

Universidad Autónoma Metropolitana-Izatapalapa
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

Tesis de Maestría

Estrategias de Control de pH en Reactores
de Neutralización

M.I.Q. Omar Galán Domingo

1994

Agradecimientos:

Al Centro de Investigación en Polímeros (CIP) por el apoyo económico (galardón estudiantil) otorgado a través de su programa de formación de recursos humanos, el cual hizo posible la realización de este trabajo.

A los asesores del proyecto: Dr. José Alvarez Ramírez y Dr. Jesús Alvarez Calderón, por sus valiosas sugerencias.

CONTENIDO

Capítulos

1.0 Introducción	1
2.0 Antecedentes del Problema del Control de pH	3
3.0 Aspectos Industriales del Control de pH	10
3.1 Selección del Agente Neutralizante	10
3.2 Selección y Mantenimiento del Electrodo de pH	11
3.3 Problemas de Implementación del Control de pH	11
3.4 Definición del Problema del Control de pH	13
4.0 Modelo Matemático para las Reacciones Acido/Base y Reactores de Neutralización	15
4.1 Invariantes Químicos en Sistemas de Reacción Acido/Base (Especies Químicas Equivalentes)	15
4.1.1 Acido Monoprotónico / Base Fuerte	16
4.1.2 Selección de los Invariantes Químicos	17
4.1.3 Condición de Electroneutralidad	17
4.2.1 Acido Diprotónico / Base Fuerte	19
4.2.2 Selección de los Invariantes Químicos	20
4.2.3 Condición de Electroneutralidad	20
4.3.1 Efecto del Agente Amortiguante	22
4.3.2 Selección de Invariantes Químicos	23
4.3.3 Condición de Electroneutralidad	23
5.0 Dinámica a Lazo Abierto del Reactor de Neutralización	25
5.1 Balances de Conservación de Materia	25

6.0 Estimación de Parámetros de una Corriente de Composición Desconocida	30
6.1 Modelos para el Acido Ficticio Equivalente (MAFE'S)	31
6.2 Estimación No Lineal de Parámetros	32
7.0 Control No Lineal Retroalimentado	36
7.1 Problema del Control Acotado	39
7.2 Partición sobre el Conjunto de Estados X Inducidos por las Cotas del Control	40
7.3 Posibilidad de Puntos Críticos Indeseables	41
7.4 Demostración de Punto de Equilibrio Unico bajo Saturación	41
7.5 Dinámica dentro del Conjunto X	44
7.6 Estrategias de Control de pH	48
7.6.1 Control Retroalimentado No Lineal Perfecto	49
7.6.2 Control Linealizado alrededor del Control (v) y la Concentración de Entrada (x_{1e})	49
7.6.3 Control Convencional	50
7.6.4 Estimación de los Estados del Sistema	52
7.6.5 Control de pH Auto-sintonizado	55
8.0 Ejemplo Comparativo del Desempeño de las Estrategias de Control	59
8.1 Modelo Matemático del Reactor Experimental de Neutralización	59
8.2 Dinámica del Reactor de Neutralización	61
8.2.1 Reactor de Neutralización	61
8.2.2 Control Retroalimentado No Lineal	63

8.2.3 Control Linealizado alrededor del Control (v) y la Concentración de Entrada (x_{2e})	65
8.2.4 Control Convencional	65
8.3 Modelos de Parámetros Ajustables en Línea	65
8.3.1 Perturbaciones en la Composición de Entrada del Reactor Experimental y Curvas de Titulación Aproximadas	66
9.0 Conclusiones	78
10.0 Referencias	81

1.0 INTRODUCCIÓN

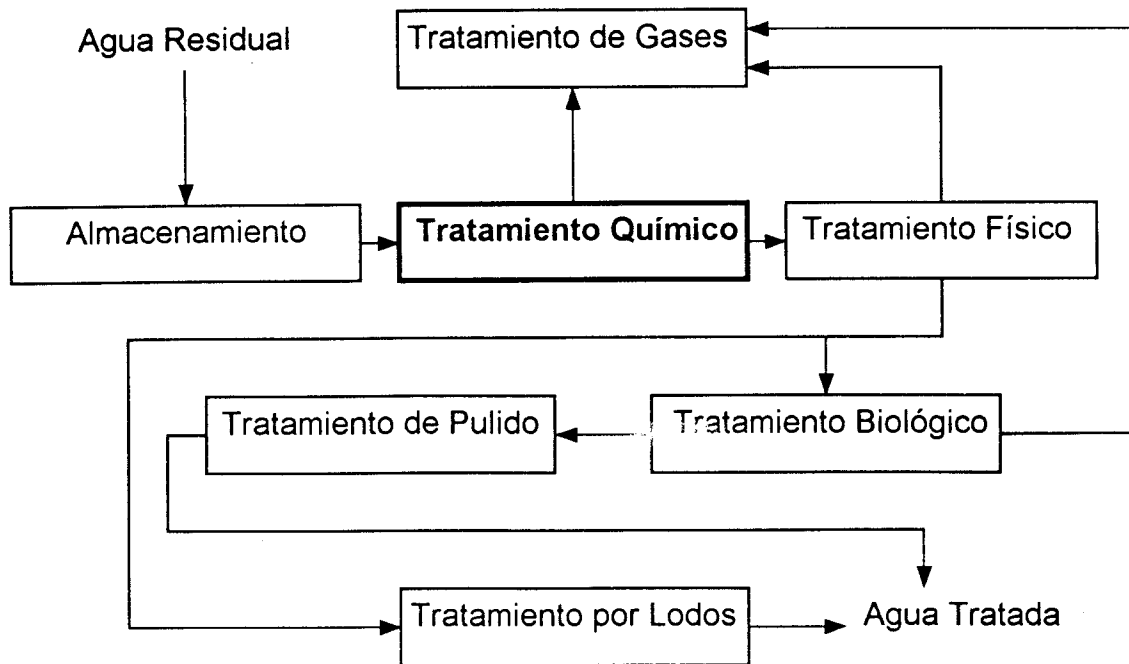
La creciente necesidad del reciclaje de corrientes de procesos ya sea por razones económicas o ecológicas, ha motivado el estudio de sistemas de tratamiento novedosos, así como también la mejora de los existentes. Entre estos procesos se encuentran los biológicos y químicos, en donde la variable pH tiene un papel primordial en la operación eficiente de estos. Por ello, este trabajo se dirige al estudio de los principales factores regulatorios involucrados en el ajuste del pH de corrientes de desecho en un tanque de neutralización de mezcla perfecta.

Los compuestos orgánicos e inorgánicos en aguas residuales industriales y domésticas pueden ser removidos eficientemente por medio de tratamientos químicos y biológicos. Una de las áreas más críticas del control de aguas contaminantes, donde además es necesaria una gran cantidad de investigación básica, es el tratamiento y disposición de aguas provenientes de procesos petroquímicos primarios, secundarios y de transformación (Bush, 1976). La característica principal de estas aguas es su alta carga de componentes ácidos y/o básicos, lo cual en muchos casos dificulta su tratamiento por métodos convencionales como las lagunas aerobias y reactores anaerobios (Davis y Cornwell, 1991).

La mayor parte de los tratamientos de las aguas residuales funcionan eficientemente a condiciones de pH cercanas a la neutralidad. Para aguas con altas cargas de ácido y/o base, es necesario llevar a cabo un tratamiento químico preliminar para regular el pH en el rango de 6.75 a 7.25 (Mavinic y Anderson, 1984; Ripley y Converse, 1986).

Los metales pesados deben ser eliminados de las aguas residuales para evitar la contaminación de suelos y corrientes de aguas subterráneas. La remoción de estos metales como lo son: As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, puede ser realizada en un medio básico, pH = 8.09 (Wangen y Williams, 1982).

Los procesos de neutralización de mezclas de ácidos y bases en corrientes de desperdicio, puede ser importante por varias razones: (1) Para prevenir la corrosión y daños de materiales de construcción, (2) Permite reciclar corrientes de servicio, (3) Como un tratamiento preliminar, permitiendo operaciones más efectivas de los tratamientos biológicos, (4) Para proteger ecosistemas.



Sistema de tratamiento biológico para el reciclaje de aguas residuales.

Como se muestra en el diagrama de flujo, la primera etapa en el tratamiento biológico de aguas residuales, consiste en un **tratamiento químico** preliminar de estas, en el cual se realizan diversas reacciones para destruir la naturaleza coloidal de la materia orgánica en suspensión (floculación y coagulación), así como también el ajuste del pH. Los sistemas de acondicionamiento de aguas (ajuste del pH), en los tratamientos biológicos convencionales (Wentz, 1989) hacen uso de tanques de almacenamiento voluminosos y grandes cantidades de agentes amortiguantes (p. ej. bicarbonato de sodio, NaHCO_3) con esto se reduce el efecto de dichas perturbaciones en el pH, pero con el efecto adverso del aumento de los costos de operación (Okey *et. al.*, 1978). Así, la necesidad de disminuir el uso de espacio físico y el gasto de recursos (como tanques de almacenamiento y reactivos amortiguantes), aunado a los requerimientos de pH exigidos por los procesos posteriores al tratamiento químico, son los móviles para el estudio de los principales factores involucrados en los procesos de neutralización y en el desarrollo e implementación de estrategias de control de pH.

2.0 ANTECEDENTES DEL PROBLEMA DEL CONTROL DE pH

En los últimos 20 años muchos trabajos de investigación tanto teóricos como experimentales han intentado darle solución al problema del control de pH en tanques agitados continuos sin éxito aparente. Las diversas estrategias de control propuestas carecen de los elementos de sencillez y robustez para poder ser llevados a la práctica. El problema de pH ha sido identificado en la literatura como difícil dada la no linealidad asociada con este, esto se refleja en la curva de titulación (mapa entrada-salida) del sistema y aun permanece como un problema abierto. En esta revisión se muestran los principales trabajos que manifiestan el grado de avance que se ha logrado en esta línea de investigación,

La dinámica y control de pH en tanques agitados ha sido tratada extensamente en la literatura. Entre los autores pioneros se encuentra McAvoy *et. al.* (1972), el cual desarrolló un modelo matemático riguroso para el caso específico de la neutralización de soluciones de ácido acético con hidróxido de sodio. Su modelo se fundamenta en ecuaciones de balances de materia, equilibrio químico y electroneutralidad. Para establecer los balances de materia, utiliza el concepto de concentración de invariantes y destaca la importancia de éstos, en el modelado y conceptualización de los sistemas de neutralización. En su trabajo, se establece una comparación entre una estrategia de control óptimo y técnicas estándares de Ziegler-Nichols para un reactor de tanque agitado, cuyos desempeños son verificados experimentalmente.

La presencia de ácidos débiles, bases y sus sales, en las corrientes residuales, afectan la capacidad de amortiguamiento de éstas, por ello, el uso de controladores retroalimentados convencionales de ganancia fija, sintonizada para el tratamiento de aguas residuales con cierta concentración de agentes amortiguantes, frecuentemente proveen una respuesta no satisfactoria cuando la concentración de estos cambia. Bajo estas condiciones de variación, Gupta y Coughanowr (1978), proponen una metodología práctica para el control de pH en tanques agitados con dinámica de flujo de primer orden, variando las ganancias del controlador con el tiempo y tomando en consideración el retraso en la variable de control medida (pH). El método propuesto de identificación y control es simulado y posteriormente aplicado al control experimental de un reactor de neutralización con un sistema (H_3PO_4 -NaOH-NaHCO₃).

El ajuste del pH de corrientes residuales que contienen ácidos minerales fuertes que destruyen los agentes amortiguantes tales como los bicarbonatos y carbonatos,

dificultan la neutralización de las mencionadas aguas. Okey *et. al.* (1978), presentan resultados de laboratorio y estudios de campo en problemas centrales en el tratamiento de aguas residuales, como lo son la ausencia y/o presencia de especies amortiguadoras. En este estudio se establece la eficiencia y economía que presenta un sistema de neutralización de una sola etapa, empleando controles *on-off*, utilizando pequeñas cantidades de bicarbonato de sodio como agente amortiguante.

Dada la complejidad del problema de pH en corrientes multicomponentes, se requiere del planteamiento de modelos matemáticos capaces de proporcionar información que facilite la implementación de sistemas de control eficientes. En otro enfoque, Gustafsson y Waller (1983), presentan un acercamiento para derivar modelos dinámicos para reacciones ácido/base. El tratamiento se basa en el uso de la teoría química de reacciones invariantes (Waller y Makila, 1981), que es una generalización del concepto utilizado por McAvoy *et. al.* (1972). Este acercamiento no resulta en un modelo dinámico, pero el tratamiento sistemático revela las características básicas del proceso y da un punto de partida natural para el diseño de estrategias y sistemas de control.

En el trabajo de Gustafsson y Waller (1983), se hace mención sobre el problema práctico del control de pH, el cual se ha frustrado en muchos ensayos, porque los cambios en la capacidad de amortiguamiento de las corrientes cambia la cantidad de ácido o base requerida para un cierto pH deseado. Debido a que el grado de amortiguamiento depende de la concentración y de los tipos de sales disueltas en la corriente residual, que usualmente no son posibles medirlas directamente. Por ello, se hace uso de un observador de estados los cuales poseen la información necesaria para implementar un lazo de control lineal con retroalimentación de estados. El problema de control es formulado en términos de retroalimentación multivariable con estimación de estados utilizando algún estimador tipo filtro de Kalman. Así, el modelo obtenido provee los fundamentos para el diseño de lazos de control retro y prealimentados de pH, que es una aplicación directa de una forma de control adaptativo basado en un modelo. El desempeño de esta ley de control es probada con un gran número de simulaciones numéricas. Dado que no existe garantía de convergencia en el observador, este esquema adolece de aplicación práctica.

Otras técnicas basadas en control no lineal han sido propuestas para llevar a cabo el control de sistemas no lineales (como los sistemas de neutralización). Kravaris y Chung (1987), presentan un método para transformar un sistema no lineal en un sistema completamente o parcialmente lineal, con el cual se desarrolla una ley de control para dicho sistema. El gran problema surge cuando dicha ley de control se sintoniza con ganancias fijas, no es capaz de mantener el sistema en las condiciones de operación deseadas bajo perturbaciones en la capacidad amortiguadora de la corriente, como se mencionó en el trabajo de Gupta y Coughanowr (1978).

Parrish y Brosilow (1988), utilizan una estrategia conocida como Control Inferencial No Lineal, para la cual se realiza una linealización de la salida del sistema seleccionando los esfuerzos de control como si el proceso no lineal siguiera la trayectoria de uno lineal. Esta estructura centra su atención en el uso de medidas factibles (p. ej. pH en el reactor) para inferir como las perturbaciones influyen en el proceso. El desempeño de esta estrategia es evaluada con simulaciones numéricas, pero carece de importancia en la aplicación del control de pH, dado que, necesita demasiada información con respecto a los parámetros del proceso en cuestión.

Las aguas residuales de muchos procesos industriales contienen diferentes tipos de ácidos, bases y sus sales en varias concentraciones, por ello la neutralización esta sujeta a grandes dificultades. Williams *et. al.* (1990), presentan una estrategia de control de pH en línea para aguas residuales multicomponentes. La neutralización es acompañada por un proceso de inyección de soluciones neutralizadoras en varios puntos de la línea que transporta la corriente residual. Este procedimiento provee la información necesaria para evaluar los parámetros (concentración de entrada y energía libre de Gibbs de disociación) de un ácido ficticio. Utilizando tres medidas de pH/concentración de base y con un método de mínimos cuadrados se obtienen los valores de los parámetros del ácido ficticio con el cual se genera una curva de titulación para el proceso. El uso de este modelo no lineal aproximado no es necesariamente riguroso pero contiene las principales características del proceso. Para un control eficiente, este modelo es adaptado en la medida que la composición de la corriente cambia. El control es probado en un amplio rango de composiciones de las aguas residuales, mostrando un rápido y efectivo desempeño. Esta estrategia centra su atención al control de pH de una manera más realista y fue de gran ayuda en este trabajo.

Los problemas asociados con el control de pH se caracterizan por su no linealidad reflejada en la curva de titulación de la corriente del proceso. Dada una estructura no lineal del modelo dinámico, Wright y Kravaris (1991), han desarrollado el diseño de controladores no lineales para estos sistemas. La estrategia consiste en definir un nuevo objetivo de control (que se puede interpretar físicamente como un ácido fuerte equivalente) el cual es lineal en los estados, para los cuales se establecen leyes de control lineal. Este ácido equivalente es un modelo reducido para el cual sus parámetros pueden ser calculados en línea a partir de medidas de pH dada una curva de titulación nominal del proceso. En este trabajo el modelo matemático utilizado es el que aparece originalmente en McAvoy *et. al.* (1972) y el generalizado por Gustafsson y Waller (1983). La debilidad de este enfoque es la necesidad de requerir demasiada información sobre la composición de la corriente, que generalmente no es factible obtenerla en una corriente residual industrial.

Los procesos de neutralización son comúnmente modelados como sistemas de una entrada y una salida, con una dinámica de primer orden. Desafortunadamente, la ganancia del proceso cambia drásticamente con un pequeño cambio en la composición. Para un buen desempeño de un sistema de control de pH, es necesario un modelo de la curva de titulación, la cual describe la ganancia no lineal del proceso. Gulaian y Lane (1990), presentan una técnica de estimación la cual utiliza como parámetros un conjunto base de curvas de titulación. En este trabajo, se establece un modelo matemático similar al presentado por Wright y Kravaris (1991), pero se plantea una estrategia de control adaptativa, para un controlador proporcional-integral. La estrategia mencionada tiene un buen desempeño y esto se verifica con pruebas en planta piloto.

Jayadeva *et. al.* (1990), presentan una estrategia de control en base a un modelo de referencia, el cual es sencillo en comparación con muchos de diseños propuestos anteriormente. El modelo matemático del sistema de neutralización es el propuesto por McAvoy *et. al.* (1972), pero especializado para un sistema ácido/base fuerte. Encontrando una expresión para la dinámica de pH, y aplicando la teoría de control no lineal desarrollan una estrategia de control para este sistema. Utilizando un controlador proporcional-integral no lineal controlan su modelo bajo perturbaciones e incertidumbres en los parámetros. El desempeño de esta estrategia se ilustra con una gran cantidad de simulaciones numéricas.

En otro enfoque del problema de control no lineal de pH, Kulkarni *et. al.* (1991) y Shulkla *et. al.* (1993), diseñaron una estrategia de control en base a un modelo interno para un sistema de una entrada y una salida. En estos trabajos se describe una metodología simple para diseñar un controlador no lineal de pH basado en un modelo interno (García y Morari, 1982), para un tanque de neutralización agitado. El modelo matemático desarrollado para la aplicación es el propuesto por McAvoy *et. al.* (1972), particularizado para el caso ácido/base fuerte. Se muestran simulaciones que ilustran un buen desempeño del control en presencia de perturbaciones, pero no toman en cuenta las variaciones en la composición que para estos sistemas resulta de gran importancia.

Desde el punto de vista del control de pH, los problemas asociados con éste son la no linealidad del proceso y la variación de la composición de las corrientes a neutralizar. Tomando en cuenta estas dificultades Yih-Juinn y Cheng-Ching (1993), proponen un esquema el cual es una modificación de la metodología utilizada por Gulaian y Lane (1990). El modelado matemático se basa en los trabajos de Gustafsson y Waller (1983) y Wright y Kravaris (1991). La idea principal es tratar de encontrar una combinación lineal de curvas de titulación de composición conocida para representar la curva de titulación del proceso en un instante dado. Estas curvas forman un banco de funciones y las seleccionadas para un caso dado deben satisfacer la condición de formar un conjunto ortogonal, para esto proponen un algoritmo denominado minimización del promedio de desviación absoluta. Construida la curva de titulación en línea es posible ajustar las ganancias del controlador y sintonizarlas utilizando un criterio como el Ziegler-Nichols u otro cualquiera. El desempeño de la estrategia de control se ilustra con simulaciones numéricas.

Jietae *et. al.* (1993), retoma algunas de las ideas propuestas por Wright y Kravaris (1991) e introduce una variante del uso de un ácido fuerte equivalente de tres parámetros libres (concentraciones de ácido y base equivalente y constante de disociación). Para ajustar estos parámetros y sintonizar las ganancias del control no lineal (PI), se hace uso de un método de identificación (*relay feedback*). La principal desventaja de este enfoque del ácido equivalente, se presenta cuando soluciones de ácidos débiles o amortiguantes están presentes, donde el modelo de tres parámetros resulta sobreparametrizado, teniendo como consecuencia problemas numéricos para encontrar los parámetros libres .

Wong *et. al.* (1994) proponen la aplicación de una Ley Robusta de Control de pH No Lineal (RNCL) y realizan experimentos con el fin evaluarla. La RNCL consiste de una estructura no lineal de un Modelo de Control Interno (Garcia y Morari, 1982), que asegura una conveniente manipulación de la variable de entrada en presencia de errores de modelado. Las leyes de control basadas en la inversión exacta del modelo son extremadamente sensibles a los mencionados errores, por lo que se hace conveniente introducir robustez para reducir la sensibilidad del sistema de control. Para el caso específico de la aplicación exitosa (en simulaciones) de la RNCL en control de pH puede ser encontrada en (Shulka *et. al.*, 1993). La estrategia de control (RNCL) es una modificación del diseño de controladores IMC no lineales diseñados por Kulkarni *et. al.* (1991). La desventaja que presenta este esquema de control radica en la necesidad de información con respecto a los componentes de la corrientes, así como de las concentraciones de éstos. Como ya se ha mencionado esta información en la mayoría de los casos no es accesible. La estrategia es probada para el caso especializado de ácido/base fuerte (HCl-NaOH) perturbando la concentración de entrada, lográndose una respuesta en la señal de salida (pH) satisfactoria.

En la línea del diseño de una estrategia de control sustentada por experimentos Proll y Karim (1994) implementaron una ley de control de pH basada en un modelo autorregresivo no lineal (NARX). Este tipo de enfoque se utiliza en procesos donde modelos fundamentales a partir de primeros principios no están disponibles (Hernandez y Arkun, 1993). Como una primera etapa en el desarrollo de la ley de control se realiza una identificación del sistema (reactor de neutralización) en donde el sistema es excitado y se registran las entradas y salidas (concentración de ácido en la entrada y pH de salida). Un análisis en series de tiempo (Hamming, 1986) manifiesta la naturaleza de la señal de entrada, esto es para asegurarse que señales de baja frecuencia predominan sobre las de alta frecuencia (ruido). En el experimento se varían también en la entrada del reactor las cantidades de agentes neutralizante y amortiguante para simular una corriente residual. Durante la experimentación el sistema es sometido a perturbaciones en la entrada de tipo escalón en donde la respuesta del control no fue satisfactoria, presentando severas oscilaciones alrededor del pH de referencia (pH = 7.0). Es importante mencionar que modelos de este tipo (caja negra) desechan la teoría existente y no contribuyen a la comprensión de estos sistemas.

En este trabajo se establecen estrategias de control de pH de corrientes residuales ácidas ó alcalinas, donde la dinámica del proceso es modelada vía un *Ácido Ficticio Equivalente (AFE)*, cuyos parámetros son estimados en línea. El desempeño de estas es evaluada con simulaciones numéricas.

Autor (es)	Año	Estrategia de Control
McAvoy et al.	1972	Control Óptimo
Gupta y Coughanowr	1978	Control Adaptativo
Okey et al.	1978	Control On/Off
Gustafsson y Waller	1981, 1983	Control Adaptativo
Parrish y Brosilow	1988	Control Inferencial
Williams et al.	1990	Control No Lineal Basado en Mediciones en Línea
Jayadeva et al.	1990	Control No Lineal (Modelo Interno)
Wright y Kravaris	1991	Control No Lineal (Ácido Fuerte Equivalente)
Kulkarni et al.	1991	Control No Lineal
Yih-Juinn y Cheng		
Shulka et al.	1993	Control No Lineal
Jietae et al.	1993	Control No Lineal (Relay Feedback)
Wong et al.	1994	Control Robusto No Lineal (RNCL)
Proll y Karim	1994	Control Adaptativo Basado en un Modelo Entrada-Salida (NARX)

Trabajos representativos del Estado del Arte en Control Avanzado de pH en Reactores de Neutralización.

3.0 ASPECTOS INDUSTRIALES DEL CONTROL DE pH (Brown, M., 1983 a,b)

La neutralización de corrientes industriales de desperdicio es un requerimiento común en estos días tanto en procesos de reciclaje como en la manufactura. Las normas establecidas exigen valores límites en el pH, ya sea para la descarga en sistemas de alcantarillado o en cuerpos de agua. En ambos casos el nivel debe mantenerse preferiblemente en 7 o cercano a este valor, por tres razones principales: minimizar el ataque químico sobre tuberías, bombas y otros módulos; reducir la posibilidad de reacciones indeseables con los constituyentes de las aguas residuales ; y proteger la vida de organismos acuáticos, particularmente de microorganismos utilizados en sistemas de tratamientos de aguas posteriores.

3.1 Selección del Agente Neutralizante

La mayoría de los desperdicios industriales se caracterizan por ser ácidos y muchos reactivos alcalinos son comúnmente usados para su neutralización. El carbonato de calcio (CaCO_3) es ciertamente el más barato, sin embargo, este es ligeramente soluble ($K_{ps} \approx 4.7 \times 10^{-9}$) por lo que tiene muchos problemas asociados con este hecho. Para su uso eficiente, este agente neutralizante debe estar en forma de una suspensión y un sistema especial de adición debe ser utilizado. La suspensión carbonato de calcio-agua no es muy estable (requiere agitación), por lo que algún sistema de limpieza de las líneas de transporte debe ser diseñado para evitar la incrustación de este sólido, que tiene como efecto el aumentando la potencia de bombeo o el daño de bombas. Otro problema asociado con la neutralización de ácidos como el sulfúrico (H_2SO_4) , clorhídrico (HCl) o fosfórico (H_3PO_4) con CaCO_3 , es la formación de precipitados insolubles y con esto la necesidad de su remoción periódica. Sin embargo, el CaCO_3 también tiene la ventaja de formar compuestos complejos con los metales pesados, por lo que el uso para estos fines es eficiente. Otro agente neutralizante que es más simple de manejar que el carbonato de calcio es el amoniaco acuoso (NH_4^+), aunque sus vapores son tóxicos y requiere precauciones especiales. Su toxicidad aumenta en climas calientes, por lo que en estas situaciones se hace necesario el uso de sistemas de aspersión en recipientes que soporten altas presiones. Adicionalmente, cuando el amoniaco acuoso es utilizado, muchos de los compuestos producidos son nutrientes para los organismos que se encuentran en los cuerpos de agua receptores. Esto puede permitir el desarrollo excesivo de los microorganismos, generando otros problemas ecológicos (p. ej. eutropificación).

El hidróxido de sodio (NaOH) es posiblemente el mejor agente neutralizante de todos, porque la mayoría de los compuestos formados en sus reacciones son solubles, además puede ser mantenido en solución (sin la necesidad de agitación) o en forma sólida, requiriendo menor espacio de almacenamiento y menos precauciones de manejo que los otros agentes de neutralización.

3.2 Selección y Mantenimiento del Electrodo de pH

La experiencia escrita recopilada limita su atención al diseño de etapas, pero existen aun muchos problemas asociados con la operación. Muchos problemas físico-químicos están frecuentemente relacionados con el sensor de pH utilizado. Los problemas físicos caen generalmente están relacionados con el cubrimiento del electrodo por precipitados insolubles y aceites o por abrasión de sólidos suspendidos. Para estos casos traductores ultrasónicos son utilizados para reducir el cubrimiento del sensor, pero en muchos casos incrementa el problema. El lavado por solventes también puede ser efectivo, pero tiene el inconveniente que tienen que interrumpirse las mediciones durante de ciclo de limpieza. El ataque químico de las sales de sodio sobre el vidrio del electrodo (a pH menores de 10) disminuye la vida útil de este accesorio, en situaciones donde ácido fluorhídrico (HF) esta presente y $\text{pH} < 3$, los electrodos de antimonio deben ser usados.

La rutina de mantenimiento es uno de los aspectos más importantes en control de pH. Sin embargo, la experiencia muestra que las consideraciones de mantenimiento son frecuentemente ignoradas. El electrodo de pH requiere limpieza y re-calibración como mínimo dos veces por semana. La calibración debe ser llevada a cabo utilizando una solución amortiguadora cercana al valor de operación normal. Cada mes los sensores deben ser calibrados utilizando dos soluciones amortiguantes diferentes. En este punto cabe mencionar que para propósitos de control de pH, la medida de pH es fundamental y que desviaciones demasiado grandes de su valor verdadero, genera problemas posteriores para la dosificación adecuada de agente neutralizante.

3.3 Problemas de Implementación del Control de pH

Actualmente a nivel industrial, para la implementación de un control de pH no es suficiente determinar el flujo y valor del pH de la corriente de entrada al neutralizador. Para este fin, se realizan experimentos a nivel laboratorio y planta piloto para obtener

datos correctos para el diseño del sistema de control. También se toman en consideración el espacio para los tanques, agitadores, el rango de la carga, el tipo de neutralizante, la formación de lodos y la remoción de estos.

Por definición, la escala de pH posee problemas especiales. En forma general cada unidad de pH (de 3 a 4, de 4 a 5, etc.) requiere 10 veces más agente neutralizante que el previo. Sin embargo, esto se asume si ambos, ácido y base involucrados en la reacción son fuertes. Si la solución es débilmente básica (esto es, solamente una pequeña cantidad de las moléculas se disocian), entonces una cantidad mayor de neutralizante será requerida para un cambio en el pH.

El efecto del amortiguamiento (*buffering*), más otros factores como la demanda de neutralizante, sugiere valorar estos requerimientos tomando muestras representativas, para realizar pruebas de titulación. La curva de titulación resultante es un punto de partida para el diseño de la planta y da una idea del grado de factibilidad del control.

El punto de equivalencia (en una curva de titulación) indica cuando el desecho (ácido) ha sido consumido y el punto donde cualquier adición de neutralizante adicional causaría rápidos cambios en el pH. Desafortunadamente el punto de equivalencia es cercano a $\text{pH} = 7$, aquí el sistema es menos estable el pH cambia rápidamente.

Dada esta sensibilidad al cambio del pH en el punto de equivalencia, los sistemas de control utilizados en la industria son de dos tipos, on/off ó continuo multi-modo. El control on/off es utilizado cuando el tiempo de residencia es grande (tanques de neutralización voluminosos) y la adición de agentes amortiguantes auxilia a la neutralización (disminuye los cambios bruscos en el pH). El tipo multi-modo es muy popular en nuestros días porque pequeños tanques de neutralización pueden ser usados. Cuando se consideran dos o más etapas de neutralización, debe considerarse el uso de tanques de diferentes tamaños. Un control en cascada es muy efectivo cuando las cargas varían considerablemente. La primera etapa hace una cruda aproximación a la neutralización, en la segunda etapa que es al menos 10 veces más grande que la primera, la información de pH es usada para regular la primera etapa. Debe evitarse el uso de tanques de igual tamaño dado que pueden producirse problemas de oscilación en el pH de salida.

3.4 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA DE CONTROL DE pH

El identificar el problema asociado con el control de pH, hace posible seleccionar el tipo de modelo adecuado para analizar los sistemas de neutralización y además de proporcionar información de como seleccionar una estrategia de control adecuada a este propósito.

El problema principal en el control de pH, especialmente en aguas residuales industriales, es la adaptación a los cambios frecuentes en su composición y la gran sensibilidad que pueden presentar algunos sistemas no amortiguados al cambio de pH en la zona de neutralidad (pH=7.0). Como se observa (figura 1), existe una pendiente muy pronunciada en esa región, lo que implica una gran sensibilidad al flujo del agente neutralizador.

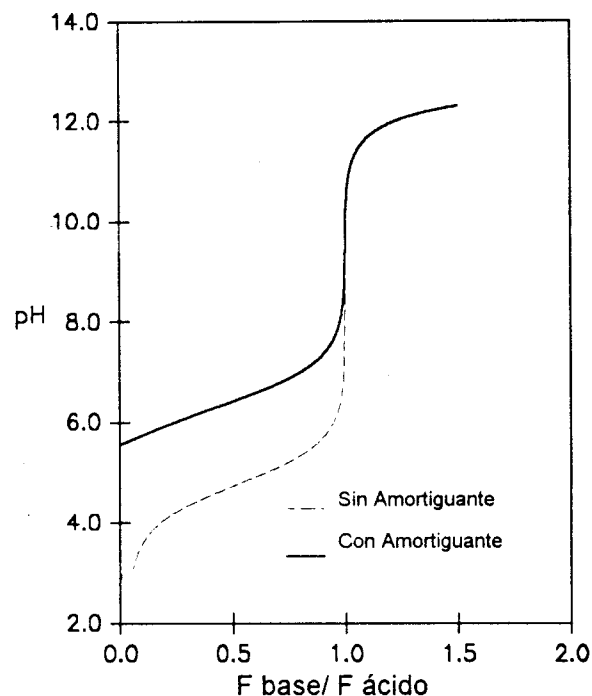


Figura 1. Efecto del agente amortiguante en la curva de titulación.

El valor del inverso de la pendiente $d(F_{\text{base}} / F_{\text{ácido}}) / dpH$, nos proporciona una medida de la sensibilidad o factor amortiguante (Stumm y Morgan, 1970). Esta sensibilidad puede ser reducida introduciendo al sistema agentes amortiguantes como los carbonatos y bicarbonatos, como se muestra (figura 2), en una ampliación de la zona de neutralización.

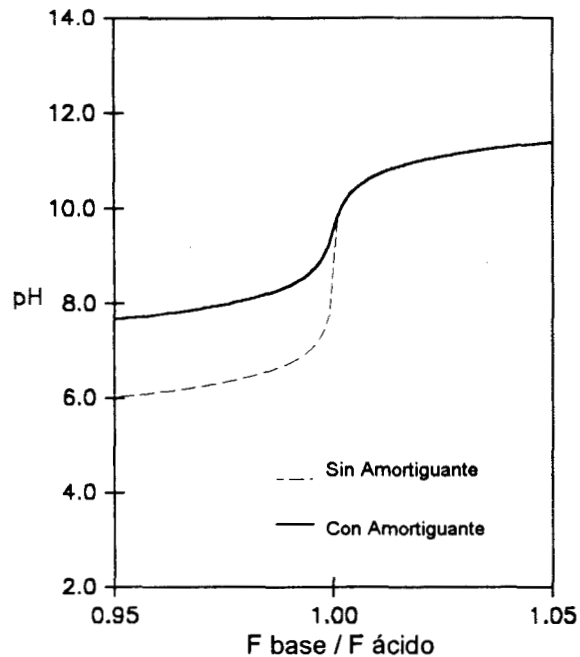


Figura 2. Ampliación de la zona de neutralización.

La presencia de ácidos débiles, bases y sus sales, en las aguas residuales cambian su capacidad de amortiguamiento (Okey *et. al.*, 1978), lo que implica que para un pH deseado la cantidad de solución neutralizante requerida varía notablemente.

Otra razón para la popularidad del control de pH en la literatura es el hecho, que el problema de control-práctico aún no ha sido resuelto. Esto se debe a la ausencia de robustez y a la gran complejidad de los esquemas de control propuestos. Por ello, se a recurrido al diseño de sistemas multietapas y tanques de dilución voluminosos extremadamente costosos con el propósito de solucionar este problema. Además, desde el punto de vista matemático, la no linealidad del problema del control de pH, que se refleja en la curva de titulación estática (en forma de "S") , para la neutralización de un sistema ácido/base fuerte, está presente en el control de pH industrial.

4.0 MODELO MATEMÁTICO PARA LAS REACCIONES ÁCIDO/BASE Y REACTORES DE NEUTRALIZACIÓN

El modelo matemático para las reacciones ácido/base y reactores de neutralización se basa en primeros principios como la conservación de la materia y las condiciones de equilibrio químico y de electroneutralidad. Las condiciones de equilibrio mencionadas se justifican dado que las reacciones de naturaleza iónica son instantáneas. La clave para el modelado se basa en lo que se conoce en la literatura como invariantes químicos. De manera fundamental se podría decir que en el caso de un reactor de mezclado perfecto, los invariantes químicos son especies químicas equivalentes que están regidos por una dinámica de mezclado.

El camino tradicional para realizar modelos dinámicos de sistemas reactivos, se fundamenta en un conjunto de ecuaciones de balance de materia y energía, incluyendo una tasa de reacción para cada reacción propuesta. Usualmente las tasas de reacción en sistemas ácido/base entre componentes disueltos son extremadamente altas (Stumm y Morgan, 1970; Lowenthal y Marais, 1978). Para tales reacciones rápidas, las condiciones de equilibrio químico son justificadas, representándose los estados por una ecuación algebraica.

McAvoy *et. al.* (1972), da un ejemplo de como se pueden llevar a cabo balances de masa para un reactor de neutralización para un sistema ácido acético-hidróxido de sodio. Para este caso establece los balances para las especies como sodio y carbono, y combinando estos balances con las expresiones de equilibrio químico y condiciones de electroneutralidad, se obtiene un modelo para este tipo de sistemas. Los balances de materia para las especies irreducibles como los iones sodio (Na^+) y acetato (CH_3COO^-) son independientes de las tasas de reacción, por ello no es necesario considerar estos términos en las ecuaciones de conservación.

4.1 INVARIANTES QUÍMICOS EN SISTEMAS DE REACCIÓN ÁCIDO/BASE (ESPECIES QUÍMICAS EQUIVALENTES).

Las variables en sistemas con reacciones químicas son frecuentemente transformadas para facilitar su análisis y tratamiento numérico (Aris y Mah, 1963). Por ello, se introduce el uso de los invariantes químicos, lo cual nos lleva de una manera natural al modelado de sistemas ácido/base.

El término invariante puede ser usado para variables de estado que no son afectadas por la reacción química que toma lugar en el sistema (Waller y Makila, 1981). En el caso particular de las reacciones ácido/base, los invariantes son escogidos como balances de materia sobre los iones irreducibles asociados con la base (catión irreducible) y el ácido (anión irreducible). Es decir, forman una combinación lineal de concentraciones de las especies que intervienen en el sistema de reacción (Gustafsson y Waller, 1983).

4.1.1 ÁCIDO MONO-PROTONICO/ BASE FUERTE

En este ejemplo se muestra la manera de modelar los sistemas ácido/base, para el caso más sencillo, posteriormente esta metodología puede extenderse para situaciones más complejas. Como se mencionó para la descripción de estos sistemas, es necesario establecer las reacciones involucradas, sus relaciones de equilibrio químico y de electroneutralidad.

REACCIONES ÁCIDO MONOPROTONICO/BASE

Las reacciones presentes para el caso de la neutralización de un ácido/base fuerte se presentan a continuación:



EQUILIBRIO QUÍMICO

Dada la velocidad con que se llevan éstas reacciones (instantáneas), para cualquier instante de tiempo se cumplen las siguientes condiciones de equilibrio químico, asociadas con cada una de las reacciones arriba mencionadas.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (2.a)$$

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad (2.b)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (2.c)$$

4.1.2 SELECCIÓN DE LOS INVARIANTES QUÍMICOS (ESPECIES QUÍMICAS EQUIVALENTES)

Para el ácido, el invariante químico U_A , se toma como un balance del anión irreducible asociado con el ácido (A^-).

$$U_A = [HA] + [A^-] \quad (3.a)$$

Para la base, el invariante químico U_B , se toma como un balance del catión irreducible asociado con la base (B^+).

$$U_B = [BOH] + [B^+] \quad (3.b)$$

Puede observarse que la selección de los invariantes químicos representan una ley de conservación de ciertas especies atómicas como " A^- " y " B^+ ".

4.1.3 CONDICIÓN DE ELECTRONEUTRALIDAD (BALANCES DE CARGA)

El balance de cargas establece que la carga neta en una solución es cero, es decir se tienen condiciones de electroneutralidad, por lo se tiene que:

$$[H^+] + [B^+] - [OH^-] - [A^-] = 0 \quad (4)$$

Reemplazando en la ecuación (4) las expresiones obtenidas para las especies químicas equivalentes (3.a,b) y equilibrio químico (2.a-c) se llega a:

$$[H^+] + \frac{K_b [H^+] U_B}{K_w + K_b [H^+]} - \frac{K_a U_A}{[H^+] + K_a} - \frac{K_w}{[H^+]} = 0 \quad (5.a)$$

Dado que en general utilizaremos sales iónicas (NaOH ó KOH) para neutralizar, la constante de disociación se considera infinita. Aplicando la regla de L'Hospital al segundo término de la expresión anterior, para calcular el límite cuando $K_b \rightarrow \infty$, es decir, una base fuerte, se obtiene la siguiente expresión para el balance de cargas:

$$[H^+] + U_B - \frac{K_a U_A}{[H^+] + K_a} - \frac{K_w}{[H^+]} = 0 \quad (5.b)$$

La expresión anterior en forma polinomial es:

$$\Psi = [H^+]^3 + (K_a + U_B) [H^+]^2 + [K_a(U_B - U_A) - K_w] [H^+] - K_a K_w = 0 \quad (6)$$

Esta ecuación algebraica no lineal con respecto a $[H^+]$, que establece la relación entre las variables de estado del sistema se denomina *ecuación de pH*, donde por definición $[H^+] = 10^{-pH}$.

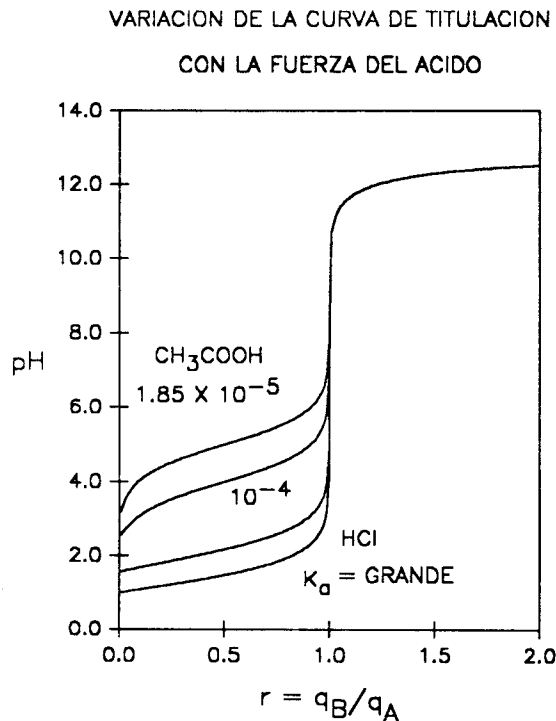


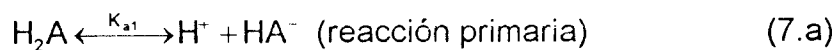
Figura 3. La curva de titulación corresponde a la solución de la ecuación de pH (ec. 6) en estado estacionario. Nótese la variación de curva de titulación con fuerza del ácido.

4.2.1 ÁCIDO DI-PROTONICO/ BASE FUERTE

En ácidos poliprotónicos la contribución de protones (H^+) por las reacciones secundarias en la acidez del medio resulta significativa a pesar de que las constantes de disociación asociadas a estas reacciones son pequeñas en comparación con la reacción primaria. Este aporte se refleja en la curva de titulación (figura 4) con un requerimiento del doble de agente neutralizante (en comparación con el ácido monoprotónico) para lograr un cierto pH deseado.

REACCIONES ÁCIDO DIPROTONICO/BASE

Para un ácido diprotónico se tienen dos reacciones de disociación: la primaria y la secundaria. El aporte de protones (H^+) es significativamente mayor por la primera de estas reacciones, dado que, $K_{a1} \gg K_{a2}$ en varios órdenes de magnitud, más sin embargo, la reacción secundaria continua siendo importante.



EQUILIBRIO QUÍMICO

Las condiciones de equilibrio químico se deben cumplir dada la naturaleza instantánea de la reacciones iónicas, para el caso del ácido diprotónico están dadas por:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad (8.a)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (8.b)$$

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad (8.c)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (8.d)$$

4.2.2 SELECCIÓN DE LOS INVARIANTES QUÍMICOS

Análogamente al caso del ácido monoprótico, el invariante químico asociado con el ácido es la conservación del anión irreducible (A^{2-}), es decir:

$$U_A = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (9)$$

De forma similar, el invariante químico asociado con la base es la conservación del catión (B^+), que da como resultado:

$$U_B = [BOH] + [B^+] \quad (10)$$

4.2.3 CONDICIÓN DE ELECTRONEUTRALIDAD (BALANCES DE CARGAS)

Para este sistema la condición de electroneutralidad esta dada por la siguiente ecuación:

$$[H^+] + [B^+] - [OH^-] - [HA^-] - 2[A^{2-}] = 0 \quad (11)$$

que toma en consideración el aporte de la carga de cada ion individual. Combinando las ecuaciones de equilibrio químico con las de invariantes químicos e introduciéndolas en la condición de electroneutralidad se obtiene:

$$[H^+] + \frac{K_b [H^+] U_B}{K_w + K_b [H^+]} - [HA^-] \left[1 + 2 \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right] - \frac{K_w}{[H^+]} = 0 \quad (12)$$

la expresión anterior es *la ecuación de pH*, para un ácido di-protónico. Cuando el agente neutralizante es una sal ionica donde $K_b \rightarrow \infty$, la expresión anterior se reduce a:

$$[H^+] + U_B - [HA^-] \left[1 + 2 \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right] - \frac{K_w}{[H^+]} = 0 \quad (13)$$

donde la concentración de la especie $[HA^-]$ esta dada por:

$$[HA^-] = \frac{K_{a1} U_A}{K_{a1} \left[1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right] + [H^+]} \quad (14)$$

En forma polinomial la ecuación de pH se expresa como:

$$\Psi = [H^+]^4 + (K_a + U_B) [H^+]^3 + [K_{a1}(K_{a2} + U_B - U_A) - K_w] [H^+]^2 - K_{a1} [K_{a2} (2 U_A - U_B) + K_w] [H^+] - K_{a1} K_{a2} K_w = 0 \quad (15)$$

donde por definición $[H^+] = 10^{-pH}$.

CURVA DE TITULACION PARA UN ACIDO DIPROTONICO

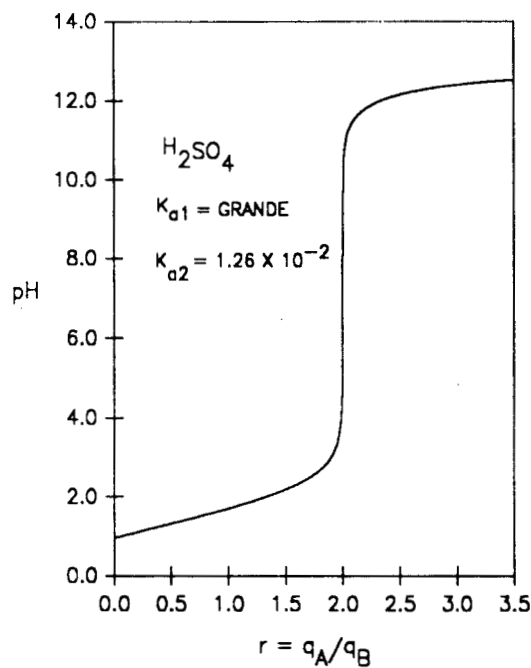


Figura 4. Para un ácido diprotónico el aporte acidulante dado por su segundo protón es muy significativo, por lo que es necesario el doble de la cantidad de base para neutralizarlo (comparar con la figura 3). Donde $r = q_B / q_A$ es la relación de flujo de ácido y base.

4.3.1 EFECTO DEL AGENTE AMORTIGUANTE

Los agentes amortiguantes actúan como bases débiles que evitan los cambios bruscos en el pH de una solución en donde están presentes. Por ello, resulta de gran interés desde el punto de vista del control de pH la ausencia o presencia de estos agentes. Obsérvese (figura 5) como la pendiente de la curva de titulación es menos pronunciada en la zona de neutralización (pH = 7.0) cuando un agente amortiguante como el NaHCO₃ esta presente.

El siguiente modelo permite evaluar el efecto de los agentes amortiguantes, así como también hace posible representar una curva de titulación compleja (p. ej. un ácido triprotónico) por medio del modelo de un ácido monoprotónico con una sal amortiguante (Figuras 5 y 6).

REACCIONES ÁCIDO MONOPROTÓNICO/ BASE/ AMORTIGUANTE



EQUILIBRIO QUÍMICO

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (17.a)$$

$$K_{x1} = \frac{[B^+][X^-]}{[BX]} \rightarrow \infty \quad (17.b)$$

$$K_{x2} = \frac{[HX][OH^-]}{[X^-]} \quad (17.c)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (17.d)$$

4.3.2 SELECCIÓN DE INVARIANTES QUÍMICOS

$$U_A = [HA] + [A^-] \quad (18.a)$$

$$U_B = [BOH] + [B^+] + [BX] \quad (18.b)$$

$$U_x = [HX] + [X^-] \quad (18.c)$$

4.3.3 CONDICIÓN DE ELECTRONEUTRALIDAD (BALANCE DE CARGAS)

$$[H^+] + [B^+] - [A^-] - [OH^-] - [X^-] = 0 \quad (19)$$

La ecuación polinomial de pH es:

$$\begin{aligned} \Psi = & K_{x2} [H^+]^4 + (K_a K_{x2} + K_{x2} U_B + K_w) [H^+]^3 \\ & + [K_a (K_w + K_{x2} (U_B - U_A)) - K_w (K_{x2} + U_x - U_B)] [H^+]^2 \\ & - K_w [K_a (K_{x2} + U_A + U_x - U_B) + K_w] - K_a K_w^2 = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

Obsérvese que cuando $K_{x2} = 0$ y $U_x = 0$, esta expresión se reduce al caso del ácido monoprotónico.

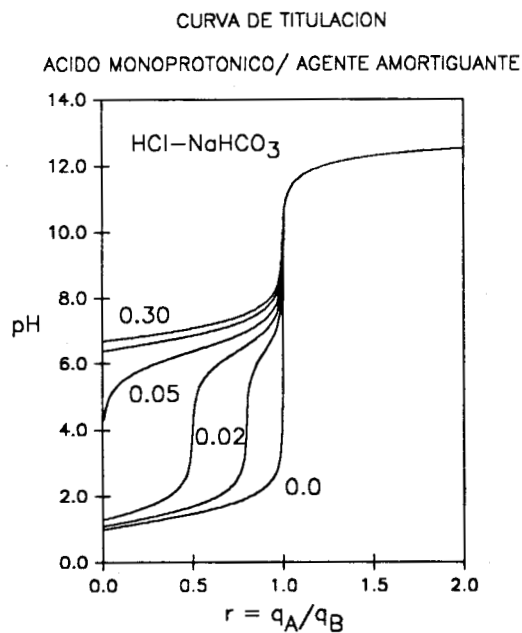


Figura 5. Variación de la curva de titulación de un ácido monoprotónico con una base adicionando agente amortiguante. La sensibilidad en la zona de neutralización ($\text{pH} = 7.0$) es reducida notablemente al aumentar la concentración del amortiguante en el sistema.

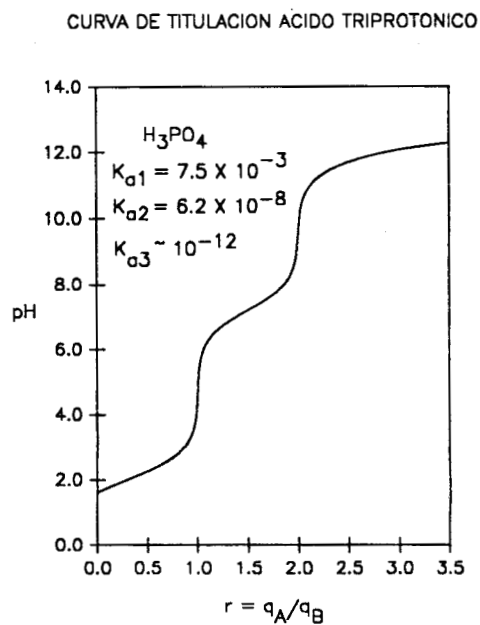


Figura 6. Nótese que la curva de titulación de ácido triprotónico (más compleja) puede ser aproximada por una curva de un ácido monoprotónico con agente amortiguante. Donde $x_{1,e} = 0.1 \text{ mol/l}$, $x_{2,e} = 0.1 \text{ mol/l}$.

5.0 DINÁMICA A LAZO ABIERTO DEL REACTOR DE NEUTRALIZACIÓN

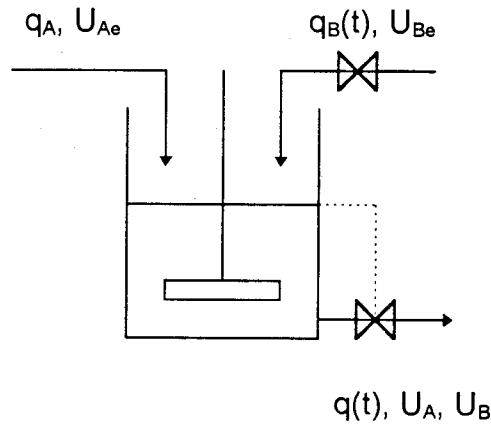


Figura 7. Reactor de Neutralización. Balance de especies equivalentes.

5.1 BALANCES DE CONSERVACIÓN DE MATERIA

Tradicionalmente a las especies (U_A , U_B) se les han llamado invariantes químicos (Gustafsson y Waller, 1983), pero físicamente esto es cierto solo en el caso de un reactor por lotes, por ello resulta más apropiado denominarlos como especies químicas equivalentes.

Balances de las especies equivalentes ácida y básica

$$\frac{d(VU_A)}{dt} = q_A U_{Ae}(t) - q(t)U_A \quad (21.a)$$

$$\frac{d(VU_B)}{dt} = q_B(t)U_{Be} - q(t)U_B \quad (21.b)$$

Balance de masa total, asumiendo densidad constante en el sistema

$$\frac{dV}{dt} = q_A + q_B(t) - q(t) \quad (21.c)$$

Ecuación de pH. La función Ψ puede ser seleccionada según el modelo de ácido que se desee modelar por las ecuaciones (6), (15) y (20).

$$\Psi(U_A, U_B, [H^+]) = 0 \quad (21.d)$$

Manipulando las ecuaciones (21) es posible encontrar el siguiente conjunto de ecuaciones (22):

$$\frac{dU_A}{dt} = \frac{1}{V(t)} \{q_A U_{Ac}(t) - [q_A + q_B(t)] U_B\} \quad (22.a)$$

$$\frac{dU_B}{dt} = \frac{1}{V(t)} \{q_B(t) U_{Bc} - [q_A + q_B(t)] U_B\} \quad (22.b)$$

$$\frac{dV}{dt} = q_A + q_B(t) - q(t) \quad (22.c)$$

$$\Psi(U_A, U_B, [H^+]) = 0 \quad (22.d)$$

Ahora es posible establecer un lazo de control para mantener el volumen del reactor a una condición deseada \bar{V} . Esto se logra introduciendo al sistema un control proporcional de alta ganancia (Shinsky, 1988), es decir:

$$\frac{dV}{dt} = k_V (V - \bar{V}), \quad k_V \in \mathfrak{R}_- \quad (23)$$

Bajo estas condiciones $V \rightarrow \bar{V}$, por lo que el sistema queda reducido a las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dU_A}{dt} = \frac{1}{\bar{V}} \{q_A U_{Ac}(t) - [q_A + q_B(t)] U_A\} \quad (24.a)$$

$$\frac{dU_B}{dt} = \frac{1}{\bar{V}} \{q_B(t) U_{Bc} - [q_A + q_B(t)] U_B\} \quad (24.b)$$

$$\Psi(U_A, U_B, [H^+]) = 0 \quad (24.c)$$

Introduciendo las siguientes definiciones:

$$\theta = \frac{q_A}{\bar{V}}, \quad \gamma = \frac{1}{\bar{V}}$$

Con las siguientes propiedades:

$$0 < \theta < \infty; \quad 0 < U_{Ae} < \infty; \quad 0 < U_{Be} < \infty; \quad 0 < \gamma < \infty$$

Para $(U_A, U_B) \in [0, U_{A0}] \times [0, U_{B0}]$, $U = \{q_B(t): \mathfrak{R}_+ \rightarrow U = [q_B^-, q_B^+]\}$.

Introduciendo notación estándar de control:

$$x_1 = U_A, \quad x_2 = U_B, \quad u = q_B, \quad x_{1e} = U_{Ae}, \quad x_{2e} = U_{Be}, \quad u^+ = q_B^+, \quad u^- = q_B^-, \quad y = [H^+].$$

Para facilitar el análisis, el sistema dinámico (24) puede ahora escrito de la siguiente forma:

$$\dot{x} = f(x) + g(x)u, \quad x(0) = x_0 \quad (25.a)$$

$$h(x, y) = 0, \quad x \in \mathfrak{R}_+^2, \quad y \in \mathfrak{R}_+ \quad (25.b)$$

donde

con $X = [0, x_{1e}] \times [0, x_{2e}]$, y los componentes de los vectores $f(x)$ y $g(x)$ son:

$$f(x) = \begin{bmatrix} f(x) \\ f(x) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta(x - x) \\ -\theta x \end{bmatrix} \quad (26.a)$$

$$g(x) = \begin{bmatrix} g(x) \\ g(x) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\gamma x \\ \gamma(x - x) \end{bmatrix} \quad (26.b)$$

Donde $f(x)$ y $g(x)$ son campos vectoriales en X .

Definición. Considere el sistema forzado (25) con una entrada exógena de clase U . Para este sistema, el conjunto X (rectángulo) es invariante si, para alguna entrada $u(t) \in U$ cada trayectoria $x(t; u(t), x_0)$ (con punto inicial en x_0 en X) pertenece a X . (figura 8).

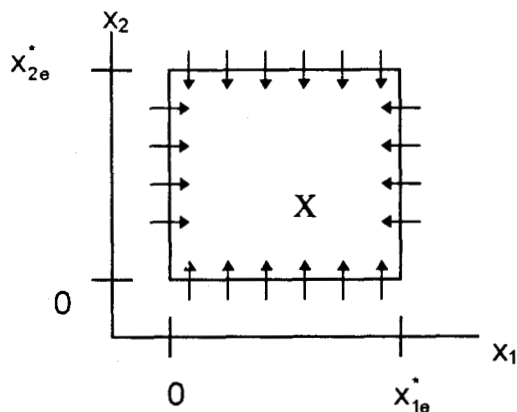


Figura 8. Región donde se mueve la dinámica del sistema.

Teorema. Para el reactor (25) con entrada U , existe un conjunto acotado (rectángulo, figura 8) $X = \{x \in \mathbb{R}^2 / 0 \leq x_1 \leq x_{1e}^*, 0 \leq x_2 \leq x_{2e}^*\}$ el cual es invariante en \mathbb{R}^2 .

Prueba. Examinando el campo vectorial del reactor $(f(x), g(x))$ en la frontera del rectángulo ∂X .

$$\text{En } x_1 = 0, \quad \dot{x}_1 = \theta x_{1e} > 0.$$

$$\text{En } x_1 = x_{1e}, \quad \dot{x}_1 = -\gamma x_{1e} u < 0.$$

$$\text{En } x_2 = 0, \quad \dot{x}_2 = \gamma x_{2e} u > 0.$$

$$\text{En } x_2 = x_{2e}, \quad \dot{x}_2 = -\theta x_{2e} < 0.$$

Consecuentemente, en ∂X el campo vectorial del reactor $\{f(x) + g(x)u(t), u \in [u^-, u^+]\}$ apunta hacia el interior (figura 8) del rectángulo X el cual es un invariante. Se puede demostrar que existe un *único punto* de equilibrio para el sistema (25) en la región (X) .

Sea $V(x_1, x_2)$ un campo vectorial, con $V \in \mathfrak{R}^2$. Aplicando el teorema de **Poincaré-Bendixson** (Hirsh y Smale, 1974), tenemos:

$$V(x_1, x_2) = [f_1(x) + g_2(x)u, f_2(x) + g_2(x)u] \quad (27.a)$$

$$\langle \nabla, V \rangle = \frac{\partial}{\partial x_1} [f_1(x) + g_1(x)u] + \frac{\partial}{\partial x_2} [f_2(x) + g_2(x)u] \quad (27.b)$$

$$\langle \nabla, V \rangle = -2(\theta + \gamma u) < 0 \quad (27.c)$$

Dado que $\text{sgn}(\langle \nabla, V \rangle) = -1$, el sistema (25) no posee ciclos límites. En este caso la divergencia es negativa, por lo que el sistema contrae hasta un punto de equilibrio. Geométricamente se puede observar que las trayectorias convergen a un punto (figura 9) dado que el sistema (24) tiene valores propios iguales y negativos dados por:

$$\lambda_{1,2} = -\left(\frac{q_A + q_B}{V} \right) \quad (28)$$

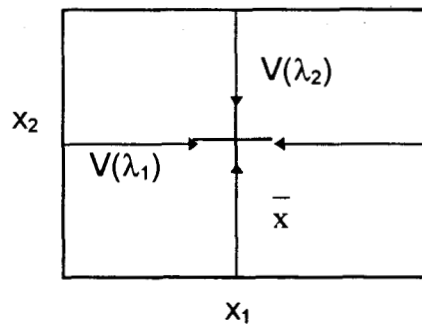


Figura 9. Vectores propios asociados con los valores propios del sistema (24).

De la dinámica a lazo abierto del reactor de neutralización se pueden mencionar sus principales características:

- (1) El conjunto X donde se mueve la dinámica es invariante,
- (2) El punto \bar{x} es un atractor único del conjunto X .

6.0 ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS DE UNA CORRIENTE DE COMPOSICIÓN DESCONOCIDA

El proceso de neutralización de corrientes residuales multicomponentes hace necesario el uso de algún procedimiento por medio del cual se pueda modelar la composición de éstas. Generalmente las aguas residuales contienen una gran cantidad de diversos ácidos, sales y materia suspendida, lo que dificulta en gran medida los procedimientos comunes de análisis. La implementación de esta metodología se basa en mediciones factibles en línea (curva de titulación), que según su forma determinada por el número de inflexiones que esta posea, se le ajusta un modelo de un *ácido ficticio equivalente (AFE)*, ya sea mono o diprotónico.

El esquema (Figura 10), muestra de manera simplificada la implementación de un sistema de estimación en línea de la composición y de las constantes de disociación del **AFE**.

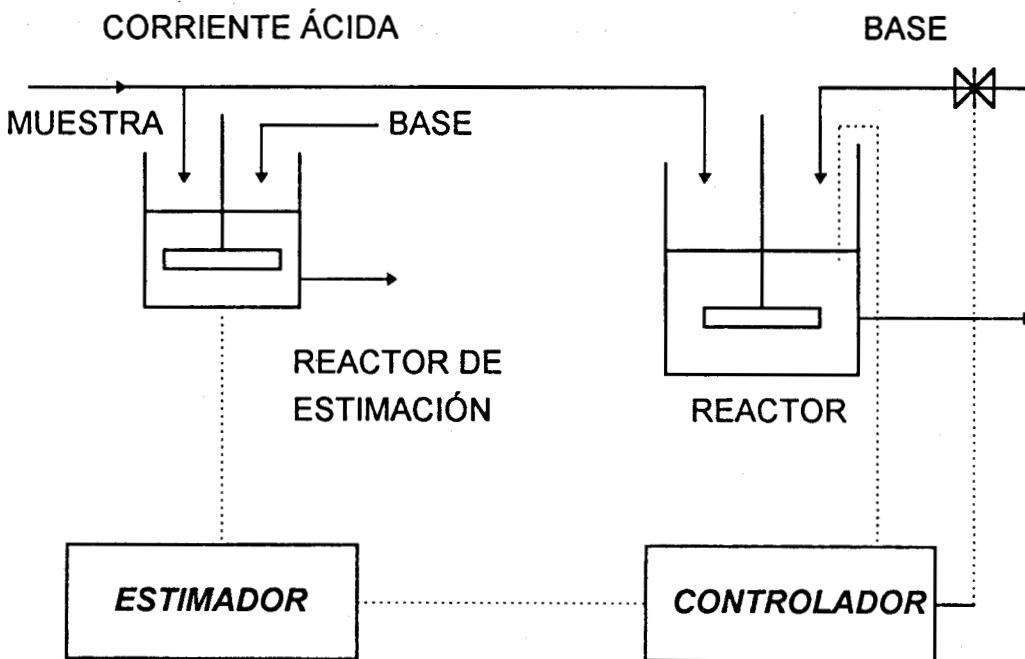


Figura 10. Esquema de Estimación de Parámetros en Línea.

6.1 MODELOS PARA EL ACIDO FICTICIO EQUIVALENTE (MAFE's)

Las diferentes ecuaciones de pH obtenidas al combinar las ecuaciones de balances de invariantes, equilibrio químico y electroneutralidad, representan los MAFE's.

El AFE mono-protónico está dado por (ec. 5.b):

$$h(r, y; \alpha) = y + \hat{x}_2 - \frac{\hat{K}_a \hat{x}_1}{y + \hat{K}_a} - \frac{K_W}{y} = 0 \quad (29)$$

donde $r = q_B / q_A$, $y = 10^{-pH}$ con $K_W = 1.0 \times 10^{-14}$. Los parámetros a estimar son: $\alpha = [\hat{x}_{1e}, \hat{K}_a]^T$.

El AFE di-protónico está dado por (ecs. 13 y 14): -

$$h(r, y; \alpha) = y + \hat{x}_2 - \frac{\hat{K}_{a1} \hat{x}_1}{\hat{K}_{a1} \left[1 + \frac{\hat{K}_{a2}}{y} \right] + y} \left[1 + 2 \frac{\hat{K}_{a2}}{y} \right] - \frac{K_W}{y} = 0 \quad (30)$$

donde $r = q_B / q_A$, $y = 10^{-pH}$ con $K_W = 1.0 \times 10^{-14}$, los parámetros a estimar para este modelo son: $\alpha = [\hat{x}_{1e}, \hat{K}_{a1}, \hat{K}_{a2}]^T, y$

$$\hat{x}_1 = \frac{1}{1+r} \hat{x}_{1e} \quad (31.a)$$

$$\hat{x}_2 = \frac{r}{1+r} \hat{x}_{2e} \quad (31.b)$$

$$r = \frac{q_B}{q_A} \quad (31.c)$$

En ambos casos es necesario obtener m puntos de la curva de titulación, donde el número de parejas (r_j, pH_j) debe ser necesariamente mayor o igual al número de

parámetros más uno ($m \geq$ parámetros a estimar + 1). También es necesario tomar en consideración que el número de puntos y la distribución de éstos debe ser tal que sean suficientes para determinar la forma de la curva de titulación aproximada.

6.2 ESTIMACION NO LINEAL PARAMETROS

Frecuentemente se desea resumir la información contenida en un conjunto de observaciones por un *modelo* que depende de ciertos parámetros ajustables. Para encontrar el mejor conjunto de parámetros (α), se deben tomar en consideración importantes factores, como son: la existencia de varios mínimos locales para la función modelo, errores en las mediciones y si la función seleccionada es apropiada para representar los datos. Normalmente es difícil conocer la exactitud de los parámetros y juzgar si el ajuste es aceptable, se reduce a comparar las gráficas del modelo con la de los datos (Press *et. al.*, 1986). Con el propósito de encontrar los parámetros (α^*) adecuados para representar la curva de titulación por medio del ajuste de los modelos (ecuaciones 29 y 30) se utiliza el método de Marquardt-Levenberg (Edgar y Himmelblau, 1985; IMSL, 1985). El conjunto de parámetros obtenidos es único, debido a que los modelos para representar los ácidos ficticios equivalentes son funciones polinomiales monótonamente crecientes.

El método de minimización de Marquardt-Levenberg supone que la dirección de descenso es ortogonal (tangente) a la función objetivo en el punto α^k (figura 11). La función objetivo esta dada por:

$$f(\alpha) = \sum_{j=1}^m h(r_j, y_j; \alpha)^2 \quad (32)$$

con $y_j = 10^{-\text{pH}_j}$. Ahora se hace una aproximación cuadrática (método de Newton) de $f(\alpha)$ en α^k :

$$f(\alpha) \approx f(\alpha^k) + J(\alpha^k) \Delta\alpha^k + \frac{1}{2} (\Delta\alpha^k)^T H(\alpha^k) \Delta\alpha^k \quad (33)$$

donde $H(\alpha^k) = J^T(\alpha^k) J(\alpha^k)$ es la matriz Hessiana de $f(\alpha)$, $J(\alpha^k) = \nabla f(\alpha^k)$ su matriz Jacobiana, m el número de medidas y $\Delta\alpha^k = \alpha^{k+1} - \alpha^k$. Entonces sera posible tomar en consideración la curvatura de $f(\alpha)$ en α^k para determinar la dirección de búsqueda. El mínimo de $f(\alpha)$ en la dirección de α^k es obtenido por diferenciación de la aproximación

cuadrática (33) de $f(\alpha)$ con respecto a cada uno de los componentes de α e igualando la expresión a cero, para obtener:

$$\nabla f(\alpha) = \nabla f(\alpha^k) + H(\alpha^k) \Delta\alpha^k = 0 \quad (34.a)$$

$$\alpha^{k+1} - \alpha^k = \Delta\alpha^k = -[H(\alpha)]^{-1} J^T(\alpha^k); \quad |H(\alpha^k)| \neq 0 \quad (34.b)$$

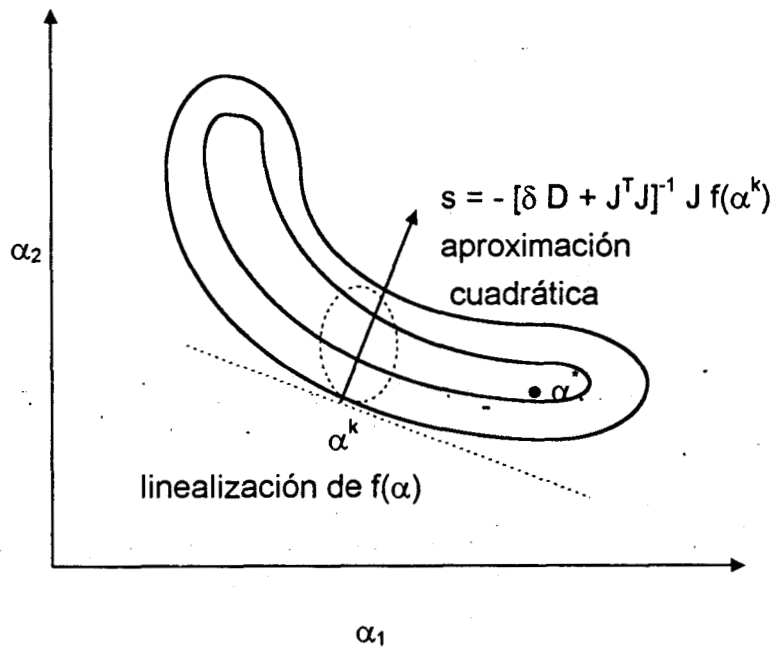


Figura 11. Búsqueda del mínimo de una función por el método de Marquardt-Levenberg bidimensional.

Mientras $H(\alpha)$ sea positiva definida, es decir, $\alpha^T H(\alpha) \alpha > 0$, la función es convexa, por lo que la función se puede aproximar razonablemente bien con una función cuadrática. El problema surge cuando $H(\alpha)$ no es positiva definida, como es el caso de un punto silla en donde existe mal condicionamiento de la matriz Hessiana, lo que dificulta encontrar su inversa. Marquardt y Levenberg sugieren modificar la matriz Hessiana adicionando a esta una matriz diagonal ($\delta D = \delta J^T J$) para evitar rigidez, donde δ es una constante de escalamiento (parámetro de Marquardt). Por lo que la fórmula recursiva de estimación se cambia a:

$$\alpha^{k+1} - \alpha^k = \Delta\alpha^k = -[H(\alpha) + \delta D]^{-1} J^T(\alpha^k) \quad (35)$$

Para la estimación de parámetros se utiliza la subrutina en fortran ZXSSQ (IMSL, 1985), que es una modificación del método de Marquardt-Levenberg dado que

utiliza diferencias finitas para aproximar las derivadas. Los parámetros estimados y las curvas aproximantes se muestran a continuación.

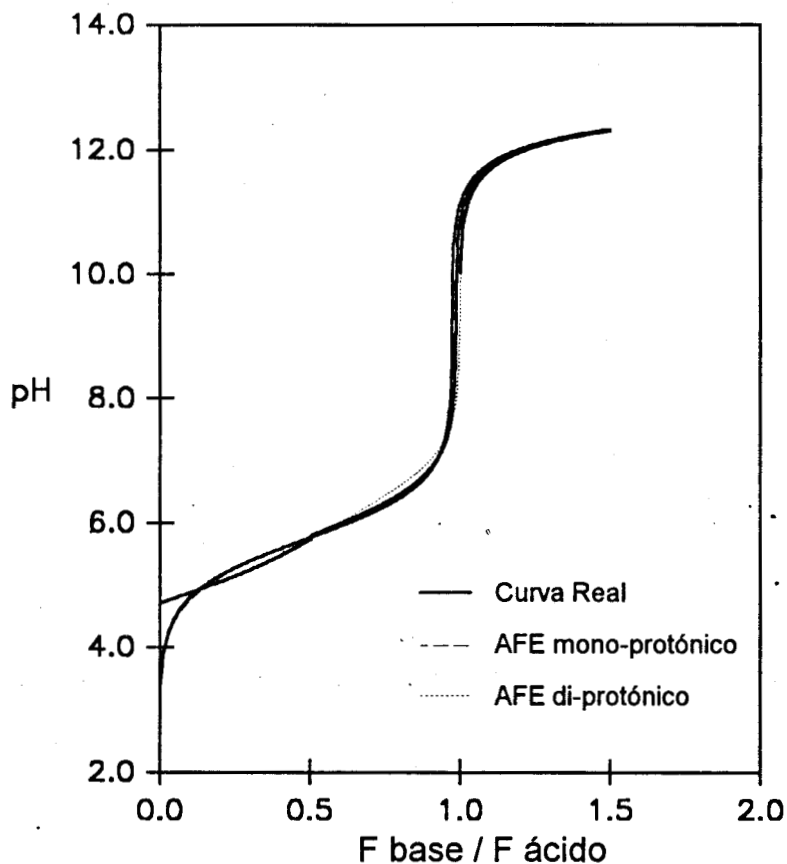


Figura 16. Aproximación de una curva de titulación típica (Okey *et. al.*, 1978), por los diferentes MAFE's. Neutralización de una solución de ácido acético (CH_3COOH), con $x_{1e} = 0.1 \text{ mol/l}$ y $K_a = 1.85 \times 10^{-5}$ con hidróxido de sodio (NaOH) a $x_{2e} = 0.1 \text{ mol/l}$. Parámetros estimados para el AFE mono-protónico $\hat{x}_{1e} = 0.973 \times 10^{-1}$, $\hat{K}_{a1} = 0.181 \times 10^{-5}$; AFE di-protónico $\hat{x}_{1e} = 0.493 \times 10^{-1}$, $\hat{K}_{a1} = 0.408 \times 10^{-5}$, $\hat{K}_{a2} = 0.676 \times 10^{-6}$. Aquí, $F_{\text{base}} / F_{\text{ácido}} = r$.

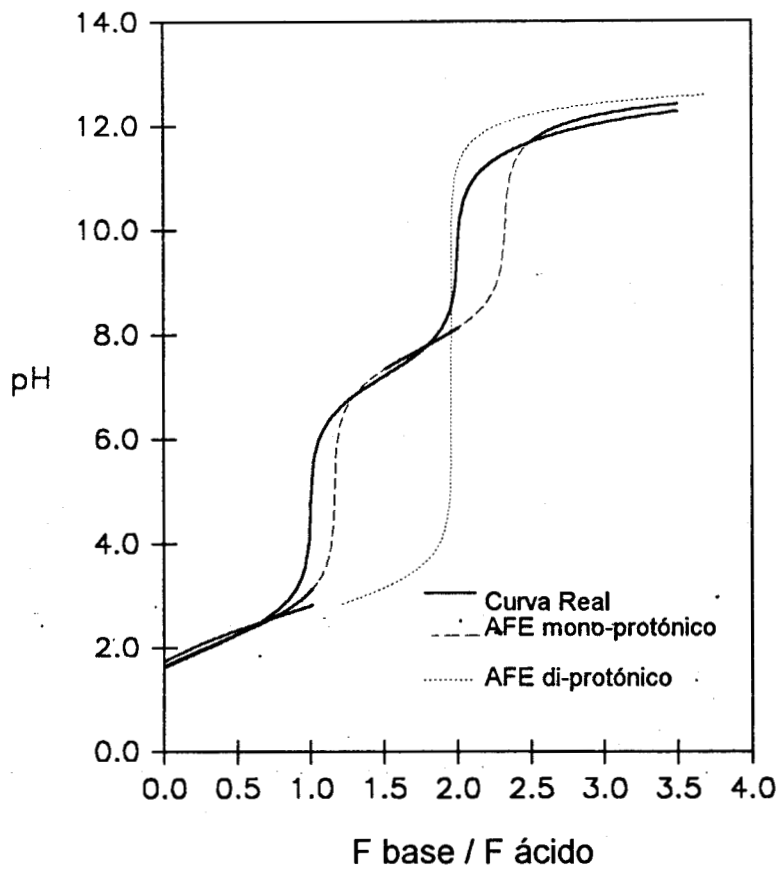


Figura 17. Aproximación de una curva de titulación más compleja (mayor número de inflexiones). Neutralización de una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4), con una concentración de entrada ($x_{1e}=0.1$ mol/l) y sus constantes de disociación verdaderas, $K_{a1}=7.5 \times 10^{-3}$, $K_{a2}=6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3}=1.0 \times 10^{-12}$; utilizando hidróxido de sodio (NaOH) como agente neutralizante ($x_{2e}=0.1$ mol/l). Los parámetros obtenidos para los MAFE's son: AFE mono-protónico $\hat{x}_{1e}=0.177$ mol/l, $\hat{K}_{a1}=0.209 \times 10^{-2}$; AFE diprotónico $\hat{x}_{1e}=0.116$ mol/l, $\hat{K}_{a1}=0.539 \times 10^{-2}$, $\hat{K}_{a2}=0.19 \times 10^{-7}$.

7.0 CONTROL NO LINEAL RETROALIMENTADO

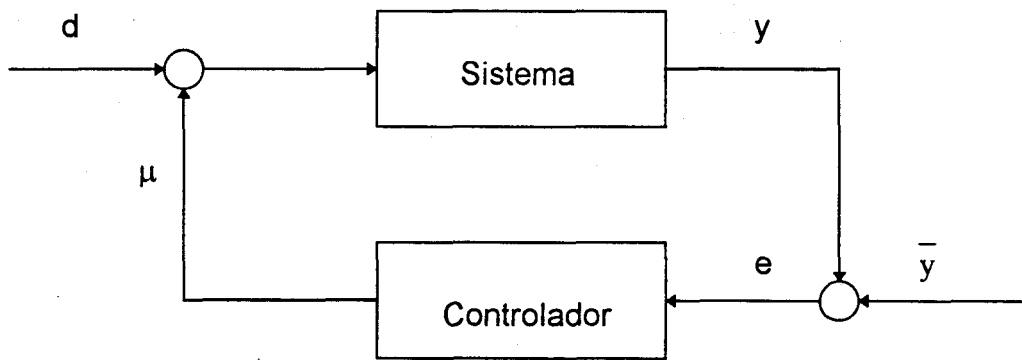
Se desarrolla un ley de control no lineal retroalimentado por inversión capaz de rechazar las perturbaciones y bajo el cual el reactor de neutralización presenta un solo punto de equilibrio global y asintóticamente estable que es seleccionado como la referencia.

Dado el sistema dinámico:

$$\dot{x} = f(x) + g(x) \mu(x), \quad x(0) = x_0 \quad (36.a)$$

$$h(x, y) = 0 \quad (36.b)$$

Se busca una expresión para μ (variable de control) de tal forma que al manipular esta, la salida $y(t)$ del sistema se igual a la condición de operación deseada (*set point*) \bar{y} . Un sistema a lazo cerrado se puede representar por el siguiente diagrama de bloques, donde $d \equiv$ perturbaciones, $e \equiv y - \bar{y}$.



Como primera etapa para obtener la expresión para el controlador se deriva una vez la salida (grado relativo 1) del sistema $h(x, y) = 0$ con respecto al tiempo por lo que tenemos:

$$\frac{\partial h}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial h}{\partial y} \dot{y} = 0 \quad (37)$$

la cual puede ser expresada como:

$$L_f h + u L_g h + \frac{\partial h}{\partial y} \dot{y} = 0 \quad (38)$$

donde:

$$L_f h = \frac{\partial h}{\partial x_1} f_1 + \frac{\partial h}{\partial x_2} f_2 \quad (39.a)$$

$$L_g h = \frac{\partial h}{\partial x_1} g_1 + \frac{\partial h}{\partial x_2} g_2 \quad (39.b)$$

Ahora pediremos que la variable de salida (variable a controlar, y) tenga el siguiente comportamiento:

$$\dot{y} = k (y - \bar{y}), \quad k < 0 \quad (40)$$

es decir, la dinámica es proporcional al error de la salida. Obsérvese que la constante de proporcionalidad es en realidad el valor propio del sistema a lazo cerrado, por lo que este debe ser seleccionado de tal manera que se cumpla que $t \rightarrow \infty$, $\dot{y} \rightarrow 0$, lo que implica que $k < 0$. Despejando la variable de control μ :

$$\mu(x) = \frac{\frac{\partial h}{\partial y} k (y - \bar{y})}{L_g h} - \frac{L_f h}{L_g h} ; \quad L_g h \neq 0. \quad (41)$$

se llega a la expresión buscada para el control no lineal con retroalimentación de estados, donde:

$$f(x) = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta (x_{1e} - x_1) \\ -\theta x_2 \end{bmatrix} \quad (42.a)$$

$$g(x) = \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\gamma x_1 \\ \gamma (x_{2e} - x_2) \end{bmatrix} \quad (42.b)$$

y cuando se desea neutralizar una corriente ácida (μ = flujo de solución básica)

$$f(x) = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\theta x_1 \\ \theta(x_{2e} - x_2) \end{bmatrix} \quad (43.a)$$

$$g(x) = \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma(x_{1e} - x_1) \\ -\gamma x_2 \end{bmatrix} \quad (43.b)$$

en el caso de corrientes básicas (μ = flujo de solución ácida).

Las salida del sistema $h(x,y) = 0$ y sus derivadas, dependen de la selección del modelo de ácido a estudiar, ya sea, mono ó diprotónico. A continuación se muestran las expresiones de los diferentes modelos.

La ecuación de pH para un ácido monoprotónico es:

$$h(x,y) = y^3 + (K_a + x_2) y^2 + [K_a(x_2 - x_1) - K_w] y - K_a K_w = 0 \quad (44)$$

tenemos que las derivadas parciales están dadas por:

$$\frac{\partial h}{\partial x_1} = -K_a y; \quad (45.a)$$

$$\frac{\partial h}{\partial x_2} = y^2 + K_a y; \quad (45.b)$$

$$\frac{\partial h}{\partial y} = 3y^2 + 2(K_a + x_2) y + K_a(x_2 - x_1) - K_w \quad (45.c)$$

Para el caso de un ácido diprotónico, la ecuación de pH es:

$$h(x,y) = y^4 + (K_{a1} + x_2) y^3 + [K_{a1}(K_{a2} + x_2 - x_1) - K_w] y^2 - K_{a1} [K_{a2}(2x_1 - x_2) + K_w] y - K_{a1} K_{a2} K_w = 0 \quad (46)$$

y sus derivadas parciales están dadas por:

$$\frac{\partial h}{\partial x_1} = -K_{a1} y^2 - 2 K_{a1} K_{a2} K_w \quad (47.a)$$

$$\frac{\partial h}{\partial x_2} = y^3 + K_{a1} y^2 + K_{a1} K_{a2} y \quad (47.b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial y} = & 4 y^3 + 3(K_{a1} + x_2) y^2 + 2 [K_{a1} (K_{a2} + x_2 - x_1) - K_w] y \\ & - K_{a1} [K_{a2} (2 x_1 - x_2) + K_w] \end{aligned} \quad (47.c)$$

donde $y = 10^{-\text{pH}}$.

7.1 PROBLEMA DEL CONTROL ACOTADO (Alvarez *et. al.*, 1991).

El estudio del problema de control acotado es fundamental para caracterizar la dinámica del sistema de neutralización bajo saturación (límitaciones físicas) y provee un método para diseñar y sintonizar controladores no lineales acotados.

Sea \bar{x} un punto de nominal de operación del reactor, estable o inestable, asociado con una entrada nominal \bar{u} . Esto es:

$$0 = f(\bar{x}) + g(\bar{x})\bar{u} \quad (48)$$

Supóngase que existe un control no lineal $\mu(x)$ retroalimentado sobre X , el cual esta sobre el rectángulo abierto X , dando un sistema global asintóticamente estable (GAE) a lazo cerrado sin saturación del control. Esto es, para el sistema a lazo cerrado:

$$\dot{x} = f(x) + g(x)\mu(x), \quad x \in X, \quad (49)$$

el punto nominal \bar{x} es un punto atractor **GAE** para X . Si el control $\mu(x)$ es restringido, entonces la siguiente estructura es obtenida (figura 14):

$$\frac{\partial h}{\partial x_1} = -K_{a1} y^2 - 2 K_{a1} K_{a2} K_w \quad (47.a)$$

$$\frac{\partial h}{\partial x_2} = y^3 + K_{a1} y^2 + K_{a1} K_{a2} y \quad (47.b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial y} = & 4 y^3 + 3(K_{a1} + x_2) y^2 + 2 [K_{a1} (K_{a2} + x_2 - x_1) - K_w] y \\ & - K_{a1} [K_{a2} (2 x_1 - x_2) + K_w] \end{aligned} \quad (47.c)$$

donde $y = 10^{-\text{pH}}$.

7.1 PROBLEMA DEL CONTROL ACOTADO (Alvarez et. al., 1991).

El estudio del problema de control acotado es fundamental para caracterizar la dinámica del sistema de neutralización bajo saturación (límites físicos) y provee un método para diseñar y sintonizar controladores no lineales acotados.

Sea \bar{x} un punto de nominal de operación del reactor, estable o inestable, asociado con una entrada nominal \bar{u} . Esto es:

$$0 = f(\bar{x}) + g(\bar{x})\bar{u} \quad (48)$$

Supóngase que existe un control no lineal $\mu(x)$ retroalimentado sobre X , el cual está sobre el rectángulo abierto X , dando un sistema global asintóticamente estable (GAE) a lazo cerrado sin saturación del control. Esto es, para el sistema a lazo cerrado:

$$\dot{x} = f(x) + g(x)\mu(x), \quad x \in X, \quad (49)$$

el punto nominal \bar{x} es un punto atractor GAE para X . Si el control $\mu(x)$ es restringido, entonces la siguiente estructura es obtenida (figura 14):

$$u(x) = \begin{cases} u^-, & \mu(x) \leq u^- \\ \mu(x), & u^- < \mu(x) < u^+ \\ u^+, & \mu(x) \geq u^+ \end{cases} \quad (50)$$

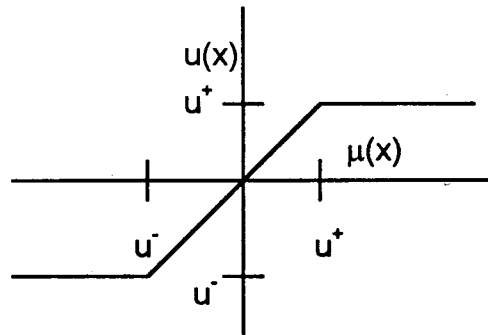


Figura 14. Función de saturación del control.

7.2 PARTICIÓN SOBRE EL CONJUNTO DE ESTADOS X INDUCIDOS POR LAS COTAS EN EL CONTROL

Considerando el diseño de un control $\mu(x)$ GAE, para el caso de no saturado sujeto a restricciones, las cotas de control inducen una partición del conjunto de estados X (figura 15):

$$X = S^- \cup S^0 \cup S^+$$

$$S^- = \{x \in X / \mu(x) \leq u^-\}$$

$$S^0 = \{x \in X / u^- < \mu(x) < u^+\}$$

$$S^+ = \{x \in X / \mu(x) \geq u^+\}$$

S^- y S^0 están separadas por la curva:

$$C^- = \{x \in X / \mu(x) = u^-\}$$

S^+ y S^0 están separadas por la curva:

$$C^+ = \{x \in X / \mu(x) = u^+\} .$$

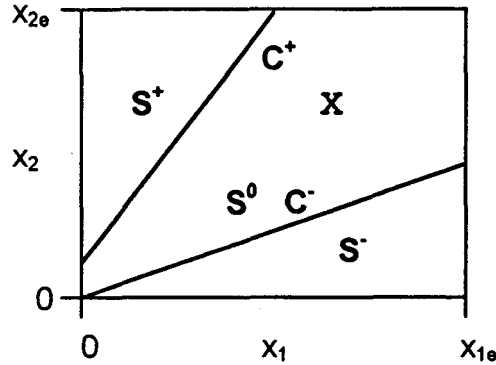


Figura 15. Subregiones del conjunto X, como consecuencia de las cotas del control.

7.3 POSIBILIDAD DE PUNTOS CRÍTICOS INDESEABLES

Sea \bar{x} un punto nominal de diseño el cual es algún punto crítico, estable o inestable, asociado con la entrada nominal \bar{u} . Esto es:

$$0 = f(\bar{x}) + g(\bar{x})\bar{u}; \quad \bar{x} \in X, \quad \bar{u} \in U \quad (51)$$

Considerando que el sistema (49) con control $\mu(x)$, sobre S^0 , donde \bar{x} es el único punto crítico en X. Sea $x^*(\cdot)$ algún punto crítico del sistema a lazo abierto con $u(t) = u^*(\cdot)$. Un problema fundamental en control acotado son los sistemas saturados:

$$0 = f(x^-) + g(x^-)u^-, \quad 0 = f(x^+) + g(x^+)u^+, \quad x^-, x^+ \in X \quad (52)$$

podrían tener al menos un punto crítico estable $x^*(\cdot)$ en el conjunto $S^-(\cdot)$. Si este es el caso, el sistema a lazo cerrado podría tener algún punto indeseable $x^*(\cdot) \in S^-(\cdot)$.

7.4 DEMOSTRACIÓN DE PUNTO DE EQUILIBRIO UNICO BAJO SATURACIÓN

Para propósitos de análisis relacionados con el control acotado, la ecuación para μ , se le dará otra forma equivalente. Si tenemos un sistema en estado estacionario con una entrada u cualquiera se tendría que:

$$0 = f(x) + g(x)u; \quad h(x, y) = 0 \quad (53)$$

$(f(x)+g(x)u)$ es un campo vectorial en \mathbb{R}^2 . Obteniendo la derivada direccional de este campo vectorial con respecto al campo escalar $h(x)$ se llega a:

$$L_{f+gu}h = L_f h + u L_g h = 0 \quad (54.a)$$

despejando,

$$u = -\frac{L_f h}{L_g h} \quad (54.b)$$

Introduciendo esta expresión en el control (ec. 41) tenemos:

$$\mu(x) = \frac{\frac{\partial h}{\partial y} k\left(\begin{smallmatrix} - \\ y-y \end{smallmatrix}\right)}{L_g h} + u \quad (55)$$

si $\Delta[x, \eta(u)] = \frac{\partial h}{\partial y}$ entonces,

$$\mu(x) = \Delta[x, \eta(u)] k\left(\begin{smallmatrix} - \\ y-y \end{smallmatrix}\right) - u \quad (56)$$

Obsérvese que $y = \eta(u)$, esto es un mapa de bifurcación entrada-salida.

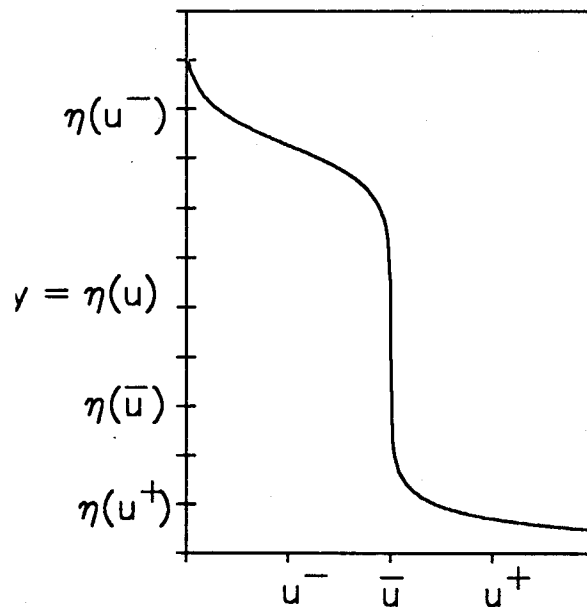


Figura 16. Mapa de bifurcación entrada-salida del sistema (25).

Prueba. Asumir que no existe un punto crítico x^- indeseable en S^- lo que lleva a la siguiente cadena de implicaciones:

$$x^- \notin S^- \Rightarrow \mu(x) > u^- \Rightarrow x^- \cup S^0$$

$$\mu(x^-) - u^- > 0 \text{ (hipótesis)}$$

Sabemos que:

$$\mu(x^-) = \Delta x^-, \eta(u^-) k \left(\bar{y} - y^- \right) + u^-, \quad k < 0 \quad (57.a)$$

con

$$\Delta x^-, \eta(u^-) = \frac{\frac{\partial h(x^-, y^-)}{\partial y}}{L_{gh}}; \quad y^- = \eta(u^-), \quad \Delta > 0 \quad (57.b)$$

Observando el mapa de bifurcación (figura 16) tenemos que:

$$\left[\eta(\bar{u}) - \eta(u^-) \right] < 0, \quad \Delta x^-, \eta(u^-) > 0$$

Por lo que se llega a la conclusión que:

$$\mu(x^-) - u^- > 0, \quad \text{dado que:} \quad \Delta x^-, \eta(u^-) k \left[\eta(\bar{u}) - \eta(u^-) \right] > 0 \quad \text{Q.E.D.}$$

Para el caso de la cota superior la demostración es análoga. Se asume que:

$$x^+ \notin S^+ \Rightarrow \mu(x) < u^+ \Rightarrow x^+ \cup S^0$$

$$\mu(x^+) - u^+ < 0 \text{ (hipótesis)}$$

$$\text{pero como } \Delta x^+, \eta(u^+) k \left[\eta(\bar{u}) - \eta(u^+) \right] < 0 \quad \text{Q.E.D.}$$

7.5 DINÁMICA DENTRO DEL CONJUNTO X

Sea $\Sigma = \{x \in S^0 / h(x, y) = 0\}$ un conjunto atractor GAE sobre X, siendo \bar{x} un punto atractor GAS sobre Σ . El retrato fase es el siguiente:

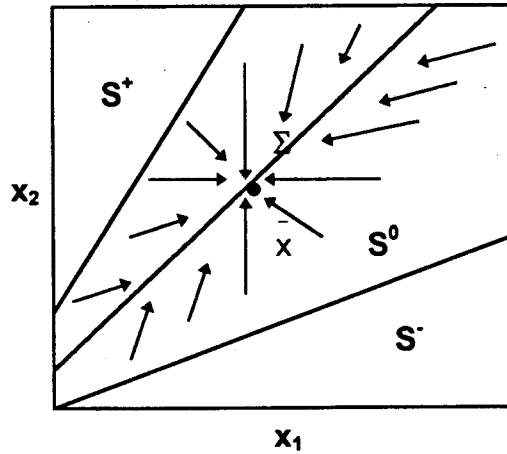


Figura 17. El campo vectorial $(f(x)+g(x)u)$ en S^0 apunta hacia el conjunto invariante Σ .

Obsérvese que la región S^0 está separada en dos bandas por Σ , esto implica que cualquier punto $x \in S^0$, que esté arriba o abajo de Σ es llevado a Σ , por lo que el sistema no escapa hacia las zonas de saturación $S^+(\cdot)$. Por otro lado, cuando el sistema está en condiciones de saturación se cumple que:

$$0 = f(x^+) + g(x^+) u^+ \quad (58.a)$$

$$0 = f(x^-) + g(x^-) u^- \quad (58.b)$$

donde los estados (concentraciones) están dadas por:

$$x_1^{+(-)} = \frac{\theta}{\theta + \gamma u^{+(-)}} x_{1e} \quad (59.a)$$

$$x_2^{+(-)} = \frac{\gamma u^{+(-)}}{\theta + \gamma u^{+(-)}} x_{2e} \quad (59.b)$$

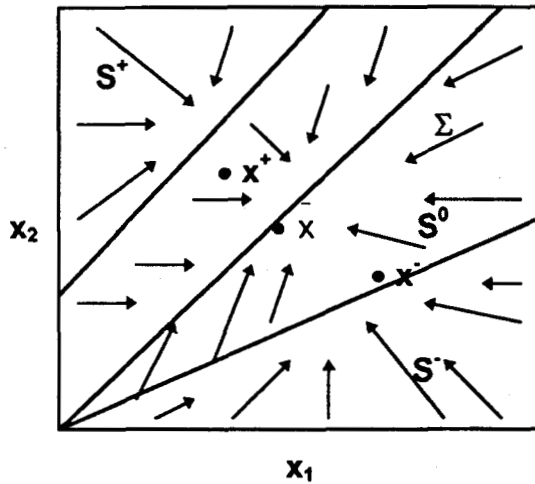


Figura 18. Campo vectorial del sistema en el conjunto X .

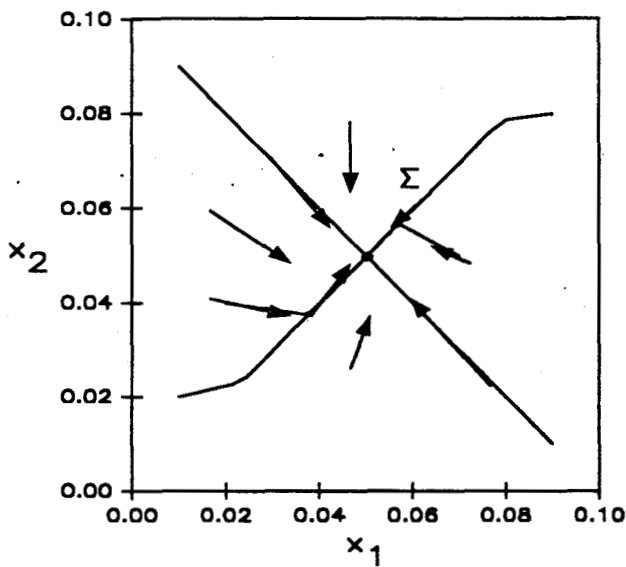
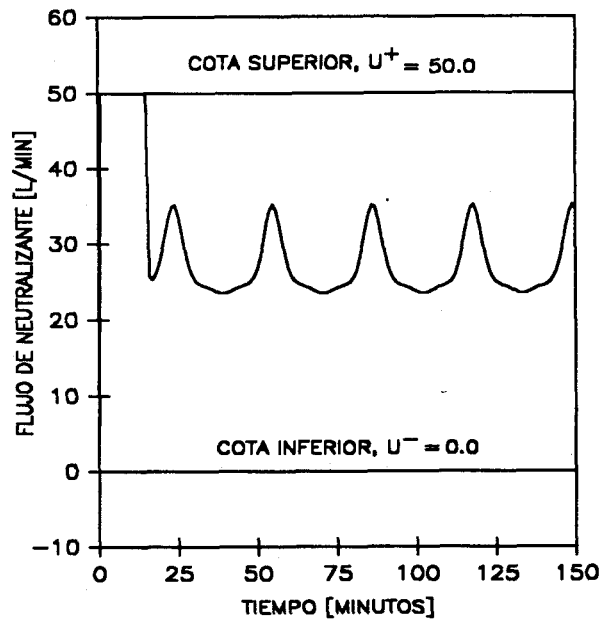
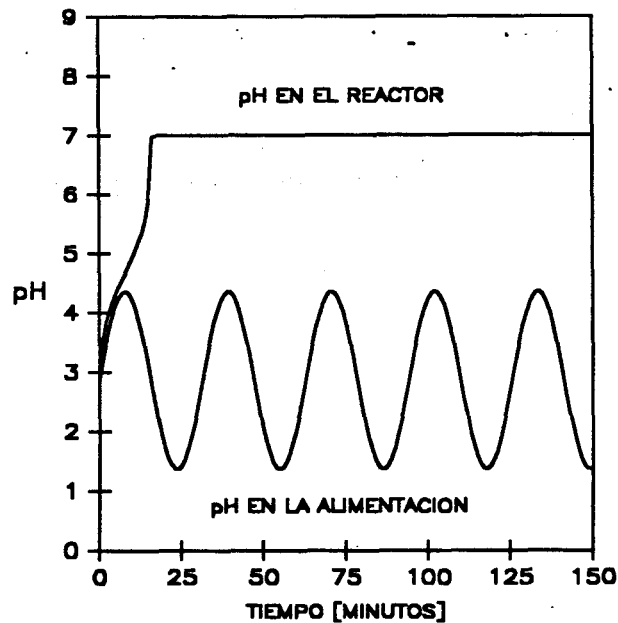


Figura 19. Retrato fase de las simulaciones numéricas que muestran el comportamiento predicho por el análisis geométrico (figura 18).

En la regiones $S^{+(\cdot)}$ el campo vectorial apunta hacia $x^{+(\cdot)}$ (figuras 19), pero al entrar este en la región S^0 es atraído hacia \bar{x} . Del análisis geométrico del sistema (25) resulta: (a) solo existe un punto de equilibrio tal que $x \in S^0$, (b) no existen puntos de equilibrio en las regiones de saturación $S^{+(\cdot)}$, (c) no existen ciclos límites, dado que el conjunto atractor Σ divide la región S^0 en dos bandas, lo que evita el paso del campo $(f(x)+g(x)u)$ hacia las zonas de saturación (figuras 20 y 21).

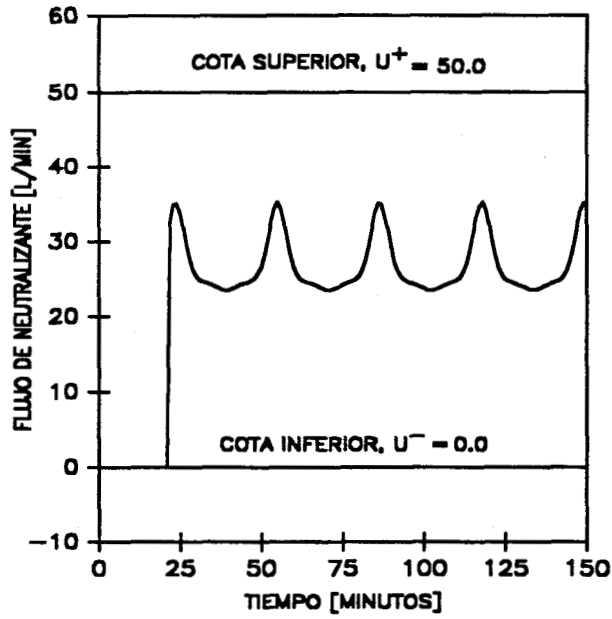


(a)

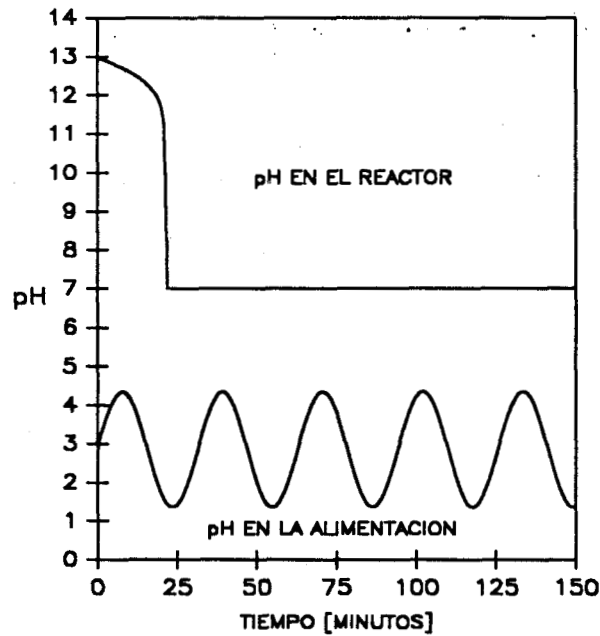


(b)

Figura 20. Dado que se esta neutralizando una corriente de entrada ácida ($\text{pH} = 2.86$) con base y la condición inicial del sistema es ácida (b), el controlador requiere flujos grandes, lo que lleva a saturar el control (b) y esto rompe la retroalimentación y se deja el sistema sin control. Pero como se demostró en el retrato fase (figura 19) el sistema bajo saturación solo posee un único punto de equilibrio, por lo que el sistema regresa por si mismo a región donde actúa el control llevándolo a la referencia.



(a)



(b)

Figura 21. Dado que se está neutralizando una corriente ácida ($\text{pH} = 2.86$) con base y la condición inicial del sistema es básica (b), el controlador requiere flujos negativos, lo que lleva a saturar el control (a) y esto rompe la retroalimentación y se deja el sistema sin control. Pero como se demostró en el retrato fase (figura 19) el sistema bajo saturación solo posee un único punto de equilibrio, por lo que el sistema regresa por si mismo a región donde actúa el control llevándolo a la referencia. Volumen del reactor, $V = 10$ litros, $q = 50$ litros/min.

7.6 ESTRATEGIAS DE CONTROL DE pH

Cuando se espera que un proceso susceptible a las perturbaciones rechace éstas y se estabilice por influencia de un **control retroalimentado** algunas veces este control no resulta satisfactorio por las siguientes razones: (a) la naturaleza de la retroalimentación implica la medición de un error para generar una fuerza restauradora, por lo que un control perfecto no es obtenido. En estado estacionario la salida del control debe ser proporcional a la carga, por lo que, cuando la carga cambia la salida del control debe cambiar, (b) el control retroalimentado no conoce cual es la salida para un conjunto de condiciones dadas y estos cambios continúan hasta que las medidas de salida y la referencia coincidan, esto resuelve el problema del control por prueba y error, el cual es característico de una respuesta oscilatoria del lazo retroalimentado, (c) algunos lazos retroalimentados tienen un período natural característico. Este es el método más elemental de resolver el problema de control. Si las perturbaciones ocurren en intervalos menores que tres veces este período, esta evidentemente no alcanzara el estado estacionario. Existe un camino para resolver el problema de control directamente, llamado **control prealimentado**.

Cuando los principales factores que afectan los procesos son medidos y de acuerdo a la referencia son usados para comparar la salida correcta a las condiciones conocidas actuales y una perturbación ocurre, la acción correctiva inicia inmediatamente para cancelar la perturbación antes que esta afecte la variable a controlar. El control prealimentado es teóricamente capaz de un control perfecto, no obstante, su desempeño está limitado por la exactitud del modelo utilizado y de las medidas registradas. Una seria falla de la técnica prealimentada es su dependencia de la exactitud. Para proveer un control perfecto un sistema debe modelar la planta exactamente, de otra manera muchos errores podrían existir en el posicionamiento de la variable manipulada causando sesgo. Algunas fuentes de estos errores son: (a) inexactitud en las mediciones de las perturbaciones y variables manipuladas, (b) errores en los cálculos, (c) fallas del modelo para representar las características de la planta adecuadamente, (d) exclusión de componentes de las perturbaciones del sistema prealimentado

7.6.1 Control retroalimentado no lineal perfecto

La ley de control no lineal perfecta se encuentra por inversión del modelo que representa la planta y se supone que todos los estados son accesibles y que no existen errores en las medidas que se retroalimentan. El control no lineal perfecto tiene el propósito de establecer un marco de comparación con otras leyes de control en donde los estados no son accesibles y se tienen errores de medición y de modelado.

La expresión para el control retroalimentado no lineal perfecto fue obtenida anteriormente (ecuación 41) y es:

$$u = - \frac{\frac{\partial h}{\partial y} y + L_f h}{L_g h} \quad (60)$$

donde,

$$y = -\ln(10) 10^{\text{pH}} \quad \text{pH} = -\ln(10) \cdot 10^{\text{pH}} v.$$

es decir,

$$u = \phi(x, \text{pH}; v, \alpha); \quad \text{con } v = K_c(\overline{\text{pH}} - \text{pH})$$

y un vector de parámetros $\alpha = [K_{a1}, K_{a2}, \dots, x_{1e}]$. El desempeño de la ley de control no lineal perfecta y con estimación de estados de muestra en la figura (27).

7.6.2 Control linealizado alrededor del control (v) y la concentración de entrada (x_{1e})

Sea $u = \phi(x, \text{pH}; v, \alpha)$, y que su desarrollo en series de Taylor alrededor de (\bar{v}, \bar{x}_{1e}) es:

$$u = \bar{u} + \frac{\partial \phi}{\partial v} (v - \bar{v}) + \frac{\partial \phi}{\partial x_{1e}} (x_{1e} - \bar{x}_{1e}) + O^2 \quad (61)$$

donde $v = K_c(\overline{\text{pH}} - \text{pH}); K_c > 0$.

En la implementación de esta ley de control linealizada, el error de aproximación de la expansión para los términos de la serie de Taylor de orden 2 y superiores (O^2) se compensan con la introducción de una acción integral de la siguiente forma:

$$u = \bar{u} + \frac{\partial \phi}{\partial v} (v - \bar{v}) + \frac{\partial \phi}{\partial x_{1e}} (x_{1e} - \bar{x}_{1e}) + K_u \int_0^t (\bar{pH} - pH) dt \quad (62.a)$$

dado que: $\bar{v} = 0$ la expresión anterior queda de la siguiente forma:

$$u = \bar{u} + \frac{\partial \phi}{\partial v} K_c (\bar{pH} - pH) + \frac{\partial \phi}{\partial x_{1e}} (x_{1e} - \bar{x}_{1e}) + K_u \int_0^t (\bar{pH} - pH) dt \quad (62.b)$$

Esta ley de control presenta un efecto combinado de un control retroalimentado y prealimentado con acción integral. La derivada $\partial \phi / \partial v = \xi(pH)$ es una función del pH (figura 22) en un instante de tiempo dado, por lo que se tiene una ganancia auto-sintonizada para la parte del control que retroalimentada. El producto de una ganancia del proceso fija (K_c) por la ganancia variable $\xi(pH)$, es decir, $K_c \xi$ ajusta la acción del control. De manera análoga la parcial $\partial \phi / \partial x_{1e} = \zeta(pH_{\text{entrada}})$ es una función del pH de entrada (figura 23) y representa la ganancia ajustable de la parte del control prealimentada. La constante K_u de la acción integral debe ser sintonizada por algún criterio estándar.

7.6.3 Control Convencional (Linealización alrededor de la condición nominal de operación).

Sea $u = \phi(x, pH; v, \alpha)$; la expansión de Taylor de ϕ alrededor de una condición nominal es:

$$u = \bar{u} + \frac{\partial \phi}{\partial v} \Big|_{(\bar{x}, \bar{v})} (v - \bar{v}) + \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{(\bar{x}, \bar{v})} (x - \bar{x}) + O^2 \quad (63)$$

de manera análoga al desarrollo anterior el error de truncamiento de la serie de Taylor se compensa introduciendo una acción integral de la siguiente forma:

$$u = \bar{u} + \frac{\partial \phi}{\partial v} \Big|_{(\bar{x}, \bar{v})} (v - \bar{v}) + \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{(\bar{x}, \bar{v})} (x - \bar{x}) + K_u \int_0^t (\bar{pH} - pH) dt \quad (64)$$

dado que: $\bar{v} = 0$, la expresión anterior se puede escribir de la siguiente forma:

$$u = \bar{u} + \frac{\partial \phi}{\partial v} \Big|_{(\bar{x}, \bar{pH})} K_c (\bar{pH} - pH) + \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{(\bar{x}, \bar{pH})} (x - \bar{x}) + K_u \int_0^t (\bar{pH} - pH) d\tau \quad (65)$$

A diferencia de la estrategia anterior las ganancias del controlador son fijas, la parcial $\frac{\partial \phi}{\partial v} = \xi_{\text{nominal}}$ por K_c es una constante, al igual $\frac{\partial \phi}{\partial x} = \omega_{\text{nominal}}$ teniendo unicamente que sintonizarse las ganancias K_c y K_u .

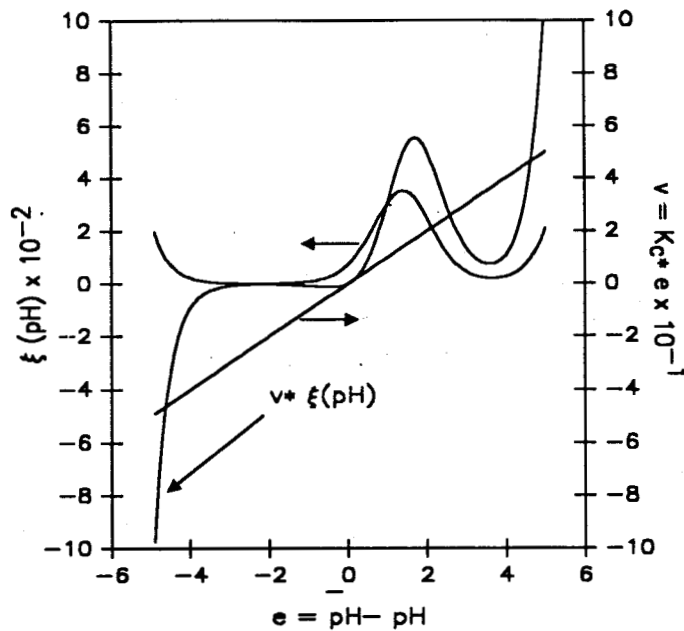


Figura 22. Ganancia variable del control retroalimentado dado por $f/v = \xi(pH)$ y el control de ganancia fija, $v = K_c e$. Obsérvese que el producto $v \xi(pH)$ es la contribución del control retroalimentado.

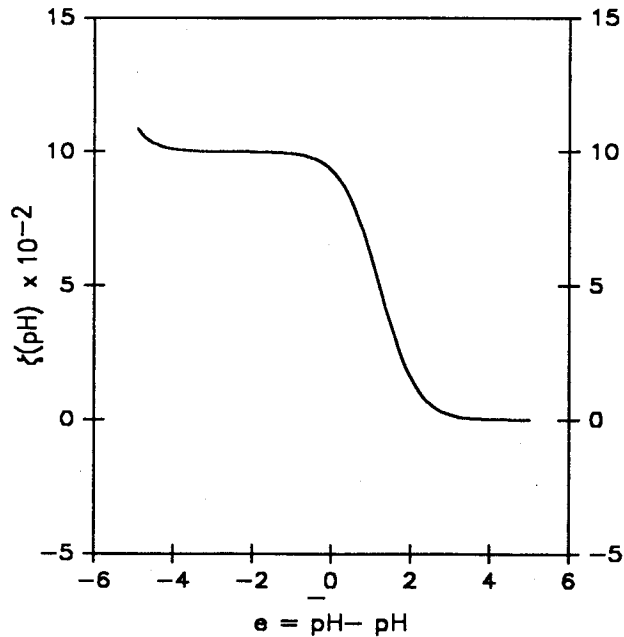


Figura 23. Ganancia prealimentada variable del control z (pH entrada).

7.6.4 Estimación de los estados del sistema a partir de la curva de titulación aproximada (estimación estática).

La desventaja que presentan las leyes de control con retroalimentación de estados radica en la imposibilidad de medir los estados del sistema directamente. Bajo estas circunstancias, se hace necesario implementar un **observador de estados** que haga uso de la información factible, como medidas de entradas y/o salidas del sistema inferir los estados deseados. El fundamento de este enfoque se conoce como **principio de separación** (Friedland, 1987).

En este trabajo la estimación de los estados del sistema (composiciones de las especies equivalentes ácida y básica) no se realizan utilizando **observadores de estados tipo Kalman** (Gelb, 1994) para sistemas no lineales, dado que no existe garantía de convergencia para estos casos (Kravaris y Chung, 1987). Una manera es obtener la información necesaria a partir del diagrama de bifurcación entrada-salida del sistema (curva de titulación). La idea se basa en que la corriente se puede representar como un ácido ficticio equivalente y que la curva de titulación estática es

semejante a la curva de titulación dinámica, que es equivalente a suponer que la dinámica de mezclado es instantánea. Además cabe mencionar que existe una relación uno a uno entre la salida (pH) y la razón de flujo de base a flujo de ácido. Esto se puede observar en la figura 20, en donde a cada valor de pH se tiene un valor de $r (=u/q)$.

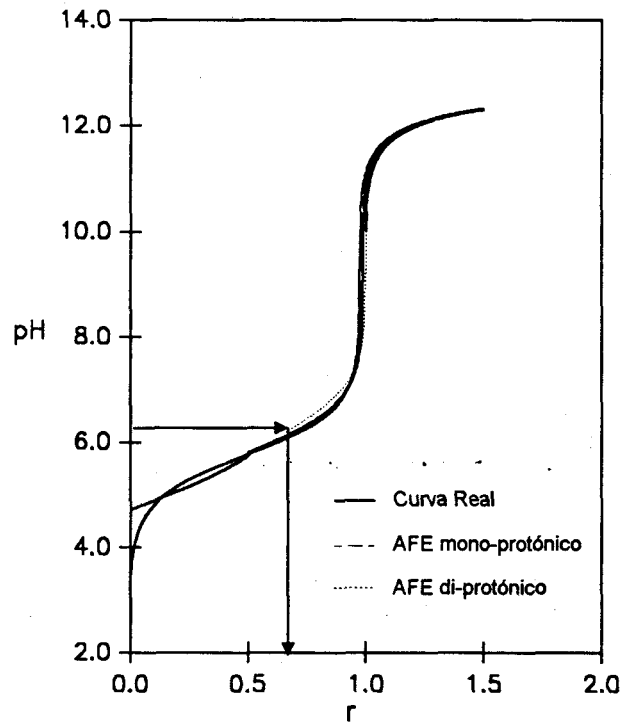


Figura 24. Mapa de bifurcación entrada-salida (curva de titulación) para los diferentes MAFE's. La curva representa la neutralización de ácido acético, $x_{1e} = 0.1 \text{ mol/l}$ con hidróxido de sodio $x_{2e} = 0.1 \text{ mol/l}$. Los parámetros estimados para el AFE mono-protónico son: $\hat{x}_{1e} = 0.973 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, $\hat{K}_{a1} = 0.181 \times 10^{-5}$; AFE di-protónico son: $\hat{x}_{1e} = 0.493 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$; $\hat{K}_{a1} = 0.408 \times 10^{-5}$; $\hat{K}_{a2} = 0.676 \times 10^{-6}$. Obsérvese la relación uno a uno entre el pH y r , lo que determinara que para cada pH se tendrá uno y solo un par de de concentraciones de las especies equivalentes.

Si la dinámica del reactor de neutralización esta dada por:

$$\dot{x} = f(x) + g(x) u(x) \tag{66.a}$$

$$h(x,y) = 0 \tag{66.b}$$

con

$$f(x) = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \theta (x_{1e} - x_1) \\ -\theta x_2 \end{bmatrix} \quad (66.c)$$

$$g(x) = \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\gamma x_1 \\ \gamma (x_{2e} - x_2) \end{bmatrix} \quad (66.d)$$

en estado estacionario se tiene que $x = 0$, entonces las concentraciones de las especies equivalentes estan dadas por:

$$x_1 = \frac{1}{1+r} x_{1e} \quad (67.a)$$

$$x_2 = \frac{r}{1+r} x_{2e} \quad (67.b)$$

$$r = u/q \quad (67.c)$$

Reemplazando las expresiones para los estados en estado estacionario en el modelo para la ecuación de pH ($h(x,y) = 0$),

$$h(x,y) = y^3 + (K_a + x_2) y^2 + \left[K_a (x_2 - x_1) - K_W \right] y - K_a K_W = 0 \quad (68)$$

y despejando r se tiene que:

$$r = \frac{[x_{2e} y^2 + K_a (x_{1e} + x_{2e})] y}{y^3 + (K_a + x_{2e}) y^2 + (K_a x_{2e} - K_W) y - K_a K_W} - 1 \quad (69)$$

de manera analogo, si la ecuación de pH esta dada por:

$$\begin{aligned}
 h(x, y) &= y^4 + (K_{a1} + x_2) y^3 + \left[K_{a1} (K_{a2} + x_2 - x_1) - K_w \right] y^2 \\
 &- K_{a1} \left[K_{a2} (2 x_1 - x_2) + K_w \right] y - K_{a1} K_{a2} K_w = 0
 \end{aligned}
 \tag{70}$$

y sustituimos las expresiones para los estados en estado estacionario, despejando r se obtiene:

$$r = \frac{[x_{2e} y^2 + K_{a1} (x_{1e} + x_{2e}) y + K_{a1} K_{a2} (2 x_{1e} + x_{2e})] y}{y^4 + (K_{a1} + x_{2e}) y^3 + [K_{a1} (K_{a2} + x_{2e}) - K_w] y^2 + K_{a1} [K_{a2} x_{2e} - K_w] y - K_{a1} K_{a2} K_w} - 1$$

(71)

con $y = 10^{-\text{pH}}$.

Las expresiones obtenidas para $r = r(\text{pH}; \alpha)$, representan el mapa inverso de la curva de titulación y es una función uno a uno. La importancia de estas expresiones para estimar los estados radica en la sencillez con la que se puede mover la curva de titulación ante un cambio en la composición de entrada, dado que sus parámetros (vector α) pueden ser ajustados en línea por un procedimiento de pretitulación periodica en un punto antes de la entrada al reactor de neutralización.

7.6.5 CONTROL DE pH AUTO-SINTONIZADO

Un control auto- sintonizado es aquel que sus parámetros son automáticamente ajustados, para compensar las correspondientes variaciones en las propiedades del proceso. Naturalmente debe existir un criterio en base al cual se realice la sintonización de estos parámetros. En el caso del controlador de pH, la adaptación es aplicada ajustando una función segmentada no lineal. Las principales variaciones del lazo de pH en estos procesos, está determinada por la forma de la curva de titulación, la cual requiere un cambio en la forma de la función no lineal de control. Como se ha mencionado, el principal problema asociado con el control de pH, es el hecho que curva de titulación de estos procesos tiende a ser severamente no lineal. Un controlador no lineal, es usualmente necesario para estabilizar estos sistemas, porque

de la curva del proceso como se puede notar (figura 25), es extremadamente sensible en la región de neutralización (pH = 7).

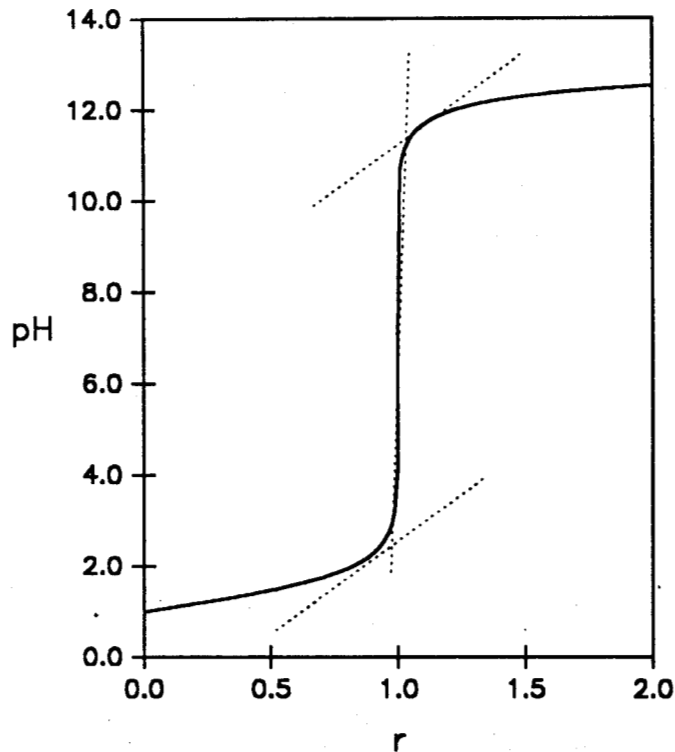


Figura 25. Mapa de bifurcación entrada-salida, donde las líneas tangentes (punteadas) representan la ganancia estática del proceso $K_p = DpH/Dr$.

Así, el controlador debe responder para una desviación ($e(t) = \Delta pH = pH^* - pH(t)$) dando un cambio en la entrada (Δu) el que reducirá el error a cero. La ganancia del controlador (K_c) requerida para lograr este propósito, está relacionado inversamente con la ganancia del proceso (K_p), el cual es definido como la razón de la desviación de la referencia (e) al cambio en la entrada (u), es decir, $K_p = e/\Delta u$. La ganancia del controlador (K_c) esta dada por:

$$K_c = \beta (pH; \alpha) q \tag{72}$$

y es una función del pH del sistema y de los parámetros (α) de ácido ficticio equivalente. Esta ganancia auto-sintonizada permite ejercer acciones de control sobre el sistema de una manera adecuada en función del error de la salida, es decir, de cuan alejado o cercano este el sistema de la referencia. La expresión para β puede ser

obtenida analíticamente derivando la razón de flujos (r) que esta dada por las ecuaciones (69) y (71) con respecto a pH.

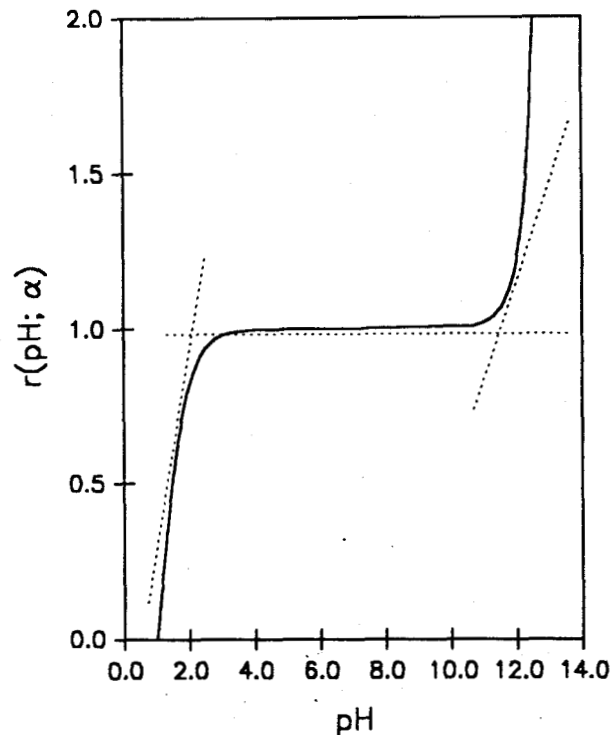
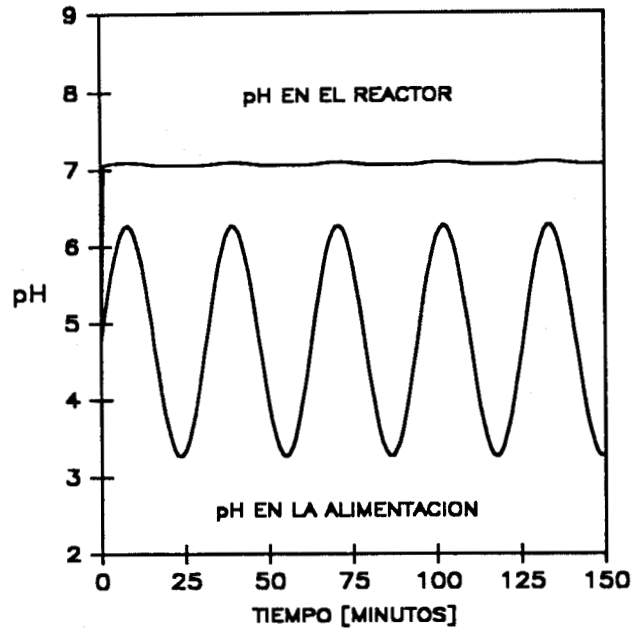


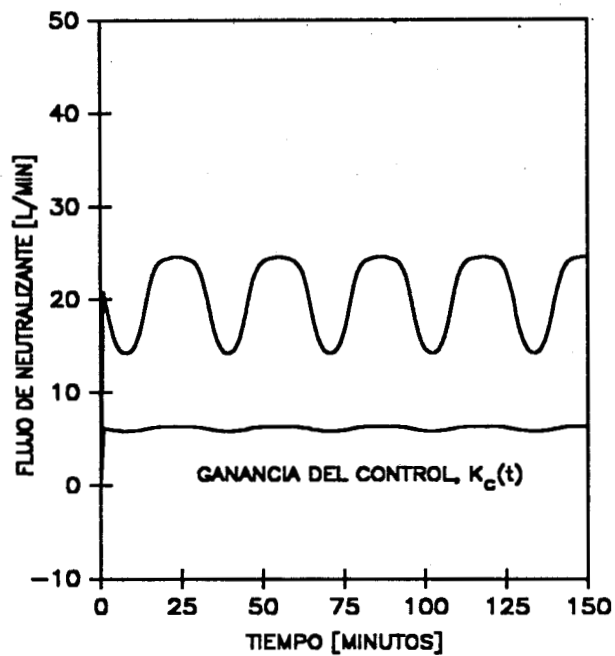
Figura 26. Mapa salida-entrada, donde las líneas tangentes (punteadas) representan la ganancia estática del controlador $K_C = Dr/DpH$.

$$\beta(pH; \alpha) = \frac{dr(pH; \alpha)}{dpH} \quad (73)$$

donde $\beta(pH; \alpha)$ es conocido en la literatura (Stumm y Morgan, 1970) como factor o índice de amortiguamiento (*buffer index*) el cual proporciona información con respecto a la sensibilidad al cambio de pH del sistema, es decir, cuando $\beta \rightarrow 0$ el sistema es extremadamente sensible al flujo de agente neutralizante y cambios bruscos en el pH pueden ocurrir y cuando $\beta \rightarrow \infty$ el sistema puede soportar adiciones de neutralizante cambiando de manera moderada el pH. Para ilustrar las estrategias linealizadas dadas por las ecuaciones (62.b) y (65) se plantea un modelo para un sistema experimental y se evalúan el desempeño de éstas (sección 8).



(a)



(b)

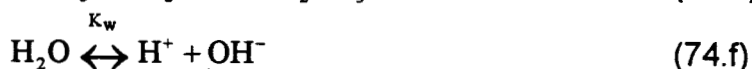
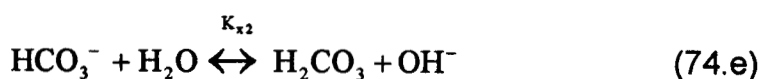
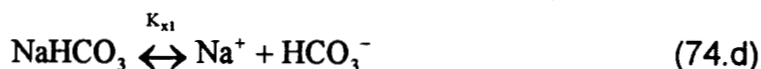
Figura 27. Desempeño del controlador no lineal perfecto bajo perturbaciones sostenidas en la entrada (a), la acción de compensación y su ganancia (b). El control no lineal con estados estimados tiene exactamente el mismo desempeño que el controlador no lineal perfecto, dado que la curva de titulación del ácido ficticio equivalente se aproxima bastante bien la curva de titulación real del proceso (sección 6, figura 12).

8.0 EJEMPLO COMPARATIVO DEL DESEMPEÑO DE LAS ESTRATEGIAS DE CONTROL

Para evaluar el desempeño de las estrategias de control (sección 6) se toman de la literatura (Proll y Karim, 1994) los resultados experimentales a lazo abierto y cerrado de un sistema de neutralización ácido fuerte/ base fuerte/ amortiguante ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}/\text{NaHCO}_3$). Como primera etapa del análisis se desarrolla un modelo matemático del sistema experimental a partir de primeros principios y posteriormente se valida el modelo que representa la planta. Dado que el modelo predice el comportamiento del reactor de neutralización experimental, es posible, introduciendo errores en las mediciones de las variables de salida, establecer una comparación justa entre los resultados experimentales a lazo cerrado y los obtenidos en simulaciones numéricas.

8.1 MODELO MATEMÁTICO DEL REACTOR EXPERIMENTAL DE NEUTRALIZACIÓN

El modelo matemático de la neutralización de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con hidróxido de sodio (NaOH) en presencia de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) como agente amortiguante, involucra las siguientes reacciones:



Dado que estas reacciones se pueden considerar instantáneas para cualquier fin práctico, se cumplen las condiciones de equilibrio químico y de electroneutralidad, que se representan por las siguientes ecuaciones algebraicas:

Equilibrio químico:

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} \quad (75.a)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \quad (75.b)$$

$$K_b = \frac{[Na^+][OH^-]}{[NaOH]} \quad (75.c)$$

$$K_{x1} = \frac{[Na^+][HCO_3^-]}{[NaHCO_3]} \quad (75.d)$$

$$K_{x2} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} \quad (75.e)$$

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (75.f)$$

Balance de cargas:

$$[H^+] + [Na^+]_{total} - [HSO_4^-] - 2[A^{2-}] - [OH^-] - [HCO_3^-] = 0 \quad (76)$$

Las especies químicas equivalentes (invariantes químicos, McAvoy *et. al.*, 1972; Gustafsson y Waller, 1983; Wright y Kravaris, 1991) se toman como:

$$x_1 = [H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [A^{2-}] \quad (77.a)$$

$$x_2 = [NaOH] + [NaHCO_3] + [Na^+]_{total} \quad (77.b)$$

$$x_3 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] \quad (77.c)$$

donde la concentración total del ion sodio se debe al aporte tanto de la base como del amortiguante, es decir, $[Na^+]_{total} = [Na^+]_{base} + [Na^+]_{amortiguante}$. Dado que en este sistema se tiene la presencia de un ácido fuerte y de sales iónicas muy solubles lo que implica que: $K_{a1} \rightarrow \infty$, $K_b \rightarrow \infty$ y $K_{x1} \rightarrow \infty$, por lo que las especies químicas equivalentes se reducen a:

$$x_1 = [HSO_4^-] + [A^{2-}] \quad (78.a)$$

$$x_2 = [Na^+]_{total} \quad (78.b)$$

$$x_3 = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] \quad (78.c)$$

Combinando las ecuaciones de equilibrio químico, especies químicas equivalentes y reemplazándolas en la ecuación del balance de cargas se obtiene la ecuación de pH para este sistema que esta dada por:

$$\Psi = [\text{H}^+] + x_2 - \left[\frac{x_1}{1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]}} \right] \left[1 + 2 \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} \right] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - \frac{x_3}{1 + \frac{K_{x2} [\text{H}^+]}{K_w}} = 0 \quad (79)$$

La expresión anterior relaciona todas las especies presentes en el sistema con el pH ($[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$) en un instante de tiempo dado. Con esto, hasta ahora solo se ha modelado la parte estática del proceso. El desarrollo de modelo dinámico se muestra a continuación.

8.2 Dinámica de reactor de neutralización

El introducir las especies químicas equivalentes permite establecer el balance de materia transitorio en el reactor de neutralización, obteniéndose una dinámica para el sistema únicamente de mezclado.

8.2.1 Reactor de neutralización

Si definimos: $y = [\text{H}^+]$, $C_b = [\text{Na}^+]_{\text{base}}$, $C_s = [\text{Na}^+]_{\text{amortiguante}}$, $\gamma = 1/V$, $\theta = q/V$ y consideramos que el reactor de neutralización es de mezcla perfecta. El reactor de neutralización se representa por el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\dot{x} = f(x) + g(x) u \quad (80.a)$$

$$h(x, y) = 0, x \in \mathfrak{R}^3, y, u \in \mathfrak{R}_+ \quad (80.b)$$

con:

$$f(x) = \begin{bmatrix} -\theta x_1 \\ \theta (C_s + C_b - x_2) \\ \theta (C_s - x_3) \end{bmatrix} \quad (81.a)$$

$$g(x) = \begin{bmatrix} \gamma (x_{1e} - x_1) \\ -\gamma x_2 \\ -\gamma x_3 \end{bmatrix} \quad (81.b)$$

donde la salida es:

$$h(x,y) = y + x_2 - \left[\frac{x_1}{1 + \frac{K_{a2}}{y}} \right] \left[1 + 2 \frac{K_{a2}}{y} \right] - \frac{K_w}{y} - \frac{x_3}{1 + \frac{K_{x2} y}{K_w}} = 0 \quad (82)$$

donde la función $h(x,y) = 0$ es la ecuación de pH, $y = [H^+]$, $u =$ flujo de neutralizante (en este caso es una solución ácida). Es posible encontrar una expresión para la dinámica de pH aplicando la regla de derivación de la cadena a la salida $h(x,y) = 0$, es decir,

$$L_f h + (L_g h) u + \frac{\partial h}{\partial y} \dot{y} = 0; \quad \dot{y} = -\ln(10) 10^{-pH} \dot{pH} \quad (83)$$

despejando \dot{pH} se llega a :

$$\dot{pH} = \frac{L_f h + (L_g h) u}{\left(\frac{\partial h}{\partial y} \right) \ln(10) 10^{-pH}}; \quad \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right) \neq 0 \quad (84)$$

con las derivadas parciales dadas por:

$$\frac{\partial h}{\partial x_1} = -\frac{1}{1 + \frac{K_{a2}}{y}} \left[1 + 2 \frac{K_{a2}}{y} \right] \quad (85.a)$$

$$\frac{\partial h}{\partial x_2} = 1 \quad (85.b)$$

$$\frac{\partial h}{\partial x_3} = -\frac{1}{1 + \frac{K_{x2}}{K_w}} \quad (85.c)$$

$$\frac{\partial h}{\partial y} = -\frac{x_1 (y + 2 K_{a2})}{(y + K_{a2})^2} - \frac{x_1}{y + K_{a2}} + \frac{K_w K_x x_3}{(y K_x + K_w)^2} + \frac{K_w}{y^2} + 1 \quad (85.d)$$

El introducir la dinámica de pH adiciona una ecuación al sistema (80) que es integrado en forma simultánea con la subroutine en fortran EPISODE (Hindmarsh y Byrne, 1975).

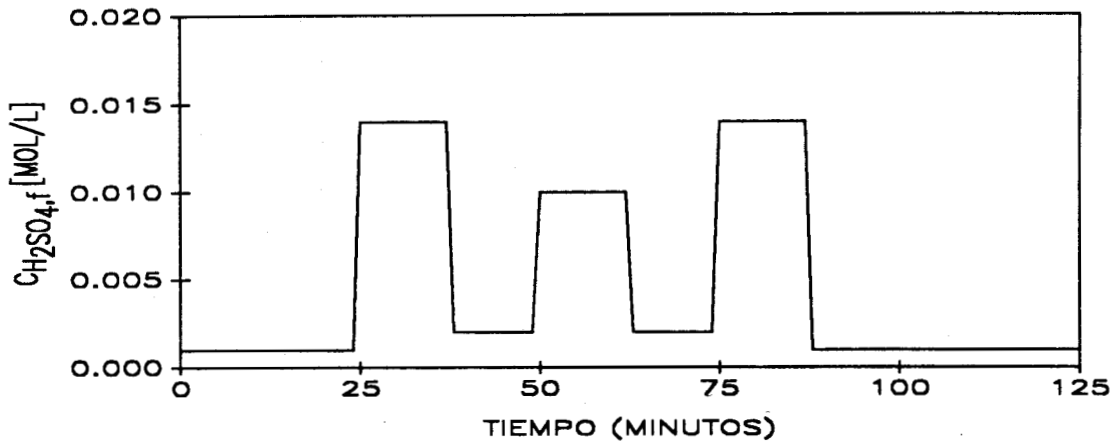


Figura 28. Perturbación en la concentración de entrada para observar la respuesta del sistema de neutralización a lazo abierto con $V = 5$ litros, $q = 0.5$ litros/min.

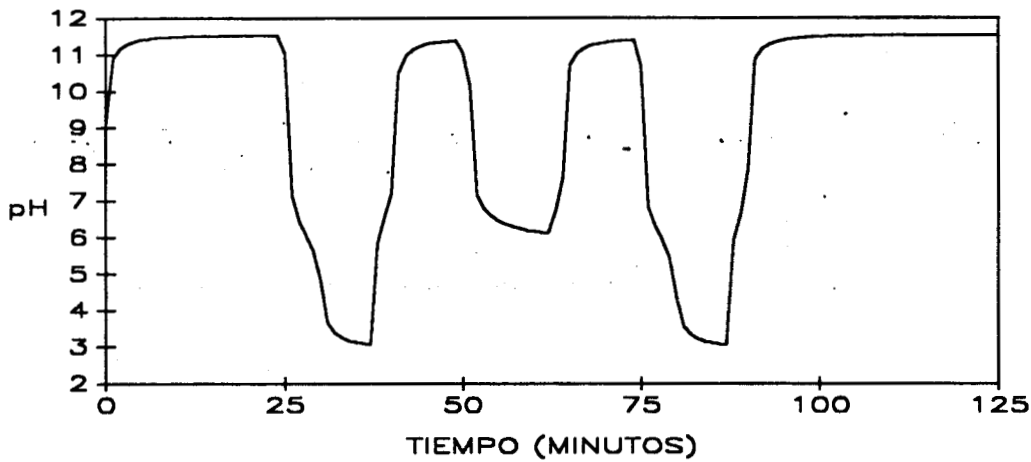


Figura 29. Respuesta del sistema a las perturbaciones en la entrada a lazo abierto.

8.2.2 Control retroalimentado no lineal

Para obtener una ley de control no lineal del reactor de neutralización por inversión, es necesario tener un modelo de este sistema. El modelo está dado por el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias:

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = p(\hat{x}) + q(\hat{x})u \quad (86.a)$$

$$z(\hat{x}, y) = 0; \quad \hat{x} \in \mathcal{R}^2, \quad u, y \in \mathcal{R}_+ \quad (86.b)$$

con los vectores $p(x)$, $q(x)$ dados por:

$$p(x) = \begin{bmatrix} -\hat{\theta} \hat{x}_1 \\ \hat{\theta} (\hat{x}_{2e} - \hat{x}_2) \end{bmatrix} \quad (87.a)$$

$$q(x) = \begin{bmatrix} \hat{\gamma} (\hat{x}_{1e} - \hat{x}_1) \\ -\hat{\gamma} \hat{x}_2 \end{bmatrix} \quad (87.b)$$

donde la función de salida $z(\hat{x}, y) = 0$, depende del modelo de AFE seleccionado.

Derivando $z(\hat{x}, y) = 0$ se tiene que:

$$L_p z + (L_q z) u + \frac{\partial z}{\partial y} \dot{y} = 0 \quad (88)$$

despejando el control (u) llegamos a:

$$u(\text{pH}) = -\frac{\frac{\partial z}{\partial y} \dot{y} + L_p z}{L_q z}; \quad \dot{y} = -\ln(10) 10^{-\text{pH}} \dot{\text{pH}} \quad (89)$$

donde:

$$\dot{\text{pH}} = K_c (\overline{\text{pH}} - \text{pH}) \quad (90)$$

con

$$\hat{x}_1 = \frac{\hat{r}}{1 + \hat{r}} \hat{x}_{1e} \quad (91.a)$$

$$\hat{x}_2 = \frac{1}{1 + \hat{r}} \hat{x}_{2e} \quad (91.b)$$

donde \hat{r} depende del AFE seleccionado modelar la corriente.

8.2.3 Control linealizado alrededor del control (v) y la concentración de entrada (x_{2e})

$$u = \bar{u} + \frac{\partial \phi}{\partial v} K_c (\bar{pH} - pH) + \frac{\partial \phi}{\partial x_{2e}} (x_{2e} - \bar{x}_{2e}) + K_u \int_0^t (\bar{pH} - pH) d\tau \quad (92)$$

8.2.4 Control convencional (Linealización alrededor de la condición nominal de operación)

$$u = \bar{u} + \frac{\partial \phi}{\partial v} \Big|_{(\bar{x}, \bar{pH})} K_c (\bar{pH} - pH) + \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_{(\bar{x}, \bar{pH})} (x - \bar{x}) + K_u \int_0^t (\bar{pH} - pH) d\tau \quad (93)$$

8.3 Modelos de parámetros ajustables en línea

Dado que el ácido ficticio equivalente (AFE) a utilizar depende de la forma de la curva de titulación del proceso en un instante de tiempo, es necesario seleccionar un modelo que aproxime razonablemente bien la curva. Para el ejemplo comparativo se utilizan modelos de uno (\hat{x}_{2e}) y de dos ($\hat{x}_{2e}, \hat{K}_{a2}$) parámetros ajustables.

Modelo de un parámetro (\hat{x}_{2e})

$$z(\hat{x}, y) = y^2 + \hat{x}_2 y - \hat{x}_1 y - K_W = 0 \quad (94)$$

$$\hat{x}_1 = \frac{r'}{1+r'} x_{1e} \quad (95.a)$$

$$\hat{x}_2 = \frac{1}{1+r'} \hat{x}_{2e} \quad (95.b)$$

con

$$r' = - \frac{y (x_{1e} + \hat{x}_{2e})}{y^2 - x_{1e} y - K_W} \quad (96)$$

donde las derivadas parciales están dadas por:

$$\frac{\partial z}{\partial \hat{x}_1} = -y \quad (97)$$

$$\frac{\partial z}{\partial \hat{x}_2} = y \quad (98)$$

$$\frac{\partial z}{\partial y} = 2y + \hat{x}_2 - \hat{x}_1 \quad (99)$$

Modelo de dos parámetros $(\hat{x}_{2e}, \hat{K}_{a2})$.

$$z(\hat{x}, y) = y + \hat{x}_2 - \left[\frac{\hat{x}_1}{1 + \frac{\hat{K}_{a2}}{y}} \right] \left[1 + 2 \frac{\hat{K}_{a2}}{y} \right] - \frac{K_W}{y} = 0 \quad (100)$$

$$\hat{x}_1 = \frac{r'}{1+r'} x_{1e} \quad (101.a)$$

$$\hat{x}_2 = \frac{1}{1+r'} \hat{x}_{2e} \quad (101.b)$$

$$r' = - \frac{\left[y(x_{1e} + \hat{x}_{2e}) + \hat{K}_{a2} (2 x_{1e} + \hat{x}_{2e}) \right] y}{y^3 + (\hat{K}_{a2} - x_{1e}) y^2 + (K_W - 2 \hat{K}_{a2} x_{1e}) y + \hat{K}_{a2} K_W} - 1 \quad (102)$$

con las derivadas parciales dadas por:

$$\frac{\partial z}{\partial \hat{x}_1} = - \left[\frac{1}{1 + \frac{\hat{K}_{a2}}{y}} \right] \left[1 + 2 \frac{\hat{K}_{a2}}{y} \right] \quad (103.a)$$

$$\frac{\partial z}{\partial \hat{x}_2} = 1 \quad (103.b)$$

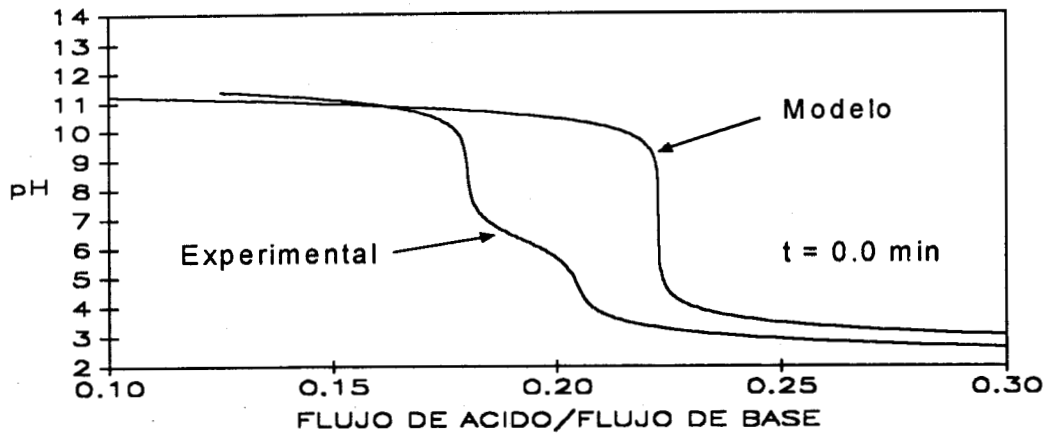
$$\frac{\partial z}{\partial y} = \frac{(y + 2 \hat{K}_{a2}) \hat{x}_1}{(y + \hat{K}_{a2})^2} - \frac{\hat{x}_1}{y + \hat{K}_{a2}} + \frac{K_W}{y^2} + 1 \quad (104.c)$$

8.3.1 Perturbaciones en la composición de entrada del reactor experimental de neutralización y curvas de titulación aproximadas

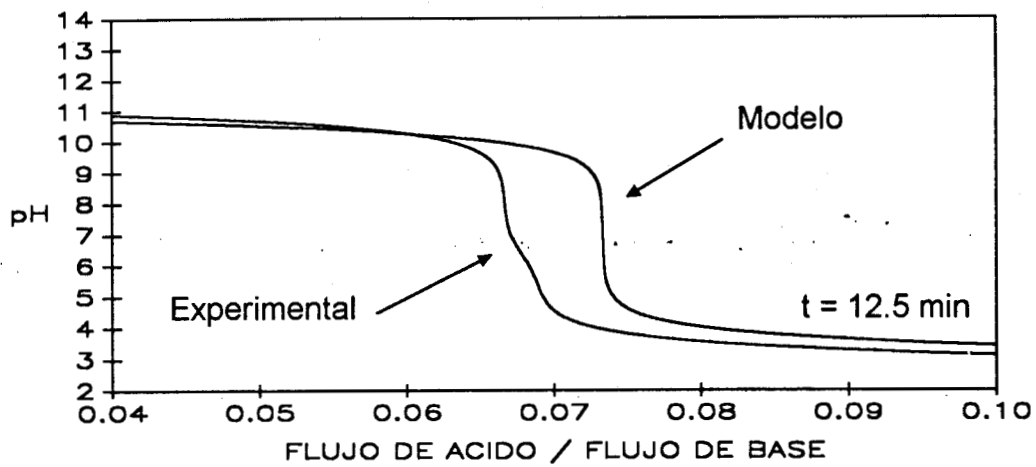
En la tabla 1 se muestran las variaciones en la composición de entrada del reactor de neutralización experimental y los valores de los parámetros estimados para los distintos modelos de ácido ficticio equivalente.

tiempo discreto ($\Delta t = 15$ s)	tiempo (min)	conc. en la entrada de HCO_3^- (mol/l)	conc. en la entrada de OH (mol/l)	pH en la entrada	parámetro estimado $\hat{x}_{20} \times 10^2$	parámetros estimados $\hat{x}_{20}, \hat{K}_{a2} \times 10^2$
0	0	0.006	0.006	9.07	0.334	0.592, 15.1
50	12.5	0.001	0.002	11.00	0.110	0.200, 0.565
100	25.0	0.001	0.006	11.69		
200	50.0	0.001	0.009	11.90		
300	75.0	0.006	0.009	11.48		
350	87.5	0.006	0.006	9.07		
400	100.0	0.006	0.009	11.90		
500	125.0	0.006	0.006	9.07		
600	150.0	0.002	0.006	11.60		
700	175.0	0.0	0.002	11.30	0.106	0.200, 1.40
850	212.0	0.0	0.004	11.60		
950	237.0	0.0	0.006	11.78		

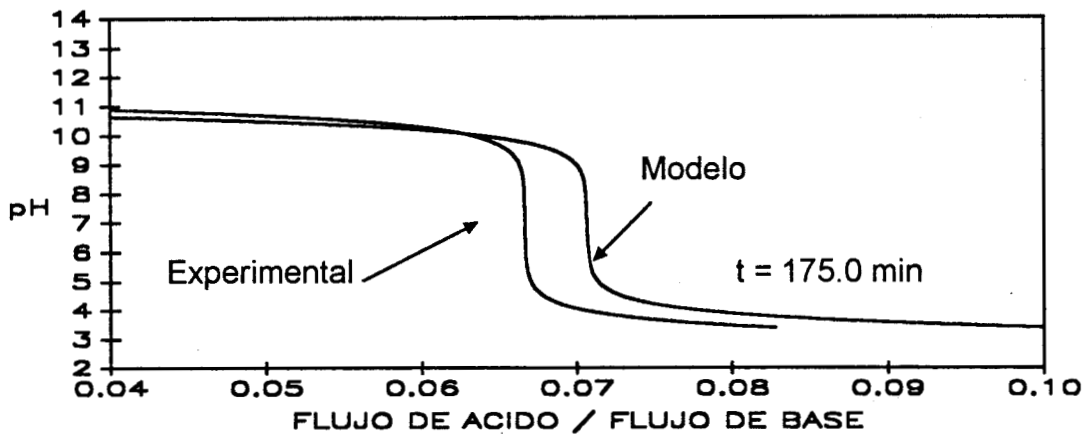
Tabla 1. Variaciones en la composición de entrada del reactor de neutralización experimental (Proll y Karim, 1994) y los valores de los parámetros de los diferentes MAFE's.



(a)

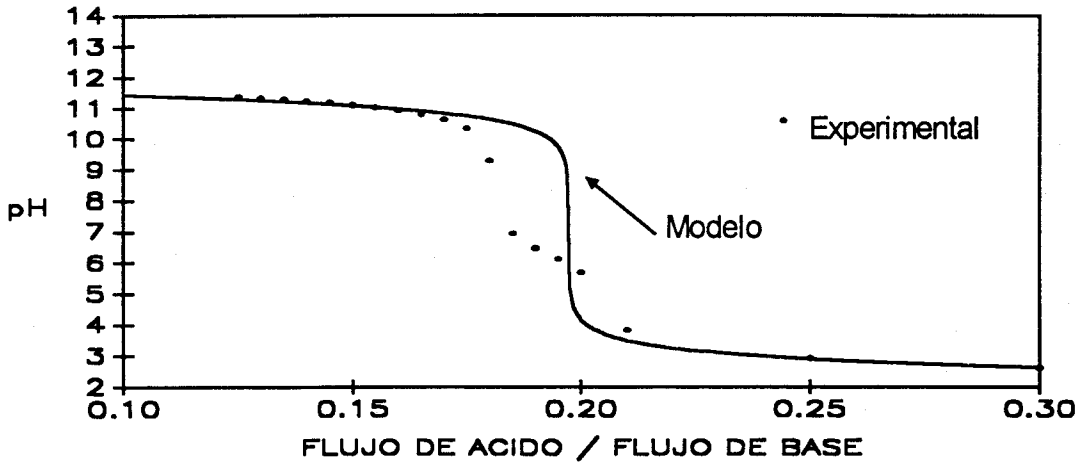


(b)

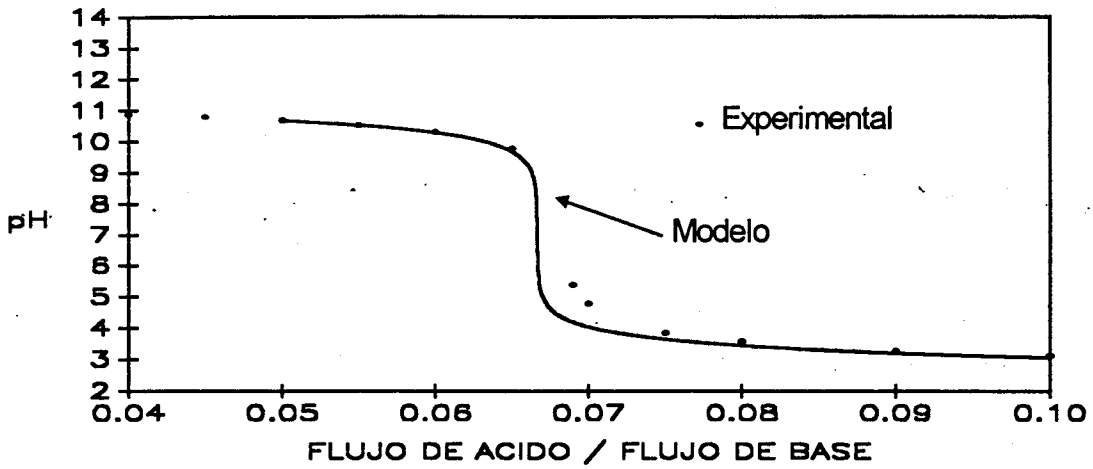


(c)

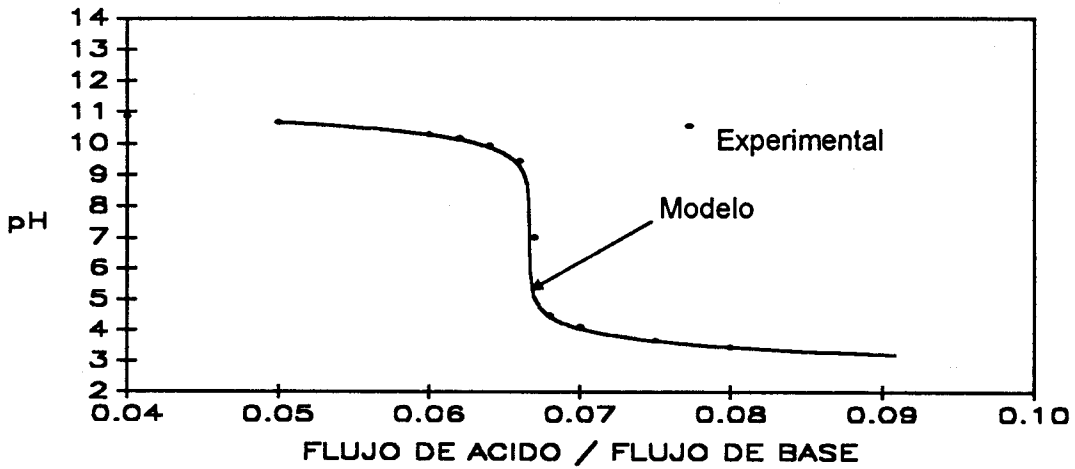
Figura 30. Curvas de titulación estimadas en línea a diferentes tiempos para el modelo de AFE de un parámetro ajustable.



(a)

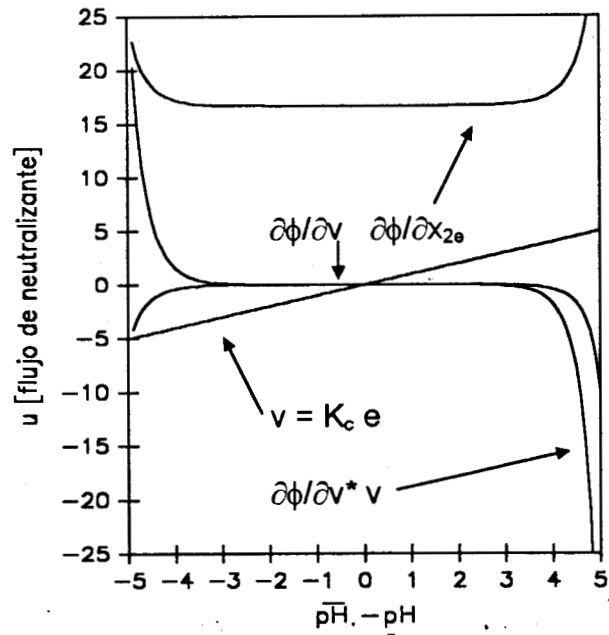


(b)

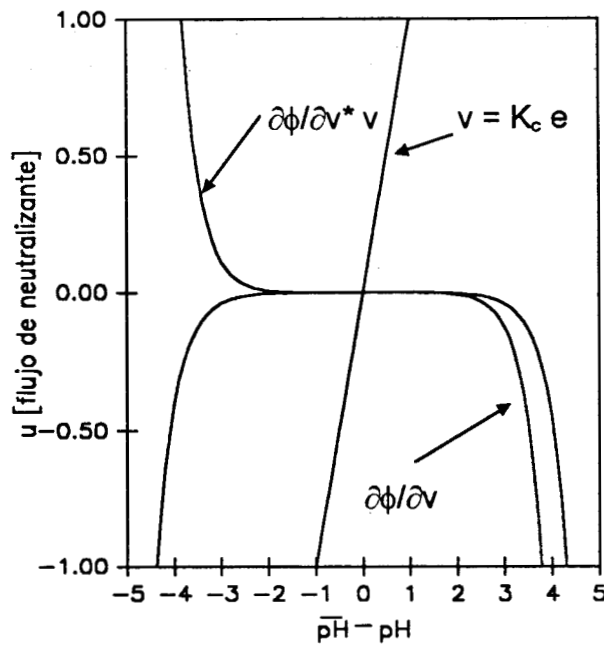


(c)

Figura 31. Curvas de titulación estimadas en línea a diferentes tiempos para el modelo de AFE de dos parámetros ajustables.

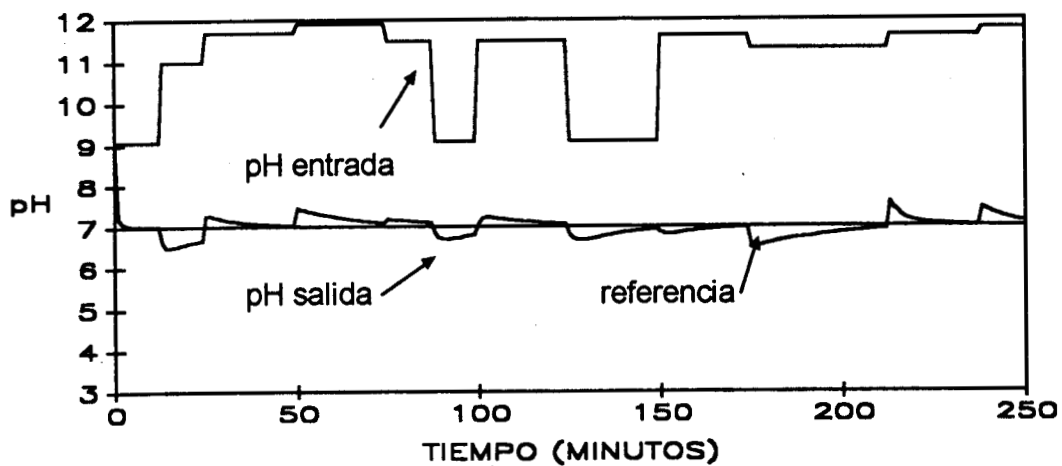


(a)

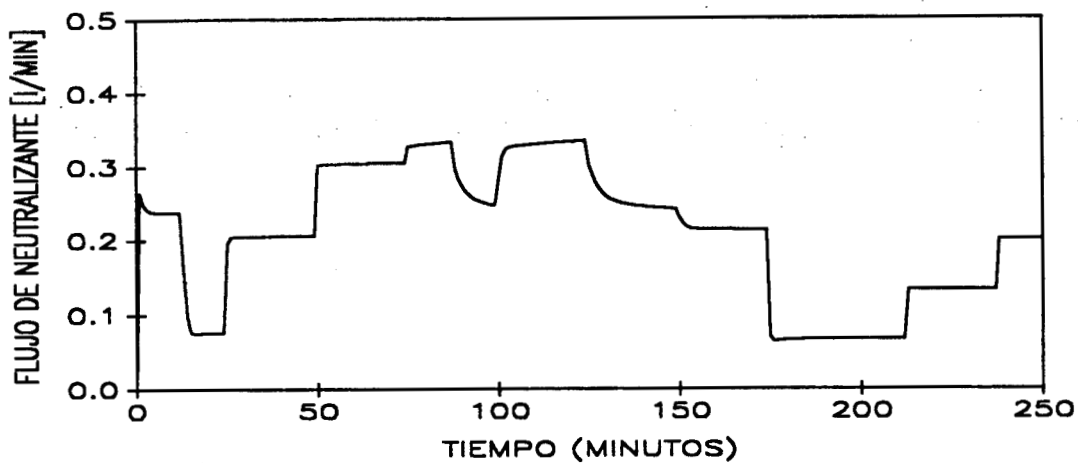


(b)

Figura 32. (a) Ganancias ajustables ($\partial\phi/\partial v$ y $\partial\phi/\partial x_{2e}$) del control linealizado (ecuación 92) alrededor de (v) y de la concentración de entrada (x_{2e}). (b) Ampliación de (a) donde se observa que el control es una función cubica, por ser producto de una línea recta (v) con una función cuadrática ($\partial\phi/\partial v$).

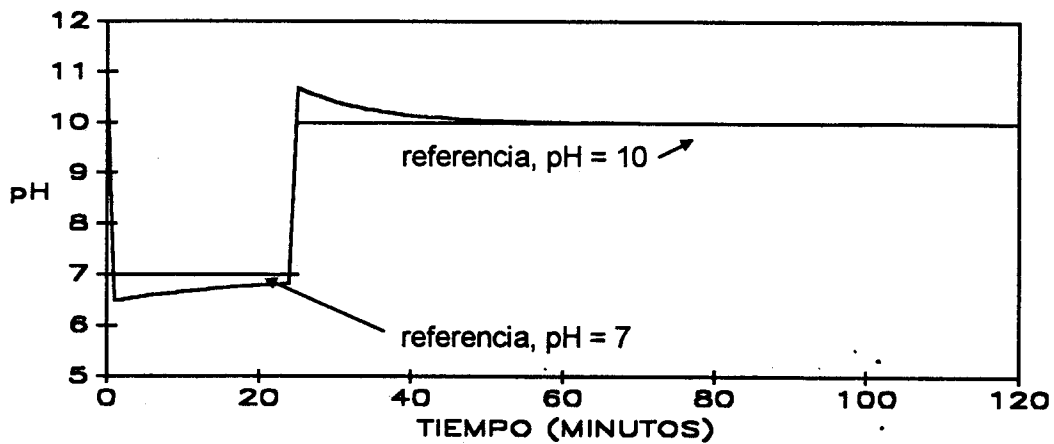


(a)

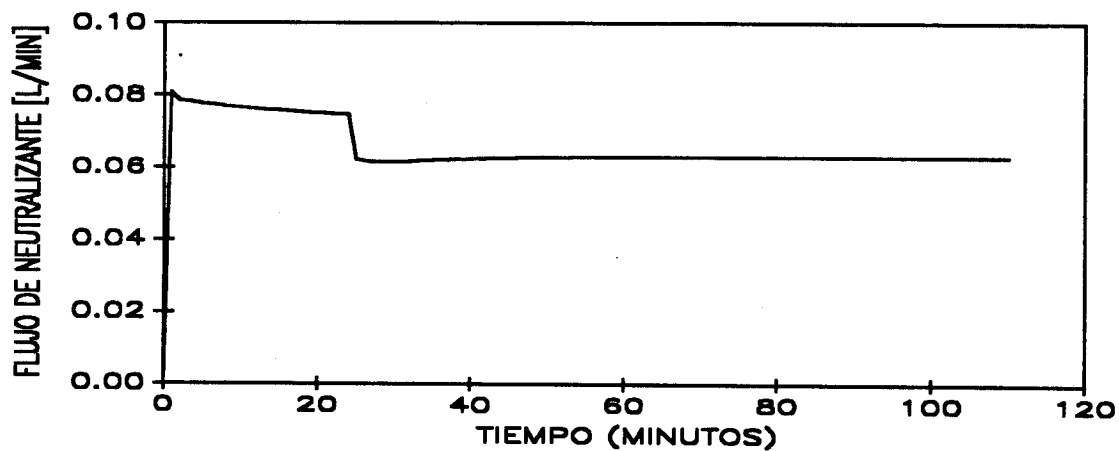


(b)

Figura 33. Control no lineal con estimación de estados (ecuación 89) con estimación de estados a partir de un modelo AFE de un parámetro fijo (a $t = 0$, curva de titulación nominal). (a) pH en la entrada y salida, (b) acción del controlador. La ganancia del control fue fija ($K_c = 10$).

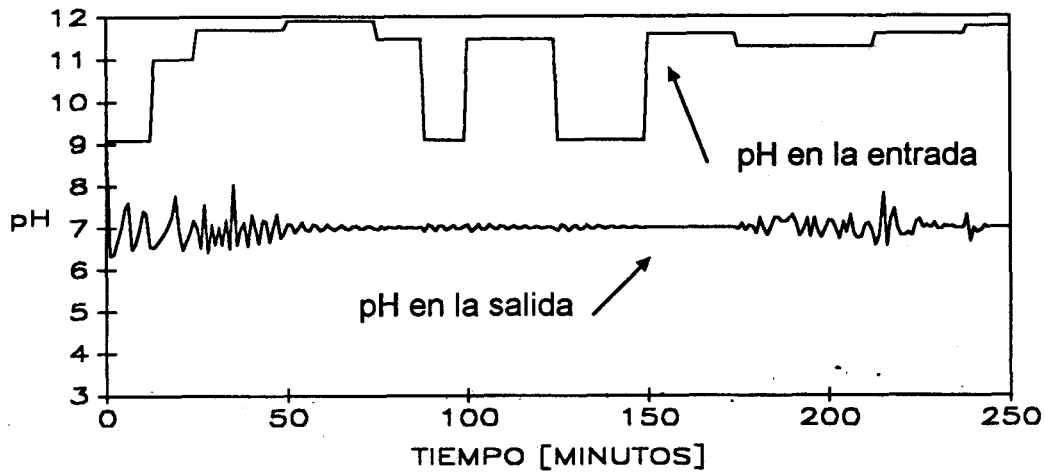


(a)

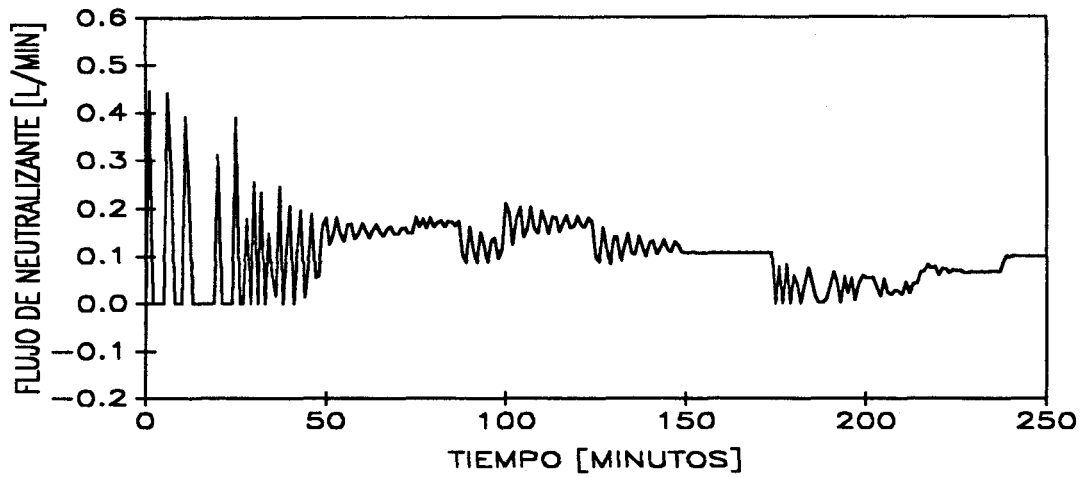


(b)

Figura 34. Desempeño de la ley de control no lineal con referencia móvil donde se mantuvo fijas las concentraciones de ácido/base/amortiguante (0.006/0.006/0.015 mol/l) en la corriente de alimentación. (a) pH en la salida del reactor, (b) acción del controlador.

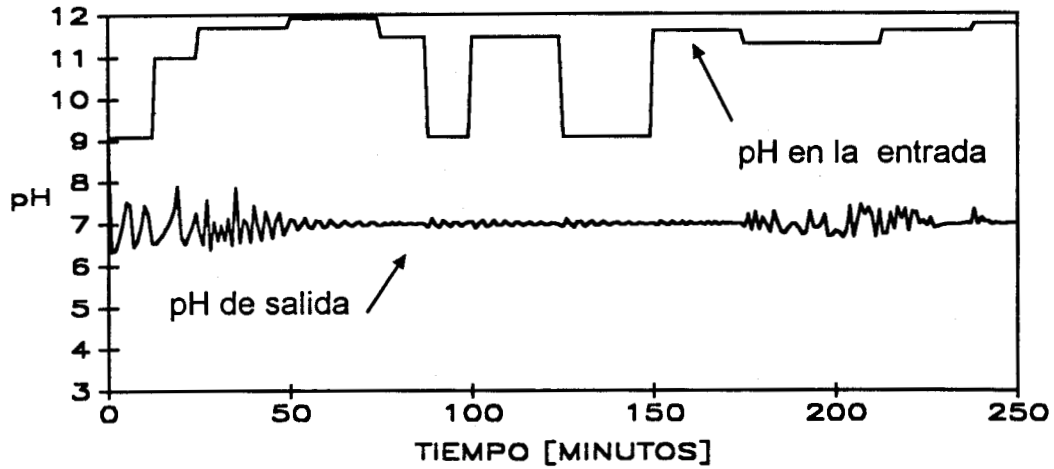


(a)

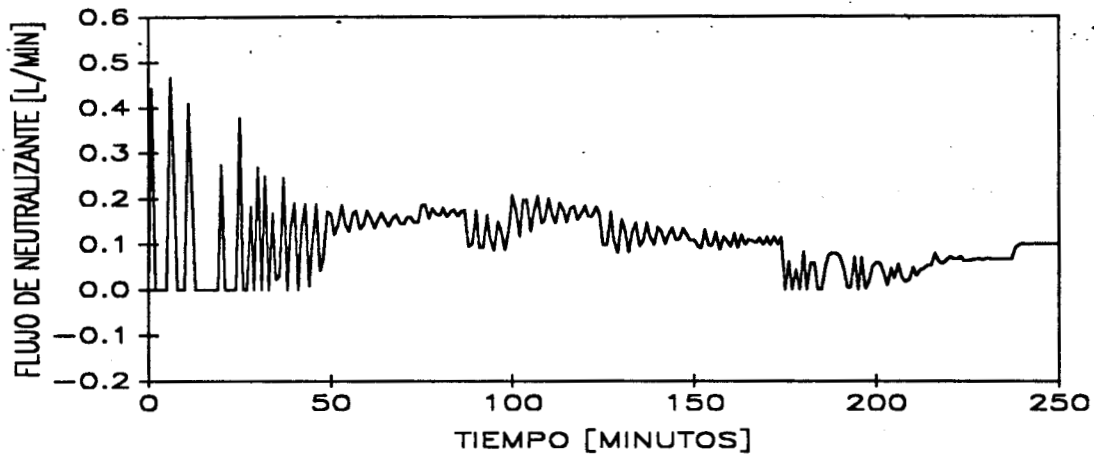


(b)

Figura 35. Desempeño del control linealizado alrededor de (v) con acción integral con $K_U = -1.0$ (ecuación 92) con un modelo AFE de un parámetro ajustable para la salida (ecuación 94). Aquí no se considera el aporte del control prealimentado. (a) pH en la entrada y salida, (b) acciones de control.

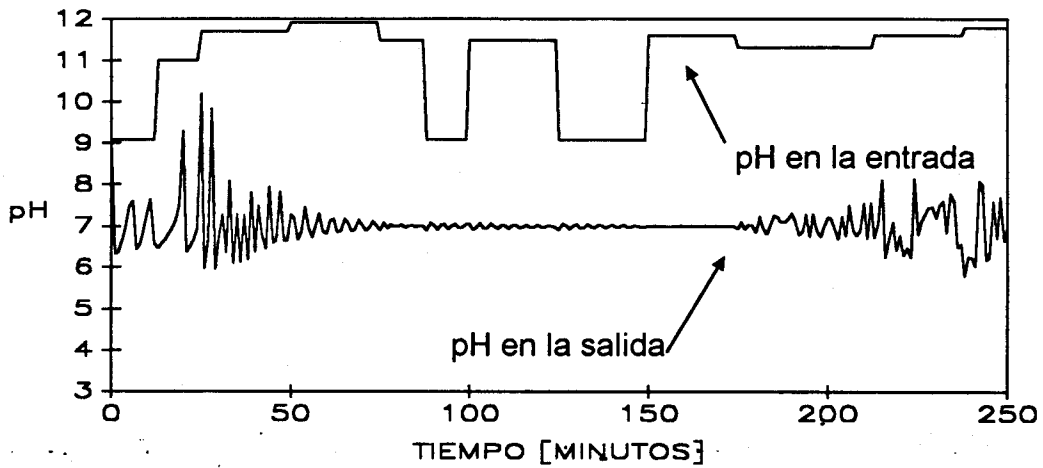


(a)

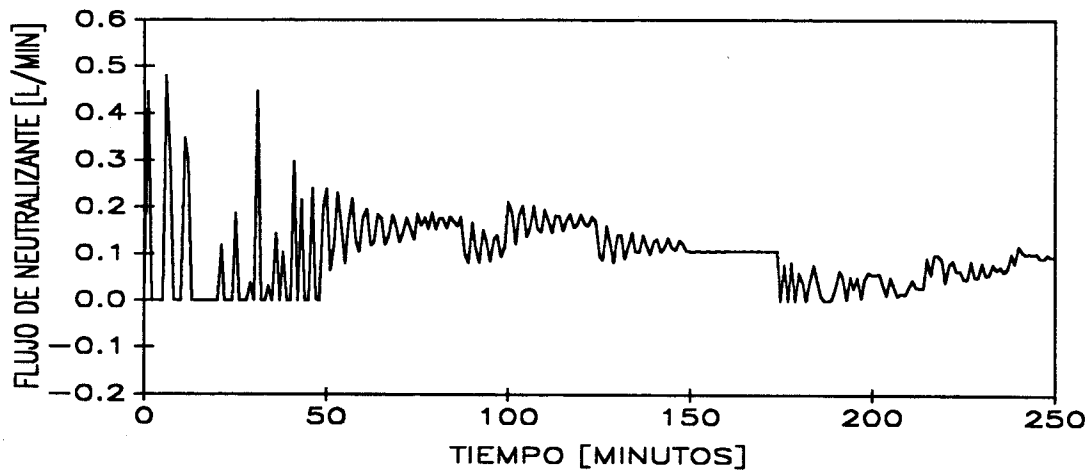


(b)

Figura 36. Desempeño del control linealizado (ecuación 92) alrededor de (v) y la concentración de entrada (x_{2e}) , en donde se utiliza un modelo AFE para la salida de un parámetro ajustable (ecuación 94). La mejora introducida por la acción prealimentada es pequeña dado que el modelo no es exacto. (a) pH en la entrada y la salida, (b) acciones de control.

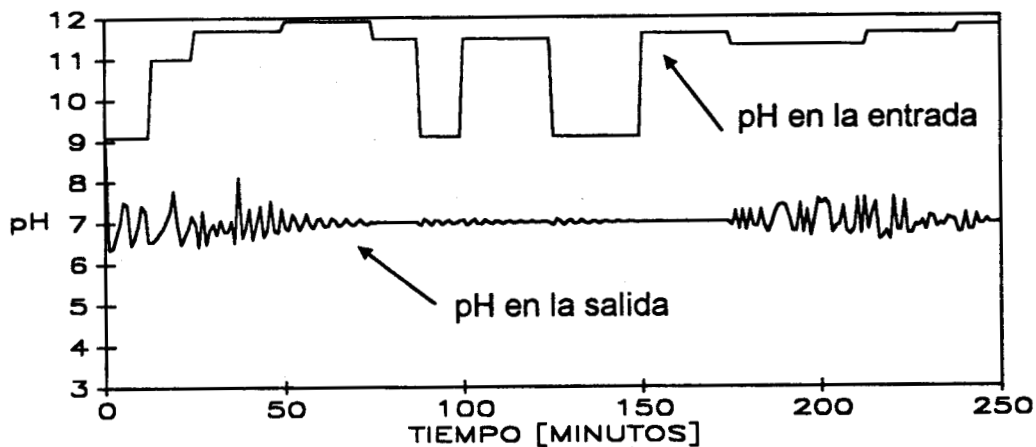


(a)

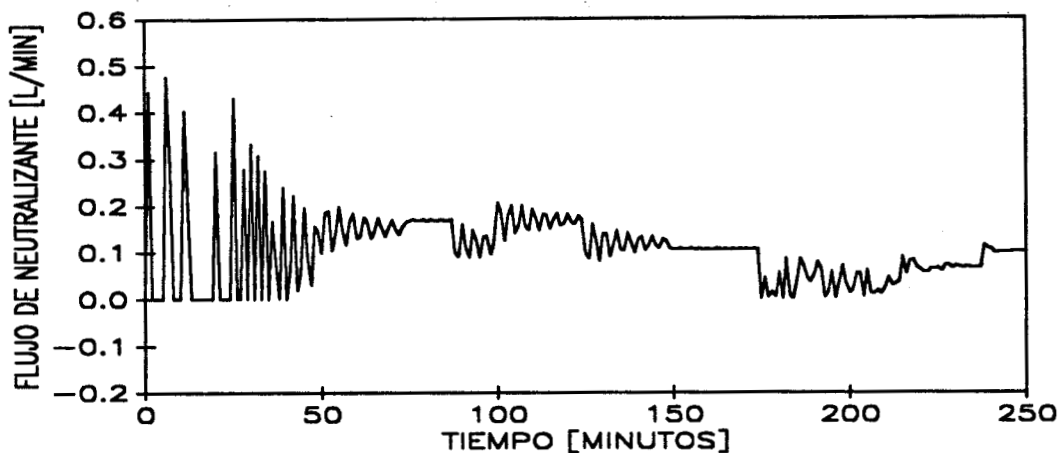


(b)

Figura 37. Control linealizado alrededor del control (v) y las condiciones nominales de operación (ecuación 93), donde se utiliza un modelo de AFE de un parámetro ajustable (ecuación 94). (a) pH entrada y salida, (b) acciones de control. Las oscilaciones presentes a tiempos grandes se debe a la pobre aproximación del AFE de la curva de titulación.

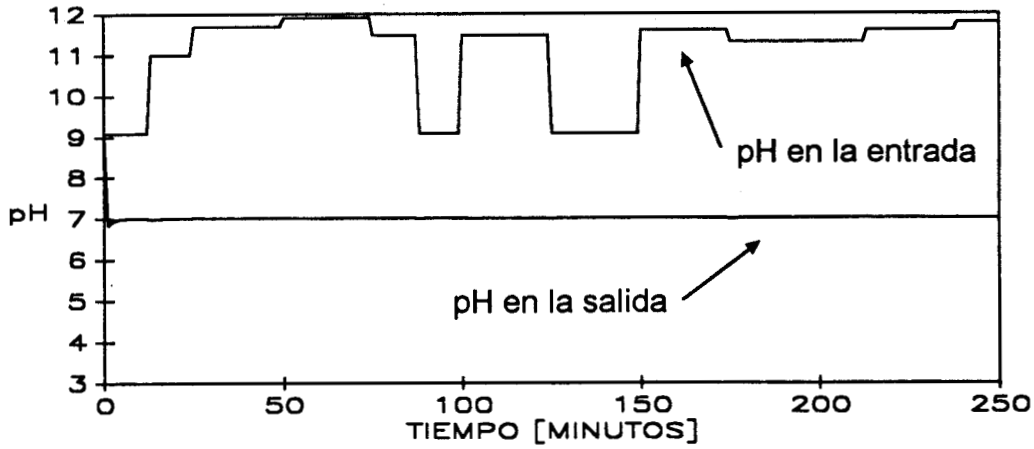


(a)

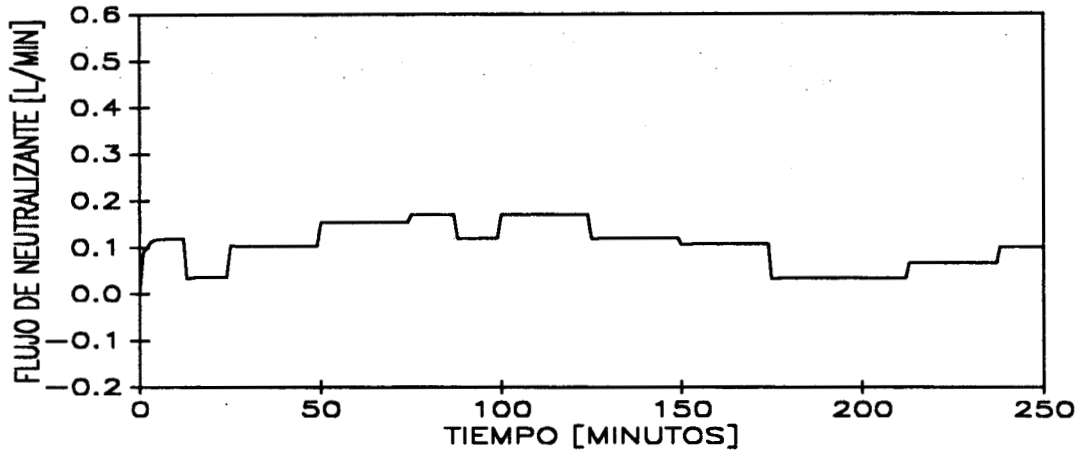


(b)

Figura 38. Desempeño de control linealizado alrededor de (v) y la concentración de entrada (x_{2e}) , utilizando un modelo de AFE (ecuación 100) de dos parámetros ajustables. (a) pH en la entrada y en la salida, (b) acciones de control. Obsérvese que no existe mucha diferencia con la salida lograda con el modelo de un parámetro (figura 36).



(a)



(b)

Figura 39. Desempeño del control linealizado alrededor de (v) y de las condiciones nominales de operación, utilizando un modelo de AFE (ecuación 100) de dos parámetros ajustables. (a) pH en la entrada y salida, (b) acciones de control.

9.0 CONCLUSIONES

Conclusiones Generales.

La complejidad asociada con el problema del control de pH ha motivado que una gran cantidad de técnicas de control hallan sido aplicadas a estos sistemas, sin haberse logrado un éxito aparente. El hecho de que el control de pH se haya frustrado en un proceso de ensayo se debe a que no se ha establecido un compromiso teoría - práctica que lleve el doble propósito de entender y darle solución al problema práctico.

En general, cualquier estrategia de control depende casi completamente del modelo y de las idealizaciones detrás de éste, por lo que un buen desempeño de la ley de control depende de la selección del modelo. En el caso del desarrollo de estrategias de control de pH, los modelos son en muchos casos iguales ya que provienen de primeros principios o son tomados de la literatura, pero en la mayoría de estos trabajos no se explota la información física y geométrica que existe disponible sobre el sistema, por lo que se cae en el seguimiento procedimientos de las técnicas de control (recetas) y en un pobre entendimiento del fenómeno estudiado.

El control de pH en reactores de neutralización continuos es identificado en la literatura como difícil. El problema radica en la no linealidad asociada con el proceso de neutralización, que se manifiesta en el mapa entrada-salida (curva de titulación) del sistema, dado que la forma de la curva de titulación (como una "S") presenta gran sensibilidad en la región cercana a la condición de neutralidad ($\text{pH} = 7.0$), es decir, a pequeños cambios en el flujo del agente neutralizante se tienen cambios bruscos en el pH. Otro problema que se presenta en la neutralización de sistemas complejos es la falta de información con respecto a la composición de las corrientes a tratar. Estas variaciones en la composición cambian la cantidad de agente neutralizante requerido para llevar la corriente a cierto pH deseado (efecto amortiguante).

La curva de titulación proporciona la información necesaria para conocer que tan sensible es el sistema a neutralizar y con ello explicar porque algunos controladores utilizados en la práctica tienen un pobre desempeño. Así, cualquier cambio en la composición de la corriente de entrada se ve reflejada en la forma de la curva y en los valores de las pendientes de esta en ciertas regiones. Para una corriente no amortiguada, se tiene una curva en forma de "S" muy pronunciada (en $\text{pH} = 7.0$) en donde la sensibilidad del sistema es muy grande, por lo que pequeños cambios en el flujo del agente neutralizante lleva a cambios muy grandes en el pH, por ello los controladores tipo *on-off* (controladores proporcionales de alta ganancia) no ha tenido un buen desempeño en estos casos, dado que el pH es una cantidad que no se promedia, dado que el cambio en el pH depende de la capacidad amortiguante de ésta.

El entender los principales efectos regulatorios que tiene la composición en los sistemas de neutralización mediante el uso de modelos matemáticos que incluyen el efecto de sales amortiguantes, permite explicar bajo que condiciones un controlador *on-off* puede funcionar satisfactoriamente. De esto se puede inferir que la sensibilidad de un sistema de neutralización puede ser reducida notablemente con la adición de una sal amortiguante y además se puede evaluar como la presencia o ausencia de estas sales facilita o dificulta el control de pH. De aquí se etiqueta como fáciles de controlar aquellos sistemas cuya curva de titulación es semejante a la de un sistema amortiguado.

Desde el punto de vista del control de pH la curva de titulación posee la información más importante referente al sistema de neutralización, por ello, tener un modelo adecuado para representarla, juega un papel primordial en el desarrollo de una estrategia de control robusta. Bajo este marco de referencia se establecen el uso de modelos de ácidos ficticios equivalentes (MAFE's), cuyos parámetros son ajustados periódicamente con el propósito de compensar las variaciones de la composición en la corriente de entrada. La curva de titulación aproximada permite estimar los estados del sistema (concentraciones de especies equivalentes) y establece un criterio para seleccionar la ganancia del proceso.

Utilizando técnicas de control no lineal se obtiene un controlador retroalimentado no lineal con saturación y con estados estimados por un AFE, para el cual el sistema a lazo cerrado con saturación en la entrada presenta un único punto de equilibrio global y asintóticamente estable. Suponiendo que parte de la estructura del sistema se conserva localmente, es posible linealizar el control, esperando un buen desempeño.

La linealización del controlador no lineal desprende de manera natural las ganancias variables (retro y prealimentadas) lo que toma en cuenta las zonas de sensibilidad (rangos de pH) en el sistema y fluctuaciones en la composición de la entrada, resultando de una acción de control moderada y ajustada a los requerimientos del sistema.

Existe una fuerte dependencia entre la estrategia de control y el modelo de la curva de titulación del sistema, por ello, un modelo de AFE que describa pobremente la curva de titulación del proceso dará un pobre desempeño de la ley de control, a diferencia de los modelos con más parámetros ajustables. Como se mostró en el ejemplo comparativo, el utilizar un modelo de un parámetro tuvo un desempeño satisfactorio, el cual fue mejorado considerablemente al cambiar a un modelo de dos parámetros. Aunque los MAFE's en algunos casos no ajustan la curva de titulación cuando existen amortiguantes (figuras 30 y 31), pero bajo esas circunstancias es posible equivocarse en el flujo de neutralizante dado que el sistema es poco sensible, pero en ausencia de amortiguantes los MAFE's ajustan adecuadamente la curva de titulación dándole robustez a la ley de control ante las perturbaciones y errores en las mediciones.

Conclusiones Particulares.

El uso de invariantes químicos son la clave para el modelado matemático de las reacciones ácido/base, dado que agrupa las especies reaccionantes de tal forma que se tiene una representación mínima del sistema. En este punto es importante aclarar que el uso del término *invariantes químicos* solo es aplicable al caso de sistemas por lotes (sistemas cerrados) en donde la suma de las concentraciones de las especies presentes permanece constante o invariante. Por ello, para un reactor de neutralización continuo resulta conveniente denominar estas pseudo-especies como especies químicas equivalentes.

El uso de las *especies químicas equivalentes* permite representar la dinámica del reactor de neutralización como una *dinámica de mezclado*, representada por un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias lineales, en donde las no linealidades asociadas al proceso se introducen en la ecuación algebraica no lineal de pH.

El análisis de la dinámica de mezclado utilizando herramientas de la teoría cualitativa de ecuaciones diferenciales (descripción del campo vectorial), mostro la existencia de un *único punto de equilibrio* del sistema de neutralización, cuando este posee o no saturación en las entradas.

A partir del modelo dinámico del sistema es posible encontrar una ley de control no lineal retroalimentada por inversión, la cual esta bien definida, es decir, no presenta singularidades. Esta *ley de control no lineal ideal* en donde todos los estados del sistema son accesibles es la base de comparación del desempeño de otras estrategias desarrolladas posteriormente.

Dado que la ley de control no lineal ideal mostro que es posible estabilizar el sistema aun bajo saturación, la búsqueda de alguna forma de estimar los valores de los estados utilizados, es justificada. La implementación de un estimador de estados tipo Filtro Kalman Extendido no fue considerada en este trabajo, por no asegurar convergencia. En su lugar se infirieron los estados a partir de una curva de titulación aproximada, es decir, una estimación estática de los estados. La suposición que fundamenta esto, es que la curva de titulación estacionaria no varia considerablemente con la curva de titulación dinámica.

La curva de titulación aproximada proporciona toda la información necesaria para controlar el pH en el reactor de neutralización. La obtención y selección de *un Modelo de Ácido Ficticio Equivalente (MAFE)* para obtener la curva de titulación, resulta de gran importancia en el desempeño del controlador. Así, el MAFE conserva toda la información referente al proceso y resulta sumamente útil en los casos en donde la composición de una corriente a neutralizar es demasiado compleja.

10. 0 Referencias

Alvarez, J., Alvarez J.J. and Suárez, R., 1991, "Nonlinear Bounded Control for a Class of Continuous Agitated Tank Reactors", Chem Engng. Sci., **46**, 12, 3235-3249.

Aris, R. and Mah, R.H.S., 1963, "Independence of Chemical Reactions", Ind. Eng. Chem. Fundam., **2**, 90-94.

Bush, K.E., 1976, "Refinery Wastewater Treatment and Reuse", Chem. Engng., **12**, 133-118.

Brown, M., 1983a, "Lessons in pH Control of Industrial Effluent", Process Eng., **64**, 53.

Brown, M., 1983b, "Tuning in to the Dynamics of Effluent Neutralization", Process Eng., **64**, 49.

Davis, M.L. and Cornwell, D.A., 1991, "Introduction to Environment Engineering", Mc.Graw-Hill International Editions, USA.

Edgar, T.F. and Himmelblau, D.M., 1989, "Optimization of Chemical Processes", McGraw-Hill, U.S.A.

Friedland, B., 1987, "Control System Design", McGraw-Hill International Editions, USA.

García, E.C. and Morari, M., 1982, "Internal Model Control. 1,A Unifying Review and Some New Results", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **21**, 308-323.

Gelb, A., 1994, "Applied Optimal Estimation", MIT Press, U.S.A.

Gulaian, M. and Lane, J., 1990, "Tritation Curve Estimation for Adaptive pH Control", Proceedings of the American Control Conference, San Diego, CA., 1414-1419.

Gupta, S.R. and Coughanowr, D.R., 1978, "On-Line Gain Identification of Flow Process with Application to Adaptive pH Control", AIChE J., **24**, 4, 654-664.

Gustafsson, T.K., 1982, "Calculation of the pH Value of a Mixture of Solutions - An Illustration of the Use of Chemical Reaction Invariants", Chem. Engng. Sci., **37**, 9, 1419-1421.

Gustafsson, T.K. and Waller, K.V., 1983, "Dynamic Modeling and Reaction Invariant Control of pH", Chem. Engng. Sci., **38**, 3, 389-398.

Gustafsson, T.K., 1985, "An Experimental Study of a Class of Algorithms for Adaptive pH Control", Chem. Engng. Sci., **40**, 5, 827-837.

Gustafsson, T.K. and Waller, K.V., 1992, "Nonlinear and Adaptive Control of pH", Ind. Eng. Chem. Res. Dev., **31**, 2681-2693.

Hernández, E. and Arkun, Y., 1993, "Control of Nonlinear Systems Using Polynomial ARMA Models", AIChE Journal, **39**, 3, 446-460.

Hamming, R.W., 1977, "Digital Filters", Prentice-Hall, New Jersey.

Hindmarsh, A.C. and Byrne, G.D., 1975, EPISODE: An Experimental Package for the Integration of Systems of Ordinary Differential Equations, Lawrence Livermore Laboratory, Report UCID-30112.

Hirsh, M.W. and Smale, S., 1974, "Differential Equations, Dynamical Systems, and Linear Algebra". Academic Press, New York.

IMSL, 1985, "International Mathematics Statistics Library", Texas, U.S.A.

Jayadeva, B. and Rao, S.N.M., 1990, "Nonlinear Controller for a pH Process", Comput. Chem. Engng., **14**, 8, 917-920.

Jietae, L., Deuk, S., Kwon Y.S. and Park, S., 1993, "Relay Feedback Method for Tuning of Nonlinear pH Control Systems", AIChE Journal, **39**, 6, 1093-1096.

Joseph, B. and Brosilow, C.B., 1978, "Inferential Control of Process", AIChE J., **24**, 3, 485-509.

Juinn-Yih, L. and Cheng-Ching, Y., 1993, "Automatic Tuning and Gain Scheduling for pH Control", Chem. Engng. Sci., 48, 18, 3159-3171.

Kulkarni, B.D. and Tambe, S.S., 1991, "Nonlinear pH Control", Chem. Engng. Sci., 46, 4, 995-1003.

Kravaris, C. and Chung, C., 1987, "Nonlinear State Feedback Synthesis by Global Input/Output Linearization", AIChE J., 33, 4, 592-603.

Lowenthal, R.E. and Marais, G.v.R., 1978, "Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory & Application", Ann-Arbor-Science, Michigan, USA.

Mavinic, D.S. And Anderson, B.C., 1984, "Aerobic Sludge Digestion with pH Control- Preliminary Investigation", J. Walter Pollut. Control Fed., 56, 7, 889-897.

McAvoy, T.J., 1972, "Time Optimal and Ziegler-Nichols Control", Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11, 1, 71-78.

McAvoy, T.J., Hsu, E. and Lowenthal, S., 1972, "Dynamics of pH in Controlled Tank Reactor", Ind. Eng. Chem. Process Des. Develo., 11, 1, 68-70.

Okey, R.W., Chen, K.Y. and Sycip, A.Z., 1978, "Neutralization of Acid Wastes by Enhanced Buffer", J.Walter Pollut. Control Fed., 50, 1841-1851.

Parrish J.R. and Brosilow, C.B., 1988, "Nonlinear Inferential Control", AIChE J., 34, 4, 633-644.

Press, W.H., Flannery, B.P., Teukolsky, S.A. and Vetterling, W.T., 1986, "Numerical Recipes", Cambridge University Press, U.S.A.

Proll, T. and Karim, N., 1994, "Model-Predictive pH Control Using Real-Time NARX Approach", AIChE Journal, 40, 2, 269-282.

Ripley, L.E., Boyle, W.C. and Converse, J.C., 1986, "Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes", J. Walter Pollut. Control Fed., 58, 5, 406-411.

Seborg, D.E., Edgar, T.F. and Shah, S.L., 1986, "Adaptive Control Strategies for Process Control: A Survey", AIChE J., 32, 6, 881-913.

Shinskey, F.G., 1988, "Process Control Systems", McGraw-Hill, USA.

Shukla, N.V., Deshpande, P.B., Kumar, V.R. and Kulkarni, B.D., 1993, "Enhancing the Robustness of Internal-Model-Based Nonlinear pH Controller", Chem. Engng. Sci., 48, 5, 913-920.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1970, "Aquatic Chemistry", Wiley-Inter-Science, New York, N.Y..

Waller, K.V. and Makila, P.M., 1981, "Chemical Reaction Invariants and Variants and Their Use in Reactor Modeling, Simulation, and Control", Ind. Eng. Chem. Des. Dev., 20, 1, 1-11.

Wangen, L.E. and Williams, J.M., 1982, "Control by Alkaline Neutralization of Trace Elements in Acidic Coal Cleaning Waste Leachates", J. Water Pollut. Control Fed., 54, 9, 1302-1310.

Wentz, C.A., 1989, "Hazardous Waste Management", McGraw-Hill, U.S.A.

Williams, G.L., Rhinehart, R.R. and Riggs, J.B., 1990, "In-Line Process-Model-Based Control of Wastewater pH Using Dual Base Injection", Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1254, 1259.

Wong, Y.Y., Krishnaswamy, P.R., Teo, W.K., Kulkarni, B.D. and Deshpande, P.B., 1994, "Experimental Application of Robust Nonlinear Control Law to pH Control", Chem. Engng. Sci., 49, 2, 199-207.

Wright, R.A. and Kravaris, C., 1991, "Non linear Control of pH Process Using the Strong Acid Equivalent", Ind. Eng. Chem., 30, 7, 1561-1572