

## Modelado matemático del equilibrio líquido vapor de mostos de *Agave cocui*

Mayra Carolina Leal de Pérez<sup>1\*</sup>, Edgar Enrique Pérez Camacho<sup>2</sup>, Héctor Andrés Morán Guillén<sup>3</sup>,  
Wilmer José Barrera Petit<sup>3</sup>, Osney Pérez Ones<sup>4</sup>, América García López<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Energética - Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda, Coro 4101, Venezuela.

<sup>2</sup>Departamento de Física y Matemática - Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda, Coro 4101, Venezuela.

<sup>3</sup>Laboratorio de Análisis Químico - Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda, Coro 4101, Venezuela.

<sup>4</sup>Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, Ave 114 No. 11901 e/ 119 y 127. Marianao, Ciudad Habana-Cuba.

<sup>5</sup>Universidad de Oriente, CP 90500, Cuba.

\*Autor principal/Corresponding author, e-mail: deperezmayra@gmail.com

Editado por/Edited by: Cesar Zambrano, Ph.D.

Recibido/Received: 2015/02/08. Aceptado/Accepted: 2015/10/30.

Publicado en línea/Published on Web: 2015/12/30. Impreso/Printed: 2015/12/30.

### Mathematical modeling of vapor liquid equilibrium for must of *Agave cocui*

#### Abstract

One of the more interesting tools is currently available to analyze and predict the behavior of a system is the construction and subsequent simulation of a mathematical model. The cocuy, is an alcoholic beverage produced by hand from the distillation of fermented mash of *Agave cocui*. The aim of this study was the experimental model mathematically constant pressure of the concentrations obtained by chromatography *Agave cocui* musts representing vapor-liquid equilibrium in the distillation of said wort data. In the particular case of ELV must *Agave cocui* empirical, quantitative, stochastic and descriptive for adjusting the experimental data obtained mathematical models are used. The Centurion XV StatGraphics software was used to fit the data to the mathematical model and validated statistically. The mathematical models were fitted to the experimental data at constant pressure ELV describing and / or predicting the behavior of the components analyzed, serving as basis for the determination of the compositions of the ELV, which is important to model and simulate the process artisanal distillation of musts *Agave cocui* allowing contribute to improving the quality of alcoholic beverage obtained.

**Keywords.** liquid-vapor equilibrium, musts fermented *Agave cocui*, Mathematical models.

#### Resumen

Una de las herramientas más interesantes que actualmente se tiene disponible para analizar y predecir el comportamiento de un sistema es la construcción y posterior simulación de un modelo matemático. El cocuy, es una bebida alcohólica producida artesanalmente de la destilación de mostos fermentados de *Agave cocui*. El objetivo de este estudio fue modelar matemáticamente los datos experimentales a presión constante de las concentraciones obtenidas por cromatografía de los mostos de *Agave cocui* que representan el equilibrio líquido-vapor en la destilación de dicho mosto. En el caso particular del ELV de mostos de *Agave cocui* se emplean modelos matemáticos empíricos, cuantitativos, estocásticos y descriptivos para el ajuste de los datos experimentales obtenidos. Se empleó el software StatGraphics Centurion XV para ajustar los datos al modelo matemático y validarlos estadísticamente. Los modelos matemáticos que se ajustaron a los datos experimentales del ELV a presión constante permiten describir y/o predecir el comportamiento de los componentes analizados, sirviendo como base a la determinación de las composiciones del ELV, lo cual es importante para modelar y simular el proceso de destilación artesanal de mostos de *Agave cocui* permitiendo así contribuir con el mejoramiento de la calidad de la bebida alcohólica obtenida.

**Palabras Clave.** Equilibrio líquido-vapor, Mostos fermentados, *Agave cocui*, Modelos matemáticos.

#### Introducción

El Cocuy Pecayero, es una bebida alcohólica que se obtiene por destilación y rectificación artesanal de mostos preparados a partir de las cabezas maduras (cormo

central) de la planta *Agave cocui* Trealese previamente hidrolizados o cocidos y sometidos a fermentación alcohólica con levaduras naturales o cultivadas [1]. La producción del mosto fermentado de cocuy se cono-

ce desde la época precolombina y, desde el siglo XVII [2, 3] se elabora el producto destilado que en la actualidad se produce de manera artesanal en la población de Pecaya, Municipio Sucre del Estado Falcón, Venezuela.

Esta bebida se encuentra en proceso de legalización y recientemente se aprobó otorgar la denominación de origen al “Cocuy Pecayero” [4]. Dicha bebida, es elaborada en varias etapas; la primera etapa incluye el corte de la planta el cual se realiza durante la maduración, antes de producirse la inflorescencia, cuando la planta tiene entre 7 y 10 años. Seguidamente, el corno central o piña de la planta es cocido en un horno de piedra construido en el suelo, durante 72 a 120 horas. Una vez horneadas, las piñas son trituradas en cubas de madera que posteriormente son lavadas, prensadas y filtradas. El jugo obtenido se fermenta durante 4 ó 5 días en toneles de plástico o de metal para finalmente ser destilado en un alambique artesanal [5].

Los compuestos volátiles producidos en la fermentación influyen en la calidad final del producto. Así, los esteres son constituyentes volátiles responsables del aroma de la bebida. Los alcoholes superiores no son considerados como un factor de calidad de licores debido a su olor desagradable. Los esteres etílicos de los ácidos orgánicos superiores otorgan a la bebida sabores y olores a fruta y flores con excepción del acetato de etilo el cual proporciona un aroma a solvente similar al acetato de etilo. Adicionalmente, altas concentraciones de metanol y furfural pueden conferirle propiedades tóxicas a la bebida [6, 7].

La calidad de las bebidas alcohólicas se establece de acuerdo a las concentraciones de los principales compuestos químicos que conforman la misma, de allí la necesidad de llevar un seguimiento de las fracciones vaporizadas durante la destilación para determinar su evolución y de acuerdo a ello y a las propiedades químicas de estas sustancias en la bebida alcohólica, definir los cortes del destilado, tomando en cuenta los límites establecidos por la Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN), para de esta manera lograr un mayor control del proceso que permita establecer un equilibrio entre la calidad del producto y el rendimiento del proceso [6].

En la elaboración artesanal del cocuy de Pecaya, la definición de los cortes del destilado (cabeza, destilado medio y cola) se realiza empíricamente, de forma tal que no se garantiza que el producto cumpla con las especificaciones de grado alcohólico, concentración de metanol, furfural y total de congenéricos establecidos en la Norma COVENIN 3340 [8], que establece los requisitos que deben cumplir las bebidas alcohólicas tanto de fabricación nacional como importada.

En relación al proceso de destilación, que llevado a cabo en alambiques artesanales transforma el mosto fermentado en Cocuy Pecayero, existe diversidad de criterios relacionados al valor o valores que uno o más parámetros han de adoptar al momento idóneo de concluir la

destilación, o de realizar los cortes de separación entre las fracciones comúnmente llamadas cabeza, destilado medio, y cola, es por esto que se hace necesario estudiar la evolución que a lo largo de una destilación de este tipo experimentan tanto las cantidades como las concentraciones de la mezcla alcohólica en el “ollón” (calderín) de destilación, y el destilado obtenido ya que dicho proceso ocurre bajo los supuestos de que todo vapor que abandona el líquido en la ollón lo hace en condiciones de equilibrio con este, que la condensación toma lugar única y exclusivamente en el condensador, y que en el caso que nos ocupa, el sistema a destilar puede considerarse fundamentalmente como una mezcla de etanol y agua [9].

Actualmente en la población de Pecaya, Municipio Sucre del Estado Falcón se estima una producción de 200mil litros de cocuy pecayero anual [10] a través de un proceso completamente artesanal. La obtención de la Denominación de Origen del producto y el proceso de legalización de la bebida que aún se encuentra en proceso, conllevaron al diseño, construcción e instalación de una planta piloto para elaboración de Cocuy Pecayero, como parte del proyecto de la Red Socialista de Innovación Productiva de Agave Cocui del Ministerio del Poder Popular para Ciencia, Tecnología e Industrias Intermedias (MCTI) a través de Fundacite Falcón, con la finalidad de beneficiar a los productores de Agave cocui, quienes pueden mejorar sustancialmente los procedimientos artesanales al implementar buenas prácticas de manufactura que garanticen la calidad e inocuidad de los productos, así como la higiene, seguridad y confort de los trabajadores [10].

El objetivo de este estudio fue modelar matemáticamente los datos experimentales a presión constante de las concentraciones obtenidas por cromatografía de los mostos de *Agave cocui* que representan el equilibrio líquido-vapor en la destilación de dicho mosto, para su posterior uso en la determinación de las composiciones del ELV que servirá como base para mejorar la calidad de esta bebida artesanal.

### Generalidades del Equilibrio Líquido Vapor en Sistemas Multicomponentes

Para determinar el equilibrio líquido-vapor (ELV) es necesario conocer las condiciones de presión y temperatura en ambas fases y las variables restantes  $(x, y)$  son definidas por el balance de materiales y la ecuación fundamental del equilibrio de fase. En el caso de los mostos de *Agave cocui*, la destilación ocurre a presión atmosférica, por lo que se hace necesario determinar la temperatura de equilibrio, así como también, las composiciones correspondientes en cada fase, lo cual permitirá establecer el modelo termodinámico que mejor describa al proceso de destilación artesanal y simularlo para establecer recomendaciones operacionales que garanticen la calidad del producto final.

El equilibrio es una condición estática en el cual no ocurren cambios con respecto al tiempo en las propiedades macroscópicas [11]. En el proceso de destilación de mostos de *Agave cocui* se asume en todo momento que existe un equilibrio entre la fase líquida y de vapor.

El problema de equilibrio entre fases consiste en el cálculo de algunas variables del conjunto (T, P, x, y), cuando se conocen algunas de ellas. Para una mezcla dada, el número de variables F que debe ser fijado para que el sistema quede completamente definido es determinado por la Regla de las Fases de Gibbs. Para una mezcla líquido-vapor en equilibrio, la temperatura y la presión son las mismas en ambas fases y las restantes variables son definidas por el balance de materia y la *ecuación fundamental del equilibrio entre fases*; la cual puede ser expresada como la igualdad de fugacidades de cada componente de la mezcla en ambas fases.

$$\bar{f}_i^V = \bar{f}_i^L \quad (1)$$

La fugacidad de un componente en la fase vapor es usualmente expresada a través del coeficiente de fugacidad  $\varphi_i^V$ , mientras que la fugacidad de un componente en la fase líquida es expresada a través del coeficiente de actividad ( $\gamma_i$ ) o del coeficiente de fugacidad ( $\varphi_i^L$ ).

Si se utiliza el coeficiente de fugacidad  $\varphi$  en ambas fases, el método de solución del problema de equilibrio entre fases es conocido como *método de la Ecuación de Estado (EdE)*. Si el coeficiente de fugacidad ( $\varphi$ ) es utilizado para la fase vapor y el coeficiente de actividad ( $\gamma$ ) es utilizado para la fase líquida se conoce como *método gama-fi* ( $\varphi$ - $\gamma$ ). Los métodos modernos para la correlación del equilibrio entre fases incluyen la energía libre de Gibbs de exceso  $g^E$  en las reglas de mezcla de la EdE.

La mayoría de los modelos disponibles en la literatura son del tipo de *correlación*, lo que significa que los datos experimentales son necesarios para calcular ciertos parámetros empíricos, generalmente usando datos de equilibrio líquido-vapor para sistemas binarios.

Los datos necesarios para el modelado utilizando los diferentes métodos son algunas de las propiedades de las sustancias puras, tales como temperatura crítica, la presión crítica, la temperatura de ebullición normal, factor acéntrico, presión de vapor, y la masa molecular [12].

La mayoría de los modelos utilizados actualmente requieren algunos datos de la mezcla para estimar ciertos parámetros, dichos datos no están disponibles para todos los componentes puros, sin embargo, pueden determinarse con precisión empleando diferentes métodos disponibles en la literatura [12]. Para el caso de las sustancias presentes en los mostos de *Agave cocui* no existen datos del equilibrio líquido-vapor, ya que no han sido estudiados experimentalmente, lo cual hace difícil una buena correlación y modelado de los datos a ser utilizados en la simulación del proceso de destilación y el diseño de los equipos.

Al seleccionar los modelos se debe considerar una serie de especificaciones, fundamentalmente, el método de manejo de la fase vapor. Para todos, con exclusión de Margules y Van Laar [13], esa elección se restringe a las opciones siguientes:

- Ideal, se aplica en casos donde se opera a presiones bajas o moderadas y donde, en la fase vapor, existe poca interacción molecular entre los compuestos. Es la opción por defecto.
- R-K puede aplicarse a todos los gases. Lo usual es reemplazarla por PSRK.
- Virial, modela con buenos resultados las fugacidades de la fase vapor de sistemas con fuertes interacciones en dicha fase. Esto ocurre cuando están presentes ácidos carboxílicos u otros compuestos que tienen tendencia a formar puentes de hidrógeno estables.

Otra elección es la temperatura que será usada para estimar los parámetros de interacción del método UNIFAC. Hay un valor por defecto, pero, para obtener mejores resultados conviene seleccionar la temperatura más cercana a las condiciones de operación.

Para mezclas multicomponentes de destilación alcohólica se hace imprescindible conocer los datos del equilibrio de fases para un buen modelado del proceso de destilación, por lo que muchas veces para poder conseguir datos confiables que puedan ser utilizados en el estudio de estos sistemas es indispensable analizar la estimación de la constante de equilibrio para mezclas multicomponentes, o lo que vale decir también, las propiedades directamente relacionadas para su cálculo, como son coeficientes de actividad, coeficientes de fugacidad y presiones de vapor, o cuando las composiciones de la mezcla son desconocidas se evalúan las propiedades parciales de los componentes de la mezcla, lo que permite caracterizar el equilibrio de fases.

### Modelado Matemático en ELV de Mostos Fermentados

Una de las herramientas más interesantes que actualmente se tiene disponible para analizar y predecir el comportamiento de un sistema es la construcción y posterior simulación de un modelo matemático.

Con frecuencia la palabra modelo tiene distintas interpretaciones, para este artículo nos centraremos en la definición de Ríos (1995) “*un modelo es un objeto, concepto o conjunto de relaciones, que se utiliza para representar y estudiar de forma simple y comprensible una porción de la realidad empírica*”.

Un modelo es una representación simplificada de un sistema que permite mejorar nuestra capacidad de entender, describir, predecir y/o controlar su comportamiento. Los modelos matemáticos son un tipo de modelo

científico que emplea algún tipo de formulismo matemático para expresar relaciones, proposiciones sustantivas de hechos, variables, parámetros, entidades y, relaciones entre variables y/o entidades u operaciones, para estudiar el comportamiento de sistemas complejos ante situaciones difíciles de observar en la realidad.

Los modelos matemáticos pueden clasificarse en:

1. Según la información de entrada los modelos pueden ser heurísticos, basados en las explicaciones sobre las causas o mecanismos naturales que dan lugar al fenómeno estudiado y, empíricos, utilizan las observaciones directas o los resultados de experimentos del fenómeno estudiado.
2. Según el tipo de representación pueden ser: Cualitativos o conceptuales, estos pueden usar figuras, gráficos o descripciones causales, en general, predicen si el estado del sistema irá en determinada dirección o si aumentará o disminuirá alguna magnitud, sin importar exactamente la magnitud concreta de la mayoría de aspectos. Cuantitativos o numéricos, usan números para representar aspectos del sistema a modelar, y generalmente incluyen fórmulas y algoritmos matemáticos más o menos complejos que relacionan los valores numéricos. El cálculo con los mismos permite representar el proceso físico o los cambios cuantitativos del sistema modelado.
3. Según la aleatoriedad, se clasifican en: Determinista, se conoce de manera puntual la forma del resultado ya que no hay incertidumbre. Además, los datos utilizados para alimentar el modelo son completamente conocidos y determinados. Estocástico, es probabilístico, ya que no se conoce el resultado esperado, sino su probabilidad y existe por tanto incertidumbre.
4. Según su aplicación u objetivo pueden ser: De simulación o descriptivo, de situaciones medibles de manera precisa o aleatoria, por ejemplo con aspectos de programación lineal cuando es de manera precisa, y probabilística o heurística cuando es aleatorio. Este tipo de modelos pretende predecir qué sucede en una situación concreta dada. De optimización, determina el punto exacto para resolver alguna problemática administrativa, de producción, o cualquier otra situación. Este tipo de modelos requiere comparar diversas condiciones, casos o posibles valores de un parámetro y ver cuál de ellos resulta óptimo según el criterio elegido. De control, para saber con precisión como está algo en una organización, investigación, área de operación, etc. Este modelo pretende ayudar a decidir qué nuevas medidas, variables o qué parámetros deben ajustarse para lograr un resultado o estado concreto del sistema modelado.

En el caso particular del ELV de mostos de *Agave cocui* se emplean modelos matemáticos empíricos, cuantitativos, estocásticos y descriptivos para el ajuste de los datos experimentales obtenidos.

## Materiales y Métodos

### Equipos para determinación del ELV

- El equipo experimental usado para la determinación del equilibrio líquido-vapor isobárico de mostos de *Agave cocui* consistió en un kit de destilación simple conformado por un balón de destilación con tres bocas de 1L de capacidad y, un condensador de tubo liso. El matraz destilador se llenó con 800 mL de mosto de *Agave cocui* y se calentó con una electromante de 200 Watts y 1000 mL de capacidad, para ser llevado a ebullición. El vapor formado llena el resto del espacio que queda en el balón por encima del líquido. El vapor fluye hacia el condensador de donde una vez completada la condensación se recoge en el cilindro graduado de  $10 \pm 0.1$  mL.
- Para el registro de la temperatura de la fase líquida se empleó un termómetro de mercurio de  $150 \pm 1^\circ\text{C}$ , mientras que para la fase de vapor se empleó un termómetro digital DeltaTRAK de  $-50$  a  $200 \pm 0.1^\circ\text{C}$ .
- Es importante señalar que la destilación a escala de laboratorio se hizo de forma isobárica (presión atmosférica), al igual que en el proceso productivo original.

Una vez alcanzado el equilibrio se extrajeron muestras de la fase líquida y de la fase de vapor, una vez condensada. Las composiciones de ambas fases se determinaron empleando la técnica analítica de cromatografía de gases.

- El equipo usado, fue un Cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies modelo 6890N, con una columna capilar HP-INNOWAX y con detector de ionización a la llama (FID). El gas de arrastre utilizado fue nitrógeno con una velocidad de flujo de 20 mL/min, la temperatura del inyector fue de  $250^\circ\text{C}$  al igual que para el detector. Cada una de las fracciones fue analizada por inyección directa de  $1 \mu\text{L}$  de muestra.

### Metodología experimental

Una vez armado el equipo para el estudio experimental del ELV, se inicia el calentamiento, y al alcanzar el equilibrio, se registra el valor de la temperatura simultáneamente con la toma de las muestras de las fases líquido y vapor. Se estableció la toma de muestra cada 3 mL de destilado para las primeras 5 fracciones con su respectiva muestra de fase líquida y, posteriormente cada

10 mL hasta completar la destilación con un volumen total recogido de 165 mL. Las muestras de ambas fases fueron analizadas en el cromatógrafo para determinar su composición.

Para iniciar el análisis cromatográfico fue necesario calibrar el equipo a través de patrones para las sustancias a determinar. Las mediciones se hicieron en dos grupos, el primero sólo para etanol debido a su elevada concentración en la mezcla y, la segunda para todos los congéneres reportados en la bibliografía para mostos y bebida de *Agave cocui*. Para determinar el etanol se prepararon tres patrones de 25, 50 y 75 mg/L respectivamente a partir de una madre de 2500 mg/L de etanol preparada con 32  $\mu$ L de etanol en 10 mL de agua y, para los congéneres se prepararon tres patrones de diferentes concentraciones para cada uno de los 9 congéneres que se calibraron de manera simultánea en el equipo. En ambos casos se hizo uso del 2-butanol como estándar interno, para el etanol se usó con una concentración de 64 mg/L, mientras que, para los congéneres su concentración fue de 100,2375 mg/L.

El uso del estándar interno permitió reducir la incertidumbre originada por la inyección manual con microjeringas; más aún, cuando el detector del equipo Agilent Technologies 6890N es un detector de llama ionizada (FID), el cual más que ser un sistema sensible a concentraciones, responde al número de átomos de carbono que entran al detector por unidad de tiempo y producen iones y electrones, capaces de conducir electricidad a través de la llama, por lo cual es un detector sensible a las masas y cambios en el volumen de inyección que puede conllevar a errores que se compensan al establecer la relación Área del analito / Área del estándar interno [14].

El análisis cromatográfico para determinación de etanol en la fase de vapor requirió en general, de una dilución de 10 veces para cada muestra de la fase vapor analizada, debido a las altas concentraciones que presenta el etanol en el destilado. Para ambas fases se empleó una preparación de 20  $\mu$ L de muestra más 200  $\mu$ L del estándar interno aforadas a 10 mL con agua destilada, de los cuales se inyectó 1  $\mu$ L al cromatógrafo.

Para la determinación de congéneres en la fase líquida, es decir, en las muestras de fondo no hubo dilución, las muestras se prepararon agregando 25  $\mu$ L de estándar interno a 500  $\mu$ L de la muestra a analizar, mientras que, para la fase vapor (muestras de tope) se preparó una dilución de 10 veces, a partir de 100  $\mu$ L de muestra, 25  $\mu$ L de estándar interno y se completó con 875  $\mu$ L de agua para completar un volumen de 1 mL. Para ambas muestras se inyectó 1  $\mu$ L al cromatógrafo.

#### Tratamiento de datos experimentales

Una vez obtenidas las concentraciones del etanol y congéneres presentes en las muestras de las fases líquida y vapor para mosto de *Agave cocui*, se empleó el software StatGraphics Centurion XV para un análisis de varianza simple de los datos (ANOVA), con el fin de determinar

Compuesto	Fase Líquida		Fase Vapor	
	Razón-F	Valor-P	Razón-F	Valor-P
Acetaldehído	1.26	0.2919	0.04	0.9584
Acetato de etilo	0.79	0.4585	0.03	0.9711
Metanol	0.10	0.9016	0.17	0.8467
Etanol	0.05	0.9554	0.05	0.9554
Alcohol isobutílico	0.46	0.6333	0.00006	0.9999
Alcohol isoamílico	0.42	0.6574	0.01	0.9891
Furfural	0.01	0.9923	0.004	0.9962

Tabla 1: ANOVA Simple para las concentraciones medidas en cada fase.

si existen o no diferencias significativas entre los tres conjuntos de datos y así establecer si es posible trabajar con los valores promedios de las tres mediciones para cada compuesto evaluado. Posteriormente, se empleó el software CurveExpertPro 2.0.4 para ajustar los datos al modelo matemático que mejor los represente con la finalidad de minimizar los diferentes errores involucrados en los resultados. Finalmente, se validan los modelos matemáticos con el StatGraphics para determinar si los datos experimentales son estadísticamente representados por dichos modelos matemáticos.

## Resultados y Discusión

Los análisis de varianza simple (ANOVA) para las concentraciones determinadas de etanol y congéneres (acetaldehído, acetato de etilo, metanol, alcohol isobutílico, alcohol isoamílico y furfural) presentes en el mosto de *Agave cocui* se reportan en la Tabla 1.

La intención principal del análisis de varianza de un factor es la de comparar las medias de los diferentes niveles (grupos de medida). Para el caso de estudio se compararon las medias de los tres grupos de mediciones realizadas de las concentraciones de los diferentes componentes de los mostos de *Agave cocui*. Los resultados del análisis muestran un componente entre-grupos (razón-F) y, un componente dentro-de-grupos (valor-P). La razón-F, es el cociente entre el estimado entre-grupos y el estimado dentro-de-grupos. Puesto que el valor-P de la razón-F en todos los componentes es mayor o igual que 0.05, no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de los componentes analizados entre un grupo de medición y otro, con un nivel del 95.0 % de confianza.

Por otra parte, se aplicó un procedimiento de comparación múltiple para determinar cuáles medias son significativamente diferentes de otras. No hay diferencias estadísticamente significativas entre cualquier par de medias, con un nivel del 95.0 % de confianza, por lo que no existen diferencias estadísticamente significativas entre aquellos los grupos de medidas comparados. El método empleado actualmente para discriminar entre las medias es el procedimiento de diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Con este método hay un riesgo del 5.0 % al decir que cada par de medias es significativamente diferente, cuando la diferencia real es igual a 0.

Modelo matemático ajustado	R <sup>2</sup> (%)
$C_{1L} = 34,288214 + 0,151847 V_{muestra} - 6,221057 \cdot 10^{-3} V_{muestra}^2 + 6,425015 \cdot 10^{-5} V_{muestra}^3 - 1,975995 \cdot 10^{-7} V_{muestra}^4$	90.45
$C_{1V} = \frac{2,63655 \cdot 10^8 + 2,06315 \cdot 10^8 V_{muestra}}{1 + 4,71804 \cdot 10^5 V_{muestra} + 1,59 \cdot 10^4 V_{muestra}^2}$	93.94
$C_{2L} = \frac{22,9406 \times 1,44766 + 6,04521 V_{muestra}^{0,787397}}{1,44766 + V_{muestra}^{0,787397}}$	90.94
$C_{2V} = \frac{-9,67898 \times 4,99070 \cdot 10^5 + 1,98509 \cdot 10^9 V_{muestra}^{-0,913939}}{4,99070 \cdot 10^5 + V_{muestra}^{-0,913939}}$	97.23
$C_{3L} = 5,55805 + 0,160498 V_{muestra} - 4,698774 \cdot 10^{-3} V_{muestra}^2 + 5,013318 \cdot 10^{-5} V_{muestra}^3 - 1,609418 \cdot 10^{-7} V_{muestra}^4$	92.88
$C_{3V} = 12,557918 + 2,29419 V_{muestra} - 4,032368 \cdot 10^{-2} V_{muestra}^2 + 2,20395 \cdot 10^{-4} V_{muestra}^3 - 2,050791 \cdot 10^{-7} V_{muestra}^4$	83.54
$C_{4L} = \frac{9,86868 \times 3,2291 \cdot 10^7 + 0,678163 V_{muestra}^{3,99535}}{3,2291 \cdot 10^7 V_{muestra}^{3,99535}}$	97.87
$C_{4V} = \frac{88,015150}{1 + \left(\frac{V_{muestra}}{91,208062}\right)^{2,85754}}$	95.74
$C_{5L} = \frac{7,25317 \times 1,97164 \cdot 10^4 + 0,949992 V_{muestra}^{2,66446}}{1,97164 \cdot 10^4 + V_{muestra}^{2,66446}}$	90.04
$C_{5V} = \frac{660,973 - 2,47063 V_{muestra}}{1 + 0,0561685 V_{muestra} + 2,47375 \cdot 10^{-4} V_{muestra}^2}$	97.46
$C_{6L} = \frac{30,7046 \times 2289,77 + 3,25938 V_{muestra}^{2,11403}}{2289,77 V_{muestra}^{2,11403}}$	96.78
$C_{6V} = \frac{1865,47 - 11,815 V_{muestra}}{1 + 8,8383 \cdot 10^{-3} V_{muestra} + 3,20765 \cdot 10^{-4} V_{muestra}^2}$	96.84
$C_{7L} = \frac{45,2489 + 3,4774 V_{muestra}}{1 + 0,0417548 V_{muestra} - 1,99232 \cdot 10^{-4} V_{muestra}^2}$	98.43
$C_{7V} = \frac{5,72509 + 2,30237 V_{muestra}}{1 + 0,0483482 V_{muestra} - 2,00543 \cdot 10^{-4} V_{muestra}^2}$	98.68

Tabla 2: Modelos matemáticos ajustados.

Debido a que no existen diferencias estadísticamente significativas entre las tres mediciones realizadas para cada las concentraciones de cada uno de los componentes de los mostos de *Agave cocui*, se emplearon las dos primeras mediciones determinar el modelo matemático que mejor ajusta a dichos datos y la tercera para validar dichos modelos.

En la Tabla 2 se muestran para cada componente en ca-

da fase, la ecuación del modelo matemático que mejor representa los datos experimentales para determinar la concentración de cada componente (Ci) en función del volumen de muestra (Vmuestra en mL) en cada punto de ELV, así como el R<sup>2</sup> del modelo ajustado al realizar un análisis de regresión no lineal para verificar que los modelos determinados ajustan, para lo cual emplea mínimos cuadrados no lineales. El ajuste matemático y estadístico de los datos se hace mediante un proceso de

Fase	Componente	Error absoluto (mg/L)			Error relativo (%)		
		Mínimo	Promedio	Máximo	Mínimo	Promedio	Máximo
Líquido	1	0.021	1.26	3.88	0.067	3.72	12.60
	2	0.046	0.31	1.42	0.65	4.17	15.70
	3	0.030	0.51	2.01	0.32	5.41	19.52
	4	0.005	0.24	0.53	0.046	6.25	26.10
	5	0.006	0.43	1.26	0.53	13.06	33.81
	6	0.250	2.80	5.29	0.89	21.89	47.02
	7	0.056	3.59	7.81	0.033	4.15	10.96
Vapor	1	0.34	9.77	39.11	0.42	5.28	13.55
	2	0.97	21.32	84.89	2.10	18.53	45.72
	3	0.083	5.64	23.86	0.22	9.55	35.99
	4	0.22	2.94	7.85	0.26	7.23	37.11
	5	1.67	16.32	34.75	0.45	22.69	52.41
	6	1.78	38.37	166.39	0.35	24.73	138.35
	7	0.0097	3.02	6.96	0.052	6.00	11.13

Tabla 3: Errores para las concentraciones calculadas a partir de los modelos matemáticos ajustados.

estimación que termina luego de varias iteraciones, punto en el cual la suma de cuadrados residual se aproxima al mínimo.

Todos los modelos ajustados que se presentan para cada fase son válidos para mostos de *Agave cocui* en el intervalo de temperaturas de ebullición de la mezcla multi-componentes durante la destilación (94-102°C).

El estadígrafo  $R^2$  ajustado por grados de libertad indica que el modelo, así ajustado, explica en términos de porcentaje la variabilidad en las concentraciones de cada uno de los componentes. Los resultados mostrados muestran los intervalos asintóticos para un nivel de confianza del 95.0 %.

Para todos los compuestos se puede observar una  $R^2 > 90$  % lo cual indica que en todos los casos el modelo ajustado proporciona una buena variabilidad de las concentraciones de los componentes estudiados en función del volumen de la destilación; excepto para el metanol en la fase de vapor donde la  $R^2$  es 83,54 %, debido a que la variación en las concentraciones de este compuesto en el destilado obedecen a la no uniformidad del calentamiento durante el proceso de destilación, lo que conlleva a la producción de un cocuy de una bebida de baja calidad.

Los modelos matemáticos ajustados, se validaron para un conjunto de datos experimentales de volumen y concentración arrojando errores absolutos promedio menores que 5 mg/L para la fase líquida, mientras que, en la fase de vapor se obtuvieron errores absolutos promedio mayores que 15 mg/L para algunos componentes analizados.

Los errores absolutos y relativos promedio calculados para cada uno de los componentes tanto en fase líquida como de vapor, correspondientes a los modelos matemáticos ajustados se muestran en la Tabla 3.

En general, para las primeras fracciones de la destilación se presentan menores errores en la fase de vapor,

mientras que, en la fase de líquida las primeras fracciones presentan un mayor alejamiento de los modelos propuestos. En el intervalo de temperatura estudiado (94-102°C). Todos los modelos ajustados permiten predecir las concentraciones de los componentes estudiados en los mostos de *Agave cocui* a partir de los volúmenes de muestra que se tomen durante el proceso de destilación.

Los errores promedio en las estimaciones de los modelos para la fase líquida, son menores al 5 % y pueden emplearse para estimar las concentraciones de los componentes de los mostos de *Agave cocui* con buena precisión, ya que las desviaciones de dichos valores con respecto a los experimentales, se encuentran dentro del intervalo permisible de error para este tipo de trabajo. Los modelos para la fase de vapor que presentan errores mayores del 5 % pueden ser usados para predecir las concentraciones, considerando el error que se introduce en la determinación.

### Conclusiones

Los modelos matemáticos que ajustan los datos experimentales del equilibrio líquido vapor a presión constante para mostos de *Agave cocui* proporcionan una buena variabilidad de las concentraciones de los componentes estudiados en función del volumen de la destilación; excepto el metanol en la fase de vapor. Todos los modelos ajustados, se validaron para un conjunto de datos experimentales de volumen y concentración arrojando errores absolutos promedio menores que 5 mg/L para la fase líquida, mientras que, en la fase de vapor se obtuvieron errores absolutos promedio mayores que 15 mg/L para algunos componentes analizados. En general, los modelos para la fase líquida pueden emplearse para estimar las concentraciones de los componentes de los mostos de *Agave cocui* con buena precisión, ya que las desviaciones de dichos valores con respecto a los experimentales, se encuentran dentro del intervalo permisible de error para este tipo de trabajo, mientras que, los modelos para la fase de vapor pueden ser usados para predecir las concentraciones, considerando el error que se introduce

en la determinación; lo cual es importante para modelar y simular el proceso de destilación artesanal de mostos de *Agave cocui* permitiendo así contribuir con el mejoramiento de la calidad de la bebida alcohólica obtenida.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Sr. Yoel Medina (productor de cocuy) y Asociación Falconiana de Cocuy (ASOFSCOCUY) su gran disposición para colaborar con la realización de este trabajo.

### Referencias

- [1] Yegres, F.; Fernández, G.; Padin, C.; Rovero, L.; Richard, N. 2003. "Saccharomyces cerevisiae en la fabricación del licor de Cocuy". *Revista de la Sociedad Venezolana de Microbiología*, 23: 51-54.
- [2] González, C. 2001. "Noticia histórica sobre el Cocuy (Agave cocui)". *Croizatia*, 2(3): 173-176.
- [3] López, J.; Morales, R. 2000. "Evaluación química analítica de la calidad de la bebida alcohólica obtenida de la planta agave cocuy, a los fines de garantizar su consumo humano y su posible correlación con algunos parámetros de producción". Informe final para Fundacite Falcón, Coro, Venezuela: 57-68.
- [4] Servicio Autónomo de la Propiedad Intelectual. 2001. "Boletín de la Propiedad Industrial". No.445 Resolución 0287, Venezuela.
- [5] Ventura, J. 2001. "Caracterización del proceso de producción artesanal del Cocuy Pecayero", Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda, Tesis de Ingeniería Industrial, Venezuela.
- [6] Leal, I.; Moran, H.; Medina, J.; Jaimes, L. 2011. "Evaluación de la diferencia en la composición de volátiles mayoritarios entre cocuy de agave y licor fraudulento comercializado como cocuy". *Multiciencias*, 11(4): 339-344.
- [7] Valderrama, J. O.; Faúndez, C. A.; Toselli, L. A. 2012. "Advances on modeling and simulation of alcoholic distillation. Part 1: Thermodynamic modeling". *Food and Bioproducts Processing*. 90(4): 819-831. doi: 10.1016/j.fbp.2012.04.004
- [8] COVENIN. 2001. "Cocuy pecayero". Norma 3662, Fondonorma. Caracas - Venezuela: 9.
- [9] Iñiguez, J. 2010. "Algunas consideraciones teórico-prácticas sobre la destilación intermitente en alambique simple de mostos fermentados y ordinarios. Parte I: Algunas Definiciones y Conceptos fundamentales". *Revista Electrónica Ingeniería Primero*, 17: 31-51.
- [10] Ministerio del Poder Popular para la Ciencia, Tecnología e Innovación. 2010. "Inaugurada unidad piloto para procesamiento de Agave Cocui": 1-2 <http://www.mcti.gob.ve/actualidad/noticias/inaugurada-unidad-piloto-para-procesamiento-de-agave-cocui>.
- [11] Smith, J.; Van Ness, H.; Abbott, M. 2007. "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química". McGraw Hill Interamericana, México.
- [12] Prausnitz, J.; Lichtenthaler, R.; Comes, E. 2001. "Termodinámica molecular de los equilibrios de fase líquida". Prentice Hall, Madrid.
- [13] Scanavini, H.; Ceriani, A.; Cassini, C.; Souza, E.; Maugeri, F.; Meirelles, A. 2010. "Cachaca una producción a escala de laboratorio en un alambique: modelado y simulación computacional". *Food Process Eng*, 33(1): 226-252.
- [14] Skoog, D.; Leary, J. 1994. "Análisis Instrumental". McGraw Hill Interamericana, España.