

# UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA



Profesor Patrocinante:

**Ph. D. Daniel G. Sbarbaro H.**

Informe de Memoria de Título  
para optar al título de:

**Ingeniero Civil Electrónico**

## Estrategia de Control de pH usando Espectrofotómetro

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Eléctrica

Profesor Patrocinante:  
Ph.D. Daniel G. Sbarbaro H.

# Estrategia de Control de pH usando Espectrofotómetro

Paulina Anakenna Muñoz Barra

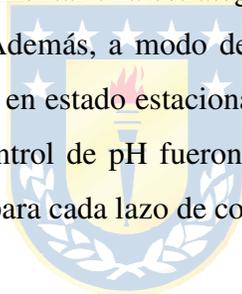
Informe de Memoria de Título  
para optar al Título de

Ingeniero Civil Electrónico

Marzo 2013

## Resumen

En esta Memoria de Título, se desarrolló el control de pH de un sistema ácido débil-base débil, en el que se probó la efectividad de una sonda de fibra óptica para realimentar el sistema. En primera instancia, se identificaron aspectos importantes de la teoría de ácidos y bases, así como aspectos generales de espectrofotometría. Por otro lado, para medir pH, se utilizó un sensor de fibra óptica. Este se basaba en los cambios de absorción que experimentaba el indicador verde de bromocresol inmovilizado en un soporte de sol-gel (parche), al entrar en contacto con una solución de ácido acético y amoniac. Fue necesaria la previa calibración de este sensor para poder medir el pH del sistema ácido-base, demostrándose la necesidad de corregir los espectros de absorción antes de obtener mediciones de pH verídicas. Posteriormente, se expone el set up experimental y los equipos utilizados que permitieron llevar a cabo un control en lazo cerrado. Tras estudiarse el sistema en lazo abierto, y observarse las no linealidades de la curva de neutralización de ácido acético y amoniac, se determinó implementar una estrategia de control de pH por zonas. Para esto se utilizaron tres lazos de control PI. Además, a modo de compensar el retardo del sistema y así obtener una mejor respuesta del sistema en estado estacionario, se añadió unas bandas de error a los lazos de control. Los resultados del control de pH fueron satisfactorios, obteniéndose un error en estado estacionario inferior a la unidad para cada lazo de control implementado.





A mi familia, en especial a mis padres y hermana.  
A mis compañeros y amigos.  
A mi Pepón.

## Agradecimientos

Quisiera comenzar agradeciendo el apoyo incondicional de mi familia: a mis papás, Gustavo y Paulina. Cada ínfimo paso que he dado es gracias a ustedes y les debo todo lo que soy. Son mi orgullo, y lo único que quiero es poder retribuirles todos los sacrificios que han tenido y tienen que hacer por darnos a mi hermana y a mí lo mejor; Natty, hermana, gracias por siempre tener tanta fe en mí. Independiente de las diferencias que hemos tenido, te quiero, y no sé qué haría sin ti; a mis tíos, primos y abuela. A pesar de la distancia, cada vez que pudieron me manifestaron su apoyo y son parte de esta historia también; y a mi tata. Te fuiste mucho antes de lo que me hubiese gustado, sin embargo sigues siendo fundamental para mí, y tu presencia me ha acompañado en los momentos más grises y también en los más felices.

Agradezco a mis amigas del colegio, Ale y Licha, porque a pesar del poco tiempo que teníamos para vernos, pudimos compartir lindos momentos. Agradezco también a todas las personas que conocí durante el transcurso de estos años, y que en algún momento fueron un apoyo importante. Pero sobre todo agradezco a aquellos que me llevo como amigos y que permitieron que los días en la Universidad fueran menos amargos y más felices: Negro, Eme, Pinky, Carliño, Claudio y Lucho. En especial a ti Lucho, mi Partícula, te agradezco por todos los momentos compartidos desde que nos conocimos (con tu pinta hippie buscando la práctica de Álgebra). Has sido mi compañero, mi mejor amigo, y el término de esta etapa no hubiera sido posible sin tu apoyo. Te quiero y no dudo que la amistad que tenemos seguirá creciendo.

Además, quisiera agradecer a todos los académicos que me ayudaron y formaron parte de este proceso. En especial al profesor Daniel Sbarbaro por su constante apoyo y por la oportunidad de realizar este trabajo. Al señor Juan Aguilera por responder siempre a cada una de mis dudas y con la mejor disposición. Y en especial a Don Pato. Gracias por su buena voluntad, por su buena onda, y porque muchos de los obstáculos que se presentaron fueron posibles de solucionar gracias a usted. Es una gran persona y me alegra haberlo conocido.

Y a ti, Pepón, gracias por el apoyo que me entregaste durante todo este tiempo. Has sido fundamental en muchos aspectos. Agradezco infinitamente haberte encontrado. Te adoro y sé que aún nos queda mucho camino por recorrer.

# Tabla de Contenidos

<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>X</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>XII</b>
<b>ABREVIACIONES.....</b>	<b>XIV</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>15</b>
1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	15
1.2. TRABAJOS PREVIOS .....	15
1.2.1 Teoría de pH.....	15
1.2.2 Óptica .....	16
1.2.3 Control de pH.....	17
1.2.4 Discusión .....	21
1.3. HIPÓTESIS DE TRABAJO .....	21
1.4. OBJETIVOS .....	21
1.4.1 Objetivo General .....	21
1.4.2 Objetivos Específicos.....	21
1.5. ALCANCES Y LIMITACIONES .....	21
1.6. TEMARIO Y METODOLOGÍA .....	22
<b>CAPÍTULO 2. ASPECTOS GENERALES.....</b>	<b>23</b>
2.1. ASPECTOS GENERALES DE ÁCIDOS Y BASES.....	23
2.1.1 Ácidos y bases.....	23
2.1.2 Ácidos y bases de Brønsted.....	23
2.1.3 Ácidos y bases fuertes y débiles.....	24
2.1.4 Ácidos débiles y la constante de ionización ácida.....	25
2.1.5 Bases débiles y la constante de ionización básica.....	26
2.2. ASPECTOS GENERALES DE PH.....	26
2.2.1 Definición de pH.....	26
2.2.2 Neutralización ácido-base .....	27
2.2.3 Curva de Neutralización.....	27
2.3. ASPECTOS GENERALES DE ESPECTROFOTOMETRÍA.....	29
2.3.1 El espectro electromagnético.....	29
2.3.2 El espectro visible.....	30
2.3.3 Radiación Infrarroja.....	30
2.3.4 Transmitancia y Absorbancia.....	31
2.3.5 Ley de Beer-Lambert .....	31
<b>CAPÍTULO 3. SENSORES DE PH .....</b>	<b>33</b>
3.1. PH-METRO .....	33
3.2. INDICADORES QUÍMICOS.....	34
3.3. SENSORES QUÍMICOS DE FIBRA ÓPTICA (FOCS) .....	34
3.3.1 Componentes Sensor Químico de Fibra Óptica .....	35
3.3.2 Sensores Químicos basados en la propiedad de absorción.....	37
<b>CAPÍTULO 4. PROCESAMIENTO DE DATOS DEL ESPECTRÓMETRO .....</b>	<b>43</b>
4.1. SENSOR DE FIBRA ÓPTICA .....	43
4.2. CALIBRACIÓN DEL SENSOR .....	44
<b>CAPÍTULO 5. SET UP EXPERIMENTAL Y ALGORITMOS IMPLEMENTADOS .....</b>	<b>52</b>
5.1. PLANTA DE NEUTRALIZACIÓN .....	52
5.1.1 Estanques de ácido y base .....	53
5.1.2 Estanque de Neutralización y de Rebalse.....	53

5.1.3	<i>Agitador Stir-Pak Modelo 4554</i> .....	53
5.1.4	<i>Espectrofotómetro USB2000</i> .....	53
5.1.5	<i>Fuente de Luz HL-2000-FHSA</i> .....	54
5.1.6	<i>Sonda de Fibra Óptica TP-300-VIS/NIR</i> .....	54
5.1.7	<i>Parches de pH (PH-BCG-TRANS)</i> .....	54
5.1.8	<i>PLC Logix 5564</i> .....	55
5.1.9	<i>pH-metro Oyster 341350</i> .....	55
5.1.10	<i>Bombas Peristálticas Masterflex 7550-17</i> .....	55
5.2.	<b>ALGORITMOS IMPLEMENTADOS</b> .....	55
5.2.1	<i>Algoritmo de Procesamiento</i> .....	55
5.2.2	<i>Algoritmo Enumeración de Bombas</i> .....	57
5.2.3	<i>Algoritmo Comunicación OPC</i> .....	58
5.2.4	<i>Algoritmo de Control de pH</i> .....	58
5.2.5	<i>Algoritmo de Lazo Abierto</i> .....	58
5.2.6	<i>Algoritmo de Seguridad</i> .....	59
5.2.7	<i>Programación en Lógica Escalera</i> .....	59
<b>CAPÍTULO 6. CONTROL DE PH</b> .....		<b>60</b>
6.1.	<b>DEFINICIÓN DEL PROBLEMA DE CONTROL DE PH</b> .....	60
6.2.	<b>RESPUESTA SISTEMA EN LAZO ABIERTO</b> .....	60
6.2.1	<i>Zona 1</i> .....	62
6.2.2	<i>Zona 2</i> .....	63
6.2.3	<i>Zona 3</i> .....	63
6.3.	<b>SISTEMA DE CONTROL EN LAZO CERRADO</b> .....	63
6.3.1	<i>Controlador PID</i> .....	64
<b>CAPÍTULO 7. IMPLEMENTACIÓN ESTRATEGIA DE CONTROL</b> .....		<b>67</b>
7.1.	<b>ALGORITMO DE CONTROL PI</b> .....	67
7.2.	<b>SINTONIZACIÓN CONTROLADOR PI</b> .....	69
7.3.	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES CONTROL DE PH</b> .....	70
7.3.1	<i>Resultados Control Zona 1</i> .....	71
7.3.2	<i>Resultados Control Zona 2 y 3</i> .....	73
7.3.3	<i>Resultados Control Banda de Error</i> .....	76
<b>CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES</b> .....		<b>85</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....		<b>86</b>
<b>ANEXO A. PROGRAMACIÓN EN MATLAB®</b> .....		<b>90</b>
A.1.	<b>PROGRAMACIÓN BOMBAS PERISTÁLTICAS</b> .....	90
A.2.	<b>PROGRAMACIÓN SERVIDOR OPC</b> .....	95
<b>ANEXO B. PROGRAMACIÓN RSLOGIX 5000</b> .....		<b>98</b>
B.1.	<b>INTERFAZ RSLOGIX 5000</b> .....	98
B.2.	<b>RUTINAS EN TEXTO ESTRUCTURADO</b> .....	98
B.3.	<b>RUTINA EN LÓGICA ESCALERA</b> .....	99
<b>ANEXO C. INTERFAZ SPECTRASUITE®</b> .....		<b>101</b>
<b>ANEXO D. IMÁGENES SET UP EXPERIMENTAL Y EQUIPOS</b> .....		<b>103</b>
D.1.	<b>SET UP EXPERIMENTAL</b> .....	103
D.2.	<b>ESTANQUES DE ÁCIDO Y BASE Y BOMBAS MASTERFLEX 7550</b> .....	104
D.3.	<b>AGITADOR STIR-PAK 4554</b> .....	104
D.4.	<b>PH-METRO OYSTER 341350</b> .....	105
D.5.	<b>ESPECTROFOTÓMETRO USB2000</b> .....	105
D.6.	<b>FUENTE DE LUZ HL-2000-FHSA</b> .....	105
D.7.	<b>SONDA DE FIBRA ÓPTICA TP-300-VIS/NIR</b> .....	106
D.8.	<b>BOQUILLA DE ABSORCIÓN RT-2MM</b> .....	106

D.9. PARCHES DE PH (PH-BCG-TRANS)..... 106

**ANEXO E. ESPECIFICACIONES TÉCNICAS DE EQUIPOS .....107**

E.1. ESPECTROFOTÓMETRO USB2000 ..... 107

E.2. FUENTE DE LUZ HL-2000-FHSA..... 107

E.3. SONDA DE FIBRA ÓPTICA TP-300-VIS/NIR ..... 108

E.4. SISTEMA DE BOMBAS COMPUTARIZADAS MASTERFLEX 7550-17 ..... 108



## Lista de Tablas

Tabla 3.1 Indicadores de pH .....	34
Tabla 4.1 Resumen Absorción Parche a 620 nm .....	48
Tabla 4.2 Resumen Absorción Nuevo Parche a 620 nm.....	50
Tabla 6.1 Detalle Velocidades de Operación Bombas Peristálticas.....	62
Tabla 7.1 Parámetros Sintonizados Controlador PID .....	70
Tabla 7.2 Resumen Error de Control y Acción de Control Zona 2, SP=6.5 .....	75
Tabla 7.3 Resumen Error de Control y Acción de Control, SP=7.6 .....	75
Tabla 7.4 Error de Control Zona 1, SP=6.1 .....	78
Tabla 7.5 Error de Control Zona 2, SP=7. ....	81
Tabla 7.6 Tabla 7.7 Error de Control Zona 3, SP=8. ....	84
Tabla A.1 Estructura Comandos de Comunicación. ....	90
Tabla A.2 Caracteres de Comandos Enviados a las Bombas.....	91
Tabla A.3 Comandos de Matlab Utilizados para la Programación del Puerto Serial .....	92
Tabla A.4 Funciones Programación OPC. ....	96
Tabla E.1 Especificaciones Técnicas Espectrofotómetro USB2000.....	107
Tabla E.2 Especificaciones Técnicas Fuente de Luz HL-2000-FHSA .....	107
Tabla E.3 Especificaciones Técnicas Sonda de Fibra Óptica TP-300 VIS/NIR.....	108
Tabla E.4 Especificaciones Técnicas Sistema de Bombas Computarizadas Masterflex 7550-17 ...	108



## Lista de Figuras

Fig. 2.1 Curva de valoración ácido fuerte (HCl) base fuerte (NaOH) [30].....	28
Fig. 2.2 Curva de valoración ácido débil (CH <sub>3</sub> COOH) con base débil (NH <sub>3</sub> ) [31]. .....	28
Fig. 2.3 Espectro Electromagnético [32].....	29
Fig. 2.4 Espectro visible por el ojo humano [13].....	30
Fig. 2.5 Diagrama de absorción de un haz de luz que atraviesa una cubeta de profundidad <i>l</i> [15]. ..	32
Fig. 3.1 pH-metro [33]. .....	33
Fig. 3.2: Esquema simplificado de los componentes de un sensor de fibra óptica [25]. .....	35
Fig. 3.3 Diagrama Componentes de Cable de Fibra Óptica [25]. .....	36
Fig. 3.4 Configuración sensor [18].....	38
Fig. 3.5 Espectro de absorción del indicador BCG libre en solución para varios valores de pH [26]. .....	41
Fig. 3.6 Espectro de absorción del indicador BCG inmovilizado para varios valores de pH [26]. ...	41
Fig. 4.1 Configuración de sensor de fibra óptica para medición de pH.....	43
Fig. 4.2 Espectro de absorción del indicador BCG inmovilizado, sumergido en solución de pH=5.01. .....	45
Fig. 4.3 Espectro de absorción inicial y corregido del indicador BCG inmovilizado, sumergido en solución de pH=5.01. ....	46
Fig. 4.4 Absorción inicial de BCG inmovilizado para varios valores de pH.....	47
Fig. 4.5 Absorción corregida de BCG inmovilizado para varios valores de pH.....	48
Fig. 4.6 Curva de Calibración Parche de pH.....	49
Fig. 4.7 Curva de Calibración Nuevo Parche de pH.....	51
Fig. 5.1 Set Up Experimental de Neutralización.....	52
Fig. 5.2 Diagrama Secuencial Algoritmo Iterativo. ....	56
Fig. 5.3 Diagrama de Procesamiento de la data de absorción obtenida por SpectraSuite®, para determinación de pH .....	57
Fig. 5.4 Diagrama Estructura General Interacción Algoritmo Iterativo Matlab® y Algoritmo de Control.....	58
Fig. 6.1 Curva neutralización ácido acético (CH <sub>3</sub> COOH) y amoníaco (NH <sub>3</sub> ). .....	61
Fig. 6.2 Diagrama General Sistema de Control Realimentado. ....	64
Fig. 6.3 Diagrama Controlador PID. ....	65
Fig. 6.4 Diagrama en Bloques Controlador PI con Saturación Actuador. ....	66
Fig. 7.1 Esquema de Control en LC para Proceso de Neutralización. ....	67
Fig. 7.2 Diagrama de Control PI. ....	68
Fig. 7.3 Espectro Absorción para pH=5.7.....	71
Fig. 7.4 Respuesta Sistema en Zona 1, SP=5.7.....	72
Fig. 7.5 Comportamiento Bombas Peristálticas Zona 1.....	72
Fig. 7.6 Respuesta Sistema en Zona 2 y 3, SP=6.5 y SP=7.6. ....	73
Fig. 7.7 Comportamiento Bombas Peristálticas Zona 2 y 3.....	74
Fig. 7.8 Respuesta Sistema en Zona 1, SP=6.1. ....	77
Fig. 7.9 Comportamiento Bombas Peristálticas Zona 1 (con Banda de Error).....	78
Fig. 7.10 Respuesta Sistema en LC Zona 2, SP=7.....	79
Fig. 7.11 Comportamiento Bombas Peristálticas Zona 2 (con Banda de Error).....	80
Fig. 7.12 Respuesta Sistema en LC Zona 3, SP=7 y SP=8. ....	82
Fig. 7.13 Comportamiento Bombas Peristálticas Zona 3 (con Banda de Error).....	83
Fig. A.1 Conexión Serial “Daisy Chain” [34].....	90

Fig. A.2 Algoritmo de Creación de Objeto del Puerto Serial. ....	93
Fig. A.3 Algoritmo para Configuración de Puerto Serial. ....	93
Fig. A.4 Algoritmo de Enumeración de Bombas. ....	93
Fig. A.5 Algoritmo para Funcionamiento de Bombas a 600 RPM. ....	94
Fig. A.6 Algoritmo para Detención de Bombas y Cierre del Puerto Serial. ....	94
Fig. A.7 Creación de Tópico “CPU” para realizar comunicación mediante OPC. ....	95
Fig. A.8 Algoritmo Comunicación OPC. ....	96
Fig. A.9 Extracto Algoritmo Iterativo. ....	96
Fig. B.1 Interfaz RSLogix 5000. ....	98
Fig. B.2 Algoritmo de Control Zona 1 en Texto Estructurado. ....	99
Fig. B.3 Rutina Lógica Escalera. ....	100
Fig. C.1 Interfaz software SpectraSuite®. ....	101
Fig. C.2 Espectro de Referencia para mediciones de Absorción (Absorbancia cero). ....	102
Fig. C.3 Espectro Absorción Solución de Ácido Acético y Amoniaco pH=7.1. ....	102
Fig. D.1 Set Up Experimental. ....	103
Fig. D.2 Estanques de Ácido Acético y Amoniaco, y Bombas Masterflex 7550. ....	104
Fig. D.3 Agitador Stir-Pak 4554 ....	104
Fig. D.4 pH-metro Oyster 343150 [35]. ....	105
Fig. D.5 Espectrofotómetro USB2000 [36]. ....	105
Fig. D.6 Fuente de Luz HL-2000-FHSA [37]. ....	105
Fig. D.7 Sonda de Fibra Óptica TP-300-VIS/NIR [38]. ....	106
Fig. D.8 Boquilla de Absorción RT-2MM [38]. ....	106
Fig. D.9 Pack de 5 Parches PH-BCG-TRANS [39]. ....	106



# Nomenclatura

## Escalares

$\varepsilon$	: coeficiente absortividad molar
$\lambda$	: longitud de onda
$ac$	: solución acuosa
$s$	: solución sólida
$\alpha$	: coeficiente de absorción
$c$	: concentración de absorbente
$e$	: error de control
$f_a$	: flujo de ácido acético
$f_b$	: flujo de amoniaco
$l$	: longitud de trayectoria haz luz
$n$	: tiempo discreto
$t$	: tiempo continuo
$u$	: salida del controlador
$K_p$	: constante proporcional
$PV$	: señal de salida o variable del proceso
$PV_{pH}$	: variable del proceso pH
$SP$	: señal de referencia o set point
$SP_{pH}$	: set point de pH
$T_d$	: tiempo derivativo
$T_i$	: tiempo integrativo
$T_o$	: tiempo de muestro
$[H^+]$	: concentración de iones de hidróxido en corriente efluente, g-mol/L
$[HIn]$	: concentración de indicador de pH
$[In^-]$	: concentración de aniones
$A_{\lambda\_sol}$	: absorbancia de una solución a determinada longitud de onda
$A_{\lambda\_max}$	: máxima absorbancia de un indicador a determinada longitud de onda
$A_{\lambda\_corregida}$	: absorción corregida a la longitud de onda $\lambda$
$A_{509}$	: absorción medida a 509 nm
$A_{750}$	: absorción medida a 750 nm
$A^-$	: ácido
$B^+$	: base
$C_2H_5NH_2$	: etilamina
$C_6H_5NH_2$	: anilina
$C_8H_{10}N_4O_2$	: cafeína
$CH_3COONa$	: acetato de sodio
$CH_3COOH$	: ácido acético
$CO_2$	: dióxido de carbono
$H_2O$	: agua
$H_3O^+$	: iones hidronio
$HA$	: ácido débil
$HCl$	: ácido clorhídrico
$HCOOH$	: ácido fórmico



HF	: ácido fluorhídrico
HNO <sub>2</sub>	: ácido nitroso
HNO <sub>3</sub>	: ácido nítrico
K	: constante de equilibrio químico
K <sub>a</sub>	: constante de disociación de ácido en agua
K <sub>b</sub>	: constante de disociación de base en agua
K <sub>w</sub>	: constante del producto iónico del agua
I <sub>o</sub>	: la intensidad de luz incidente
I <sub>t</sub>	: la intensidad de luz transmitida
NH <sub>3</sub>	: amoníaco
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	: ión amonio
NaHCO <sub>3</sub>	: bicarbonato de sodio
NaOH	: hidróxido de sodio
pH	: $-\log_{10}[\text{H}^+]$
pOH	: $-\log_{10}[\text{OH}^-]$



# Abreviaciones

## Mayúsculas

A	: Absorbancia
BCG	: Verde de Bromocresol
D	: Acción de Control Derivativa
DDE	: Dynamic Data Exchange
FIR	: Infrarrojo Lejano
FLC	: Controlador Lógico Difuso
I	: Acción de Control Integral
IR	: Infrarrojo
M	: molaridad
MIR	: Infrarrojo Medio
MPC	: Modelo de Controlador Predictivo
NIR	: Infrarrojo Cercano
OPC	: Object Linking and Embedding
P	: Acción de Control Proporcional
PI	: Controlador Proporcional Integral
PID	: Controlador Proporcional Integral Derivativo
PLC	: Controlador Lógico Programable
SFO	: Sensores de Fibra Óptica
T	: Transmitancia
UV	: Ultra Violeta
VIS	: Visible



# Capítulo 1. Introducción

---

## 1.1. Introducción General

El pH es una magnitud de mucha importancia en un sinnúmero de procesos biotecnológicos, como, por ejemplo, la neutralización de desperdicios alimenticios. También ha cobrado gran relevancia en la minería y en el control de la contaminación, como es el caso de la neutralización de desechos industriales [5]. Por otro lado, es de suma relevancia en plantas de tratamientos de aguas residuales, donde el pH debe mantenerse dentro de límites ambientales restringidos [6].

Los sistemas de pH han sido conocidos a lo largo de la literatura como uno de los problemas más difíciles en el área de control de procesos. Esto debido, entre otras, a las características no lineales de su curva de neutralización, la que en presencia de un poco más de flujo de control (ácido o básico), puede hacer que el pH varíe bruscamente en la vecindad del punto de neutralización. Existen diversas publicaciones que resaltan esta dificultad, en las que se han aplicado variadas metodologías para poder controlar dicha variable. Por otro lado, desde hace algunos años se han desarrollado sensores para medir pH, los que están basados en principios ópticos, y que presentan ciertas ventajas sobre los métodos convencionales de medición.

En el informe a continuación, se presenta la implementación de una estrategia de control de pH de un sistema de neutralización formado por un ácido y base débil, en el que se utiliza principios espectrofotométricos para medir pH.

## 1.2. Trabajos Previos

En este apartado se realiza la revisión bibliográfica clasificada en tres ítems. En primera instancia, se introducen las referencias relacionadas con la teoría de pH. En segundo lugar, se revisan los documentos relacionados con la teoría de óptica. Finalmente, se procede a describir documentos que llevan a cabo diversas estrategias de control de pH, aplicadas en simulaciones y experimentaciones. Se divide el siguiente apartado en Teoría de pH, Óptica y Control de pH.

### 1.2.1 Teoría de pH

- ♣ Chang, R. (2002). Ácidos y Bases. En R. Chang, Química General (pp. 600-646). D.F.:

McGraw-Hill.

En el capítulo “*Ácidos y bases*” de este libro es posible encontrar toda la teoría relacionada con ácidos, bases y pH. Se hace una detallada revisión de equilibrio químico de ácidos y bases, con sus respectivas constantes de ionización, además del estudio de ácidos dipróticos y polipróticos. Esta teoría es muy importante para introducir los aspectos del pH, y para llevar a cabo la modelación de invariantes de reacción de un proceso pH.

♣ Emerson Process Management. “Basics Of pH Control”. *Application Data Sheet, ADS 43-001/rev. C*, Marzo 1991.

En este documento se presentan conceptos básicos del Control de pH. Se identifica a esta variable como el logaritmo negativo de la concentración de iones-hidrógeno en solución acuosa. Se menciona que la titulación o valoración es el método más popular para determinar la total acidez o basicidad de una solución. Una curva de valoración de ácido/base es un gráfico pH vs. adición de reactivos e ilustra gráficamente cómo cambia el pH por adición de una unidad de reactivo. Esta también es un indicador del grado de control obtenido. Esta curva de titulación se utiliza mucho en ciertas estrategias de control de pH, siendo de mucha utilidad para los fines de esta memoria.

### 1.2.2 Óptica

♣ J. Y. Ding, M. R. Shahriari and G. H. Sigel, Jun. “Fibre Optic pH Sensors Prepared by sol-Gel Immobilisation Technique”. *Fiber Optic Materials Research Program.*, pp 1560-1562, 1991.

En esta publicación se presentan sensores de fibra óptica preparados por la técnica de inmovilización sol-gel, exponiéndose las ventajas que los sensores de pH fibra óptica pueden tener por sobre los sensores de pH convencionales. La motivación de esta investigación fue desarrollar un sensor de pH de fibra óptica duradero y robusto ambientalmente el cual se basa en cambios de absorción. Se describen el uso de la técnica de sol-gel como un método genérico para inmovilizar los indicadores de pH de tipo de absorción en una matriz de vidrio para producir un sensor de pH estable y altamente sensible. Además, para lograr una alta resolución y sensibilidad, un gel de sílice inmovilizado con indicadores de pH (verde de bromocresol y púrpura de bromocresol) fue revestido como película en un sustrato de fibra de sílice poroso.

Esta publicación permite comprender la técnica de inmovilización sol-gel para la creación de sensores de pH de fibra óptica, siendo este el tipo de sensor a utilizar en el desarrollo de esta

Memoria de Título.

- ♣ Jie Lin. “Recent Development and Applications of Optical and Fiber-Optic pH Sensors”. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 19, N°9. Department of Chemistry, Portland State University, Portland, pp 541-552, 2000.

Este artículo presenta un breve resumen sobre el desarrollo y las aplicaciones de los sensores de pH ópticos y de fibra óptica de los años 90’s, haciendo énfasis en los avances, mejoras e innovaciones que se han hecho a lo largo de esa década. Se exponen diversos métodos y materiales para la inmovilización de indicadores de pH, entre los que se destaca el método de sol-gel.

Esta publicación permite interiorizarse sobre los diversos métodos ópticos desarrollados para medir pH, siendo importante los que se basan en el método de inmovilización de indicadores.

- ♣ Gupta, B. D. (2006). Reagent-Mediated Sensors. En Gupta, B. D. (Ed.), *Fiber Optic Sensors: Principles and Applications* (pp. 88-117). Delhi: New India Publishing Agency.

Este documento presenta teoría necesaria para conocer cómo funciona un sensor de fibra óptica que permita medir pH basados en la espectrofotometría de absorción. En estos sensores, se acopla un soporte polimérico en el que se ha inmovilizado un indicador de pH. Este, al entrar en contacto con un analito, o solución cuya concentración se desea conocer, cambia su espectro de absorción a la vez a que en el analito varía el pH. Se explica detalladamente cómo es configurado un sensor de fibra óptica, y los métodos de inmovilización más relevantes, haciéndose especial énfasis en el método de sol-gel.

La información descrita es de suma importancia, puesto que el sensor utilizado para los fines de esta Memoria de Título, se basa en dichos principios.

### 1.2.3 Control de pH

- ♣ Raymond A. Wright, Masoud Soroush, and Costas Kravaris. “Strong Acid Equivalent Control of pH Processes: An Experimental Study”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp 2437-2444, 1991.

En esta publicación se presentan experimentos a escala de laboratorio, en los que se controla el pH de una aproximación del equivalente de ácido fuerte de una mezcla de electrolitos. La estrategia a seguir consiste en implementar un algoritmo de control en el que se estima en línea el

equivalente de un ácido fuerte, basándose en el modelo de mínimo-orden de Wright and Kravaris (1991). Este modelo no requiere más información que la curva nominal de titulación del proceso, para luego completar la estrategia de control usando un controlador lineal con error en términos del equivalente de ácido fuerte. En primera instancia, se realiza el control de un sistema de HCl, titulado con NaOH. Posteriormente, se realiza el de un sistema de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , titulado con NaOH, y en presencia de un amortiguador. Los resultados de ambos experimentos arrojan como conclusión que el método de control propuesto puede rechazar las perturbaciones en presencia de la incertidumbre del modelo.

- ♣ Enrique Castelán Rodríguez, Brian Manuel González. “Modelado de un Sistema de Control de pH”. Memorias del Congreso Nacional de Control Automático, *Universidad Autónoma de Tlaxcala*, 2003.

En este documento se presentan algunas técnicas para el diseño y validación de un sistema de control de pH de un modelo que considera la interacción de un ácido débil con una base controlada. Se utiliza la técnica de Invariantes de Reacción para obtener un modelo no lineal, y así proponer dos métodos de control: Control por Linealización y Control PI Difuso adaptativo. Este método de Invariantes de Reacción es una de las más completas descripciones para sistemas de pH. Además, se destaca la importancia de la neutralización de los niveles de pH en tratamiento de aguas, y la dificultad que presenta el control de esta variable debido, principalmente, a su característica altamente no lineal y a que su relación logarítmica hace el proceso muy sensible a pequeños cambios en la vecindad del punto de neutralización. La parte adaptable de ambos sistemas de control exhibieron un mejor comportamiento dinámico. El Control Difuso, por su parte, mostró características de inmunidad ante variaciones de demanda de carga (seguimiento de referencia). Por otro lado, el comportamiento del control por linealización presentó en la parte adaptativa una respuesta temporal más suave. Esto entrega una idea de qué estrategia de control elegir para esta Memoria de Título.

- ♣ Wilson Fabián Amaya, Óscar Alberto Cañón, y Óscar F. Avilés. “Control de pH para Planta de Tratamiento de Aguas Residuales”. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, pp. 86-95, 2004.

En esta publicación se presenta el control de pH de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR), implementándose un controlador clásico PI en un PLC comercial. Se desarrolla

el modelo del reactor, el diseño del controlador y planta, esto con el fin de mostrar simulaciones en MatLAB. Además, se desarrolla la respectiva implementación en PLC. Debido a que la respuesta dinámica del pH es altamente no lineal, se recurrió a linealizar esta variable en la ecuación de equilibrio iónico, ecuación que representa la variación iónica entre una solución ácida y básica. Este trabajo permite tener una referencia de qué pasos llevar a cabo al momento de implementar la estrategia de control en el sistema de neutralización de esta Memoria de Título.

- ♣ Michael A. Henson, and Dale E. Seborg. “Adaptive Nonlinear Control of a pH Neutralization Process”, IEEE Transactions on Control Systems Technology, Vol. 2, No. 3, pp. 169-182, Aug. 1994.

En este documento se lleva a cabo una nueva estrategia de control adaptativo no lineal, basada en la estrategia de control propuesta por Henson y Seborg (1992). El controlador adaptativo no lineal es diseñado combinando un controlador linealizado de entrada-salida (*input-output*) con un nuevo estimador indirecto de parámetros. Este tipo de sistema es no observable, es decir no se puede obtener información de las variables de estado a partir de las mediciones de entrada y salida, por lo que se incluye en la implementación del controlador a un observador de orden reducido; un observador en lazo abierto que proporciona estimaciones en línea de los invariantes de reacción. En síntesis, se implementa un controlador adaptativo no lineal combinando un controlador linealizado de entrada-salida, un observador de estado no lineal en lazo abierto, y un estimador de parámetros recursivo de mínimos cuadrados. Posteriormente, versiones adaptativas y no adaptativas del controlador son comparadas con un controlador PI convencional usando un sistema de neutralización de pH a escala de laboratorio (sistema que incluye un flujo de ácido, flujo de base y de amortiguamiento mezclados en un tanque). Este documento permite evaluar la implementación de un controlador para los fines de esta Memoria de Título.

- ♣ D.P. Kwok, and P. Wang. “Enhanced Fuzzy Control of pH Neutralization Processes”, Department of Electronic Engineering, Hong Kong Polytechnic, Hong Kong, pp. 285-288, 1993.

En este documento se desarrolla un controlador difuso específico para la regulación de un proceso de neutralización de pH de un ácido fuerte y una base fuerte. El control difuso es uno de los métodos más eficaces para aplicar con éxito control experto en la regulación de plantas que son no lineal e invariante en el tiempo. Sin embargo, en este artículo, un nuevo controlador difuso mejorado

es desarrollado para llevar a cabo el control de pH, el que consta de un controlador PD difuso, un integrador normal, y un predictor Smith. La relevancia de este controlador, según este documento, está en que al combinar las ventajas de estos tres miembros, se superaran las debilidades de los controladores PID convencionales. Los resultados obtenidos de la simulación para la neutralización de pH de un proceso en particular, demuestran la efectividad de método propuesto.

- ♣ Salih Obut and Canan Özgen. “Online Identification and Control of pH in a Neutralization System”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 4394-4404, 2008.

El objetivo de este documento era investigar el desempeño de enfoques basados en modelos y heurísticos para el control de procesos de neutralización de pH no lineales, utilizando modelo predictivo, y enfoques de lógica difusa. Se realizan simulaciones y experimentos para un sistema de neutralización de pH ácido-base. Se llevan a cabo comparaciones de estos enfoques de control con algoritmos PI convencionales para determinar una propuesta adecuada para ser usada efectivamente en el control de pH.

Se desarrolla un Modelo de Controlador Predictivo (MPC) y, luego, un Controlador Lógico Difuso (FLC). Se llevan a cabo experimentos de control de pH usando dichos controladores en un proceso que incluye un reactor de neutralización. Se concluye que, aunque todos los controladores diseñados pueden ser usados efectivamente, el controlador FLC es mejor. Aunque sintonizar el controlador difuso requiera tiempo y la experticia del operador, puede ser preferencialmente usando en controlar el pH de un proceso de neutralización bajo condiciones cambiantes de operación.

- ♣ O’Shaughnessy, E. and O’Dwyer, A.. “The gain scheduled piece-wise adaptive digital control of a pH process”, *Proceedings of the International Postgraduate Student Research Conference, Dublin Institute of Technology, 1998.*

En esta publicación, se presenta el control de un proceso de pH utilizando un controlador Gain Scheduled PI. La implementación de este controlador se identifica como rentable y eficiente. La curva de reacción obtenida, se pudo aproximar en cinco zonas lineales, dos de las cuales presentan una ganancia pequeña, dos una ganancia grande, y una zona con la mayor ganancia de todas. La naturaleza no lineal del proceso de neutralización, motivaron el uso de este tipo de controlador, el que presenta excelentes resultados.

La simplicidad de este controlador, y la posibilidad de tratar el proceso de neutralización por sus zonas lineales, son una de las motivaciones para implementar esta estrategia de control en esta

Memoria de Título.

### 1.2.4 Discusión

En la actualidad, y como se ha revisado en este apartado, existen diversos estudios y publicaciones relacionadas con el control de pH. En estos se llevan a cabo distintas estrategias de control, las que ofrecen variadas soluciones para sobrellevar el problema de controlar dicha variable, la que es altamente no lineal.

Los documentos ilustrados en esta búsqueda bibliográfica, son muy importantes para los fines de esta Memoria de Título, en la que se desea controlar el pH de un sistema de reacción ácido/base débil. En base a esta información, se podrá decidir qué estrategia utilizar para llevar a cabo un control de pH, en el que el uso de un espectrofotómetro cumplirá un rol fundamental en la forma de determinar y controlar pH.

### 1.3. Hipótesis de Trabajo

- Es posible desarrollar una estrategia de control de pH mediante la integración de un espectrofotómetro en un PC.



### 1.4. Objetivos

#### 1.4.1 Objetivo General

Desarrollar e implementar una estrategia de control de pH de un sistema ácido/base débil, a través de la integración de un espectrofotómetro en PC.

#### 1.4.2 Objetivos Específicos

- Lograr, desarrollar e implementar una estrategia de control de pH de una solución ácido/base débil.
- Integración de espectrofotómetro en PC para llevar a cabo las mediciones de pH.
- Programación puertos seriales para bombas de dosificación.
- Evaluar el potencial de una sonda de fibra óptica en mediciones de pH.

### 1.5. Alcances y Limitaciones

- Se utilizará una base débil, amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), para neutralizar el pH de un ácido débil: ácido

acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

- El pH resultante debido a la acción de control, estará determinado por las condiciones de la planta, es decir, por la velocidad de las bombas y por la naturaleza de los compuestos ácido/base.
- La sonda de fibra óptica que permite realizar mediciones de pH sólo contempla un rango de medición entre 5-9.
- Se cuenta con cinco parches para medir pH, los que se desgastan luego de 50 usos, aproximadamente. Sin embargo, al estar en constante contacto con una solución, este desgaste se produce en un período de tiempo menor.
- Se trabajará con un PLC Logix 5564 del fabricante Rockwell Automation, y con el software RsLogix.
- El espectrofotómetro a utilizar será el USB2000 de la línea Ocean Optics.
- No se contempla la realización de una interfaz gráfica.
- La implementación de la estrategia de control está limitada por los equipos disponibles actualmente en el Laboratorio de Control de Procesos de la Universidad de Concepción.

## 1.6. Temario y Metodología

Se llevará a cabo una estrategia de control que permita controlar el pH de un sistema de neutralización formado por un ácido y una base débil. Para esto se utilizará un espectrofotómetro Ocean Optics y, en general, metodologías de índole óptica.

Mediante la configuración de un sensor compuesto por el espectrómetro, una sonda de fibra óptica, una fuente de luz, y un indicador inmovilizado en un soporte de sílice, se podrá determinar el pH del sistema de neutralización. Según esto último, se implementará un algoritmo que permita realizar una lectura de los datos obtenidos por el espectrofotómetro, con la siguiente implementación de la estrategia de control.

## Capítulo 2. Aspectos Generales

---

En este capítulo, se revisan la teoría general relacionada con la química de Ácidos, Bases y pH, así como la teoría de la Espectrofotometría. La descripción de estos conceptos es fundamental para proceder a los capítulos posteriores, sobre todo porque todos estos conceptos se relacionan entre sí.

### 2.1. Aspectos Generales de Ácidos y Bases

#### 2.1.1 Ácidos y bases

La química de ácidos y bases, además de ser la base de muchos productos medicinales y domésticos, es importante en los procesos industriales y es fundamental en los sistemas biológicos. [1].

El término ácido proviene del latín *acidus* (“agrio”), y se refiere al sabor característico de estos compuestos; además del sabor, los ácidos en general son sustancias que provocan, por ejemplo, cambio del color del papel tornasol de azul a rojo, reaccionan con los metales liberando hidrógeno, al tacto tiene sensación acuosa, y pierden estas propiedades cuando reaccionan con bases.

Dentro de las propiedades de las bases se incluyen un sabor amargo, cambian el color del papel tornasol de rojo a azul, al tacto se sienten resbaladizas (por ejemplo, los jabones contienen bases y muestran esta propiedad), y reaccionan con los metales formando hidróxidos, frecuentemente insolubles.

La primera sistematización de los conceptos de ácido y base fue desarrollada por el sueco Svante Arrhenius, quien en 1897 definió a un ácido como una sustancia que en solución libera iones hidrógeno o protones ( $H^+$ ) y una base como una sustancia que en solución libera iones hidroxilo ( $OH^-$ ). Estas definiciones de Arrhenius son limitadas en el sentido que sólo se aplican a disoluciones acuosas. En 1932, el químico danés Johannes Brønsted propuso una definición más amplia de ácidos y bases en la que no se requiere que estas se encuentren en disolución acuosa [1].

#### 2.1.2 Ácidos y bases de Brønsted

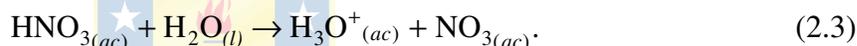
Un ácido de Brønsted es un donador de protones, y una base de Brønsted es un aceptor de

protones. Este comportamiento simétrico, implica que para que una sustancia pueda actuar como ácido, cediendo  $H^+$ , debe existir en el medio en que se encuentra otra que sea capaz de comportarse como base, aceptándolos; es decir, una sustancia sólo puede actuar como ácido en presencia de otra que pueda actuar como base, y viceversa. Según estos conceptos, el agua tiene propiedades de ácido y base porque puede ceder o aceptar protones. Como se muestra a continuación, frente al ácido cloruro de hidrógeno (HCl), el agua actúa como base:



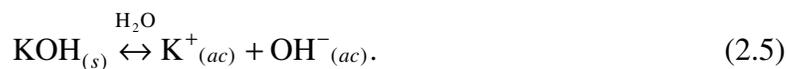
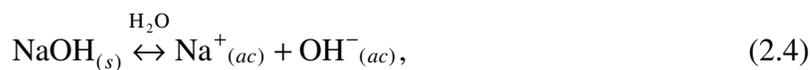
### 2.1.3 Ácidos y bases fuertes y débiles

Los ácidos fuertes son electrolitos fuertes que se disocian completamente en solución acuosa. La mayoría de los ácidos fuertes son ácidos inorgánicos como ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). A continuación se ven sus reacciones de ionización.



La mayoría de los ácidos son débiles, que significa que se ionizan sólo en forma limitada en el agua. En el equilibrio, las disoluciones acuosas de los ácidos débiles contienen una mezcla de moléculas del ácido sin ionizar, iones  $H_3O^+$  y la base conjugada. Algunos ejemplos de ácidos débiles son el ácido fluorhídrico (HF) y ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH).

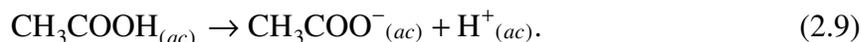
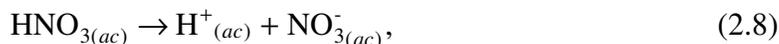
Las bases fuertes son electrolitos fuertes que se ionizan completamente en agua. Algunos ejemplos de bases fuertes son:



Por otro lado, las bases débiles, al igual que los ácidos, son electrolitos débiles. Un ejemplo de este tipo es el amoníaco, el que en agua se ioniza en forma limitada.



Entre los ácidos comúnmente utilizados en laboratorio se encuentran el ácido clorhídrico (HCl), el ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), el ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y el ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Los tres primeros son ácidos monopróticos, es decir, cada unidad de ácido libera un ion hidrógeno tras la ionización:



El ácido acético es un electrolito débil debido a que su ionización es incompleta, es decir, es un ácido débil. Por otro lado, el HCl y el HNO<sub>3</sub> son ácidos fuertes porque son electrolitos fuertes, ionizándose completamente en disolución.

### 2.1.4 Ácidos débiles y la constante de ionización ácida

La gran mayoría de los ácidos son débiles y para los fines de esta Memoria de Título se utilizará el ácido débil CH<sub>3</sub>COOH, por lo que se ahondará en este tema.

Considere un ácido monoprótico débil, HA. Su ionización en agua se representa de la siguiente forma:



Esta última también puede escribirse como:



La expresión del equilibrio para esta ionización está dada por:

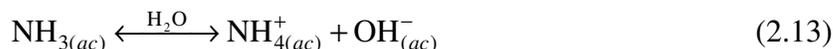
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad (2.12)$$

donde  $K_a$ , conocida como constante de ionización ácida, es la constante de equilibrio para la ionización de un ácido. A cierta temperatura, la fuerza del ácido HA se mide cuantitativamente mediante la magnitud  $K_a$ . Cuanto mayor sea el valor de esta última, más fuerte será el ácido, es

decir, mayor será la concentración de iones  $H^+$  en el equilibrio. Cabe destacar que los valores de la constante de ionización ácida están sólo asociados con los ácidos débiles.

### 2.1.5 Bases débiles y la constante de ionización básica

La ionización de las bases débiles se analiza de la misma manera que la ionización de los ácidos débiles. En particular, para el amoníaco, al disolverse en agua, se produce la siguiente reacción:



La constante de equilibrio para esta reacción está dada por:

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]} \quad (2.14)$$

En comparación con la concentración total de agua, en esta reacción se consumen muy pocas moléculas de agua, por lo que  $[H_2O]$  se trata como una constante. De acuerdo a esto, la constante de ionización básica ( $K_b$ ), que es la constante de equilibrio para la reacción de ionización, se escribe como:

$$K_b = K[H_2O] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \quad (2.15)$$

## 2.2. Aspectos Generales de pH

### 2.2.1 Definición de pH

El pH es una medida conveniente de la acidez/alcalinidad de una disolución, el que indica la concentración de iones hidronio  $[H_3O^+]$  presentes en determinadas sustancias. La sigla significa “potencial de hidrógeno”. Este término fue acuñado por el químico danés Sørensen, quien, en el año 1909, lo definió como el logaritmo negativo de la concentración molar de los iones hidrógeno, es decir:

$$pH = -\log_{10}[H^+]. \quad (2.16)$$

Debido a que el pH sólo es una manera de expresar la concentración del ion hidrógeno, las disoluciones ácidas y básicas a  $25^\circ C$  se identifican por sus valores de pH como sigue [1]:

Disoluciones ácidas:  $[H^+] > 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} < 7.00$

Disoluciones básicas:  $[H^+] < 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} > 7.00$

Disoluciones neutras:  $[H^+] > 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 7.00$

Con el logaritmo negativo de la concentración de iones de hidróxido de una solución se obtiene una escala de pOH, análoga a la del pH. Así, se define el pOH como:

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]. \quad (2.17)$$

Luego,

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.00. \quad (2.18)$$

## 2.2.2 Neutralización ácido-base

Una reacción de neutralización es una reacción entre un ácido y una base. Cuando en la reacción participan un ácido fuerte y una base fuerte, se obtiene sal neutra y agua, mientras que si una de las especies es de naturaleza débil se obtiene su respectiva especie conjugada y agua [11].

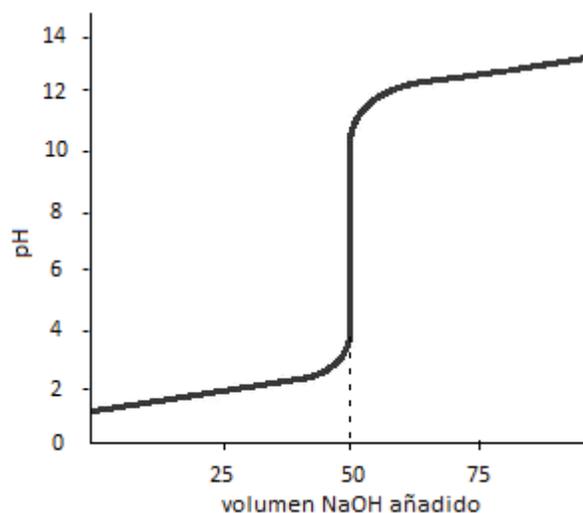
Generalmente, la siguiente reacción ocurre:



Este tipo de reacciones son especialmente útiles como técnicas de análisis cuantitativo. En este caso se puede usar una solución indicadora para conocer el punto en el que se ha alcanzado la neutralización completa. Por otro lado, también existen métodos electroquímicos para lograr este propósito, como el uso de un pH-metro.

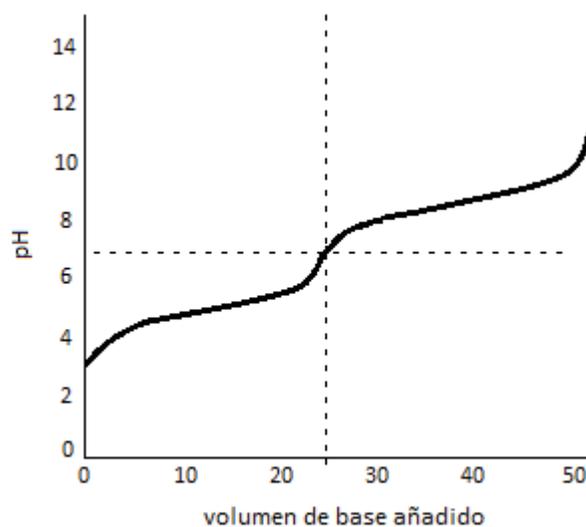
## 2.2.3 Curva de Neutralización

Si se representa el pH medido en función del volumen añadido de sustancia valorante o titulante, se obtienen “curvas de valoración” o, “curvas de titulación”, similares a la que se ilustra en la figura 2.1.



**Fig. 2.1** Curva de valoración ácido fuerte (HCl) base fuerte (NaOH) [30].

Esta curva de valoración de ácido clorhídrico con hidróxido de sodio, se obtiene al medir el pH de la disolución tras añadirle volúmenes crecientes de base fuerte. Se observa el rápido cambio del pH para un volumen determinado. El punto de inflexión de esta curva es el “punto de equivalencia”, el que se produce cuando la cantidad de sustancia neutralizante agregada es equivalente a la cantidad presente de la sustancia a analizar (analito) en la muestra. Sin embargo, en la neutralización de un ácido débil (ácido acético) con una base débil (amoníaco), los cambios de pH cerca de este punto de equivalencia son menos bruscos (figura 2.2).



**Fig. 2.2** Curva de valoración ácido débil (CH<sub>3</sub>COOH) con base débil (NH<sub>3</sub>) [31].

## 2.3. Aspectos Generales de Espectrofotometría

La espectrofotometría es el método de análisis óptico más usado en las investigaciones químicas y bioquímicas para la detección específica de moléculas. Se caracteriza por su precisión, sensibilidad y su aplicabilidad a moléculas de distinta naturaleza y estado de agregación. Utiliza los efectos de la interacción de las radiaciones electromagnéticas con la materia (átomos y moléculas) para medir la absorción o la transmisión de luz por las sustancias.

### 2.3.1 El espectro electromagnético

Se denomina espectro electromagnético a la distribución energética del conjunto de las ondas electromagnéticas. Referido a un objeto, se denomina espectro electromagnético o simplemente espectro a la radiación electromagnética que emite (espectro de emisión) o absorbe (espectro de absorción) una sustancia [12].

El espectro electromagnético se extiende desde la radiación de menor longitud de onda, como los rayos gamma y los rayos X, pasando por la luz ultravioleta, la luz visible y los rayos infrarrojos, hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda, como son las ondas de radio.

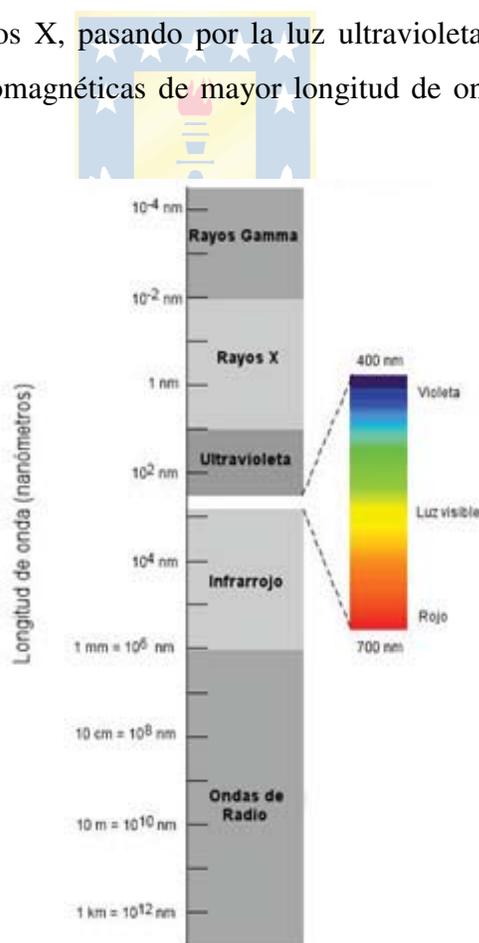
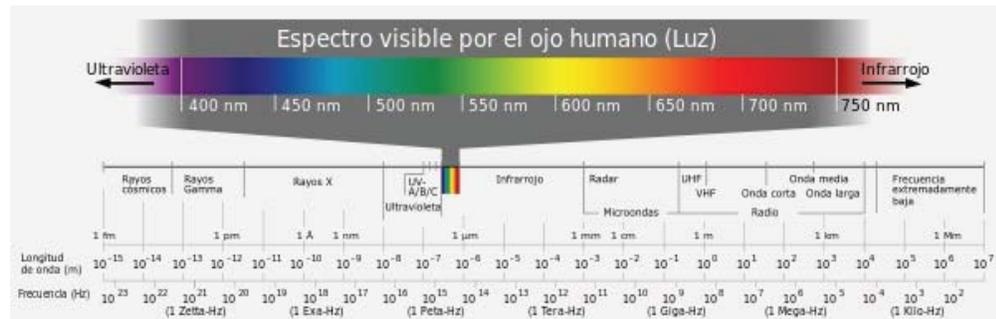


Fig. 2.3 Espectro Electromagnético [32].

### 2.3.2 El espectro visible

El espectro visible es aquella región del espectro electromagnético que el ojo humano es capaz de percibir. A la radiación electromagnética en este rango de longitudes de onda se le llama luz visible, o luz. No hay límites exactos en el espectro visible; un típico ojo humano responderá a longitudes de onda desde 400 a 700 nm, aunque otras personas pueden ser capaces de percibir longitudes de onda desde 380 a 780 nm [13].



**Fig. 2.4 Espectro visible por el ojo humano [13].**

Las radiaciones de longitud de onda inferior al violeta se llaman radiaciones ultravioleta, rayos X y rayos gamma, por orden decreciente en la longitud de onda. Las radiaciones de longitud de onda superior al rojo son las denominadas infrarrojas, microondas y ondas de radio, por orden creciente en longitud de onda.

### 2.3.3 Radiación Infrarroja

La radiación infrarroja, radiación térmica o radiación IR, es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que la de las microondas. Este tipo de radiación es emitida por cualquier cuerpo cuya temperatura sea mayor que el cero absoluto (0 Kelvin).

Una de las características de la radiación infrarroja, es que es absorbida con facilidad, dependiendo del grado de absorción de la sustancia considerada y de la frecuencia de la radiación.

La espectroscopia infrarroja (IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción [14].

La región del infrarrojo se caracteriza por un intervalo de longitudes de onda que comprende entre 780 y  $10^6$  nm. La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones:

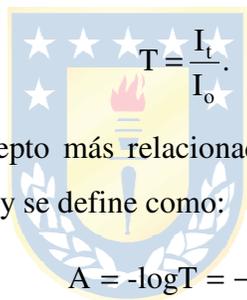
- Infrarrojo cercano (NIR): de 800 nm a 2500 nm
- Infrarrojo medio (MIR): de 2.5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$
- Infrarrojo lejano (FIR): de 50  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$

### 2.3.4 Transmitancia y Absorbancia

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ) de intensidad  $I_0$  incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente ( $I_a$ ) y dejará pasar el resto ( $I_t$ ), de forma que se cumple:

$$I_0 = I_a + I_t. \quad (2.20)$$

La transmitancia (T) se define como la fracción de luz incidente que pasa a través de una muestra, a una determinada longitud de onda.



$$T = \frac{I_t}{I_0}. \quad (2.21)$$

La absorbancia (A) es un concepto más relacionado con la muestra puesto que indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como:

$$A = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_0}. \quad (2.22)$$

Cuando la absorción se produce dentro del rango de luz visible, recibe el nombre de absorción óptica. Esta radiación, al ser absorbida, puede ser remitida o transformarse en otro tipo de energía (como calor o energía eléctrica).

En general, todos los materiales absorben luz en algún rango de frecuencias. Aquellos que absorben en todo el rango de la luz visible son llamados materiales opacos, mientras que si dejan pasar dicho rango de frecuencias, se les llama transparentes. Es precisamente este proceso de absorción y posterior remisión de la luz visible lo que le da color a la materia.

### 2.3.5 Ley de Beer-Lambert

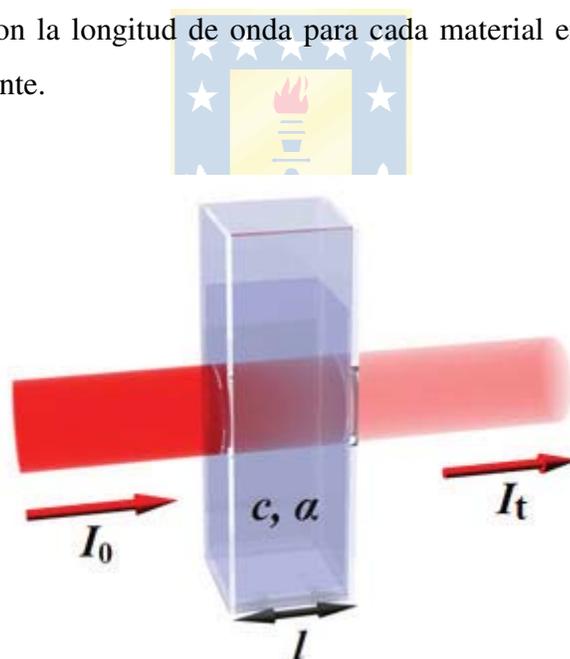
En óptica, la ley de Beer-Lambert es una relación empírica que relaciona la intensidad de la luz incidente ( $I_0$ ) y la de la luz transmitida ( $I_t$ ), cuando un rayo de luz atraviesa una longitud ( $l$ ) en un medio que absorbe [15]:

$$I_t/I_0 = 10^{-\alpha l} = 10^{-\epsilon c l}, \quad (2.23)$$

donde  $I_t$  es la intensidad de la luz transmitida por la muestra,  $I_0$  es la intensidad de luz que incide en la muestra,  $\epsilon$  es el coeficiente de absortividad molar en unidades  $M^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $l$  es la longitud de la trayectoria del haz de luz a través de la muestra o el espesor de la celda (cm), o lo que se conoce como paso óptico, y  $c$  es la concentración del absorbente en el medio.

La ley explica que hay una relación exponencial entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la sustancia, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa.

Las unidades de  $c$  y  $\alpha$  dependen del modo en que se exprese la concentración de la sustancia absorbente. Si la sustancia es líquida, se suele expresar como una fracción molar. Las unidades de  $\alpha$  son la inversa de la longitud  $l$ . El valor del coeficiente de absorción varía según los materiales absorbentes y con la longitud de onda para cada material en particular, el que se suele determinar experimentalmente.



**Fig. 2.5** Diagrama de absorción de un haz de luz que atraviesa una cubeta de profundidad  $l$  [15].

## Capítulo 3. Sensores de pH

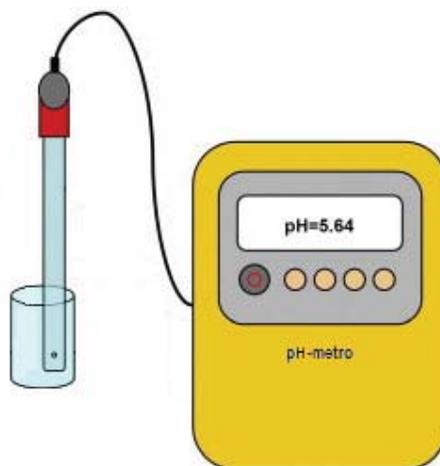
---

Uno de los parámetros químicos más comúnmente monitoreados en un fluido, es su valor de pH. Para ellos, diferentes tipos de sensores de pH, tal como tiras indicadoras, electrodos de pH, etc., son fácilmente disponibles y comercialmente utilizados [20]. Sin embargo, existen sensores de pH de fibra óptica que presentan muchas ventajas por sobre los sensores convencionales. En este capítulo, se presentan algunos de los instrumentos utilizados para medir pH, y se expone un sensor de fibra óptica diseñado para medir pH por medio de los cambios de absorción que sufre un indicador inmovilizado mediante el método de sol-gel.

### 3.1. pH-metro

El pH-metro es un sensor utilizado en el método electroquímico para medir el pH de una disolución. La determinación de pH consiste en medir el potencial que se desarrolla a través de una fina membrana de vidrio que separa dos soluciones con diferentes concentraciones de protones. Este potencial es comparado con un electrodo de referencia, que genera un potencial constante e independiente del pH [21].

Una celda para la medida de pH consiste en un par de electrodos. Uno, el de referencia, de calomel (mercurio, cloruro de mercurio), y otro de vidrio, sumergidos en la disolución cuyo pH se quiere conocer. El potencial de las cargas determina el número de iones  $H^+$  y  $OH^-$ , y cuando esto haya sido determinado, el pH aparece digitalmente en el pH-metro.



**Fig. 3.1 pH-metro [33].**

### 3.2. Indicadores Químicos

Los indicadores químicos son sustancias, ya sea de carácter ácido o básico débil, que poseen la propiedad de presentar coloraciones diferentes en respuesta a un cambio químico [22]. En este caso, un indicador ácido – base, o indicador de pH, es una sustancia que cambia de color dependiendo del pH del medio, señalando el punto final o punto de equivalencia de una volumetría ácido – base, así como el pH de una disolución.

El principio de los indicadores se basa en que estos pueden existir en una forma ácida ( $HIn$ ) o básica ( $In^-$ ), y cada forma tiene un color diferente. El color del indicador cambia mientras este se va convirtiendo desde su forma ácida ( $HIn$ ) a su forma básica ( $In^-$ ), y viceversa.

Cada uno de los indicadores posee un intervalo de viraje que lo caracteriza, es decir, un entorno en mayor o menor medida, reducido en unidades de pH. Dentro de dicho intervalo es donde se produce el cambio de color. En la siguiente tabla se ilustra la información de algunos indicadores de pH.

**Tabla 3.1 Indicadores de pH**

Indicador	Color ácido	Color básico	Intervalo de pH
Ácido pícrico	Incoloro	Amarillo	0.1 – 0.8
Rojo para-metileno	Rojo	Amarillo	1.0 – 3.0
Azul de timol	Rojo	Amarillo	1.8 – 2.8
Amarillo de metilo	Rojo	Amarillo	2.9 – 4.0
Anaranjado de metilo	Rojo	Amarillo-naranja	3.1 – 4.4
Azul de bromofenol	Amarillo	Azul púrpura	3.0 – 4.0
Verde de bromocresol	Amarillo	Azul	3.8 – 5.4
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	6.0 – 7.6

### 3.3. Sensores Químicos de Fibra Óptica (FOCS)

El mundo de las telecomunicaciones ha experimentado un enorme crecimiento desde hace muchos años. Los continuos avances que se han producido en el campo de la optoelectrónica impulsaron el desarrollo de los sensores de fibra óptica (FOS), dispositivos que han evolucionado al ritmo de los avances científicos [25].

Los sensores ópticos, u optodos, pueden ser definidos como dispositivos para monitoreo óptico de parámetros físicos (presión, temperatura, etc.) o propiedades químicas o bioquímicas de una medio a través de elementos ópticos. La capacidad de medición remota, alta sensibilidad en un amplio rango dinámico, desempeño en línea, inmunidad a la interferencia electromagnética, potencial de medición completamente distribuido a lo largo de la longitud de la fibra, entre otras, pertenecen, sin duda, a las ventajas de los sensores químicos de fibra óptica [23].

La información óptica (señal) acerca de los alrededores de la fibra, pueden ser obtenidos como cambios de intensidad, cambios de longitud de onda, cambios de fase, cambios en el estado de polarización y cambios en el dominio del tiempo. A pesar de la diversidad de los principios mencionados, cada sensor de fibra óptica emplea las mismas partes fundamentales: una fuente de luz, un elemento de detección óptica (fibra) y un foto-detector junto con el dispositivo de grabación. Estos componentes forman el “hardware óptico” del sensor.

### 3.3.1 Componentes Sensor Químico de Fibra Óptica

En los sensores de fibra óptica, de manera general, una fuente de luz genera una radiación electromagnética, la cual se enfoca sobre un sistema de monocromación, encargado de seleccionar las longitudes de onda de la radiación luminosa en función de las características de la fase sensible. Una vez optimizada la señal, esta se conduce a través de la fibra óptica hasta la muestra, donde se devuelve ya modificada hasta otro monocromador. Este es responsable de hacer llegar hasta un fotodetector la radiación modificada por el analito, para ser procesada y analizada posteriormente.

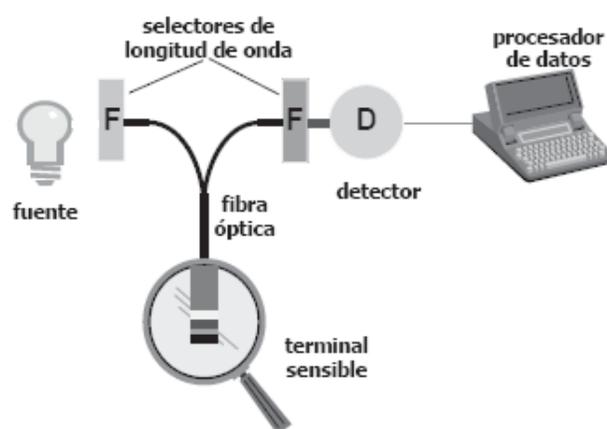


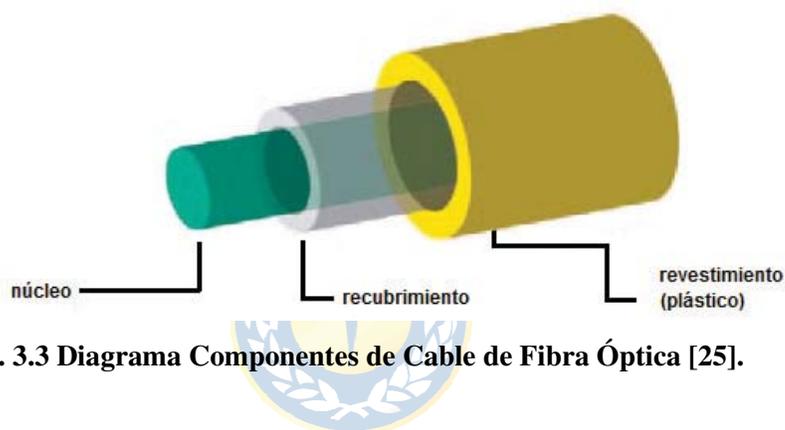
Fig. 3.2: Esquema simplificado de los componentes de un sensor de fibra óptica [25].

Algunas características importantes de los componentes de un sensor de fibra óptica se detallan a continuación.

### A. *Fibras Ópticas*

La principal función de una fibra usada en un sensor es guiar la luz hacia y desde un sensor óptico. Constituidas por finas hebras de vidrio, sílice fundida o plástico, estas fibras son capaces de transmitir luz a grandes distancias, con una mínima atenuación y dispersión de la señal.

Los cables ópticos constan de tres componentes: núcleo central, región central de la fibra encargada de la transmisión de luz, un revestimiento que rodea el núcleo y un recubrimiento consistente en una capa de material plástico o metálico que se encarga de protegerla frente al medio externo [25].



**Fig. 3.3 Diagrama Componentes de Cable de Fibra Óptica [25].**

Los materiales que se emplean en la fabricación de las fibras ópticas dependen, en gran medida, del tipo de radiación que se pretenda transmitir. Así, las fibras cuyo núcleo es de sílice fundida o de cuarzo, transmiten luz en el UV y VIS, mientras que las de vidrio o plástico, lo hacen sólo en el visible.

Un parámetro que caracteriza las propiedades de las fibras es la atenuación, que representa las pérdidas ópticas causadas por absorción o dispersión de luz guiada a través del largo de la fibra. Generalmente, los optodos o sensores de fibra óptica requieren de acopladores ópticos que eviten la pérdida de luz desde que esta sale de la fuente hasta que llega al fotodetector.

### B. *Fuentes de Luz*

Una parte integral de un sensor de fibra óptica es la fuente de luz. Su principal función es proporcionar una luz apropiada, la que posee características tales como: potencia óptica adecuada para interactuar con un analito, longitud de onda que coincide con las propiedades espectrales de los

sensores a fin de obtener la mayor sensibilidad. Hay variadas fuentes de luz utilizadas en los sensores químicos de fibra óptica. Considerando el ancho de banda espectral de las fuentes de luz, estas pueden ser clasificadas en tres grupos principales:

- Monocromáticas (láser, diodos de láser)
- Pseudomonocromáticas (diodos emisores de luz)
- Continuas (lámparas incandescentes, lámparas de arco)

Una fuente de luz debe generar un haz de radiación con potencia suficiente para que la señal proveniente del terminal sensible se detecte con facilidad. Una de las características más importantes de las fuentes utilizadas en la construcción de sensores ópticos es la estabilidad durante el período de tiempo de medida.

La elección de la fuente luminosa depende fundamentalmente de las propiedades espectroscópicas del analito.

### **C. Fotodetectores**

La principal función de un fotodetector en cualquier sensor de fibra óptica es convertir la luz que lleva la información de una medición en señal eléctrica. La luz, luego de interactuar con el analito (o indicador), lleva la información sobre la presencia de la concentración del analito. De hecho, el proceso de conversión toma lugar en una interfaz optoelectrónica como un completo sistema optoelectrónico, porque el fotodetector es usualmente combinado con elementos ópticos (lentes, filtros) y amplificadores.

### **3.3.2 Sensores Químicos basados en la propiedad de absorción**

Los sensores ópticos se basan en la detección de especies químicas. Son conocidos dos principios básicos de operación para detectar ópticamente especies químicas: el primero, que usa una propiedad óptica intrínseca para la detección del analito, y el segundo, que usa un principio extrínseco, que se utiliza cuando el analito no posee propiedades ópticas. Los sensores que operan bajo estas propiedades, usan indirectamente espectroscopia de absorción para la detección de variadas especies químicas, en las que se incluyen iones de metal, oxígeno en agua, pH, etc. En los sensores extrínsecos, un reactivo adecuado es inmovilizado sobre un soporte sólido, el que puede ser de algún material óptico unido en el extremo de la fibra. En estos sensores, el reactivo actúa como un transductor químico para los analitos que no son medibles directamente por técnicas ópticas [17].

### A. Configuración del sensor

Existen dos tipos de configuraciones para los sensores de fibra óptica que utilizan reactivos inmovilizados. El primero, en el cual el reactivo o indicador es inmovilizado en la superficie del núcleo de la fibra o al final de la fibra. El segundo, en el que el reactivo es inmovilizado en algún soporte sólido (como alguna pequeña esfera sólida) y luego situado al final de la fibra usando una membrana permeable de analito. En particular para este último, la luz que sale del extremo de la fibra, interactúa con las “esferas” que contienen el reactivo inmovilizado. La absorción y dispersión de luz se produce en presencia de analitos (sustancias a analizar). La configuración de este sensor se ilustra en la figura 3.4.

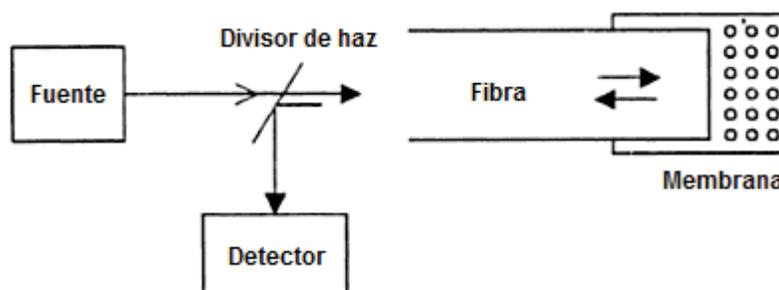


Fig. 3.4 Configuración sensor [18].

### B. Método de Inmovilización Sol-Gel

Existen un largo número de métodos de inmovilización de indicadores sobre un soporte que permita la constitución de la fase sensible de los sensores de fibra óptica. Como la principal función de los soportes es proporcionar robustez al sensor, sin afectar su sensibilidad hacia el analito, suele usarse materiales rígidos y ópticamente transparentes que permitan el fácil acceso de la especie objetivo hasta el indicador. En particular, el método de sol-gel, es el proceso más utilizado para la preparación de cerámicas y vidrios, y presenta numerosas ventajas por sobre otros métodos de inmovilización [17]: (1) estabilidad química, fotoquímica y térmica, (2) transparencia óptica, (3) compatibilidad con diversos indicadores de pH, (4) baja temperatura de procesamiento, y (5) el soporte producido es firme y resistente, haciéndolo altamente conveniente para aplicaciones en ambientes agresivos o en la industria alimenticia.

El proceso de sol-gel en sí conduce a la formación de geles a partir de mezclas de reactivos líquidos (soles) a temperatura ambiente. Estos vidrios porosos de sílice, obtenidos a partir de la hidrólisis y posterior condensación de *tetraetilo ortosilicato* en disoluciones hidroalcohólicas,

permiten el atrapamiento en su interior de moléculas indicadoras. Los materiales obtenidos son porosos, usualmente transparentes y relativamente robustos.

El gran inconveniente que presentan estos sistemas es que la formación del sol-gel es un proceso dinámico en continua evolución. Esto se traduce como una deriva de la señal y un acortamiento de la vida útil del sensor, dado que con el tiempo estos soportes van cerrando sus poros impidiendo el acceso del analito hasta el indicador.

### C. *Sensor Óptico de pH*

Como se mencionó al inicio de este capítulo, los sensores de fibra óptica ofrecen variadas ventajas por sobre los métodos convencionales de medición de pH. Algunas de ellas son la inmunidad a interferencia electromagnética, pequeño tamaño y flexibilidad.

En este tipo de sensores, la luz viaja a través de una fibra óptica hasta la parte activa final del sensor, donde interactúa con un indicador químico en presencia de una muestra (analito), la que altera la intensidad del haz por absorción. La señal modificada es guiada por la misma u otra fibra hacia el detector. El indicador de pH, el que ha sido inmovilizado, se encuentra confinado en el extremo de la fibra.

El principio de la medición espectroscópica se basa en que un indicador, como se describió previamente, pueden existir en una forma ácida (HIn) o básica (In<sup>-</sup>). El espectro de absorción del indicador cambia a la vez que este se convierte desde su forma ácida a su forma básica.



La constante de disociación ácida ( $K_a$ ) para el indicador que describe esta reacción, es la siguiente:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \quad (3.2)$$

$$\text{p}K_a = -\log\left(\frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}\right). \quad (3.3)$$

La ecuación de Henderson - Hasselbach ofrece una relación entre el pH y el valor de pKa del indicador:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (3.4)$$

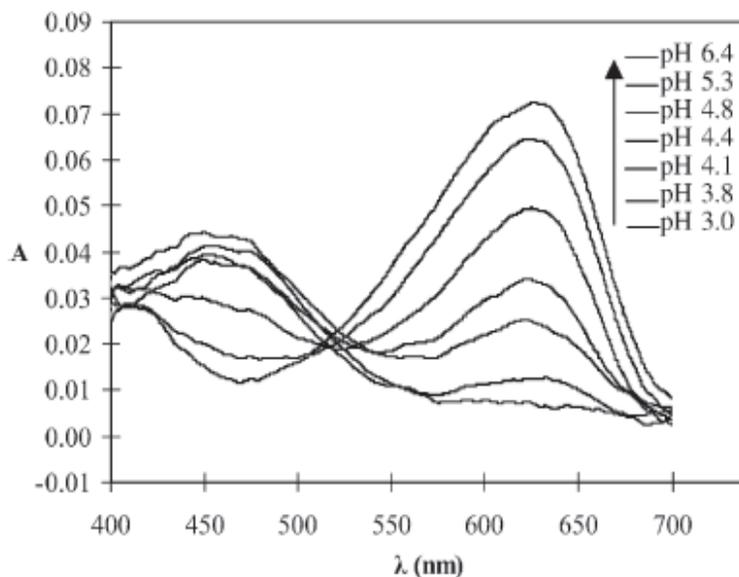
Para poder determinar el pH de una solución, primero se debe calcular la razón  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ . Existen diversos métodos que, mediante mediciones espectroscópicas, permiten obtener este valor. Uno de los más simples, utiliza los valores máximos de absorbancia de la forma básica de un indicador, esto es:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{A_{\lambda_{\text{sol}}}}{A_{\lambda_{\text{max}}} - A_{\lambda_{\text{sol}}}} \right), \quad (3.5)$$

donde  $A_{\lambda_{\text{sol}}}$  es la absorbancia de la muestra a determinada longitud de onda,  $\lambda$ , y pH; y  $A_{\lambda_{\text{max}}}$  es la absorbancia máxima dada por el indicador en su forma básica a determinada longitud de onda,  $\lambda$ . Luego, es necesario determinar la constante  $\text{pK}_a$  que caracteriza al indicador. Esto se explica en mayor detalle en el capítulo siguiente.

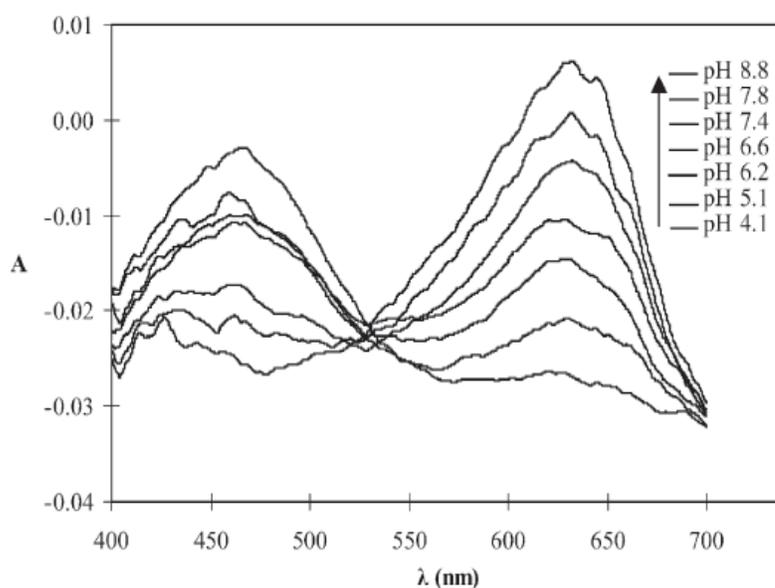
#### **D. Curvas de Absorción de un Indicador**

La inmovilización de la mayoría de los indicadores tiene como resultado pequeños cambios en sus características espectrales. Esto se debe a las interacciones entre los indicadores y la superficie del material polimérico en el que se encuentra inmovilizado. Así, por ejemplo, para el indicador verde de bromocresol (BCG, del inglés *bromocresol green*), presenta un intervalo de viraje de pH entre 3.8 y 5.4 cuando está libre en solución (Tabla 3.1). En la figura 3.5, se ilustra el espectro de absorción de este indicador en el intervalo de pH de 3.0 a 6.4.



**Fig. 3.5** Espectro de absorción del indicador BCG libre en solución para varios valores de pH [26].

En esta, se puede observar que el indicador tiene dos picos máximos de absorción a 450 y 620 nm, lo que representa sus formas ácida y básica, respectivamente, y que, a medida que aumenta el pH de la solución, aumentan los valores de absorción del indicador. Cabe destacar que, para valores de pH bajo 3.0 y sobre 6.4, el espectro de absorción no cambia. Sin embargo, en la figura 3.7, se puede observar que el indicador BCG exhibe diferentes propiedades ópticas al estar inmerso en un soporte de sol-gel.



**Fig. 3.6** Espectro de absorción del indicador BCG inmovilizado para varios valores de pH [26].

En la figura 3.6 se observa el espectro de absorción del indicador inmovilizado para rangos de pH entre 4.1 y 8.8, donde el indicador inmovilizado ha extendido la absorción en la región alcalina en comparación con lo ilustrado en el espectro de absorción del indicador libre en solución [26].



## Capítulo 4. Procesamiento de Datos del Espectrómetro

Como fue descrito en el capítulo anterior, los sensores de fibra óptica para mediciones de pH consisten, en algunos casos, en un indicador de pH inmovilizado en un soporte sólido, el que puede ser fácilmente acoplado al final de la fibra óptica, y que varía su espectro de absorción a la vez que lo hace el pH de la muestra con la que interactúa. Obteniendo la constante  $pK_a$  del indicador, por medio de la propiedad espectroscópica de absorción, es posible determinar el pH de la solución.

A continuación, se presenta un sensor de fibra óptica, el que es utilizado para determinar el pH de un sistema ácido-base a neutralizar, y que se basa en los principios descritos previamente.

### 4.1. Sensor de Fibra Óptica

La configuración del sensor de fibra óptica se ilustra en la siguiente imagen. Este está compuesto por una fuente de luz, un espectrofotómetro, una fibra óptica con un parche o soporte de vidrio de sílice acoplado en el paso óptico, una boquilla especializada para realizar mediciones de absorción, y un computador para el posterior análisis espectrofotométrico.

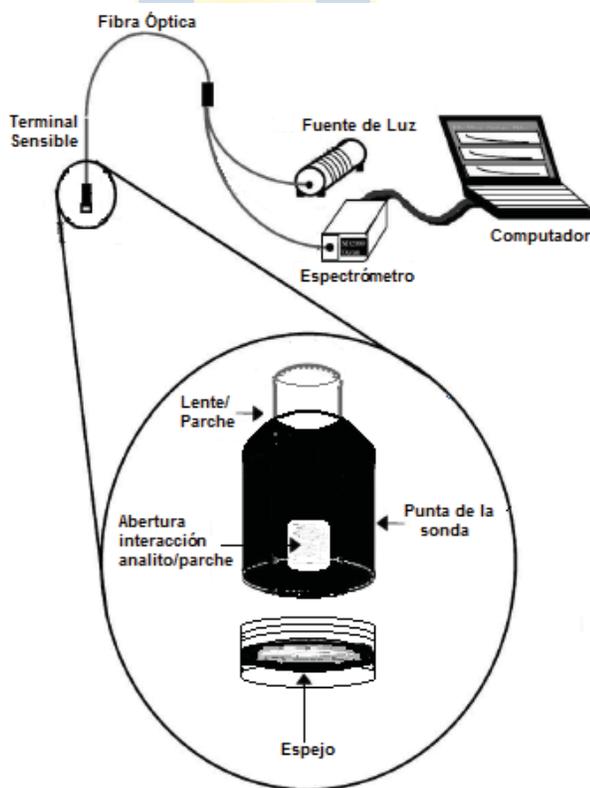


Fig. 4.1 Configuración de sensor de fibra óptica para medición de pH.

Tal como se describió en el Capítulo 3, la fuente de luz es la encargada de emitir la luz que interactúa con la muestra. Esta viaja por una de las fibras de la sonda (fibra de iluminación) hasta el lente cerca del final de la punta de prueba, donde interactúa con el parche que ha sido acoplado en ese mismo lugar. La luz, luego, es transmitida de regreso por un espejo atornillado al final de la boquilla, pasando nuevamente a través del parche hacia la otra fibra de la sonda (fibra de lectura), hacia el espectrómetro. La punta de la sonda es sumergida en la solución cuyo pH se quiere conocer. Por medio de la abertura que posee la boquilla acoplada a la sonda, es posible que el indicador interactúe con el analito. De esta forma, el espectro de absorción varía según lo hace el pH de la solución.

Para obtener mediciones verídicas, es necesario tener en consideración los siguientes puntos:

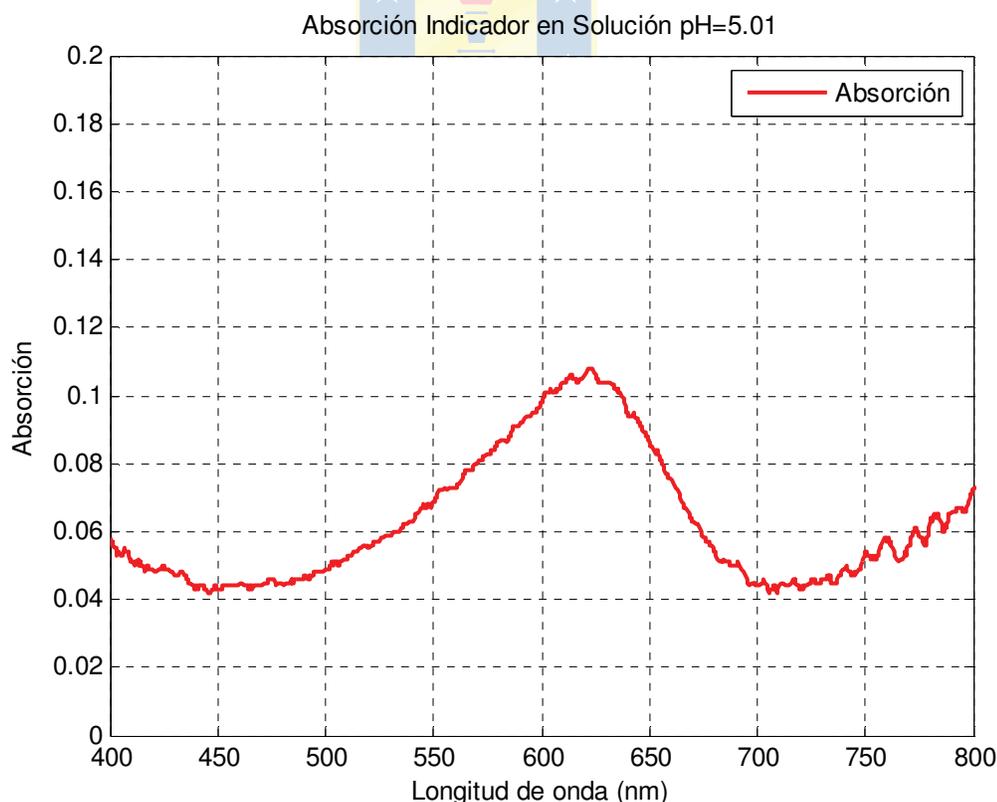
- Se debe asegurar que el compartimiento de la boquilla que permite la interacción entre el indicador inmovilizado en el parche con el analito, se encuentre libre de burbujas. Agitando un poco la sonda a través del líquido, estas deberían desaparecer.
- Las soluciones utilizadas deben ser ópticamente transparentes, sin turbiedades o sedimentos presentes, e idealmente incoloras.
- La sonda debe estar bien sumergida en la solución a analizar.
- Pueden obtenerse resultados más exactos si la sonda es enjuagada una o dos veces con el analito después de la calibración.
- Luego de cada medición, se recomienda limpiar el parche con unas gotas de agua destilada.
- La fuente de luz utilizada debe haber sido estabilizada antes de proceder a realizar una medición. Para esto se recomienda precalentar la fuente dejándola encendida, por lo menos, quince minutos antes del experimento.

## 4.2. Calibración del Sensor

Una condición necesaria para medir pH, es que el sensor de fibra óptica esté calibrado. Esto significa determinar la constante de acidez que caracteriza al parche. Los parches utilizados poseen inmovilizados en su interior el indicador verde de bromocresol, el que permite medir pH, en su forma básica, en el rango de entre 5 a 9.

Para determinar la constante  $pK_a$  que caracteriza al parche utilizado, se debe obtener una curva de calibrado construida con las medidas de absorbancia (valores máximos) de distintas soluciones de pH conocido, a cierta longitud de onda. Se debe considerar que, siempre que las absorbancias estén comprendidas entre 0 y 1, se cumple la ley de Beer-Lambert, y es posible obtener una curva de calibrado lineal a partir de la expresión de (3.5) que permite obtener la constante de acidez del parche. Según lo anterior, se prepararon seis soluciones de distinto pH, a partir de la mezcla de ácido acético 0.1M con amoníaco 0.1M. Posteriormente, se obtuvo el espectro de absorción de cada solución utilizando el software de adquisición SpectraSuite®, los que fueron luego analizados mediante el software de simulación Matlab®.

El espectro de absorción para la primera solución preparada (pH=5.01) se observa a continuación. Cabe destacar que el rango de medición del espectro electromagnético que caracteriza a la sonda de fibra óptica, es el visible e infrarrojo cercano. Sin embargo, para los fines de esta Memoria de Título, sólo se ilustra la información dentro del rango de longitud de onda que incluye el espectro visible, siendo esta la información relevante a analizar.

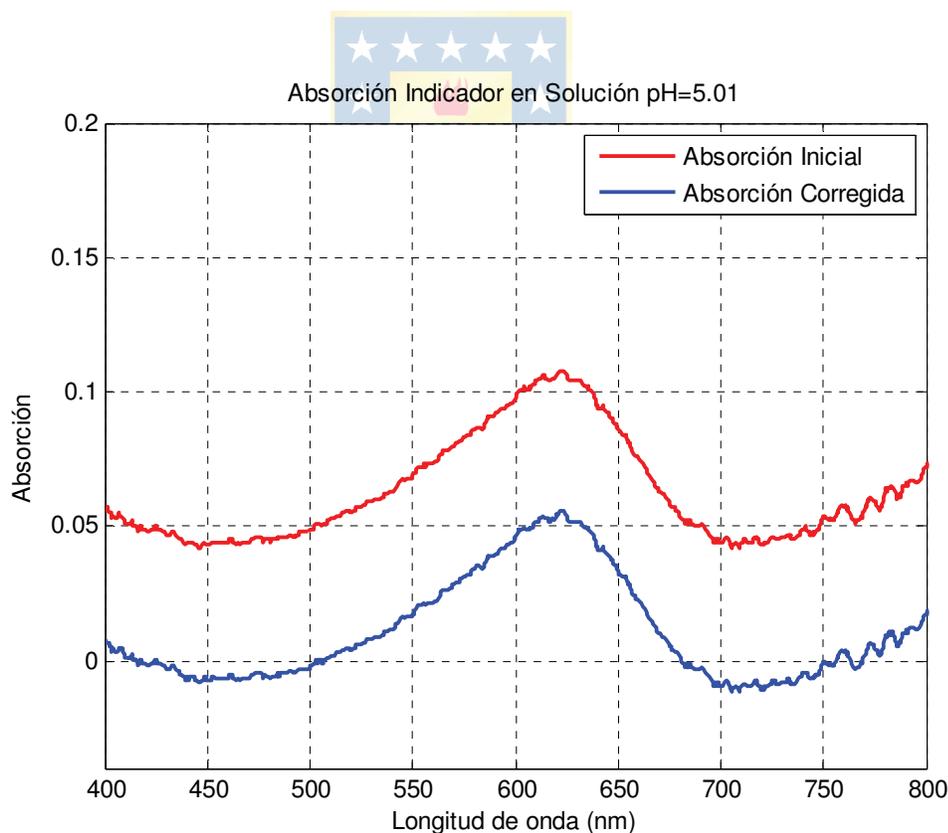


**Fig. 4.2** Espectro de absorción del indicador BCG inmovilizado, sumergido en solución de pH=5.01.

Se puede observar en la figura 4.2, que este presenta un máximo de absorción en aproximadamente 620 nm, y que su espectro se encuentra desplazado del eje de abscisas. Este desplazamiento y, en ocasiones, inclinaciones de los espectros de absorción, pueden producir mediciones de pH erróneas, por lo que el espectro debe ser corregido. Para esto, se usa un algoritmo que elimina este efecto retornando el espectro a su posición apropiada, sabiendo que a 750 nm y en aproximadamente 509 nm (corrección de base) la absorción debe ser cero [27].

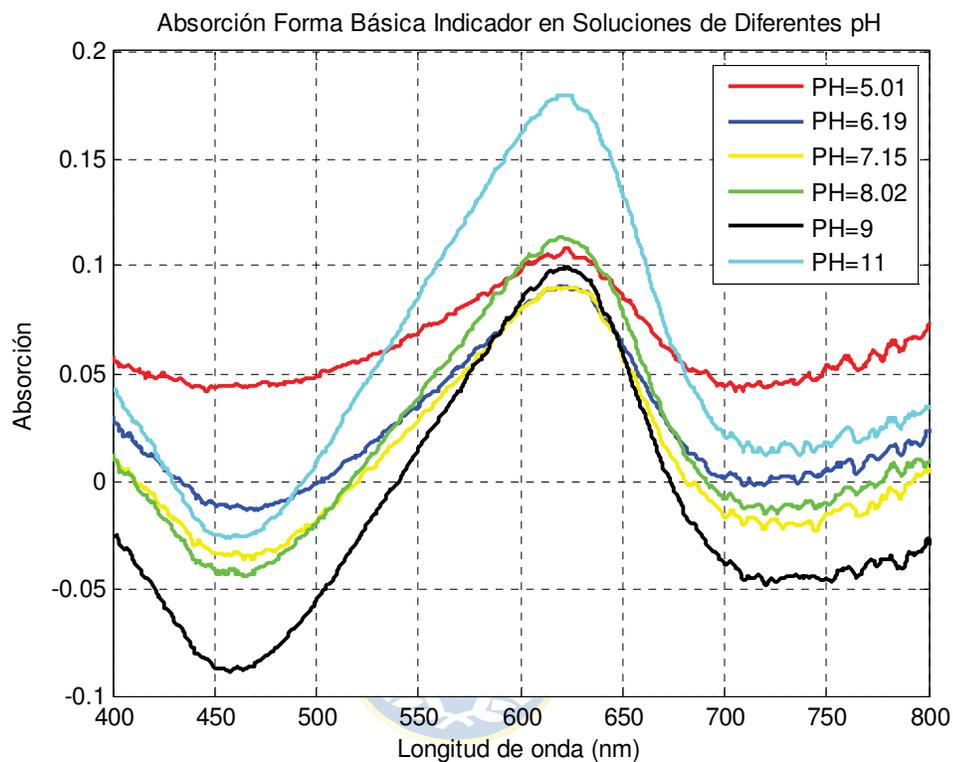
$$A_{\lambda\_corregida} = (A_{\lambda\_sol} - A_{750}) - \left( (750 - \lambda) \cdot \left( \frac{A_{509} - A_{750}}{-241} \right) \right), \quad (4.1)$$

donde  $A_{\lambda\_corregida}$  es la absorción corregida a la longitud de onda  $\lambda$ ,  $A_{\lambda\_sol}$  es la absorción medida a la longitud de onda  $\lambda$ , y  $A_{509}$  y  $A_{750}$  son la absorción medida a 509 y 750 nm, respectivamente. Luego, se procede a corregir al espectro observado en la figura 4.2.

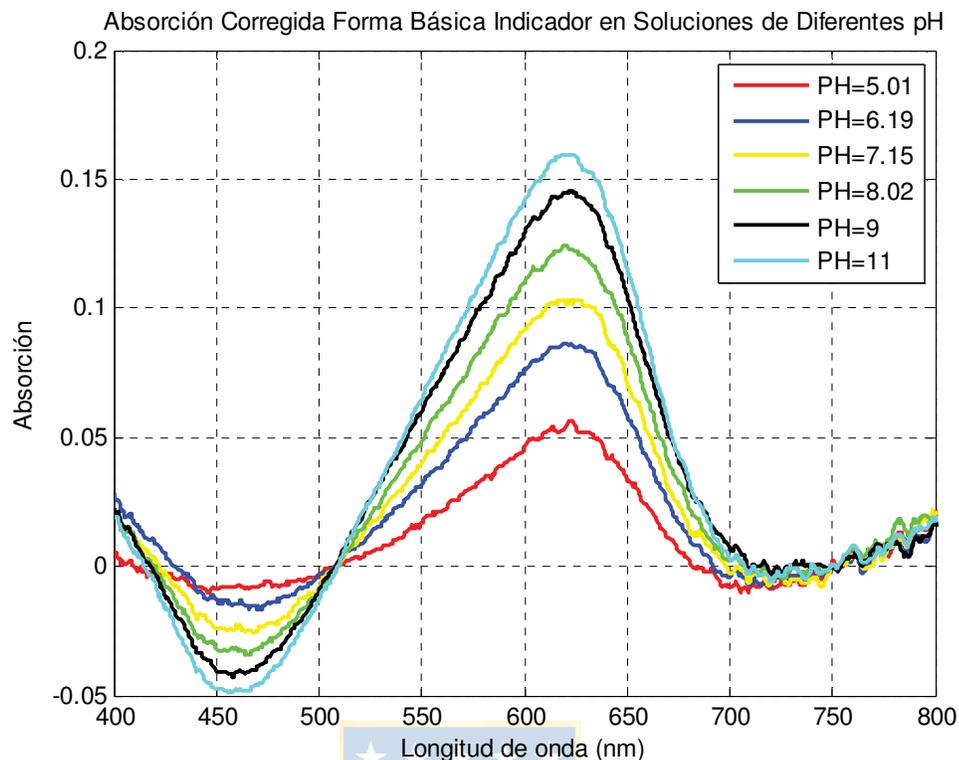


**Fig. 4.3 Espectro de absorción inicial y corregido del indicador BCG inmovilizado, sumergido en solución de pH=5.01.**

En la figura 4.3 se puede observar que el espectro de absorción del indicador en solución de  $\text{pH}=5.01$  fue desplazado luego de aplicar el algoritmo de (4.1), y que, como se esperaba, en los 509 y 750 nm, su absorbancia es cero. De forma análoga, se procede a ilustrar el espectro de absorción inicial y corregido de las otras soluciones preparadas para calibrar el parche.



**Fig. 4.4 Absorción inicial de BCG inmovilizado para varios valores de pH.**



**Fig. 4.5 Absorción corregida de BCG inmovilizado para varios valores de pH.**

Las simulaciones anteriores ilustran la importancia de corregir el espectro de absorción antes de proseguir con cualquier análisis que pueda concurrir en mediciones erróneas. Además, en la figura 4.5 se observa que a medida que el pH de la solución aumenta, también lo hace el espectro de absorción.

Para calibrar el parche, es necesario registrar los valores máximos de absorción del indicador a distintos pH. Estos máximos se observan en la forma básica del indicador a los 620 nm aproximadamente. La tabla 4.1 resume esta información.

**Tabla 4.1 Resumen Absorción Parche a 620 nm**

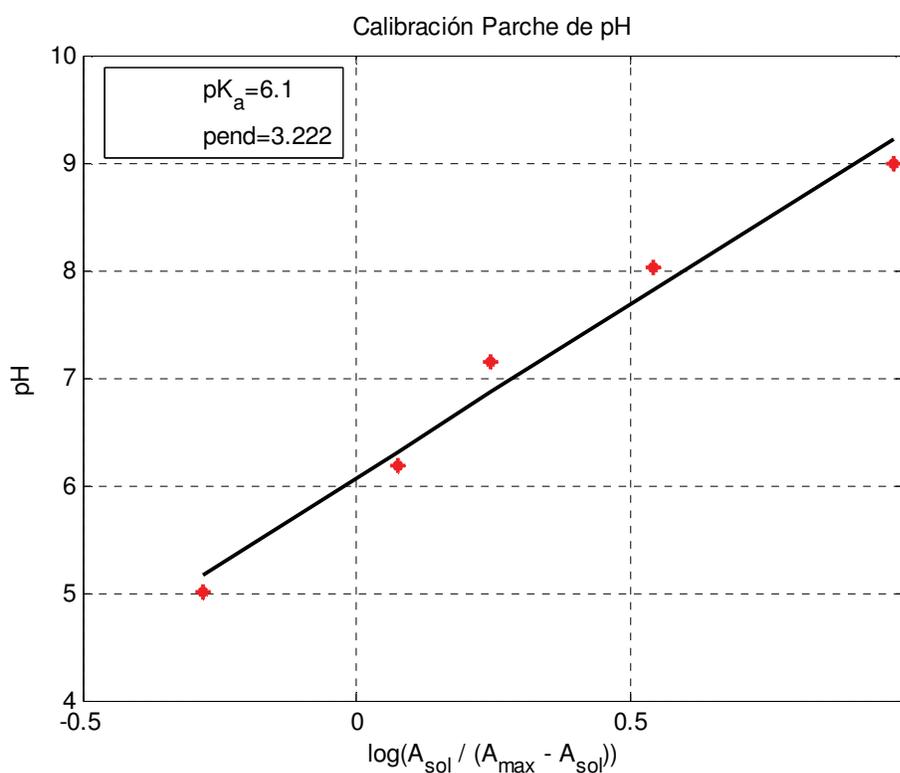
pH de la solución	Absorción a 620 nm
5.01	0.0550
6.19	0.0866
7.15	0.1018
8.02	0.1240
9.00	0.1445
11.00	0.1597

El valor de absorción obtenido para la solución de pH=11, es el valor máximo de absorción para esta calibración.

Recordando la ecuación de Henderson – Hasselbach vista en el capítulo anterior:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{A_{\lambda_{\text{sol}}}}{A_{\lambda_{\text{max}}} - A_{\lambda_{\text{sol}}}}\right), \quad (4.2)$$

y realizando una regresión lineal de los datos de la tabla 4.1, se obtiene la siguiente curva de calibración (figura 4.6), con un coeficiente de regresión de 0.989.



**Fig. 4.6 Curva de Calibración Parche de pH.**

Modificando la ecuación 4.2 en función de la absorción corregida, y de los valores obtenidos tras la calibración, el algoritmo para medir pH, para este parche en particular, se reduce a:

$$\text{pH} = 6.1 + 3.222 \cdot \log\left(\frac{A_{\lambda_{\text{corregida}}}}{A_{\lambda_{\text{pH11}}} - A_{\lambda_{\text{corregida}}}}\right). \quad (4.3)$$

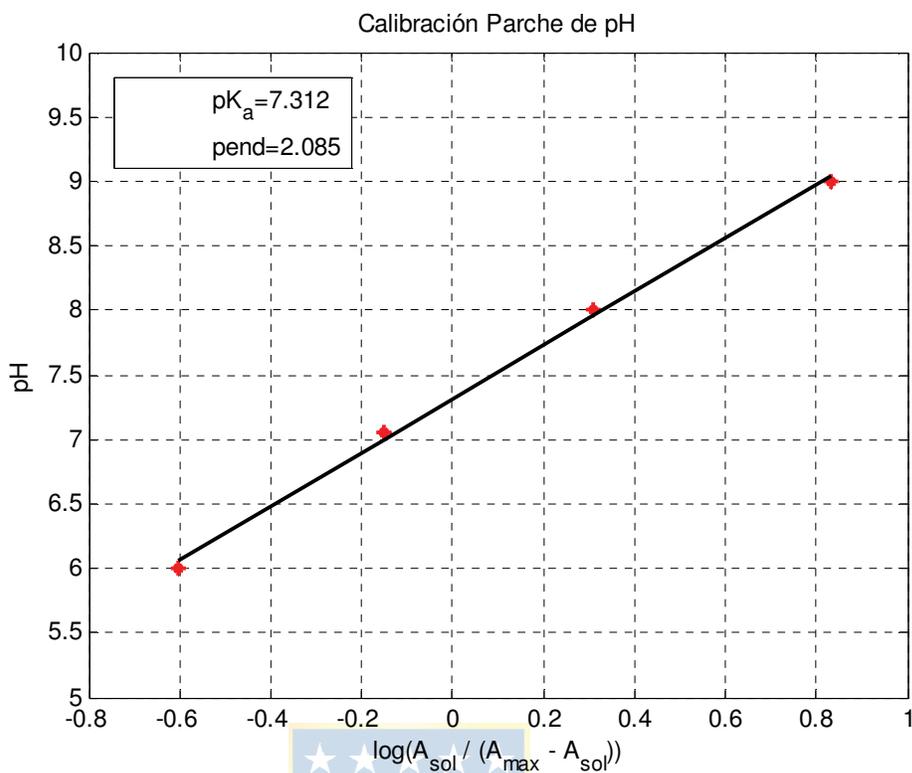
Cabe destacar que, como se mencionó en el Capítulo 3, los parches se desgastan luego de un período de tiempo debido a que el soporte de vidrio fabricado mediante el método de sol-gel, va cerrando sus poros, impidiendo que el indicador entre en contacto con la solución. Por ende, al cambiar el parche, se debe realizar una nueva calibración, puesto que la constante  $pK_a$  obtenida es específica para cada parche.

A continuación, se ilustra la curva de calibración de otro parche tras desgastarse el que fue analizado previamente. Esta calibración se hizo en base a cinco soluciones y sus máximos de absorción se resumen en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2 Resumen Absorción Nuevo Parche a 620 nm**

<b>pH de la solución</b>	<b>Absorción a 620 nm</b>
6.00	0.0140
7.06	0.0290
8.00	0.0470
9.00	0.0610
11.00	0.0700

Análogo a lo anterior, se procede a obtener la curva de calibración para este parche tras realizar una regresión lineal de los datos de la tabla 4.2. El coeficiente de regresión lineal para esta curva es de 0.999.



**Fig. 4.7 Curva de Calibración Nuevo Parche de pH**

Luego, se obtiene el algoritmo para medir pH usando este nuevo parche:

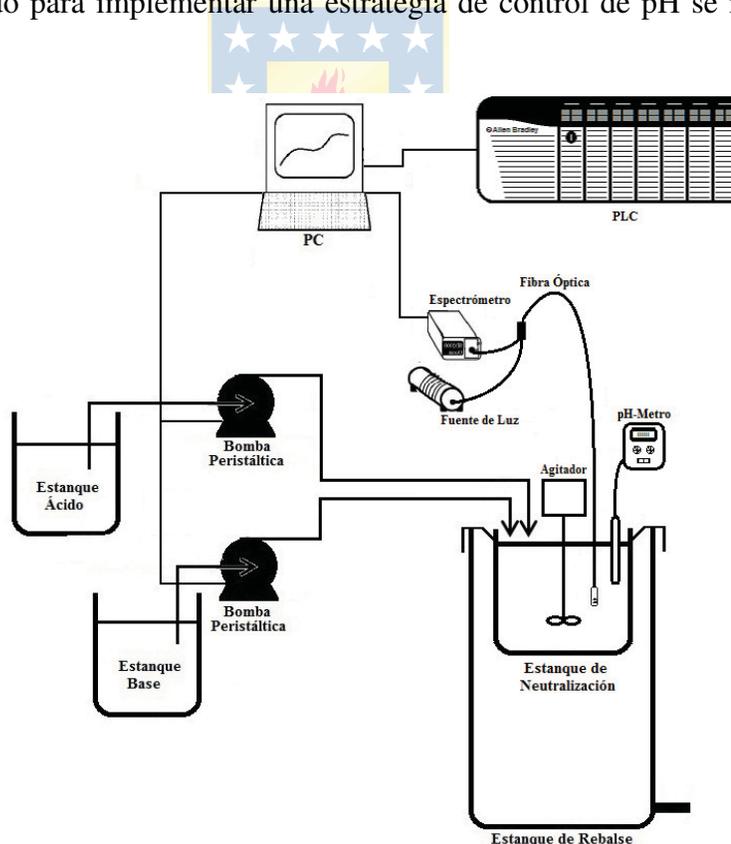
$$\text{pH} = 7.312 + 2.085 \cdot \log \left( \frac{A_{\lambda_{\text{corregida}}}}{A_{\lambda_{\text{pH11}}} - A_{\lambda_{\text{corregida}}}} \right). \quad (4.4)$$

## Capítulo 5. Set Up Experimental y Algoritmos Implementados

Para poder determinar el pH del sistema de neutralización ácido – base a partir de un espectro de absorción, se procedió a implementar un algoritmo que fuera capaz de procesar esta información. Según esto, fue necesario el uso de un software de adquisición de data espectral, y otro para el procesamiento de dicha data. Por otro lado, se utilizó el software RSLogix5000 para la posterior implementación de una estrategia de control de pH. A continuación, se presentan los algoritmos implementados para los fines de esta Memoria de Título. Además, se presenta la descripción del set up experimental de neutralización (planta) utilizado para llevar a cabo el control de pH, así como también la descripción de los equipos que lo componen.

### 5.1. Planta de Neutralización

El set up utilizado para implementar una estrategia de control de pH se ilustra en la figura 5.1.



**Fig. 5.1 Set Up Experimental de Neutralización.**

A continuación, se especifica cada componente del set up.

### 5.1.1 Estanques de ácido y base

Para implementar la estrategia de control de este sistema de neutralización ácido –base, se utiliza una solución de ácido acético 0.1 M (flujo ácido), y una solución de amoníaco 0.1 M (flujo básico), ambas diluidas en 20 litros de agua destilada. El ácido acético diluido presenta un pH ácido de 2.91, mientras que el amoníaco un pH básico de 10.92.

El ácido acético, de fórmula  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , es un ácido débil, se encuentra principalmente en el vinagre, siendo el responsable de su sabor y olor agrios.

El amoníaco, de fórmula  $\text{NH}_3$ , en forma líquida es incoloro y corrosivo. Es una base débil que reacciona con ácidos de Brønsted para producir el ion amonio.

### 5.1.2 Estanque de Neutralización y de Rebalse

En el estanque de neutralización es donde se neutraliza el ácido acético con el amoníaco. Las bombas peristálticas están encargadas de hacer ingresar los flujos ácidos y básicos a este estanque, los que se van mezclando mediante el uso de un agitador. Cuando el volumen de este estanque se ha sobrepasado, comienza a rebalsarse la mezcla obtenida, cayendo en el estanque de rebalse para luego ser desaguada.

Para poder medir pH, se sumerge la sonda de fibra óptica en el estanque de neutralización, teniendo especial cuidado que no hayan burbujas en el paso óptico ni turbiedades en la mezcla.

Se monta esta configuración de estanque neutralización-rebalse para poder medir pH, y no en el flujo de salida, debido existe la posibilidad que el parche acoplado al final de la sonda de fibra óptica se salga, o que las mediciones de absorción se vean afectadas, puesto que la sonda está diseñada para medir sumergida en solución, y no en un flujo.

### 5.1.3 Agitador Stir-Pak Modelo 4554

Para poder lograr un buen control de pH, es necesario que las soluciones a neutralizar estén bien mezcladas. Se utiliza para esto el agitador Stir-Pak Cole Parmer N°4554, al que se incorpora un eje agitador con dos paletas rígidas de 40x15 mm. Se mantuvo una velocidad suficiente para homogeneizar la mezcla y para que esta no afectara las mediciones del sensor de fibra óptica.

### 5.1.4 Espectrofotómetro USB2000

El espectrofotómetro USB2000, de la línea Ocean Optics, es un instrumento capaz de determinar qué cantidad de luz es absorbida por una muestra. Se usa en diferentes aplicaciones,

entre las que destacan el análisis de luz, análisis de color e identificación química (como pH). Se conecta por cable USB a un computador, no necesitando alimentación externa.

Para poder obtener el espectro de absorción del indicador inmovilizado en un parche acoplado a la sonda de fibra óptica, se conecta la fuente de luz al USB2000. Además, se conecta la fibra de lectura de la sonda al espectrómetro, y la de iluminación a la fuente de luz. La luz de la fuente se transmite por la fibra de iluminación a la muestra, la que interactúa con esta última, y la otra fibra de la sonda transmite los resultados de esta interacción al USB2000. Este mide la cantidad de luz y transforma esta data adquirida en información digital.

### 5.1.5 Fuente de Luz HL-2000-FHSA

La fuente de luz HL-2000-FHSA es una fuente de luz de halógeno. Esta es la encargada de emitir la luz que va a ser absorbida por el parche acoplado a la sonda de fibra óptica. Opera en el rango de luz visible e infrarrojo (360 – 2000 nm).

### 5.1.6 Sonda de Fibra Óptica TP-300-VIS/NIR

La sonda de fibra óptica TP-300 VIS/NIR de la línea Ocean Optics se acopla al espectrofotómetro (USB2000) y a la fuente de luz (HL-2000-FHSA) para medir la absorbancia y transmisión de soluciones en ambientes hostiles, dentro del rango de espectro visible e infrarrojo cercano. Consiste de dos fibras ópticas de, una fibra óptica de iluminación y otra de lectura, en un ensamblado exterior de acero inoxidable, y cubierta por un mango de polímero de poliéter éter cetona (PEEK). Este último es diseñado para ambientes con temperaturas de hasta 200°C.

Para que la sonda de fibra óptica pueda ser utilizada en aplicaciones donde se deba medir pH, se le acopla la boquilla RT-2MM, especializada para medir absorción y, además, se montan parches indicadores en el paso de luz. Esta boquilla se atornilla de tal manera que puede modificar el largo de la trayectoria de luz ( $l$ ) desde 2 a 10 mm.

### 5.1.7 Parches de pH (PH-BCG-TRANS)

Los parches PH-BCG-TRANS de la línea Ocean Optics, son unas matrices de vidrio modificadas mediante el método de sol-gel, en la que se encuentra inmovilizado el indicador de pH

verde de bromocresol (BCG). Como se mencionó previamente, estos se acoplan en el lente de la sonda de fibra óptica, y a este se atornilla la boquilla de absorción.

### **5.1.8 PLC Logix 5564**

El PLC Logix 5564 es un sistema de control de estado sólido con una memoria de almacenamiento de datos programable por el usuario. En él, es posible implementar funciones tales como conteo, aritmética, comunicaciones, generación de informes, lógica, control de entradas y salidas, temporización y manipulación de archivos de datos entre otras. Este controlador está formado por un procesador central, memoria y puertos de entrada y salida. La función del PLC en este set up se explicará en el capítulo siguiente.

### **5.1.9 pH-metro Oyster 341350**

El pH-metro es un instrumento que permite medir pH de una solución utilizando métodos potenciométricos (Capítulo 3). Este se usa como referencia para poder comparar el pH obtenido por el sensor de fibra óptica.

### **5.1.10 Bombas Peristálticas Masterflex 7550-17**

El sistema de bombas computarizadas Masterflex está compuesto por el propulsor digital de modulación de duración de impulsos, que controla la velocidad de las bombas Masterflex para suministrar caudales de entre 0.1 a 3400 mL/min y operación entre 10 y 600 RPM.

La comunicación entre el computador y las bombas se basa en un principio de “Daisy Chain”. Las bombas se conectan mediante cable telefónico, y se pueden programar por medio de Matlab® a través del puerto serial.

## **5.2. Algoritmos Implementados**

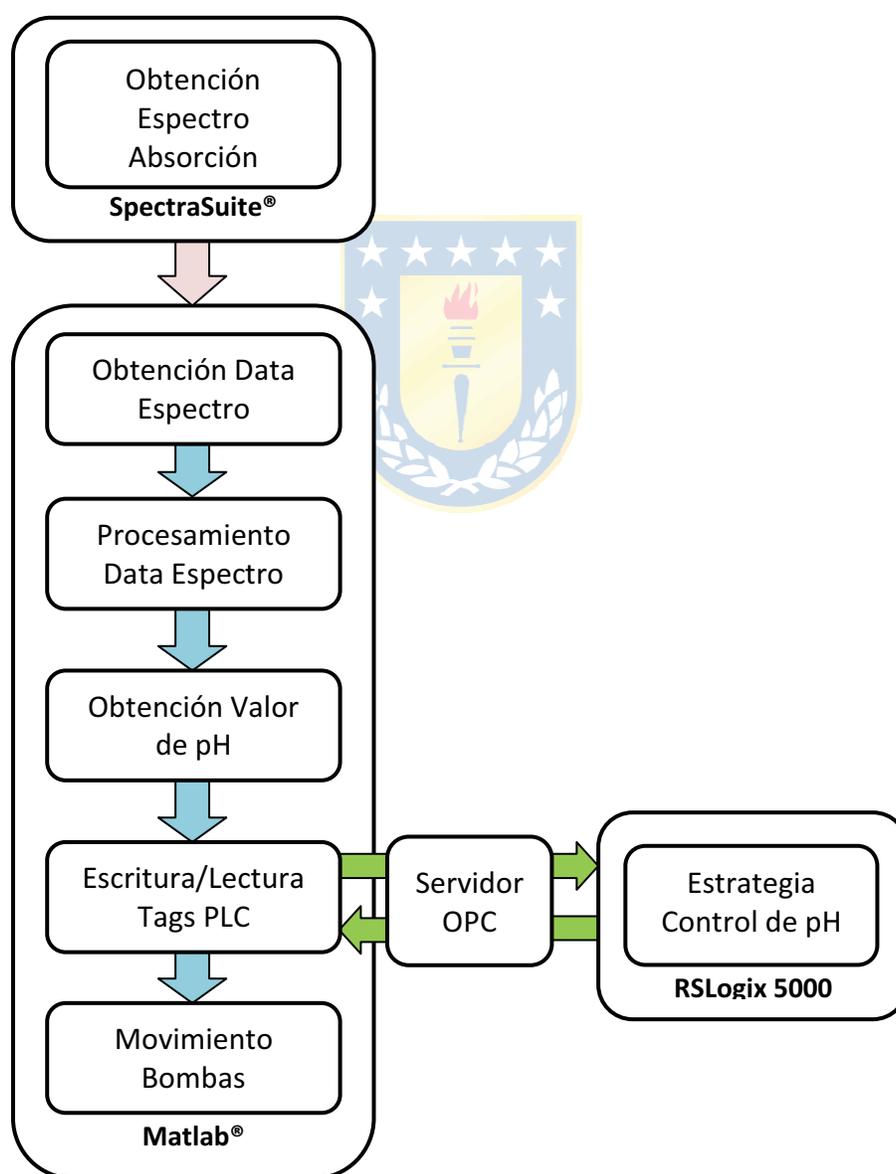
### **5.2.1 Algoritmo de Procesamiento**

SpectraSuite® es la plataforma más completa para la recopilación, almacenamiento y análisis de datos espectrales de los espectrómetros de OceanOptics. Una vez que el espectrómetro USB2000 ha obtenido el espectro de absorción del parche (de acuerdo a lo explicado en los capítulos anteriores), SpectraSuite® permite la adquisición y visualización de la data de este espectro. Posteriormente, es posible almacenar dicha data en archivos .txt, los que son generados

continuamente por este software, y que son luego procesados por un algoritmo iterativo creado en Matlab®.

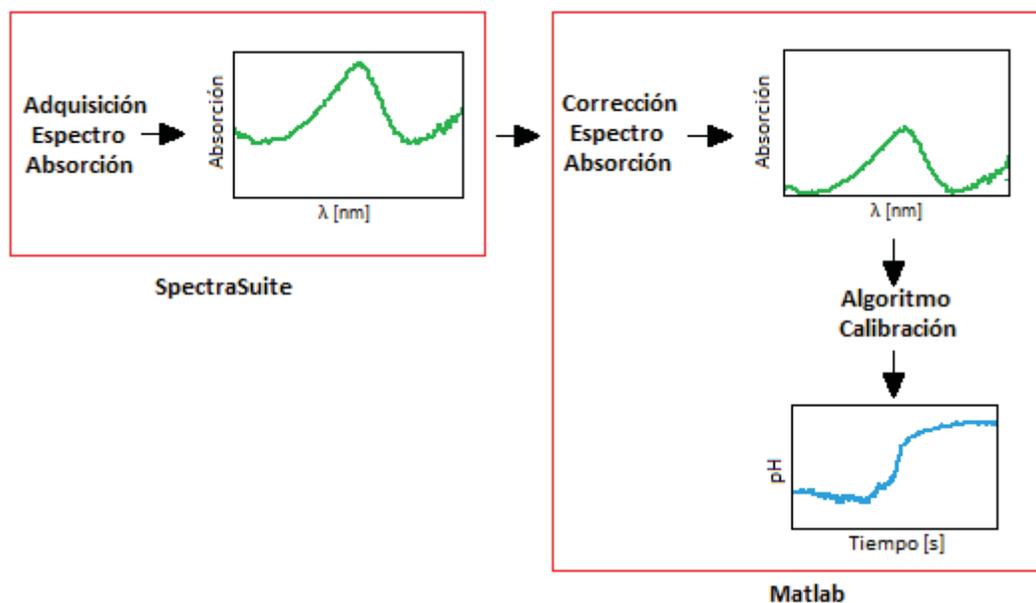
Por otro lado, se configura un servidor OPC para enlazar Matlab® con el PLC Allen Bradley. Además, se utiliza el software RSLogix 5000 para la implementación de la estrategia de control, cuya interfaz también permite llevar un seguimiento gráfico de las distintas variables involucradas. Mediante el flujo constante de datos entre Matlab® y RSLogix, es posible manipular la velocidad de las bombas peristálticas para lograr el control del sistema (comandos a las bombas son enviados por el algoritmo iterativo).

En la figura 5.2, se ilustra el diagrama de la forma de operar del algoritmo descrito.



**Fig. 5.2 Diagrama Secuencial Algoritmo Iterativo.**

Una parte fundamental de este algoritmo, es la determinación de pH a partir del espectro de absorción. Como fue ilustrado en el Capítulo 4, primero es necesario corregir dicha señal de posibles desplazamientos o levantamientos. Luego, utilizando los parámetros del parche obtenidos tras la calibración, es posible determinar el pH del sistema de neutralización.



**Fig. 5.3 Diagrama de Procesamiento de la data de absorción obtenida por SpectraSuite®, para determinación de pH**

Cabe destacar que para poder obtener un espectro de absorción mediante SpectraSuite®, antes es necesario configurar los parámetros de adquisición del espectrómetro (tiempo de integración, etc.), y que la sonda de fibra óptica esté sumergida en el solvente utilizado, en este caso agua destilada, para obtener un espectro de referencia y un espectro oscuro [28].

### 5.2.2 Algoritmo Enumeración de Bombas

Como se mencionó en el capítulo anterior, las bombas peristálticas, o bombas computarizadas, pueden ser programadas por medio Matlab®, a través del puerto serial. Dichas bombas tienen la particularidad que pueden recibir comandos que permitan su funcionamiento. Sin embargo, para poder manipularlas, primero es necesario que estas estén enumeradas, y que sus parámetros estén configurados. Este algoritmo permite dichas operaciones, y se ilustra en mayor detalle en el Anexo A.

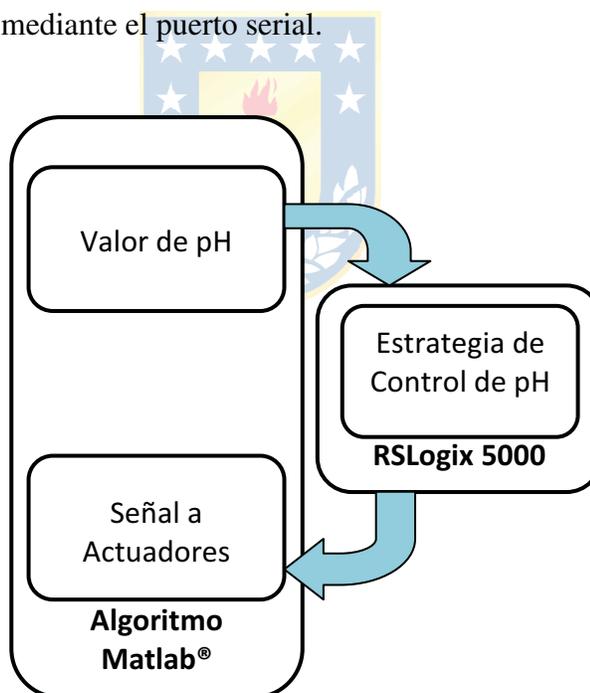
### 5.2.3 Algoritmo Comunicación OPC

Este algoritmo, permite la creación de un servidor OPC para enlazar el algoritmo iterativo programado en Matlab® con el PLC. Esto permite concentrar todos los datos necesarios para implementar una estrategia de control, en una sola plataforma. El detalle de este algoritmo se encuentra disponible en el Anexo A.

### 5.2.4 Algoritmo de Control de pH

Se utilizó el software RSLogix 5000 para programar, en texto estructurado, una estrategia de control de pH, la que será explicada en el siguiente capítulo.

Este algoritmo, que tiene como función determinar la señal que irá a los actuadores (bombas), opera de forma simultánea con Matlab®: primero, recibe los datos de pH calculados por el algoritmo iterativo y, luego, determina un valor de operación de las bombas peristálticas. Estos valores son posteriormente compartidos con el algoritmo de Matlab®, el que envía la señal correspondiente a las bombas mediante el puerto serial.



**Fig. 5.4 Diagrama Estructura General Interacción Algoritmo Iterativo Matlab® y Algoritmo de Control.**

### 5.2.5 Algoritmo de Lazo Abierto

Este algoritmo, programado en texto estructurado, se utilizó para realizar las pruebas en lazo abierto. Esta rutina sirvió para conocer el comportamiento del pH del sistema frente a distintas

velocidades de operación de las bombas, para así poder implementar una estrategia de control acorde a la respuesta observada.

### **5.2.6 Algoritmo de Seguridad**

Se utilizó nuevamente RSLogix 5000 para programar una rutina de seguridad en texto estructurado. En esta se condice el funcionamiento de los actuadores dependiendo del estado del sistema. A este se le asigna un estado “encendido” o “apagado”. En caso de que se encuentre en el estado “encendido”, comienza a ejecutarse la rutina de control, caso contrario, se ejecuta este algoritmo que lleva las bombas a cero RPM, y deja de ingresar tanto flujo de ácido como de base al sistema.

### **5.2.7 Programación en Lógica Escalera**

Para poder acceder a los algoritmos programados en texto estructurado, es decir, a los algoritmos de seguridad y de control de pH, se programa en RSLogix 5000 una rutina en lógica escalera (o ladder). La forma en que opera esta rutina se detalla en el Anexo B.



## Capítulo 6. Control de pH

---

Antes de implementar una estrategia de control, primero es necesario observar la respuesta del sistema a estudiar frente a diferentes cambios en la entrada. Para este caso, resulta imperativo conocer el comportamiento del pH del sistema de neutralización frente a diferentes cambios en los flujos de ácido y base, puesto que la curva de neutralización de un sistema ácido - base es altamente no lineal en las vecindades del punto de equivalencia.

En este capítulo, se detallan las pruebas en lazo abierto, las que permitieron la posterior elección de una estrategia de control acorde a los requerimientos de este sistema en particular.

### 6.1. Definición del Problema de Control de pH

Los sistemas de pH han sido reconocidos como uno de los problemas más difíciles en el área de control de procesos, debido, entre otras, a las siguientes dificultades para su control [9]:

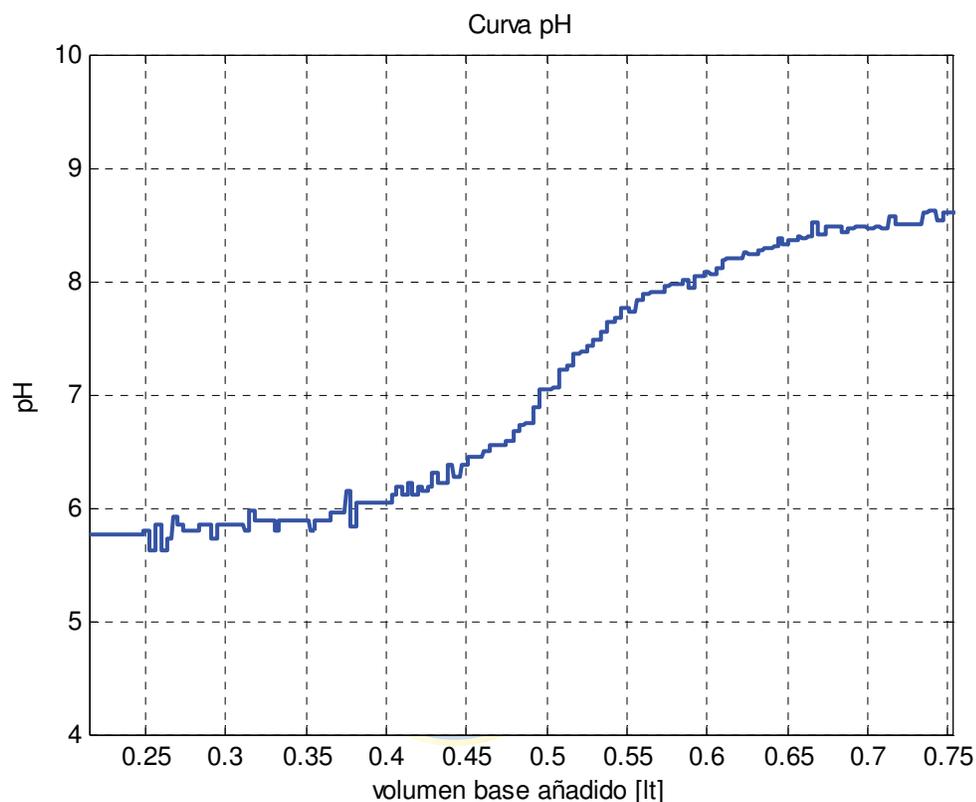
- La respuesta del pH a la adición de reactivos es no lineal. La respuesta a la adición de la misma cantidad de base o ácido es diferente dependiendo del valor actual del pH.
- La relación logarítmica del pH hace que el proceso sea muy sensible a pequeños cambios en la vecindad del punto de neutralización. Esto puede evidenciarse en una pendiente casi infinita en los cambios alrededor de  $\text{pH} = 7$  para un sistema de ácido/base fuerte.
- El tiempo muerto del proceso cambia dependiendo de la variación en el volumen, el flujo de entrada y la velocidad de mezclado.

El control de pH es común en diversos procesos químicos e industrias biotecnológicas, siendo también trascendental en la producción de farmacéuticos. Por ejemplo, el pH de corrientes de efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales debe mantenerse dentro de estrictos límites ambientales. Sin embargo, y como se ha mencionado anteriormente, implementar una estrategia de control de pH robusta resulta a menudo muy difícil de realizar, y depende directamente de los requerimientos de cada proceso en particular.

### 6.2. Respuesta Sistema en Lazo Abierto

Teniendo en consideración que los parches indicadores de pH se desgastan luego de 50 usos

aproximadamente, se procedió a observar la respuesta del sistema de neutralización frente a distintas velocidades de las bombas peristálticas utilizando el pH-metro Oyster. Sin embargo, y para ilustrar el comportamiento de la curva de pH, primero se comprobó la efectividad del sensor de fibra óptica enviando un escalón de 500 RPM a la bomba de amoníaco (figura 6.1). Se puede observar el rápido cambio del pH cerca del punto de neutralización.



**Fig. 6.1** Curva neutralización ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ).

Como se mencionó en el Capítulo 1 (y como se observa en la figura 6.1), la curva de titulación de un ácido débil con una base débil es no lineal, pero, comparada con los otros casos de neutralización, presenta cambios menos bruscos cerca de la zona de equivalencia. Para este caso, en la titulación del ácido acético con amoníaco, fue posible identificar el intervalo donde ocurrían estos cambios. De acuerdo a esto, se dividió la curva de pH en tres zonas:

Zona 1:  $5 \leq \text{pH} < 6.2$

Zona 2:  $6.2 \leq \text{pH} < 7.8$

Zona 3:  $7.8 \leq \text{pH} \leq 9$

Para efectos de la implementación de una estrategia de control, se planteaba manipular el actuar de la bomba de amoníaco, estableciendo una velocidad fija para la bomba de ácido acético en todo instante de tiempo. Sin embargo, tras observar la no linealidad de la curva de neutralización y el cambio brusco que ocurre cerca del punto de equivalencia, se estableció controlar el pH del sistema por zonas. Esto significa que se establecerá una velocidad de operación fija para la bomba de ácido, la que será diferente en cada zona, y se controlará la bomba de amoníaco, la que también actuará de acuerdo a la zona en la que se encuentre el pH medido. Se procedió, entonces, a estudiar la respuesta de la variable de interés de la siguiente forma:

- Se mantuvo una velocidad fija para la bomba de ácido acético, y se aplicaron escalones a la bomba de amoníaco, los que se incrementaban en 10 RPM.
- Se realizaron las pruebas considerando las dos curvas de pH del sistema, es decir, cuando el pH cambia desde su forma ácida a su forma alcalina, y viceversa.
- Se plantea establecer velocidades para las bombas de forma que al realimentar el sistema, la estabilización del sistema sea lo más rápido posible. Esto porque si el sistema se estabiliza en un período de tiempo muy grande, existe la posibilidad que el parche se desgaste, incurriendo en mediciones de pH erróneas.

Para poder controlar el pH, este debe variar lentamente. Bajo estas condiciones, el ingreso de soluciones al estanque debe ser en flujos pequeños. De acuerdo a lo anterior, y considerando el volumen del estanque de neutralización, las velocidades de operación establecidas para las bombas en cada zona se resumen en la tabla 6.1.

**Tabla 6.1 Detalle Velocidades de Operación Bombas Peristálticas**

<b>Zona de Operación</b>	<b>Bomba Ácido Acético (fija)</b>	<b>Bomba Amoníaco (máxima)</b>
<b>Zona 1</b>	70 RPM	100 RPM
<b>Zona 2</b>	20 RPM	40 RPM
<b>Zona 3</b>	150 RPM	350 RPM

### **6.2.1 Zona 1**

El flujo de ácido y base que ingresa al sistema en esta zona, se condicionó al comportamiento de la zona 2. Esta última es la zona de mayor sensibilidad y la adición extra de reactivos puede

influir en un cambio rápido del pH. De acuerdo a esto, si se ingresa mucho flujo de ácido o base al sistema, es muy probable que cuando el pH cambie desde la zona 1 a la 2, las soluciones aún se estén mezclando en el estanque de neutralización, resultando en que el pH varíe bruscamente. Por consiguiente, se determinó velocidades de operación de las bombas para que dichas variaciones abruptas no ocurran.

### **6.2.2 Zona 2**

Esta zona se identificó como la zona más sensible a la adición de reactivos. Esto significa que el pH varía rápidamente en presencia de cantidades grandes de ácido y base. Es por esto que se estableció velocidades de operación pequeñas para ambas bombas, a modo de evitar que el pH cambie rápidamente y para así poder realizar un control sobre esta variable.

### **6.2.3 Zona 3**

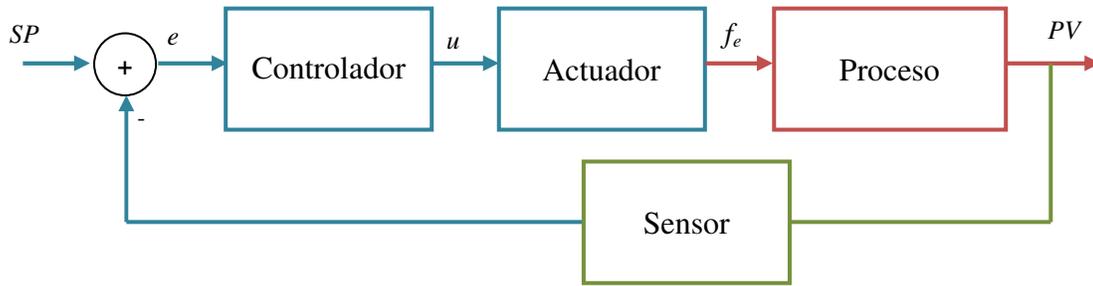
Esta zona se identificó como la región donde el pH variaba más lentamente. Es por esto que se determinaron velocidades de operación mayores para que la respuesta del sistema de control no fuera tan lenta.

## **6.3. Sistema de Control en Lazo Cerrado**

El control de procesos ha desempeñado un papel vital en el avance de la ingeniería y la ciencia, así como en el desarrollo de la civilización moderna. Prácticamente, cada aspecto de las actividades de nuestra vida diaria está afectado por algún tipo de sistema de control. Por ejemplo, en las industrias, se hace cada día más necesario disponer de un sistema de control que permita mejorar y optimizar una gran cantidad de procesos [29].

Un sistema de control es un conjunto de componentes físicos conectados o relacionados entre sí, los que son capaces de realizar una operación dada o de satisfacer una función deseada. En particular, los sistemas de control en lazo cerrado, o sistemas de control realimentados, son aquellos en que la señal de salida tiene efecto directo sobre la acción de control. Esto significa que la salida del sistema se compara con una señal de referencia, cuya diferencia permite modificar la acción de control de manera de que la señal deseada sea igual a la salida medida.

De forma general, el diagrama para un sistema de control en lazo cerrado se ilustra en la figura 6.3.



**Fig. 6.2 Diagrama General Sistema de Control Realimentado.**

Para controlar la salida del proceso de la planta experimental vista en los capítulos previos, es decir, el pH del sistema de neutralización ácido – base, se decide implementar un controlador PID. Los detalles de cómo funciona este último, se revisan a continuación.

### 6.3.1 Controlador PID

Los controladores PID son el mecanismo de control por realimentación más comúnmente usado en la industria. Están formados por una estructura simple, y han mostrado ser robustos en muchas aplicaciones. Son estas las razones por las que se decide implementar este tipo de control.

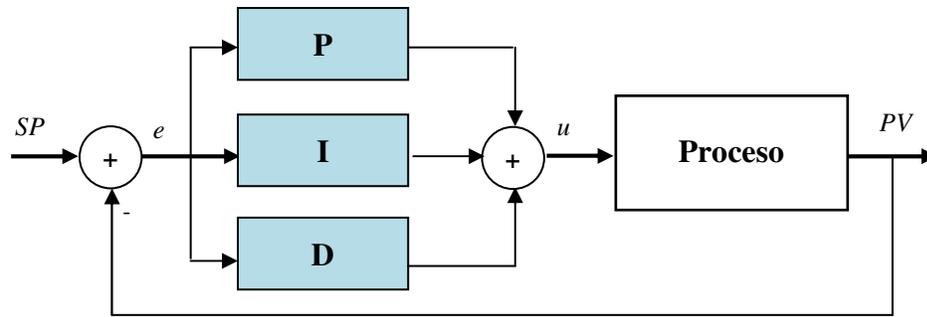
Estos controladores incluyen tres acciones: Proporcional (P), Integral (I) y Derivativa (D). La suma de estos tres términos permite calcular la salida del controlador. En el dominio del tiempo, la forma de un algoritmo PID está dada por:

$$u(t) = K_p \left[ e(t) + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(\tau) d\tau + T_d \frac{de(t)}{dt} \right], \quad (6.1)$$

$$e(t) = SP - PV, \quad (6.2)$$

donde  $u$  es la salida del controlador,  $K_p$  es la constante proporcional,  $T_i$  es el tiempo integrativo,  $T_d$  es el tiempo derivativo,  $e$  es el error de control,  $SP$  es la señal de referencia o set point,  $PV$  es la salida del sistema o variable del proceso,  $t$  es el tiempo continuo.

Esquemáticamente, el controlador PID se ilustra en la figura 6.4.



**Fig. 6.3 Diagrama Controlador PID.**

Para poder implementar el algoritmo anterior, es necesario transformarlo a tiempo discreto. Utilizando el método de integración trapezoidal, se tiene:

$$u_n = K_p \cdot \left[ e_n + \frac{T_o}{T_i} \cdot \left( \frac{e_o + e_n}{2} + \sum_{k=0}^{n-1} e_k \right) + \frac{T_d}{T_o} \cdot (e_n - e_{n-1}) \right], \quad (6.3)$$

donde  $T_o$  es el tiempo de muestro y  $n$  es el tiempo discreto. La expresión anterior requiere la suma acumulativa de términos pasados del error. Luego, puede simplificarse mediante la siguiente manipulación algebraica:

$$u_{n-1} = K_p \cdot \left[ e_{n-1} + \frac{T_o}{T_i} \cdot \left( \frac{e_o + e_{n-1}}{2} + \sum_{k=0}^{n-2} e_k \right) + \frac{T_d}{T_o} \cdot (e_{n-1} - e_{n-2}) \right]. \quad (6.4)$$

Restando (6.4) a (6.3), se obtiene la expresión para la salida del controlador discretizada.

$$\Delta u_n = u_n - u_{n-1} = q_o \cdot e_n + q_1 \cdot e_{n-1} + q_2 \cdot e_{n-2}, \quad (6.5)$$

$$q_o = K_p \cdot \left( 1 + \frac{T_o}{2T_i} + \frac{T_d}{T_o} \right), \quad (6.6)$$

$$q_1 = -K_p \cdot \left( 1 + 2 \frac{T_d}{T_o} - \frac{T_o}{2T_i} \right), \quad (6.7)$$

$$q_2 = K_p \cdot \frac{T_d}{T_o}. \quad (6.8)$$

Para la implementación del algoritmo de control PI, también se decide añadir limitadores de  $\Delta u_n$ . Esto para que la diferencia entre la señal al actuador actual y anterior no sea muy grande.

$$\text{Si } \Delta u_n \leq \Delta u_{n\_min} \Rightarrow \Delta u_n = \Delta u_{n\_min} , \quad (6.9)$$

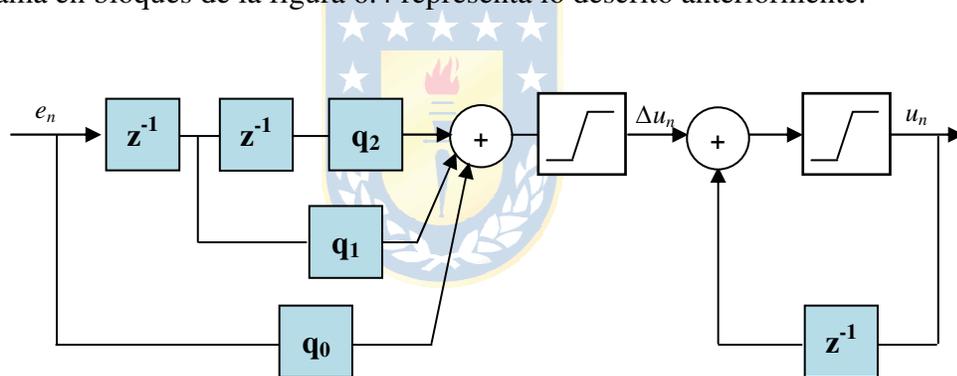
$$\text{Si } \Delta u_n \geq \Delta u_{n\_max} \Rightarrow \Delta u_n = \Delta u_{n\_max} . \quad (6.10)$$

Además, se añade limitadores de la señal de salida a la bomba de amoniaco (saturación de actuador). De esta forma,  $u_n$  no superará las velocidades establecidas (tabla 6.1) para llevar a cabo el control de pH. Esto es:

$$\text{Si } u_n \leq u_{n\_min} \Rightarrow u_n = u_{n\_min} , \quad (6.11)$$

$$\text{Si } u_n \geq u_{n\_max} \Rightarrow u_n = u_{n\_max} . \quad (6.12)$$

El diagrama en bloques de la figura 6.4 representa lo descrito anteriormente.



**Fig. 6.4 Diagrama en Bloques Controlador PI con Saturación Actuador.**

## Capítulo 7. Implementación Estrategia de Control

En este capítulo, se presenta la implementación de un controlador PID a fin de manipular el pH del sistema de neutralización ácido-base.

Se exponen la estructura del algoritmo programado en RSLogix 5000, la sintonización de los parámetros del controlador, y los resultados experimentales del control.

### 7.1. Algoritmo de Control PI

Debido a que la curva de neutralización del proceso a estudiar es no lineal, se determinó dividir esta curva en tres zonas según sus respuestas ante la adición de reactivos (Capítulo 6). De acuerdo a esto, se determinó implementar un controlador PI por cada zona identificada, es decir, se implementaron tres lazos de control. En cada uno de estos se agregó un limitador de la señal de la bomba de amoniaco. Además, como se explicó en el capítulo anterior, se determinó una velocidad fija para la bomba de ácido acético distinta para cada zona. De acuerdo a esto, dependiendo del valor de pH medido por el sensor de pH, se ejecuta uno de los tres lazos de control PI, cambiando tanto la señal a la bomba de ácido, como los limitadores de la bomba de amoniaco. El diagrama en bloques de la figura 7.1 representa lo anterior.

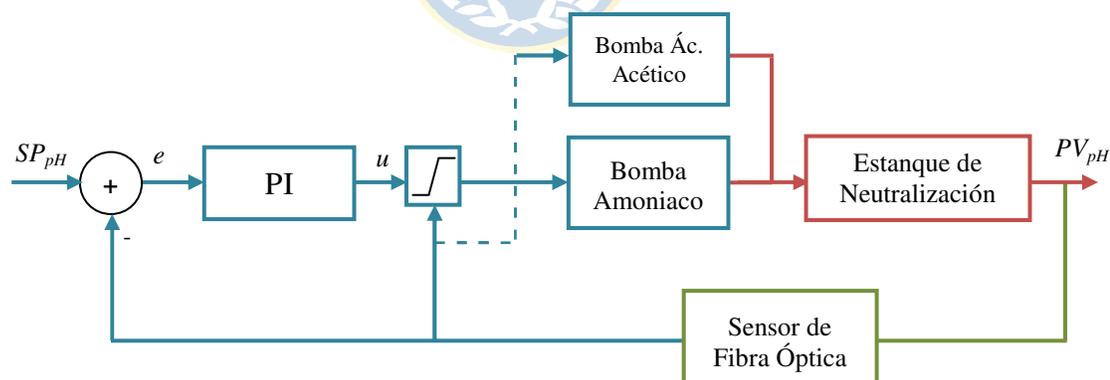


Fig. 7.1 Esquema de Control en LC para Proceso de Neutralización.

Como se introdujo en el Capítulo 5, se programó el algoritmo de control PI en texto estructurado, utilizando RSLogix 5000. El siguiente diagrama ilustra su funcionamiento.

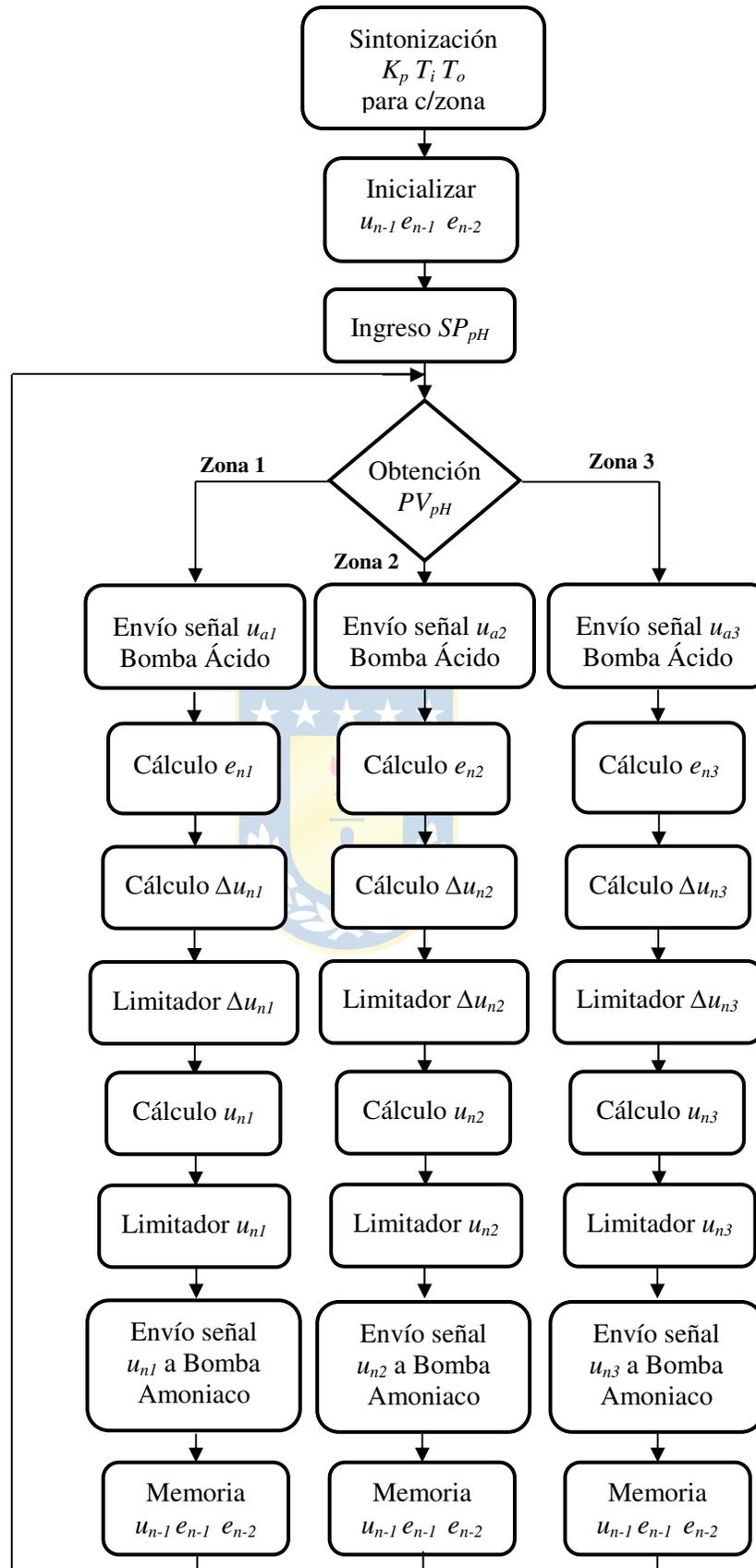


Fig. 7.2 Diagrama de Control PI.

Como se puede observar en la figura 7.2, primero es necesario haber sintonizado los parámetros  $K_p$ ,  $T_i$  y  $T_o$  para cada zona. Luego, se inicializa la señal de control anterior ( $u_{n-1}$ ), y los errores pasados ( $e_{n-1}$ ,  $e_{n-2}$ ). Tras ingresar el valor deseado para la salida ( $SP_{pH}$ ), y haber obtenido mediante el algoritmo de procesamiento de Matlab® el valor para el pH actual del sistema, se procede a evaluar la pertenencia de este valor en las tres zonas. Cualquiera sea el caso, en cada lazo se envía la señal a la bomba de ácido acético, la que es fija y diferente en cada zona ( $u_{a1}$ ,  $u_{a2}$  ó  $u_{a3}$ ), y luego se procede a calcular el error de control actual ( $e_{n1}$ ,  $e_{n2}$  ó  $e_{n3}$ ). Con estos parámetros se determina la señal que luego es enviada al actuador. Finalmente, se almacenan  $u_{n-1}$ ,  $e_{n-1}$  y  $e_{n-2}$ . Además, a cada lazo de control PI se agregan limitadores de las variables  $u_n$  y  $\Delta u_n$  para que las velocidades determinadas para cada bomba no sean excedidas. Estos son los valores obtenidos en las pruebas en lazo abierto.

## 7.2. Sintonización Controlador PI

De acuerdo al diagrama ilustrado en la figura 7.2, antes de que el controlador pueda determinar la señal de control a la bomba de amoníaco, se deben sintonizar los parámetros  $K_p$ ,  $T_i$ ,  $T_d$  y  $T_o$ . Para esto, se procede a determinar estos parámetros, considerando lo siguiente:

- Las limitaciones relacionadas con el desgaste del parche acoplado a la sonda de fibra óptica, requieren que la estabilización del sistema sea lo más rápida posible.
- Existe un retardo asociado a la transmisión de información entre los distintos software utilizados, esto es, desde que SpectraSuite® obtiene la señal de absorción, hasta que el algoritmo de control obtiene la información procesada por Matlab®. Además, existe un retardo asociado a la ejecución de la acción de control de las bombas.

Los parámetros determinados son los que mejor se ajustaron a las limitaciones descritas en este apartado. La tabla 7.1 resume los valores obtenidos, considerando un tiempo de muestro de 100ms.

**Tabla 7.1 Parámetros Sintonizados Controlador PID**

<b>Zona</b>	$K_p$	$T_i$	$T_d$
<b>Zona 1</b>	100	0.7	0
<b>Zona 2</b>	100	1.5	0
<b>Zona 3</b>	100	0.7	0

Como es posible ver en la tabla 7.1, el controlador implementado no requirió de la acción derivativa, y la influencia de la acción integral es casi mínima puesto que el error en estado estacionario era prácticamente nulo. Sin embargo, se determinó una ganancia proporcional elevada que, como será ilustrado, fue necesaria para lograr una rápida respuesta y estabilización del sistema, a expensa de acciones bruscas de los actuadores.

### 7.3. Resultados Experimentales Control de pH

Utilizando el algoritmo de control explicado anteriormente, se procedió a registrar los resultados tras controlar el pH del sistema ácido – base. Cabe destacar que para llevar un buen control de esta variable, es necesario que la mezcla de ambas soluciones sea homogénea. Si no están suficientemente mezcladas, puede ser imposible llevar a cabo un control satisfactorio. Por otro lado, existe un tiempo muerto en la obtención del valor de pH actualizado. Este retardo significa una dificultad para poder lograr un buen control, puesto que la adición de una cantidad extra de reactivo puede hacer que el pH se dispare. Para evitar esto, se decidió desplazar hacia la izquierda las zonas identificadas en la curva de neutralización. Cabe destacar que esto es sólo para efectos del control y se considerará el valor de pertenencia a las zonas como lo indicado anteriormente.

$$\text{Zona 1: } 5 \leq \text{pH} < 6.0$$

$$\text{Zona 2: } 6.0 \leq \text{pH} < 7.6$$

$$\text{Zona 3: } 7.6 \leq \text{pH} \leq 9$$

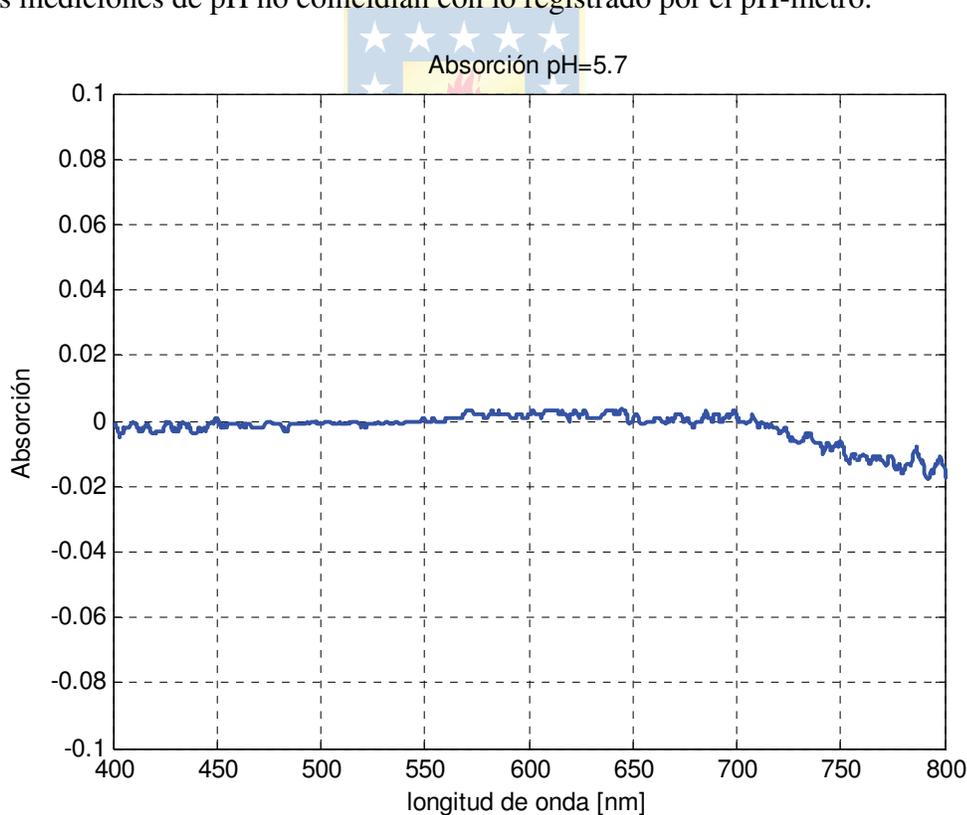
Esto último sólo sirve como solución para cuando el pH se torna más alcalino. Cuando el pH comienza a descender desde la zona 3, existe un intervalo (7.8 a 7.6), en el que el pH presenta un pequeño salto. En la realidad, a partir de pH=7.8 se estaría en la zona 2, donde la adición de soluciones debe ser lenta. Al desplazar las zonas de trabajo, ahora en pH=7.8 se está en la zona 3, donde el ingreso de ácido y base al sistema es grande, incurriendo en un cambio brusco de la curva

de pH. Para que esto no ocurriera, se podría haber extendido la zona 2 desde pH=6.0 a pH=8.0. Sin embargo, la zona 3 presenta una dinámica muy lenta, y en el intervalo de 7.8 a 8.0 se operaría con las condiciones de la zona 2 (pequeños flujos de entrada), ralentizando el control.

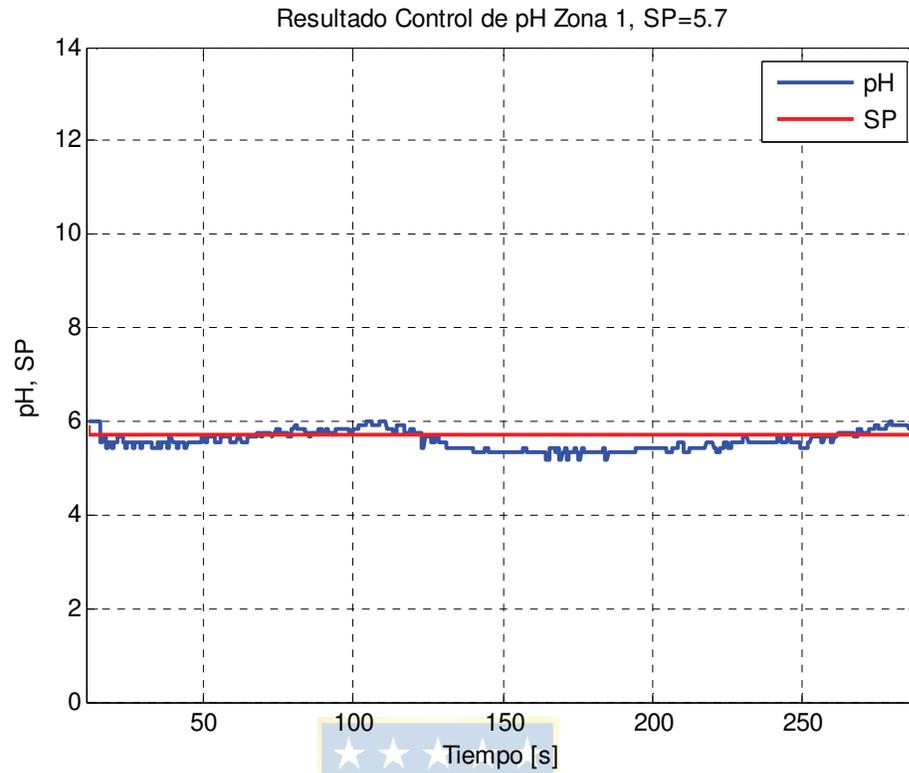
A continuación, se ilustran los resultados obtenidos tras implementar la estrategia de control de pH. Se procede a mostrar las respuestas del sistema en las tres zonas identificadas. Además, luego de realizar dichas experiencias, se añadió una banda de error a cada lazo de control

### 7.3.1 Resultados Control Zona 1

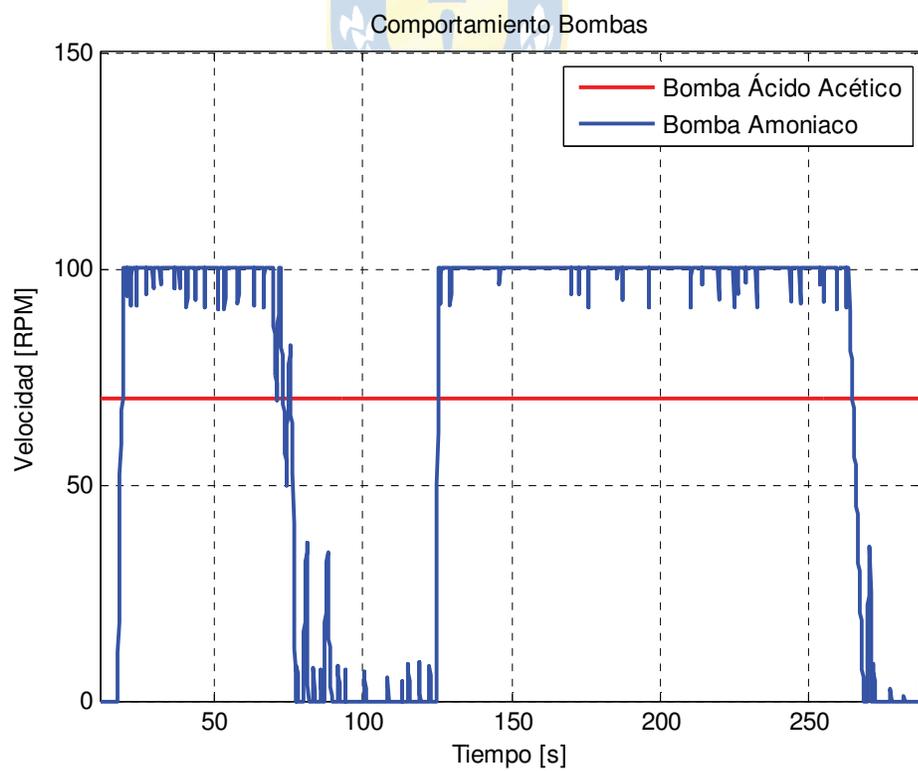
En la siguiente figura se ilustra el control de pH para la primera zona de la curva de pH, así como el comportamiento de los actuadores. Cabe destacar que para esta zona fue prácticamente imposible estabilizar el sistema. Esto debido a que el parche sólo pudo ser calibrado a partir de pH=6. Las mediciones espectrales bajo este valor eran prácticamente nulas (absorción  $\approx 0$  a 620 nm), por lo tanto las mediciones de pH no coincidían con lo registrado por el pH-metro.



**Fig. 7.3 Espectro Absorción para pH=5.7.**



**Fig. 7.4 Respuesta Sistema en Zona 1, SP=5.7.**

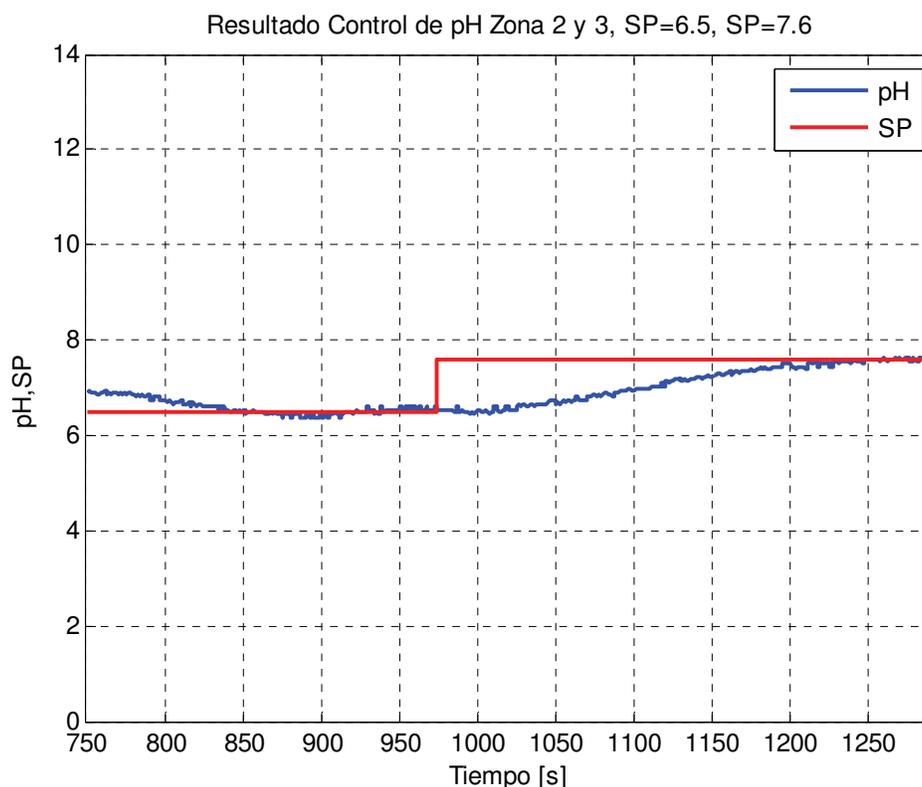


**Fig. 7.5 Comportamiento Bombas Peristálticas Zona 1.**

Como es posible notar en la figura 7.4, no es posible llevar al sistema a estado estacionario debido a lo mencionado anteriormente. El sistema presenta una constante oscilación en torno al set point de 5.7. Por otro lado, la ganancia sintonizada para el controlador hace que la bomba de amoniaco opere cercano a su limitador (100 RPM), lo que podría parecer que se comportan como en un controlador On-Off.

### 7.3.2 Resultados Control Zona 2 y 3

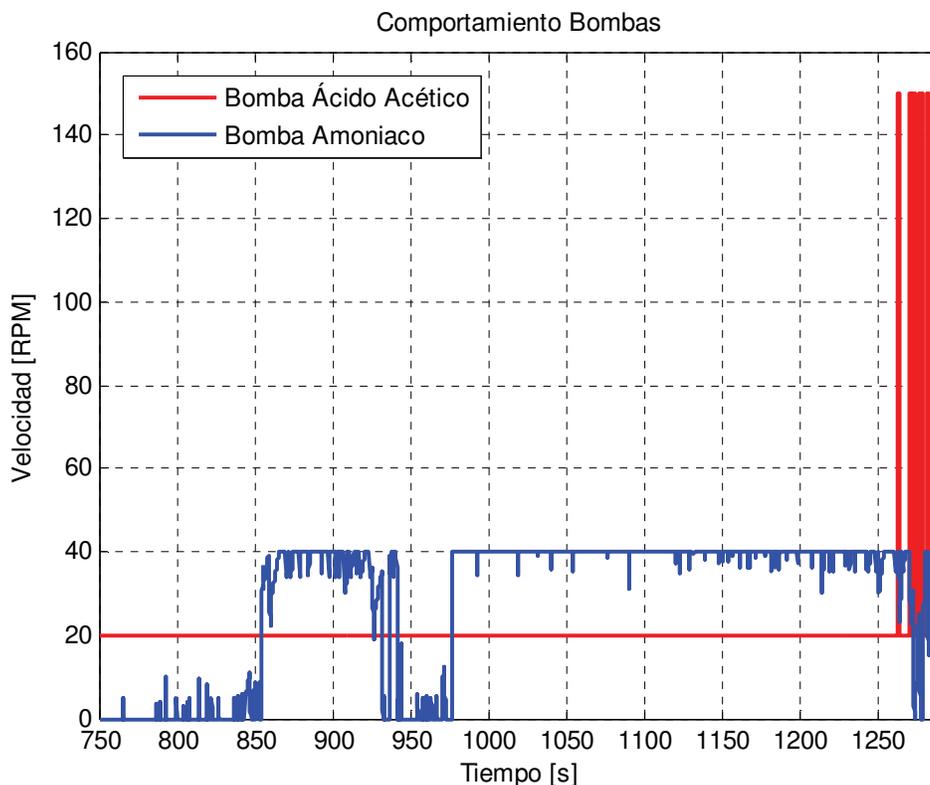
A continuación, se ilustran los resultados de controlar el pH en las zonas 2 y 3, pidiéndole al sistema que llegue a set points de 6.5 y 7.6.



**Fig. 7.6 Respuesta Sistema en Zona 2 y 3, SP=6.5 y SP=7.6.**

En la figura 7.6 se observa la respuesta del sistema frente a cambios en el set point. El tiempo de asentamiento (SP=6.5) es de 100 segundos aproximadamente, y no existe sobrepaso debido al alto valor de ganancia del controlador proporcional. El sistema se estabiliza rápidamente, entrando en estado estacionario, obteniéndose un error menor a 0.05.

Luego, se observa la respuesta del sistema para un set point de 7.6, el que pertenece a la zona 3, y está en el límite de la zona 2. Esta zona se había identificado con una dinámica muy lenta, lo que se traduce en el tiempo que le toma a la variable del proceso alcanzar el set point (285 segundos aprox.). A pesar de las limitaciones físicas de la planta, y de los retardos, se satisfacen los requerimientos del control, es decir, el sistema es estable, llegando a estado estacionario rápidamente.



**Fig. 7.7 Comportamiento Bombas Peristálticas Zona 2 y 3.**

En la figura 7.7 se puede observar el comportamiento de los actuadores. La acción de control es rápida, y la bomba de amoníaco opera cercano a sus limitadores. Como se explicó anteriormente, se debió sintonizar los parámetros del controlador de tal manera que la respuesta fuera rápida, puesto que de otra forma, existía un sobrepaso muy grande, la variable del proceso demoraba mucho en alcanzar el set point, y el parche podría desgastarse.

En los primeros segundos de la experiencia, se mantiene prácticamente operando sólo la bomba de ácido. Esto porque el set point dado es menor a la variable de proceso ( $SP=6.5$ ). Una vez que se alcanza la referencia (a los 850 segundos aprox.), el controlador comienza a estabilizar el

sistema añadiendo tanto flujo de ácido como de base. Luego que el sistema alcanza el estado estacionario, se asigna un nuevo set point, ahora en la zona 3. Como el pH se encuentra en la zona 2, se sigue operando bajo las condiciones de esta zona. Cuando el sistema alcanza el set point, existe un pequeño intervalo en el que la bomba de ácido se mueve a 150 RPM (velocidad de operación zona 3), para así estabilizar el sistema.

En la tabla 7.2 y 7.3, se dan a conocer algunos valores relevantes del error de control para los dos resultados analizados.

**Tabla 7.2 Resumen Error de Control y Acción de Control Zona 2, SP=6.5**

Tiempo [s]	Error
850	0.00967
900	0.06568
950	0.0449
962	0.0449

Por otro lado, se obtiene el error medio para esta experiencia. Este se calcula como:

$$\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n |\text{Error}(i)| \quad (7.1)$$

Para el intervalo desde que el sistema alcanza la referencia, hasta que se realiza un nuevo cambio de esta, el error medio es:

$$\frac{1}{124} \sum_{i=850}^{970} |\text{Error}(i)| = 0.0562 \quad (7.2)$$

**Tabla 7.3 Resumen Error de Control y Acción de Control, SP=7.6**

Tiempo [s]	Error
1200	0.1061
1240	0.0602
1270	0.01405
1280	0.01405

Calculando de forma análoga a 7.2, se obtiene una media de error de 0.068 para el intervalo desde 1200 segundos hasta 1280 segundos.

### 7.3.3 Resultados Control Banda de Error

Se observó al implementar la estrategia de control, que el retardo asociado a los actuadores afectaba directamente a la respuesta del pH del sistema. Cuando el pH alcanzaba el set point, las bombas se demoraban en actuar, en este caso, en dejar de ingresar flujo al sistema, haciendo que el pH siguiera cambiando, aumentando el error en estado estacionario. Considerando esto, se decidió añadir unas bandas de error a los lazos de control que pudieran compensar dicho retardo, y así obtener una mejor respuesta del sistema en estado estacionario. De esta forma, cuando el error de control estuviera dentro de un límite, ambas bombas se llevarían a 0 RPM. Las condiciones de error determinadas para cada zona son las siguientes. Cabe destacar que estas se determinaron experimentalmente, según la dinámica observada en cada zona.

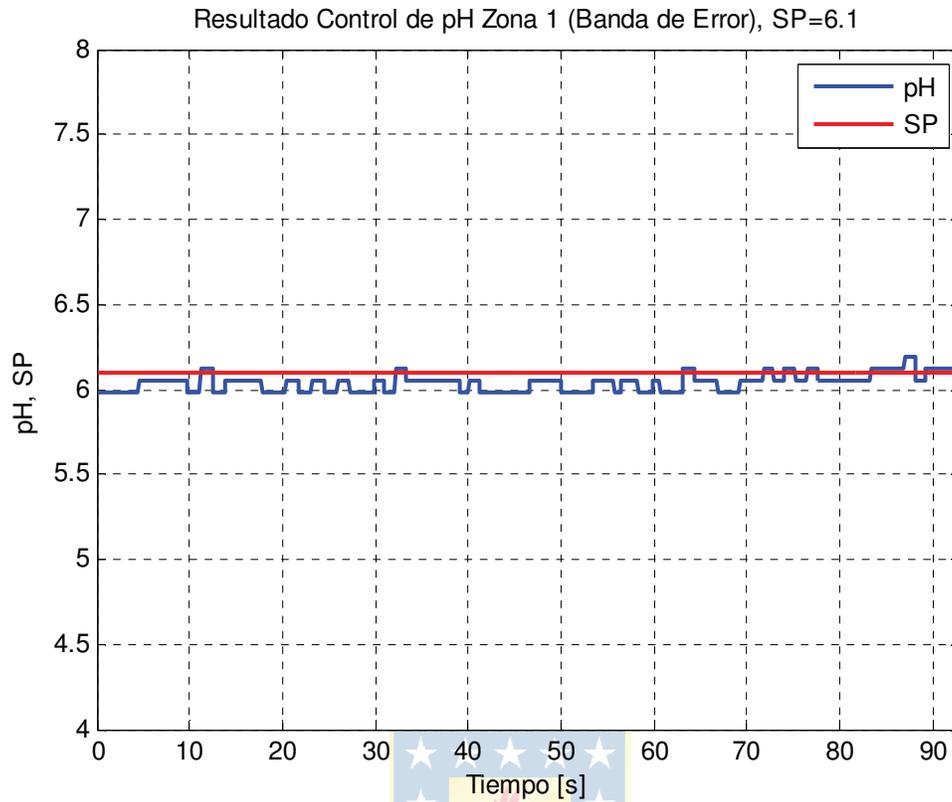
$$\text{Zona 1: } |e_1| < 0.05$$

$$\text{Zona 2: } |e_2| < 0.01$$

$$\text{Zona 3: } |e_3| < 0.03$$

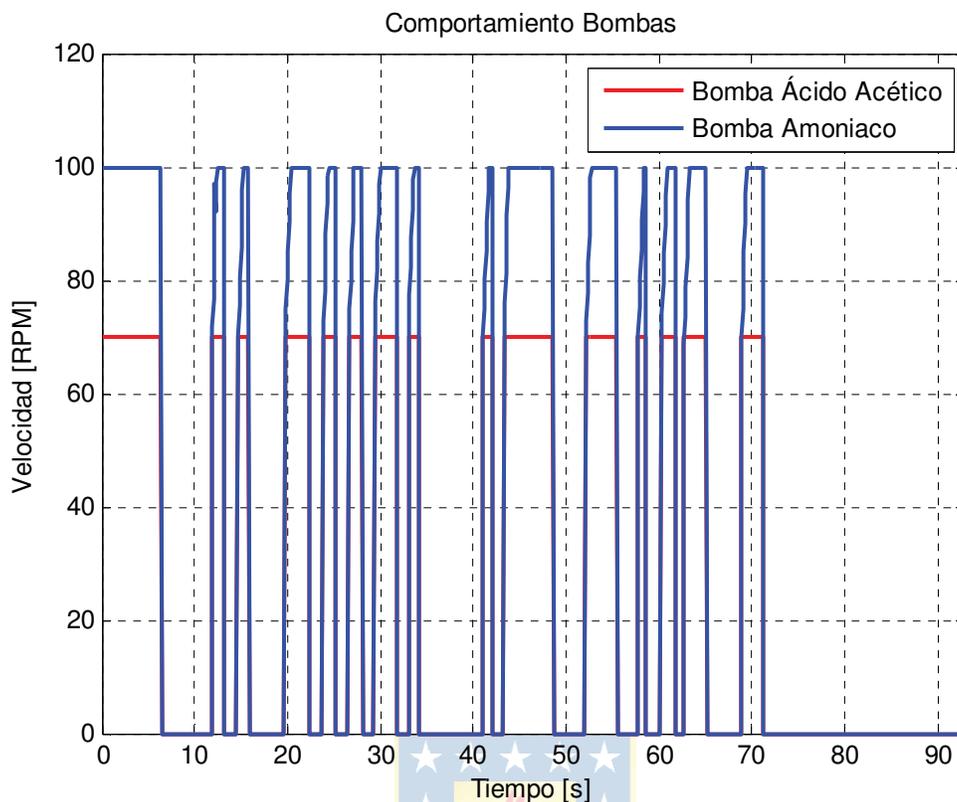
#### A. *Resultados Zona 1*

Tras añadir la banda de error al lazo de control de esta zona, se obtiene una mejor respuesta del sistema. Se impone un pequeño cambio en el pH (desde 6.0 a 6.1) para poder ilustrar la respuesta del sistema en la zona 1. Cabe destacar que no se puede imponer una mayor variación en la referencia para ilustrar la respuesta del sistema en esta zona. Esto último se debe a que para valores de pH menores a 6.0, no es posible determinar un valor verídico de esta variable (absorción  $\approx 0$ ), y porque 6.1 es el valor que está en el límite de la primera y segunda zona.



**Fig. 7.8 Respuesta Sistema en Zona 1, SP=6.1.**

En la figura 7.8 se ilustra la respuesta de la variable de proceso frente a un pequeño cambio en el set point, la que tras un pequeño período de tiempo, sigue a la referencia, estabilizándose.



**Fig. 7.9 Comportamiento Bombas Peristálticas Zona 1 (con Banda de Error).**

Los actuadores se comportan de forma similar a un controlador On-Off, debido a que el error oscila durante casi toda la experiencia cercano a la banda de error establecida para esta zona (figura 7.9). Posterior a los 70 segundos, el error de control es menor a 0.05, por lo que las bombas se mantienen en 0 RPM.

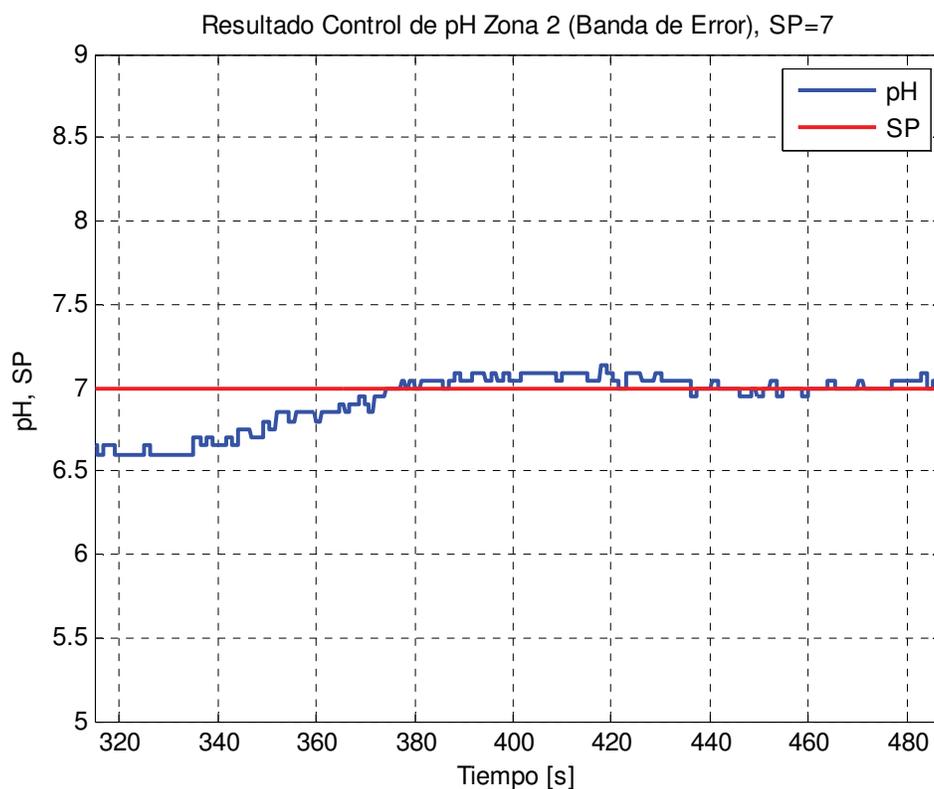
**Tabla 7.4 Error de Control Zona 1, SP=6.1**

Tiempo [s]	Error
72	0.02595
80	0.04321
85	0.02595
90	0.02595

La media del error, para el intervalo desde 72 segundos hasta 90 segundos, es de 0.0374.

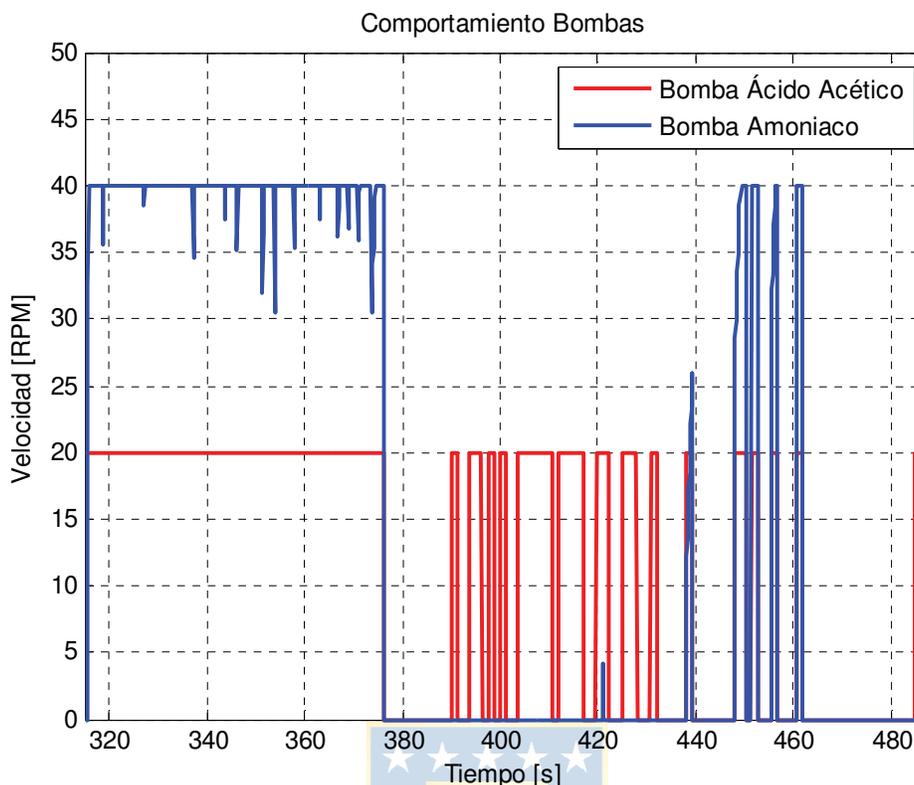
### B. Resultados Zona 2

Los resultados obtenidos tras añadir la banda de error al lazo de control en la zona 2, fueron satisfactorios. La experiencia para este caso era hacer neutro el pH del sistema ácido base, es decir, mantenerlo en 7. Esta zona era la más difícil de controlar debido a los rápidos cambios que ocurren cerca del punto de equivalencia. Sin embargo, la baja operación de las bombas permitió obtener resultados favorables. Esto se ilustra en la figura 7.10.



**Fig. 7.10 Respuesta Sistema en LC Zona 2, SP=7.**

El tiempo en el que el sistema logra alcanzar al set point es de aproximadamente 59 segundos. Luego de esto, existe un pequeño sobrepaso, y en los 440 segundos el sistema se estabiliza, llegando a estado estacionario.



**Fig. 7.11 Comportamiento Bombas Peristálticas Zona 2 (con Banda de Error).**

En la figura 7.11 se observa el comportamiento de los actuadores, el que es similar al analizado sin aplicar la banda de error. Se añade más flujo de base porque se requiere aumentar el pH del sistema, y la bomba de ácido se mantiene en un flujo constante. Esto hasta los 380 segundos, donde el sistema alcanza el set point, llevando las bombas a 0 RPM (condición de error  $<0.01$ ). Al existir un sobrepaso, se requiere hacer el pH más ácido, lo que se traduce en la acción de control de ingresar sólo flujo de ácido al sistema. Cuando se alcanza nuevamente la condición de error, la bomba de ácido se lleva a 0 RPM, y se mantiene operando como controlador On-Off.

Posteriormente (440 segundos aprox.), comienza a estabilizarse el sistema, traduciéndose en que ambos actuadores ingresan pequeñas cantidades de ácido y base al estanque de neutralización.

Finalmente, el sistema alcanza el estado estacionario, y al ser el error de control menor a 0.01, ambas bombas se mantienen en 0 RPM.

**Tabla 7.5 Error de Control Zona 2, SP=7.**

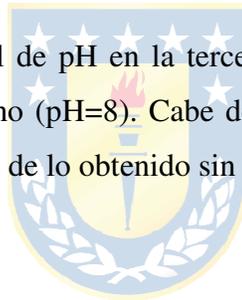
Tiempo [s]	Error
360	0.199
380	0.008047
400	0.03846
485	0.008047

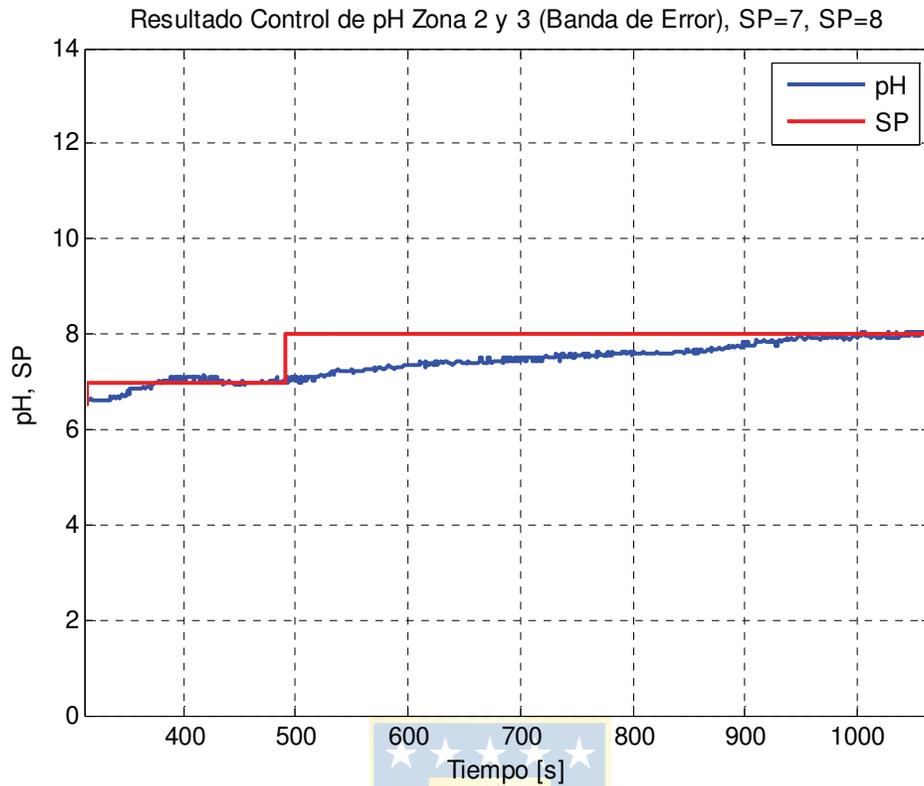
Calculando la media del error de forma análoga a 7.2, para el intervalo desde 360 segundos hasta los 485 segundos en que se realiza un nuevo cambio en la referencia, se tiene:

$$\frac{1}{125} \sum_{i=360}^{485} |\text{Error}(i)| = 0.0408 \quad (7.3)$$

### **C. Resultados Zona 3**

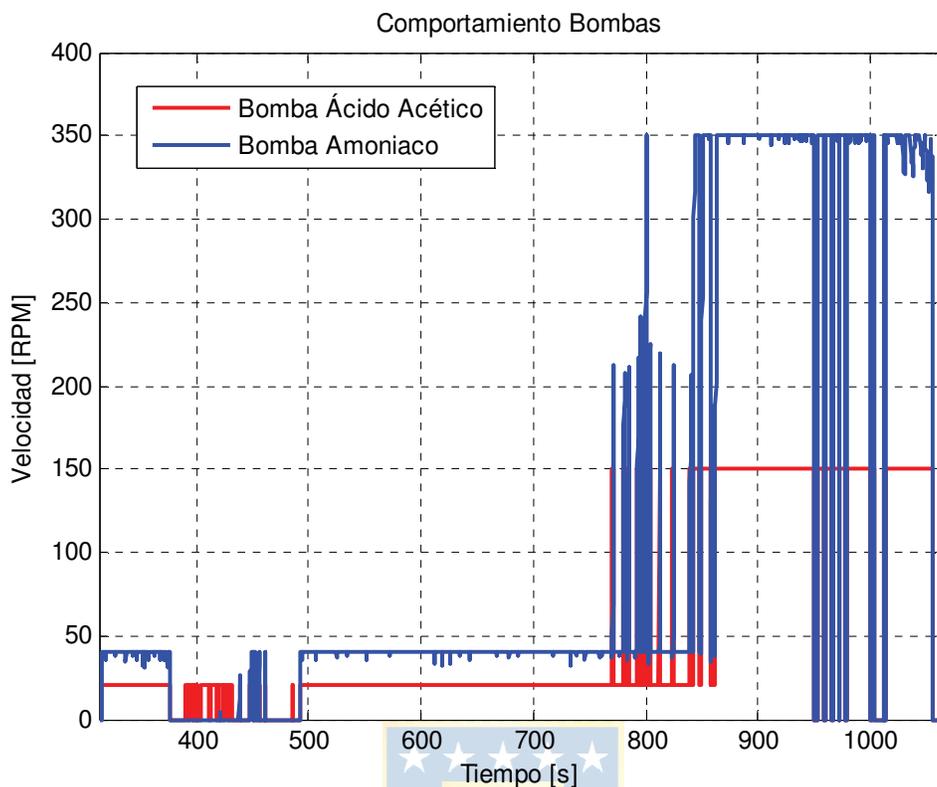
Finalmente, se realiza el control de pH en la tercera zona, donde el pH se lleva desde un punto neutro (pH=7), a uno más alcalino (pH=8). Cabe destacar que los resultados del control en esta zona en particular, no varían mucho de lo obtenido sin añadir la condición de error.





**Fig. 7.12 Respuesta Sistema en LC Zona 3, SP=7 y SP=8.**

En la figura 7.12, se observa la respuesta del sistema en la zona 2 (analizada en el punto *B*) y en la zona 3. Para esta última, es posible notar que la variable del proceso tarda en alcanzar la referencia (540 segundos aprox.). Sin embargo, se obtienen buenos resultados en cuanto a estabilidad del sistema, no se tiene sobrepaso, y el sistema alcanza el estado estacionario. Finalmente se obtiene un error cercano a 0.02.



**Fig. 7.13 Comportamiento Bombas Peristálticas Zona 3 (con Banda de Error).**

Se observa en la figura 7.13 el comportamiento de los actuadores. Cuando ocurre el cambio en la referencia, justo después de los 500 segundos, la acción de control es ingresar más flujo de base al sistema (set point más básico). Sin embargo, en los 760 segundos aprox., ocurre un cambio notable en la operación de las bombas. Esto ocurre porque la variable del proceso pasa de la zona 2, a la 3, cambiando la operación de las bombas en base a las condiciones establecidas para esta zona (mayores flujos de entrada al sistema). De esta manera, la bomba de ácido se mueve a 150 RPM, y la de base, según lo estime la acción de control.

Posteriormente (950 segundos aprox.), se observa que la bomba de base actúa como un controlador On-Off, influenciada por la condición de error, donde la respuesta del sistema se mantiene oscilando cercano a 0.01. La bomba de ácido no alcanza a responder ante esta condición debido principalmente al retardo del sistema.

La tabla 7.6 ilustra algunos valores relevantes del error de control de esta experiencia.

**Tabla 7.6 Tabla 7.7 Error de Control Zona 3, SP=8.**

<b>Tiempo [s]</b>	<b> Error </b>
900	0.2252
930	0.1766
1000	0.07701
1069	0.0259

Como en 7.2, la media del error para el intervalo desde 900 segundos hasta los 1069 segundos en que termina la experiencia, es de 0.0591



## Capítulo 8. Conclusiones

---

Aún cuando el control de pH ha sido identificado como una problemática difícil de afrontar, lo que ha sido demostrado en innumerables publicaciones, los resultados obtenidos tras implementar un controlador PI, fueron satisfactorios. La división de la curva de pH en tres zonas, fue fundamental para lograr un buen control, y las limitantes de los métodos de medición espectral pudieron ser sobrellevadas exitosamente. Tras añadir una banda de error a la estrategia de control, se pudo obtener mejores resultados en cuanto a la estabilización de la respuesta del pH en estado estacionario.

Se implementó un sensor de fibra óptica basado en los cambios de absorción que experimentaba un indicador inmovilizado en un soporte rígido (parche), el que podía ser fácilmente acoplado en la punta de una sonda de fibra de vidrio. Tras la calibración del sensor, fue posible determinar el pH de un sistema de ácido – base compuesto por ácido acético y amoníaco. A pesar que este parche se desgasta, ofreció resultados satisfactorios durante su vida útil, los que diferían en menos de 0.1 comparados con un pH-metro. Sin embargo, fue sumamente difícil calibrar cada parche, debido a que se puede incurrir fácilmente en errores.

El uso e interacción de los software SpectraSuite®, Matlab®, fue esencial para la adquisición y procesamiento de datos del espectrofotómetro, y la interacción de estos con RSLogix 5000, permitió finalmente poder implementar una estrategia de control.

Como trabajo futuro se plantea implementar una nueva estrategia de control de pH, y crear una interfaz de operación en Matlab®, de forma de poder llevar a cabo tanto el procesamiento de datos del espectrofotómetro como el control del sistema en este software. De esta forma, se evitarían los retardos de lectura y escritura añadidos al utilizar el PLC.

## Bibliografía

- [1] Chang, R. (2002). Ácidos y Bases. En R. Chang, *Química General* (pp. 600-646). D.F.: McGraw-Hill.
- [2] Emerson Process Management. “Basics Of pH Control”. *Application Data Sheet, ADS 43-001/rev. C*, Marzo 1991.
- [3] Raymond A. Wright, Masoud Soroush, and Costas Kravaris. “Strong Acid Equivalent Control of pH Processes: An Experimental Study”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp 2437-2444, 1991.
- [4] Enrique Castelán Rodríguez, Brian Manuel González. “Modelado de un Sistema de Control de pH”. *Memorias del Congreso Nacional de Control Automático, Universidad Autónoma de Tlaxcala*, 2003.
- [5] Wilson Fabián Amaya, Óscar Alberto Cañón, y Óscar F. Avilés. “Control de pH para Planta de Tratamiento de Aguas Residuales”. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, pp. 86-95, 2004.
- [6] Michael A. Henson, and Dale E. Seborg. “Adaptive Nonlinear Control of a pH Neutralization Process”, *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, Vol. 2, No. 3, pp. 169-182, Aug. 1994.
- [7] D.P. Kwok, and P. Wang. “Enhanced Fuzzy Control of pH Neutralization Processes”, Department of Electronic Engineering, Hong Kong Polytechnic, Hong Kong, pp. 285-288, 1993.
- [8] Salih Obut and Canan Özgen. “Online Identification and Control of pH in a Neutralization System”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 4394-4404, 2008.
- [9] Jhon Alexander Isaza Hurtado. “Evaluación de un controlador predictivo basado en un modelo semifísico de inferencia borrosa Takagi-Sugeno con conjuntos multidimensionales”, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y Telecomunicaciones, Universidad Nacional de Colombia., 2012.
- [10] O’Shaughnessy, E. and O’Dwyer, A.. “The gain scheduled piece-wise adaptive digital control of a pH process”, *Proceedings of the International Postgraduate Student Research Conference*, Dublin Institute of Technology, 1998.

- [11] Neutralización. Obtenido de <http://es.wikipedia.org/wiki/Neutralizaci%C3%B3n>
- [12] Espectro Electromagnético. Obtenido de [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectro\\_electromagn%C3%A9tico](http://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_electromagn%C3%A9tico)
- [13] Espectro visible. Obtenido de [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectro\\_visible](http://es.wikipedia.org/wiki/Espectro_visible)
- [14] Radiación Infrarroja. Obtenido de [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia\\_infrarroja](http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_infrarroja)
- [15] Ley de Beer-Lambert. Obtenido de [http://es.wikipedia.org/wiki/Ley\\_de\\_Beer-Lambert](http://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Beer-Lambert)
- [16] J. Y. Ding, M. R. Shahriari and G. H. Sigel, Jun. "Fibre Optic pH Sensors Prepared by sol-Gel Immobilisation Technique". *Fiber Optic Materials Research Program*, pp. 1560-1562, 1991.
- [17] Jie Lin. "Recent Development and Applications of Optical and Fiber-Optic pH Sensors". *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 19, N°9. Department of Chemistry, Portland State University, Portland, pp. 541-552, 2000.
- [18] Gupta, B. D. (2006). Reagent-Mediated Sensors. En Gupta, B. D. (Ed.), *Fiber Optic Sensors: Principles and Applications* (pp. 88-117). Delhi: New India Publishing Agency.
- [19] Baldini, F., Chester, A. N., Homola, J., and Martelucci, S. (2006). Sol-Gels for Optical Sensors. En Podbielska, H., Ulatowska-Jarza, A., Müller, G., and Eichler, H. J. (Ed.), *Optical Chemical Sensors* (pp. 353-384). Netherlands: Springer.
- [20] S. T. Lee, J. Gin, V. P. N. Nampoori, C. P. G Vallabhan, N. V. Unnikrishnan and P. Radhakrishnan. "A Sensitive Fibre Optic pH Sensor Using Multiple Sol-Gel Coatings". *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, pp. 355-359, 2001.
- [21] Instrumentos de medición de pH. Obtenido de <http://es.scribd.com/doc/53207510/Instrumentos-de-medicion-de-pH>.
- [22] Indicadores ácido-base. Obtenido de <http://quimica.laguia2000.com/general/indicadores-acido-base>.
- [23] Baldini, F., Chester, A. N., Homola, J., and Martelucci, S. (2006). Optical Fibres for Optical Sensing. En Kasik, I., Matejec, V., Chomat, M., Hayer, M. and Berkova, D. (Ed.), *Optical Chemical Sensors* (pp. 59-76). Netherlands: Springer.
- [24] Baldini, F., Chester, A. N., Homola, J., and Martelucci, S. (2006). Absorption-Based

- Sensors. En Lobnik, A. (Ed.), *Optical Chemical Sensors* (pp. 77-98). Netherlands: Springer.
- [25] Álvarez, N. (2001). *Sensores de temperatura, pH y detergentes para control medioambiental con un prototipo que utiliza fibra óptica y luminiscencia con resolución de fase*. (Memoria de doctorado, Universidad Complutense de Madrid). Obtenido de <http://eprints.ucm.es/tesis/qui/ucm-t25253.pdf>
- [26] Vangelis G. Andreou and Yannis D. Clonis. “Novel fiber-optic biosensor based on immobilized glutathione S-transferase and sol-gel entrapped bromocresol green for the determination of atrazine”, *Analytica Chimica Acta* 460, pp. 151-161, 2002.
- [27] T-300 and TP-300 pH Probe Stability in Seawater. (2010). Obtenido de <http://oceanopticsfaq.com/apps/environmental/t-300-and-tp-300-ph-probe-stability-in-seawater/>
- [28] Ocean Optics. (2009). “SpectraSuite®, Spectrometer Operating Software. Installation and Operation Manual”. Ocean Optics, Inc, pp. 132 – 137.
- [29] Pérez, M., Pérez, A., y Pérez, E. (2007). Introducción a los Sistemas de Control y Modelo Matemático para Sistemas Lineales Invariantes en el Tiempo. *Universidad Nacional de San Juan*, pp. 1-12. Obtenido de <http://dea.unsj.edu.ar/control1/apuntes/unidad1y2.pdf>
- [30] Neutralización. Valoración ácido – base. Obtenido de <http://www.gobiernodecanarias.org/educacion/3/usrn/lentiscal/1-cdquimica-tic/applets/Neutralizacion/teoria-neutralizacion.htm>
- [31] Neutralización de ácidos y bases. Obtenido de <http://www.ehu.es/biomoleculas/ph/neutra.htm#n4>
- [32] El Espectro Electromagnético. Obtenido de <http://www.seti.cl/curso-de-radioastronomia-basica-de-jet-propulsion-laboratory-jpl-capitulo-2/>
- [33] Castellarnau, M., Zine, N., Bausells, J., Madrid, C., Juárez, A., Samitier, J., and Errachid, A. (2008). “ISFET-based biosensor to monitor sugar metabolism in bacteria”. *Materials Science and Engineering*, pp. 680-685. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493107001762>
- [34] Masterflex. “Manual de Operación: Propulsores de Bombas”. Cole-Parmer, pp. 1 – 14.
- [35] The Oyster Series. (2009). “pH/Conductivity Meter with TDS”. Extech Instruments.

- [36] Ocean Optics. “USB2000 Miniature Fiber Optic Spectrometer”. Ocean Optics, Inc. Obtenido de <http://www.oceanoptics.com/Products/usb2000.asp>
- [37] Ocean Optics. “HL-2000 Tungsten Halogen Light Sources”. Obtenido de <http://www.oceanoptics.com/products/hl2000.asp>
- [38] Ocean Optics. “Transmission Dip Probes”. Ocean Optics: Fibers and Sensors, pp. 149.
- [39] Ocean Optics. “Transmissive pH Sensing”. Ocean Optics, Inc. Obtenido de <http://www.oceanoptics.com/Products/phbcgtrans.asp>



## Anexo A. Programación en Matlab®

### A.1. Programación Bombas Peristálticas

Como se explicó previamente, las bombas computarizadas Masterflex se conectan mediante una configuración denominada “Daisy Chain”. Esto significa que la línea de transmisión del computador de control pasa a través de los buffers de entrada y salida de todas las bombas en cadena. Para que esto ocurra, es necesario que todas las bombas estén energizadas.

Cada unidad satelital cuenta con una entrada y salida telefónica (DB-9), para comunicarse por medio de cable telefónico entre ellas, y con el computador. Este último, por su parte, cuenta con un conector DB-25 para conexión RS-232. Este tipo de conexión se puede apreciar en la figura A.1.

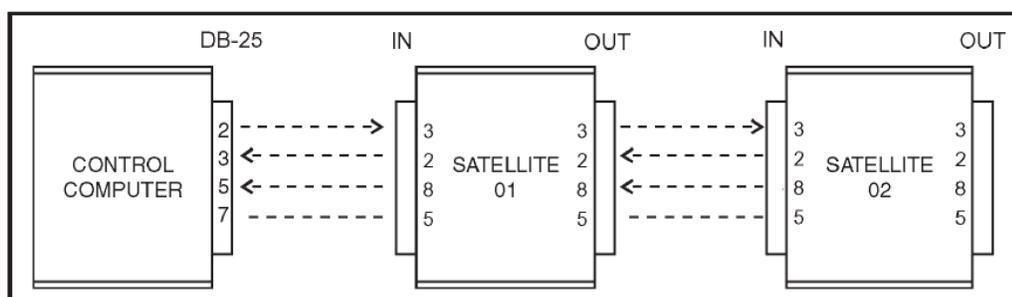


Fig. A.1 Conexión Serial “Daisy Chain” [34].

La transmisión de datos es full dúplex (transmisión y recepción simultánea). La estructura de los comandos que pueden ser recibidos por las bombas se ilustran en la tabla A.1, donde la mayoría lleva al menos un carácter hexadecimal.

Tabla A.1 Estructura Comandos de Comunicación.

Símbolo	Hexadecimal	Decimal	Descripción
<STX>	02	2	Comienzo de texto
<CR>	0D	13	Fin de línea
<ENQ<	05	5	Pregunta qué bomba activó línea RTS
<ACK>	06	6	Recepción positiva de comando
<NAK>	15	21	Error en recibir comando
<CAN>	18	24	Cancelar

A excepción de los comandos <ENQ>, <ACK> y <NAK>, los comandos tienen el siguiente formato:

$$\langle \text{STX} \rangle \text{P01S} + 0130 \langle \text{CR} \rangle, \quad (\text{a.1})$$

donde <STX> es el comienzo de texto, P es la identificación de la bomba, 01 es número asignado a la bomba, S es el carácter de comando, 0130 es el parámetro (0-32 caracteres), y <CR> es el comando de fin de línea.

En la tabla A.2 se muestran los distintos caracteres de comandos que pueden ser enviados a las bombas:

**Tabla A.2 Caracteres de Comandos Enviados a las Bombas.**

<b>Carácter</b>	<b>Descripción</b>	<b>Parámetros</b>
A	Solicita estado de entradas auxiliares	Ninguno
B	Control de salidas auxiliares cuando se ejecuta comando G	xy, x=aux, y=aux2, 0=off, 1=on
C	Solicita contador acumulativo de revoluciones	Ninguno
E	Solicita número de revoluciones restantes	Ninguno
G	Inicia funcionamiento de la bomba y de la salida auxiliar si es que está configurada	Ninguno
H	Detención de bomba	Ninguno
I	Solicita datos de estado	Ninguno
K	Solicita información del switch presionando en el panel frontal luego del último comando K	Ninguno
L	Activa operación local	Ninguno
O	Control inmediato de salidas auxiliares sin afectar la bomba	xy, x=aux, y=aux2, 0=off, 1=on
R	Activa operación remota	Ninguno
S	Configura dirección y velocidad del motor (RPM)	+xxx.x, -xxx.x, +xxxx, -xxxx +=horario, -=antihorario
	Solicita dirección y velocidad del motor (RPM)	Ninguno
U	Cambia número de bomba	nn, nuevo número de bomba
V	Configura número de revoluciones a correr	xxxxx.xx
Z	Contador cero revoluciones por correr	Ninguno
	Revoluciones acumuladas a cero	0

<CAN>	Concluye línea de datos incluyendo STX	Ninguno
<ENQ>	Pregunta por bomba que activó su línea RTS	Ninguno

Para inicializar las bombas, fue necesario realizar una rutina para enumerarlas, debiendo estar todas las bombas encendidas para estos efectos, de esta forma todas ellas activarían su línea RTS.

Primero, se debe enviar el comando <ENQ>. Cuando las bombas reciben este comando, desactivan sus buffers de transmisión y recepción para las bombas que se encuentran más “abajo” de ellas en la cadena. Luego de esto, las bombas envían el siguiente string al PC: <STX>P?0<CR>

El PC sólo ve la respuesta de la primera bomba en la cadena, puesto que las otras comunicaciones están bloqueadas. Luego, se debe enviar el comando <STX>Pnn<CR>, donde nn es el número que se le quiere asignar a la bomba. Cuando esta última recibe ese dato sin errores, desactiva su línea RTS y activa el buffer de transmisión hacia la siguiente bomba, apareciendo en su display el carácter P, seguido de la numeración nn que se le asignó (por ejemplo, P01). Luego de recibir el comando <ACK>, el PC debe ver el RTS de la siguiente bomba activado, y proceder a enviar el comando <ENQ>, hasta que todas las bombas hayan sido enumeradas.

Posterior a la enumeración de las bombas, es posible programar las bombas a través del puerto serial, enviando cualquiera de los comandos ilustrados en la tabla A.2, según el formato de (a.1).

Se procedió a la implementación de un algoritmo en Matlab® que permitiera establecer la comunicación con las bombas por medio del puerto serial. Para esto, se utilizó los comandos incluidos en Matlab®, los que permiten llevar a cabo esta comunicación de forma sencilla. El listado de estos se detalla en la tabla A.3.

**Tabla A.3 Comandos de Matlab Utilizados para la Programación del Puerto Serial**

Comando	Descripción
serial	Construye un objeto de puerto serial asociado al puerto (port) al que se conecta el dispositivo
set	Configura las propiedades del objeto de puerto serial
fopen	Conecta el objeto del puerto serial (obj) al dispositivo
fwrite	Escribe datos binarios en el dispositivo conectado al puerto serial
fclose	Cierra la comunicación del puerto serial con el dispositivo conectado a este

En la figura A.2 se ilustra la creación de la instancia para manipular el puerto serial, donde “COM15” es el puerto al que se conecta el controlador de las bombas Masterflex.

```
%% Puerto serial
s1 = serial('COM15'); %Crear objeto de puerto serial
```

**Fig. A.2 Algoritmo de Creación de Objeto del Puerto Serial.**

Posteriormente, se procede a configurar el puerto serial, lo que se ilustra en la figura A.3.

```
set(s1, 'BaudRate', 4800); %Configuración puerto serial
set(s1, 'DataBits', 7);
set(s1, 'Parity', 'odd');
set(s1, 'Terminator', 13);

fopen(s1); %Conectar puerto serial a la bomba
```

**Fig. A.3 Algoritmo para Configuración de Puerto Serial.**

En la figura A.3 se puede observar que se configura el puerto serial a una velocidad de 4800 bits por segundo, con 7 bits de datos, un bit de paridad impar, y utilizando el terminador de comando en decimal (13). Finalmente, se procede a conectar al puerto serial utilizando “fopen(s1)”.

Una vez inicializada la comunicación, se procedió a la enumeración de las bombas.

```
%% Enumeración de bombas
data1=5; %Comando <ENQ> en hexadecimal
fwrite(s1,data1,'int8'); %Enviar comando <ENQ>

%Bomba 1
fwrite(s1,2); %Inicio comando
fwrite(s1,'P01'); %Asignar número 01
fwrite(s1,13); %Fin de comando

fwrite(s1,data1,'int8'); %Enviar comando <ENQ>

%Bomba 2
fwrite(s1,2); %Inicio comando
fwrite(s1,'P02'); %Asignar número 02
fwrite(s1,13); %Fin de comando
```

**Fig. A.4 Algoritmo de Enumeración de Bombas.**

En la figura A.4 se puede observar el algoritmo de enumeración de bombas. Se comienza enviando el comando <ENQ>, para luego enviar el comando <STX>P01<CR>, donde se asigna el número 01 a la primera bomba. Se vuelve a enviar el comando <ENQ>, y finalmente se asigna el número 02 a la segunda bomba, análogo a como se hizo con la primera. Cabe destacar que el formato de comandos de caracteres se envía en hexadecimal, y que, para los fines de esta Memoria de Título, sólo se utilizan dos bombas.

El siguiente paso tras la enumeración de las bombas, era probar su funcionamiento. Para eso se les envió un comando para que funcionaran a 600 revoluciones por minuto (RPM), en sentido horario, y por 99999 vueltas. Esto se ilustra a en la figura A.5.

```
fwrite(s1,2)           %Bomba P01 se mueve a 600RPM
fwrite(s1,'P01V99999S+600G')
fwrite(s1,13)

fwrite(s1,2)           %Bomba P02 se mueve a 600RPM
fwrite(s1,'P02V99999S+600G')
fwrite(s1,13)
```

**Fig. A.5 Algoritmo para Funcionamiento de Bombas a 600 RPM.**

Finalmente, para detener el funcionamiento de las bombas, se utilizó el siguiente algoritmo.

```
fwrite(s1,2)           %Detener bomba P01
fwrite(s1,'P01Z')
fwrite(s1,13)

fwrite(s1,2)           %Detener bomba P02
fwrite(s1,'P02Z')
fwrite(s1,13)

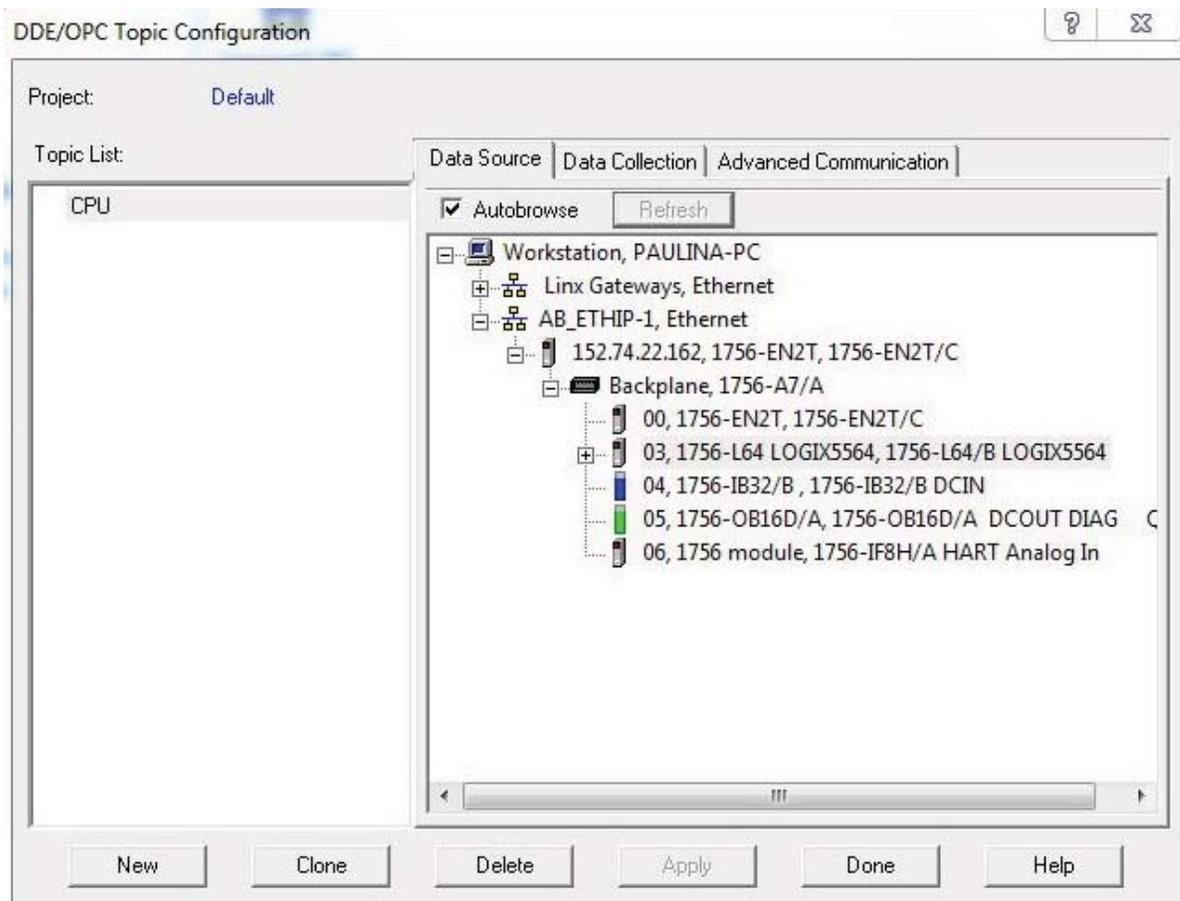
fclose(s1);
```

**Fig. A.6 Algoritmo para Detención de Bombas y Cierre del Puerto Serial.**

En esta última figura (A.6) se observa el algoritmo de detención del funcionamiento de las bombas, y el uso del comando “fclose”, que cierra la comunicación del puerto serial con las bombas.

## A.2. Programación Servidor OPC

Para poder llevar a cabo el intercambio de datos entre el algoritmo iterativo creado en Matlab® con las rutinas creadas en RSLogix 5000 para implementar una estrategia de control, se utilizó un servidor OPC. Mediante el servidor de comunicación de RSLinx Classic, se definió el tópico DDE/OPC (del inglés *Dynamic Data Exchange/Object Linking and Embedding*) llamado “CPU”, y se usa el procesador del PLC ubicado en el espacio 03. Haciendo click en este último, y aplicando “Done”, se tiene configurado el tópico que apunta al procesador del PLC.



**Fig. A.7 Creación de Tópico “CPU” para realizar comunicación mediante OPC.**

Luego, se procedió a crear un algoritmo en Matlab que permitiera establecer la comunicación mediante el servidor OPC. Para esto se utilizó los comandos de OPC Toolbox. Las funciones utilizadas se ilustran en la tabla A.4.

**Tabla A.4 Funciones Programación OPC.**

Función	Descripción
opcda(host, server)	Permite crear un objeto de cliente <i>opcda</i> (por ejemplo, <i>da</i> ). En sus parámetros se encuentra el “host (localhost), y el “servidor” (RSLinx OPC Server)
connect(da)	Permite la conexión del objeto <i>da</i> con el servidor
addgroup(da)	Crea un grupo de objetos de acceso de datos
serveritems(da)	Provee información de los ítems del servidor
load(filename)	Carga las variables de un archivo en una estructura de arreglos
additem(grp,'tag')	Agrega ítems (tags) al grupo de objetos (grp) almacenándose en una variable o ítem a definir por el usuario
write(ítem,value)	Asigna un valor (value) al ítem creado por <i>additem</i>
read(ítem)	Obtiene el valor de <i>ítem</i> desde el caché del servidor

Las figuras A.8 y A.9 ilustran el algoritmo que lleva a cabo dichas operaciones.

```

%% Establecer conexión a OPC
da = opcda('localhost', 'RSLinx OPC Server');
connect(da);
grp = addgroup(da);
serveritem=serveritems(da);

%% Agregar tags
dato1=additem(grp,(cellstr(['[CPU]BOMBA_1']))); %Tag bomba 1 (flujo ácido)
dato2=additem(grp,(cellstr(['[CPU]BOMBA_2']))); %Tag bomba 2 (flujo base)
dato3=additem(grp,(cellstr(['[CPU]PH2']))); %Tag pH

```

**Fig. A.8 Algoritmo Comunicación OPC.**

```

%% INTERACCIÓN MATLAB/RSLOGIX
% Escribir valor PH en tag
write(dato3,PH_2);

% Lectura tag y Envío comando a Bombas
rpm_bomba1=read(dato1); %Lectura RPM Bomba Ác. Acético
rpm_bomba2=read(dato2); %Lectura RPM Bomba Amoniaco
rpm_bomba1=rpm_bomba1.Value; %Guardar dato obtenido
rpm_bomba2=rpm_bomba2.Value; %Guardar dato obtenido

```

**Fig. A.9 Extracto Algoritmo Iterativo.**

La figura A.9 es un extracto del algoritmo iterativo en el que se escribe el valor de pH obtenido (almacenado en “PH2”), en el tag “dato3” creado previamente. Luego, se ilustra la lectura de la señal determinada por el algoritmo de control, que luego irá a las bombas peristálticas. Por ejemplo, “dato2” contiene el valor (RPM) al que se deberá mover la bomba de amoniaco. Este es leído y después adquirido al utilizar la sintaxis “rpm\_bomba1.Value”.



## Anexo B. Programación RSLogix 5000

### B.1. Interfaz RSLogix 5000

A continuación, se ilustra el entorno de RSLogix 5000. La importancia de este trasciende en la posibilidad de visualizar las variables involucradas en el control de pH, y programar algoritmos en distintos lenguajes. De acuerdo a esto, se crearon algoritmos de control y seguridad en texto estructurado, y una rutina de acceso a dichos algoritmos en lógica escalera (o ladder).

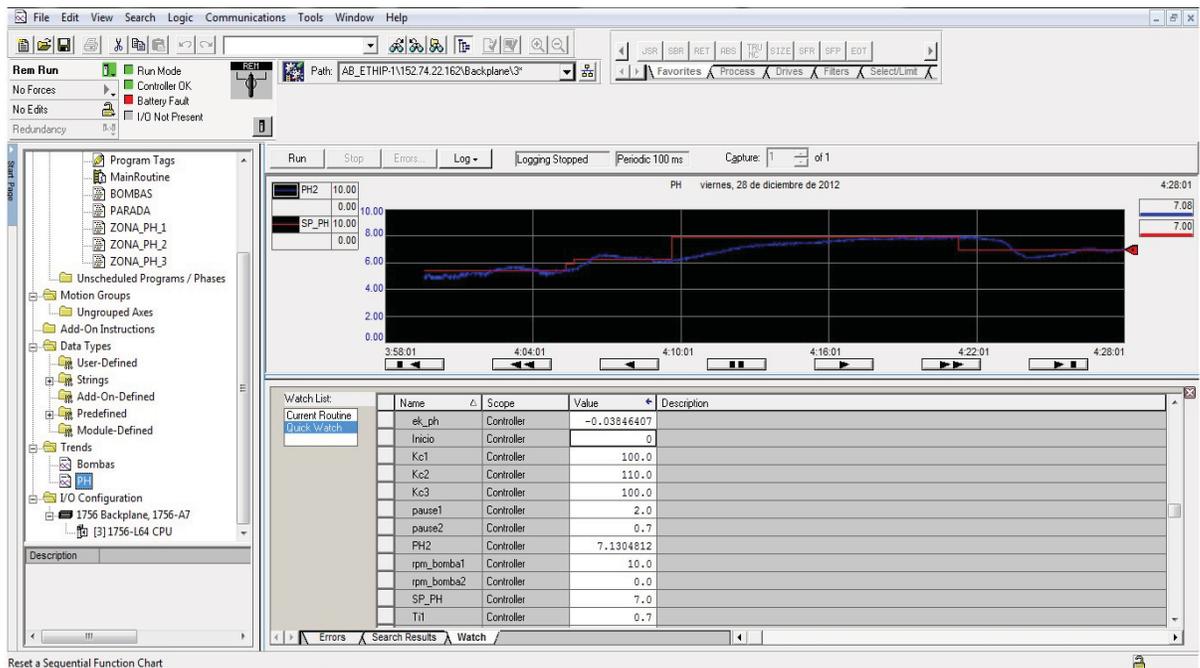


Fig. B.1 Interfaz RSLogix 5000.

### B.2. Rutinas en Texto Estructurado

La figura B.2, ilustra el algoritmo implementado para el lazo de control de la zona 1. La estructura de los algoritmos para las zonas 2 y 3, son análogos al que se observa a continuación.

```

// LAZO CONTROL PID ZONA 1
IF PH2>=5 AND PH2<6.0 THEN

    rpm_bomba1:=bomba_zona1;
    ek_ph:=SP_PH-PH2;
    error_PH:=ek_ph;

    q0 := Kc1*( 1 + (T0/(2*Ti1)) + Td1/T0 );
    q1 := Kc1*( -1 + (T0/(2*Ti1)) - 2*Td1/T0 );
    q2 := Kc1*Td1/T0;

    // Cálculo duk
    duk:= q0*ek_ph + q1*ek_ph1 + q2*ek_ph2;

    if duk>0 then sign:= 1; end_if;
    if duk=0 then sign:= 0; end_if;
    if duk<0 then sign:= -1; end_if;

    // Limitador dUmax
    if abs(duk)>dUmax then duk:= dUmax; end_if;

    uk_ph:= uk_ph1 + sign*abs(duk);

    //Limitador Bomba Amoniaco
    if uk_ph>uk_max_ph1 then uk_ph:= uk_max_ph1; end_if;
    if uk_ph<0 then uk_ph:= 0; end_if;

    // Señal a Bomba Amoniaco
    rpm_bomba2:=uk_ph;

    uk_ph1 := uk_ph;
    ek_ph2 := ek_ph1;
    ek_ph1 := ek_ph;

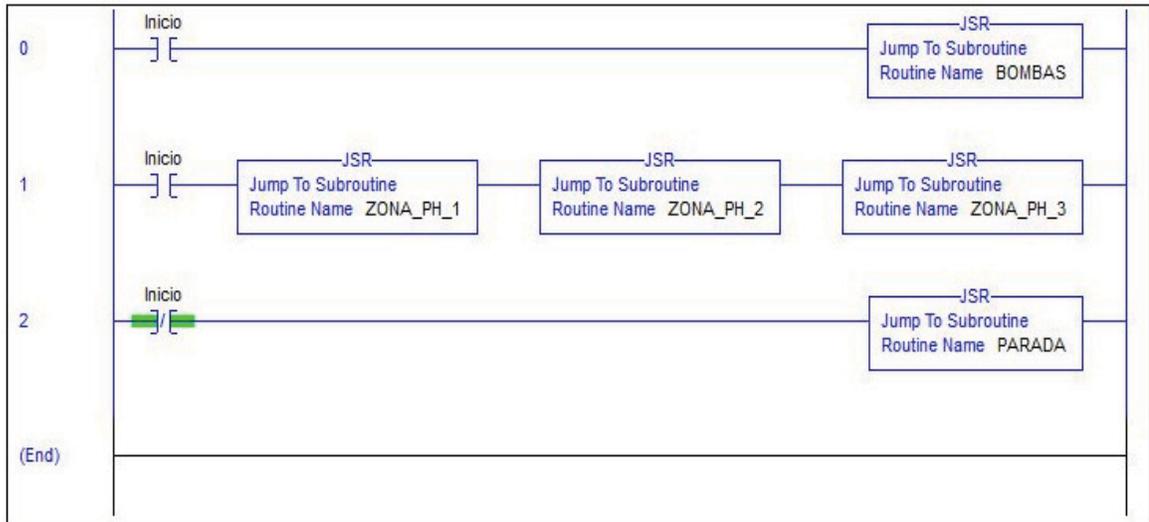
END_IF;

```

Fig. B.2 Algoritmo de Control Zona 1 en Texto Estructurado.

### B.3. Rutina en Lógica Escalera

La figura B.3 ilustra la rutina programada en lógica escalera, la que permite manejar el acceso a los distintos algoritmos implementados en texto estructurado. Si la variable booleana “Inicio” es igual a cero, se accede a la rutina “PARADA”, que asigna 0 RPM a las bombas peristálticas (condición detenido), y si su valor lógico es igual a uno, se tiene acceso a los algoritmos de control de cada zona. Estos están activos, pero sólo se implementan si la condición de pH en cada zona se cumple. Además, si “Inicio” es verdadero, se accede a “BOMBAS”, que asigna a una variable los tags de las bombas creados mediante el OPC para poder manipularlos en RSLogix.

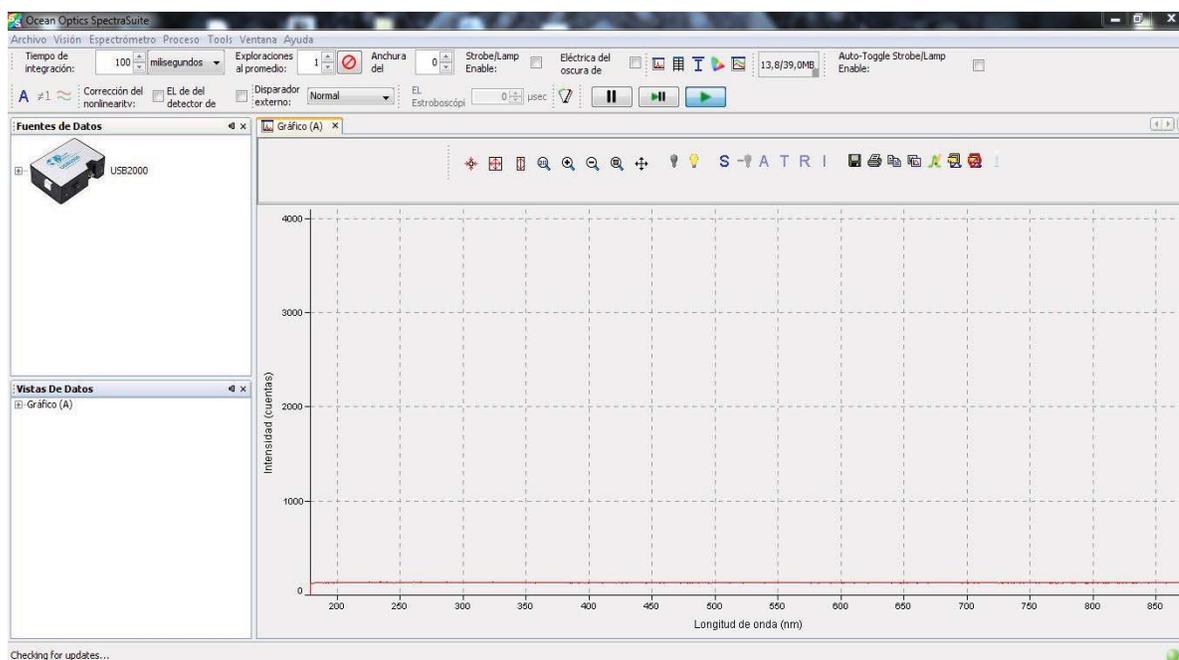


**Fig. B.3 Rutina Lógica Escalera.**



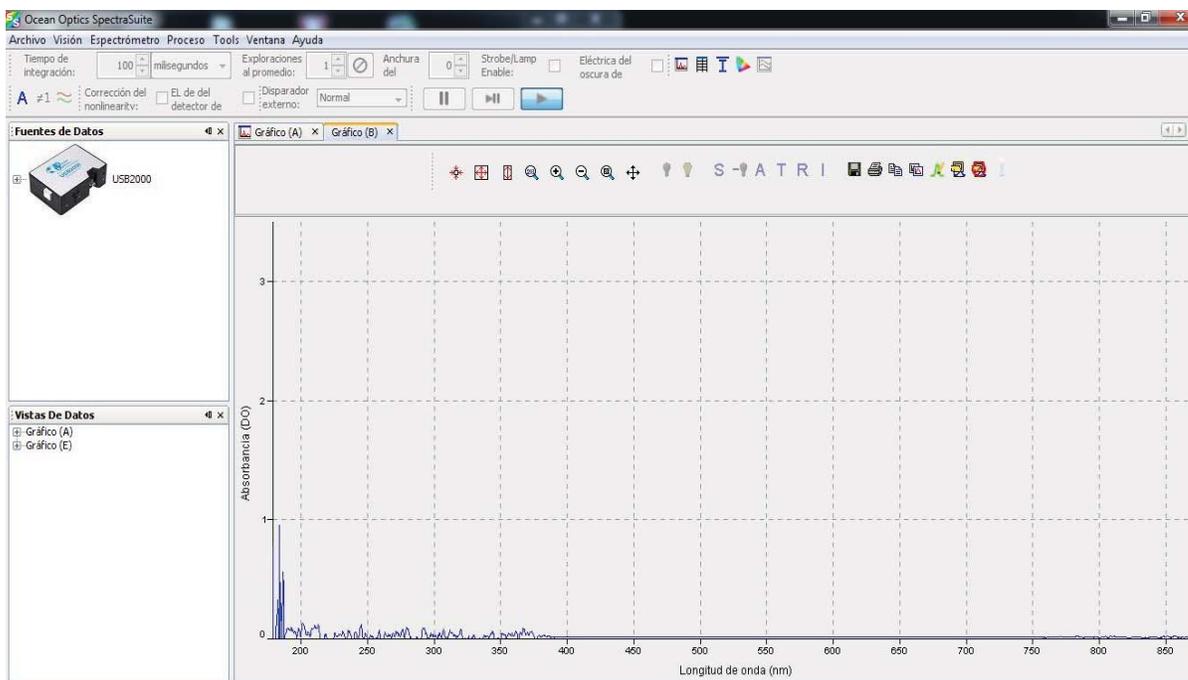
## Anexo C. Interfaz SpectraSuite®

La figura C.1, ilustra la interfaz del software SpectraSuite® de adquisición de data espectral.



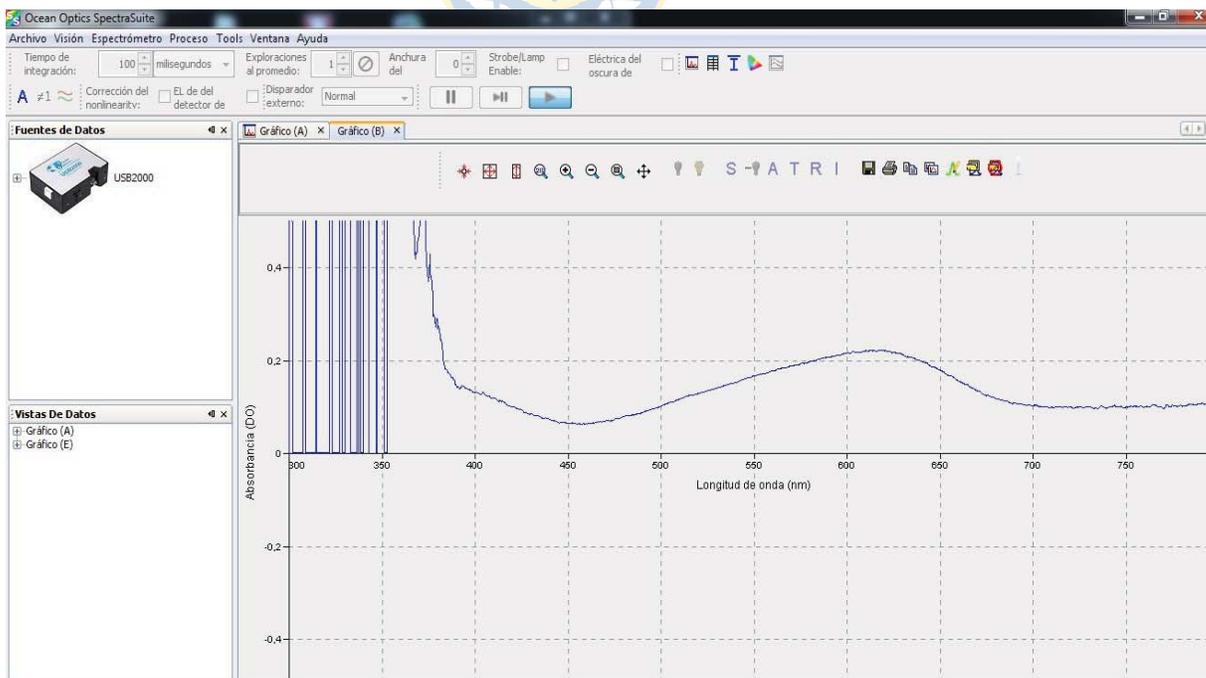
**Fig. C.1** Interfaz software SpectraSuite®.

Para poder adquirir un espectro de absorción, se debe seleccionar File→New→Absorbance Measurement. Se debe registrar un espectro de referencia (absorbancia cero) del solvente en el que se diluirá el soluto para el posterior análisis de absorción. Para este caso, se adquirió un espectro de referencia de agua destilada.



**Fig. C.2 Espectro de Referencia para mediciones de Absorción (Absorbancia cero).**

Luego, se está en condiciones de obtener el espectro de absorción de las soluciones de ácido acético (0.1 M) y amoníaco (0.1 M), diluidas en agua destilada.



**Fig. C.3 Espectro Absorción Solución de Ácido Acético y Amoníaco pH=7.1.**

## **Anexo D. Imágenes Set Up Experimental y Equipos**

---

A continuación, se ilustra el set up experimental y los equipos utilizados en la implementación de esta Memoria de Título.

### **D.1. Set Up Experimental**



**Fig. D.1 Set Up Experimental.**

## D.2. Estanques de Ácido y Base y Bombas Masterflex 7550



Fig. D.2 Estanques de Ácido Acético y Amoniaco, y Bombas Masterflex 7550.

## D.3. Agitador Stir-Pak 4554



Fig. D.3 Agitador Stir-Pak 4554

#### D.4. pH-metro Oyster 341350



Fig. D.4 pH-metro Oyster 341350 [35].

#### D.5. Espectrofotómetro USB2000



Fig. D.5 Espectrofotómetro USB2000 [36].

#### D.6. Fuente de Luz HL-2000-FHSA



Fig. D.6 Fuente de Luz HL-2000-FHSA [37].

### D.7. Sonda de Fibra Óptica TP-300-VIS/NIR



Fig. D.7 Sonda de Fibra Óptica TP-300-VIS/NIR [38].

### D.8. Boquilla de Absorción RT-2MM



Fig. D.8 Boquilla de Absorción RT-2MM [38].

### D.9. Parches de pH (PH-BCG-TRANS)



Fig. D.9 Pack de 5 Parches PH-BCG-TRANS [39].

## Anexo E. Especificaciones Técnicas de Equipos

A continuación, se especifica la información técnica de los equipos utilizados en la implementación de esta Memoria de Título.

### E.1. Espectrofotómetro USB2000

Tabla E.1 Especificaciones Técnicas Espectrofotómetro USB2000

Ítem	Detalle
Tipo de fibra	TP-300-VIS/NIR
Diámetro exterior	3.175 mm
Límite de temperatura	200°C con mango de PEEK
Rango de medición de pH	5-9
Tiempo de respuesta	30 s
Compatibilidad química	Acuosa, alcoholes, algunos solventes orgánicos, peróxidos, amoníaco, hipoclorito de sodio
Requerimientos de calibración (mín.)	3 buffers
Condiciones de almacenamiento	Seca o húmeda

### E.2. Fuente de Luz HL-2000-FHSA

Tabla E.2 Especificaciones Técnicas Fuente de Luz HL-2000-FHSA

Ítem	Detalle
Rango de longitud de onda	360 – 1700 nm
Estabilidad	0.5%
Tiempo de estabilización	5 minutos aprox.
Salida a la bombilla	5 V DC/1.435 A
Tiempo de vida bombilla	1.5 horas
Temperatura ambiente	5°C – 35°C
Humedad	5 – 95% a 40°C
Salida	7 W
Peso	0.5 kg aprox.
Tamaño	58 x 59 x 140 mm

### E.3. Sonda de Fibra Óptica TP-300-VIS/NIR

Tabla E.3 Especificaciones Técnicas Sonda de Fibra Óptica TP-300 VIS/NIR

Ítem	Detalle
Tipo de fibra	TP-300-VIS/NIR
Diámetro exterior	3.175 mm
Límite de temperatura	200°C con mango de PEEK
Rango de medición de pH	5-9
Tiempo de respuesta	30 s
Compatibilidad química	Acuosa, alcoholes, algunos solventes orgánicos, peróxidos, amoníaco, hipoclorito de sodio
Requerimientos de calibración (mín.)	3 buffers
Condiciones de almacenamiento	Seca o húmeda

### E.4. Sistema de Bombas Computarizadas Masterflex 7550-17

Tabla E.4 Especificaciones Técnicas Sistema de Bombas Computarizadas Masterflex 7550-17

Ítem	Detalle
<b>Salida</b>	
Velocidad	10 a 600 RPM
Par de salida máximo	13 kg · cm
Regulación de velocidad:	
Línea	F.S. $\pm 0.25\%$
Carga	F.S. $\pm 0.25\%$
Arrastre	F.S. $\pm 0.25\%$
Pantalla	LED de cuatro dígitos, siete segmentos
Salidas remotas:	
Salida de velocidad de voltaje	0-10 V CC a 1 k $\Omega$ min
Salida de velocidad de corriente	0-20 ó 4-20 mA a 0-600 $\Omega$
Salida del tacómetro	TTL, 100 a 6000 Hz, 50% del ciclo de servicio, 10 Hz/rpm
<b>Entrada</b>	
Límites de voltaje de suministro	

(Voltaje doble automático)	90 a 130 V a 50/60 Hz
Corriente Máxima	2.2 A a 115 V
Entradas remotas: Entrada de voltaje Entrada de corriente	0-10 V CC a 10 k $\Omega$ 0-20 ó 4-20 mA a 250 $\Omega$
<b>Construcción</b>	
Dimensiones	292 x 196 x 182 mm
Peso	6.8 kg
Clasificación del gabinete	IP 23 según IEC 529
<b>Ambiente</b>	
Temperatura de operación	0° a 40°C
Temperatura de almacenamiento	-25° a 65°C
Humedad (sin condensados)	10% a 90%
Altitud	Menor que 2000 m
Grado de contaminación	2 (uso interior-laboratorio oficina)

