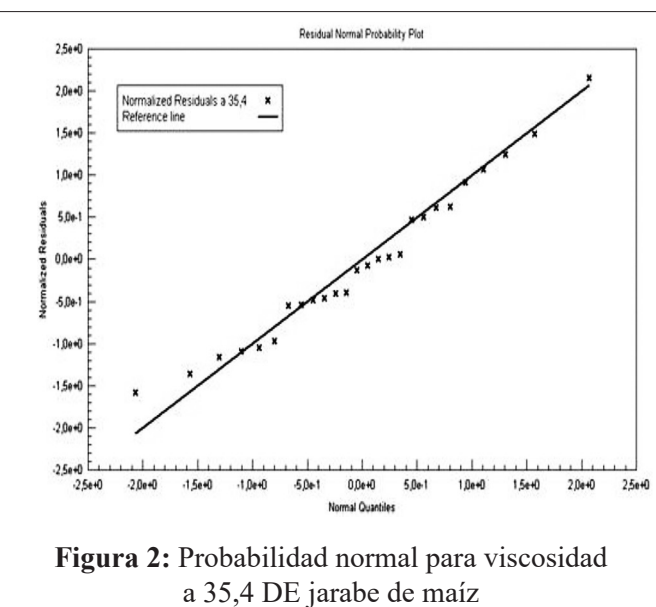
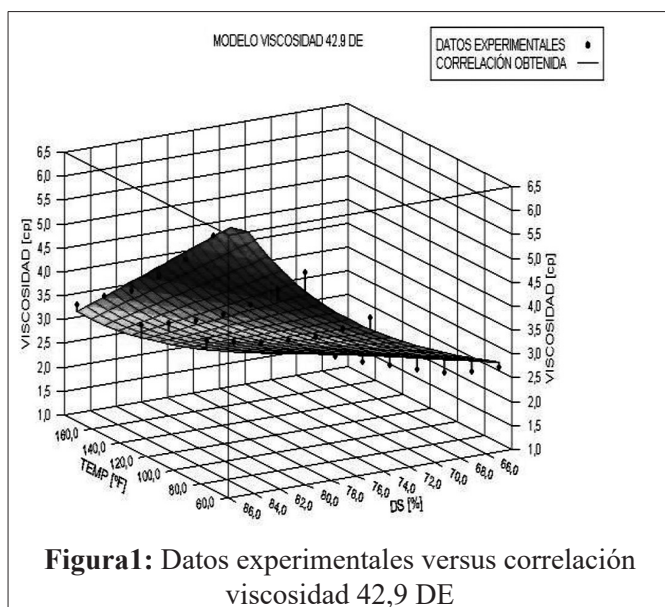
Tabla I: Parámetros de correlaciones establecidas para cada propiedad a diferentes valores de DE.

Propiedad	Dextrosa Equivalente (DE)	Desviación Absoluta Promedio (%)	R ² Ajustado
Viscosidad	35,4	3,5	0,988
	42,9	5,1	0,987
	74,5	5,5	0,988

Tabla II: Detalle de propiedades estudiadas, desv. abs. promedio y R² ajustado

La Figura 1 muestra el ajuste encontrado entre los datos experimentales y el modelo correlacionado para la viscosidad de jarabe de maíz a 42,9 DE. Figuras similares se encontraron para viscosidades a 35,4 y 74,5 DE.

Se analizaron además las gráficas de probabilidad normal (Figura 2). En éstas se representan los residuales versus los valores que se esperarían si existiera normalidad (Ryan, 1996).



Si las observaciones provienen de distribuciones normales todas con la misma varianza, entonces los residuos deberían seguir una distribución aproximadamente normal.

En cada uno de ellos 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.

La Figura 2 muestra la curva correspondiente a la probabilidad normal de los residuos en el modelo obtenido para la viscosidad a 35,4 DE. En ésta, al igual que sucede para la viscosidad a concentraciones de 74,5 y 42,9 DE, se puede observar una distribución de ellas no muy diferente de la normal.

Por otra parte se verificó la homogeneidad de varianzas. Para ello se graficaron los residuos versus los valores predichos (Figura 3) para cada caso en particular.

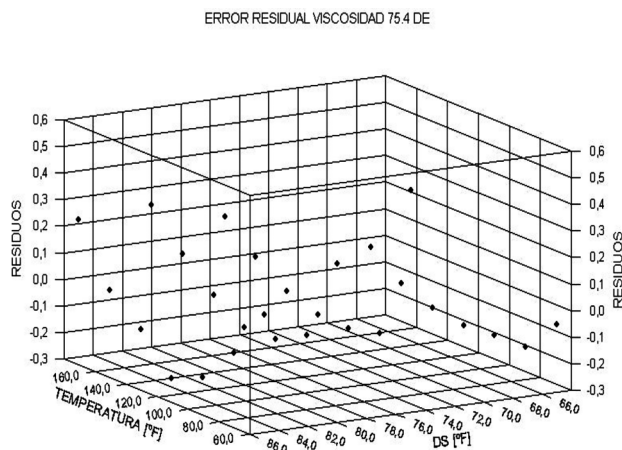


Figura 3: Residuales vs. valores ajustados de viscosidad a 75,4 DE jarabe de maíz

CONCLUSIONES

En base al estudio, los resultados y la discusión realizada, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

I) Se ha comprobado la validez y confiabilidad del modelo propuesto dentro de los intervalos considerados para sus variables, que coinciden con los rangos de interés en sus aplicaciones industriales,

II) Se observa consistencia estadística en cada uno de ellos, con valores elevados de R^2 (Tabla I) y desviaciones absolutas promedio menores del 6% y

III) Dada su simplicidad los modelos son adecuados para cálculos repetitivos en simulación y diseño.

REFERENCIAS

Alvarado, J., (1996). “Principios de Ingeniería Aplicados a Alimentos”, Sec. Gen. de la OEA, Prog. Nac. de Des. Cient.y Tecn., Proy. Nac. de Biotecnología y Tecnología de Alimentos: 124.

Baker, G. A. J., (1999). “Defects and the Convergence of Padé Approximants”, Kluwer Academic Publishers: 719,

Chirife, J. y Buera, M. P., (1997). “A Simple Model for Predicting the Viscosity Oligosaccharide Solutions”, Journal of Food Eng.: 33, 221-226.

Yonghee C., and Okos, M., (1986). “Physical and chemical properties of foods”, ASAE Publicación n° 09-86, American Society of Agricultural Engineers. St Joseph M.I.

Demirbas, A., (2007).”Importance of biodiesel as transportation fuel”, Energy Policy: 35(9), 4661-4670.

Erickson, E. R., Berntsen, R. A, and Eliason, M., (1966). “Viscosity of Corn Syrup”, Journal Chem. Eng.: 11, 485-488.

Guerrero, M., Borsatto, M. A. y Valderrama, J., (2005). “Aproximantes de Padé en la determinación de Propiedades de Alimentos”, INMAT 2005, Buenos Aires.

Guerrero, M., Toselli, L. A. y Valderrama, J., (2008). “Correlación de Propiedades de Aceites Vegetales y Sebo Vacuno usando Aproximantes de Padé”, Información Tecnológica: 19 (4), 19-24.

Knothe, G., Van Gerpen, J. and Jürgen Krahl H., (2005). “The Biodiesel Handbook”, The American Oil Chemists’ Society, Boulder, USA: 12-24.

Lewis, M., (1987). “Physical Properties of Food and Food Processing Systems”, Ellis Horwood Pub., Chichester – Inglaterra

Rao, M. A. (1986). “Rheological properties of fluid foods”; en Rao MA, Rizvi SSH (Eds.) Engineering Properties of Foods. Dekker. Nueva York: 1-47.

Ryan, T., (1996). “Modern Regression Methods”; Edition 1. John Wiley & Sons, New York, EE UU.

Valderrama, J. y Alvarez, V., (2005). “Correct way of Reporting Results when Modeling Supercritical Phase Equilibria using Equations of State”, Can. J. Chem. Eng.: 83,1-4.

Van Gerpen J., (2005).“Biodiesel processing and production”, Fuel Processing Technology: 86 (10), 1097-1107.