

# CONTROL DE pH POR RETROALIMENTACIÓN DE ESTADOS EN UN SISTEMA ACUOSO

Tamayo Nuñez, Jannet (1), López Caamal, Fernando (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato] | [ Dirección de correo electrónico: jannettamayo@gmail.com]

2 [Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] | [ Dirección de correo electrónico: fernando.lopez@ugto.mx]

## Resumen

El pH es crítico para el desarrollo de diversos procesos, por ello resulta importante mantenerlo en determinado valor constante. En este trabajo se realiza un controlador por retroalimentación de estados para mantener el pH fijo, en un sistema acuoso en el que dicho parámetro se ve afectado únicamente por el dióxido de carbono disuelto y las reacciones que esto implica. Para el desarrollo del controlador de pH se linealizó el sistema y las variables de entrada elegidas fueron la tasa de suministro de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  y de iones  $\text{OH}^-$ .

## Abstract

pH is critical for the development of various processes, for this reason it is important to keep it at a constant, desired value. In this work a state feedback controller is performed to maintain a fixed pH, in an aqueous system in which said parameter is affected only by dissolved carbon dioxide and the implied reactions. For the pH controller design the system was linearized and the input variables chosen were  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  and  $\text{OH}^-$  ion supply rate.

## Palabras Clave

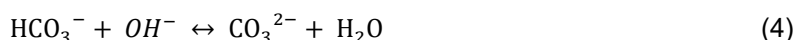
pH; control; retroalimentación de estados; linealización; red de reacciones

## INTRODUCCIÓN

El pH es un factor determinante para el desarrollo de diversos procesos en los que se ven involucrados agentes biológicos, como lo son las reacciones catalizadas por enzimas, ya que el pH es crítico para la formación y la estabilidad de las proteínas. Así también el pH juega un papel de suma importancia para el crecimiento celular, interviniendo en los procesos metabólicos [1].

El medio en el que se llevan a cabo muchos de estos procesos es el agua. De forma natural, este líquido contiene diversos iones que le confieren determinadas características, entre ellas el pH, el cual resulta significativamente afectado por la presencia de dióxido de carbono disuelto ( $CO_{2(aq)}$ ) mayoritariamente.

Las principales reacciones que determinan el pH del medio acuoso son [2]:



Cabe aclarar que en la Ecuación (1) se conjuntan las etapas:



debido a que sólo una pequeña porción del dióxido de carbono acuoso existe como ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ), ya que este último se disocia casi instantáneamente [3].

Además, es importante señalar que no se consideró la velocidad de disolución del dióxido de carbono ( $CO_{2(g)}$ ) en agua, es decir:



debido a que este proceso no es de interés para el desarrollo del objetivo principal de este trabajo, el cual consiste en el desarrollo de un controlador para que el pH del sistema se mantenga en un valor determinado.

En general, el control consiste en el diseño de un sistema capaz de modificar el comportamiento de otro sistema de interés. El sistema controlador requiere del conocimiento en línea de las variables involucradas en el proceso de interés. Existen diferentes tipos de controladores; en este trabajo se considera un control por retroalimentación de estados, en el cual se cuenta con la medición en línea de todas las concentraciones con lo cual se calculan las señales que modificarán satisfactoriamente el comportamiento del proceso a controlar.

Para lograr que el pH del sistema se mantenga en un valor determinado, se considera que las variables que controlan el proceso son la tasa de suministro de  $CO_{2(aq)}$  y de iones  $OH^-$ . Se supone la adición de iones  $OH^-$  para facilitar el modelo del sistema, además de que la adición de una solución acuosa de una base fuerte, como NaOH, es capaz de proporcionarlos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

A partir del conjunto de reacciones que rigen el sistema, se establecen los siguientes vectores y matrices que permiten llevar a cabo los cálculos necesarios para desarrollar un controlador de pH.

El vector columna  $c$  se compone de las concentraciones de las especies de interés involucradas en el sistema. A su vez,  $v$  es el vector columna de la rapidez de reacción, de la forma:

$$v(i) = v_f(c) - v_b(c) \quad (9)$$

donde  $v_f(c)$  es la rapidez de formación de los productos y  $v_b(c)$  es la rapidez de consumo de los mismos, es decir,  $v_f(c)$  es la rapidez de reacción en el sentido directo, mientras que  $v_b(c)$  es la rapidez de reacción en el sentido opuesto. Cada renglón del vector representa una reacción del sistema.

La matriz estequiométrica, N, representa el papel de cada una de las especies (cada renglón) en cada una de las reacciones (cada columna). Donde se asigna el valor de 0 cuando la especie no interviene en la reacción. En caso contrario, al ij-ésimo lugar de la matriz estequiométrica se le asigna un valor igual a la resta del coeficiente estequiométrico de los productos menos aquél de los reactivos para la i-ésima especie en la j-ésima reacción.

$\dot{c}$  es la tasa de cambio de cada una de las especies que conforman el sistema, siendo ésta representada por el vector que resulta del producto  $Nv$ .

### MODELO MATEMÁTICO

El vector de las concentraciones de las especies de interés está representado de la siguiente manera:

$$c = ([CO_{2(aq)}] \quad [HCO_3^-] \quad [CO_3^{2-}] \quad [H^+] \quad [OH^-])^T \quad (10)$$

En el siguiente vector se encuentra descrita la velocidad de cada una de las reacciones del sistema.

$$v = \begin{pmatrix} k1[CO_{2(aq)}] - k2[HCO_3^-][H^+] \\ k3[CO_{2(aq)}][OH^-] - k4[HCO_3^-] \\ k5[CO_3^{2-}][H^+] - k6[HCO_3^-] \\ k7[HCO_3^-][OH^-] - k8[CO_3^{2-}] \\ k9 - k10[H^+][OH^-] \end{pmatrix} \quad (11)$$

La matriz estequiométrica del sistema analizado es la siguiente:

$$N = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

La siguiente ecuación diferencial describe el comportamiento de cada una de las especies del sistema de reacciones analizado.

$$\dot{c} = \frac{dc}{dt} = Nv(c) \quad (13)$$

En la Tabla 1 se muestran los valores empleados para cada una de las constantes cinéticas del modelo; estos valores fueron asignados de forma arbitraria.

**Tabla 1: Valores asignados a las constantes cinéticas para el modelo empleado.**

Constante cinética	Valor asignado	Constante cinética	Valor asignado
k1	1	k6	8
k2	2	k7	0.1
k3	3	k8	4
k4	3	k9	$1 \times 10^{-5}$
k5	7	k10	1

## PUNTO DE EQUILIBRIO

El punto de equilibrio es un valor especial en el cual la tasa de cambio de las concentraciones es igual a cero, es decir:

$$\dot{c} = \frac{dc}{dt} = Nv(c) = 0 \quad (14)$$

Esto significa que si la condición inicial de la ecuación diferencial se encuentra en el punto de equilibrio, las concentraciones se mantendrán en dicho punto.

## LINEALIZACIÓN

Para simplificar el desarrollo del controlador, se linealizó el sistema y se analizó su comportamiento cerca de los puntos de equilibrio.

$$\dot{c} = Nv(c) \approx Ae + Bw \quad (15)$$

donde

$$A = \left. \frac{\partial Nv(c)}{\partial c} \right|_{\substack{c=c_{eq} \\ u=u_{eq}}} \quad (16)$$

$$B = \left. \frac{\partial Nv(c)}{\partial u} \right|_{\substack{c=c_{eq} \\ u=u_{eq}}} \quad (17)$$

siendo  $c_{eq}$  y  $u_{eq}$  las concentraciones y entradas de equilibrio, respectivamente;  $e=c-c_{eq}$  y  $w=u-u_{eq}$ .

## CONTROL

Se analizó si el sistema era controlable después de hacer la linealización. Para hacer esto se revisa que la matriz de controlabilidad sea de rango completo y se genera la matriz K utilizando el comando  $K = \text{place}(A,B,\text{Polos})$ , donde Polos es un vector con los polos deseados en lazo cerrado. De manera que la señal de control que entre al sistema es  $u = -K(c-c_{eq})$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

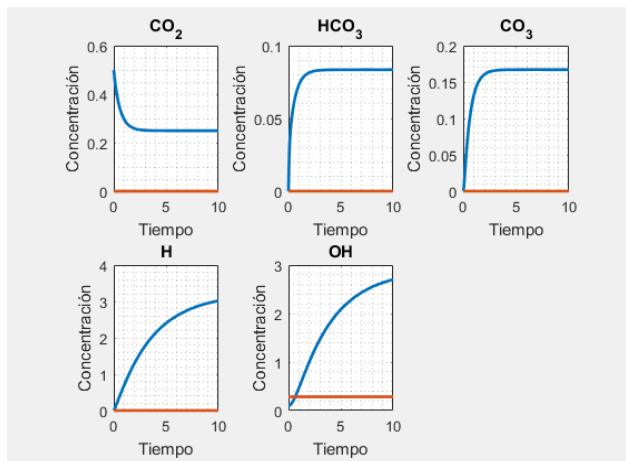
Para las condiciones iniciales:

$$c(0) = (0.5 \quad 0 \quad 0 \quad 0 \quad 0.1)^T \quad (18)$$

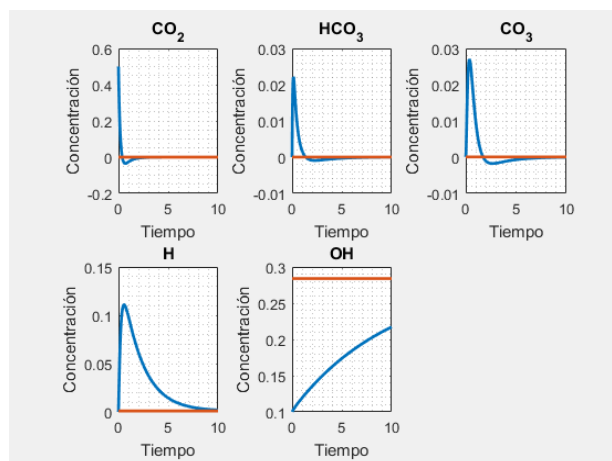
y para las condiciones de equilibrio  $[H^+] = 1 \times 10^{-3}$  y  $[CO_3^{2-}] = 5 \times 10^{-5}$ , se obtuvo la siguiente matriz de ganancias del controlador:

$$K = \begin{pmatrix} 6.1752 & 2.0373 & 9.3722 & 0.6834 & -0.0076 \\ -0.0193 & 2.9358 & 3.9735 & -0.2883 & 0.0990 \end{pmatrix} \quad (19)$$

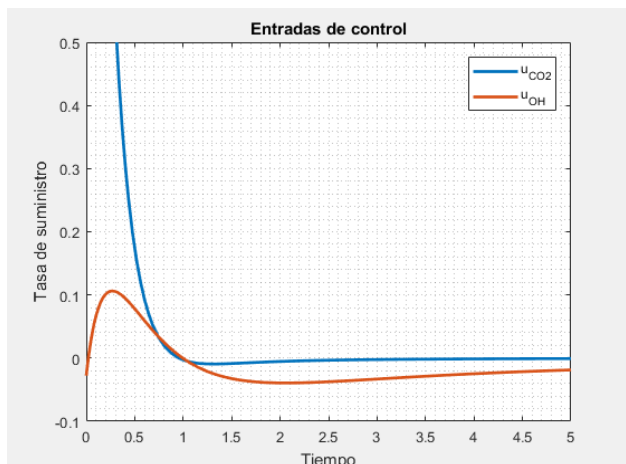
A continuación, en las Imágenes 1, 2 y 4 se muestra el comportamiento y el punto de equilibrio de cada una de las especies dentro del sistema. La Imagen 3 muestra la tasa de suministro de las especies elegidas para controlar el proceso.



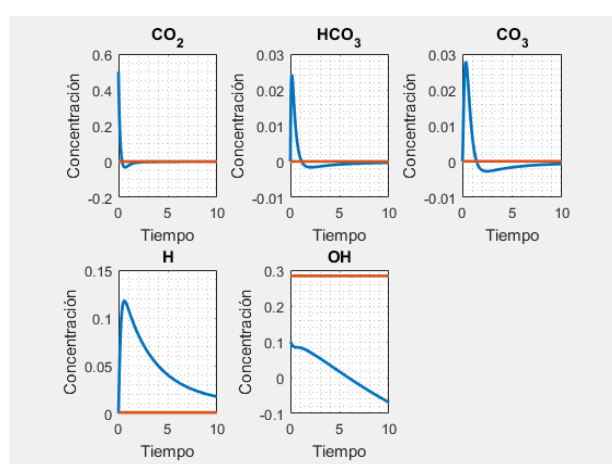
**IMAGEN 1: Sistema linealizado (sin control).** La línea azul representa el comportamiento del sistema y la línea roja, el punto de equilibrio.



**IMAGEN 2: Sistema linealizado (con control).** La línea azul representa el comportamiento del sistema y la línea roja, el punto de equilibrio.



**IMAGEN 3: Entradas de control.** La línea azul representa la tasa de suministro de  $\text{CO}_{2(aq)}$  y la roja, la entrada de iones  $\text{OH}^-$ .



**IMAGEN 4: Sistema no linealizado (con control).** La línea azul representa el comportamiento del sistema y la línea roja, el punto de equilibrio.

## CONCLUSIONES

En los resultados mostrados en la Imagen 2 se puede apreciar que todas las especies tienden a alcanzar la concentración del punto de equilibrio, lo cual se logra mediante la tasa de suministro de las especies elegidas, mostradas en la Imagen 3.

Las entradas de suministro obtenidas contienen valores negativos, lo cual implica retirar las especies elegidas. Esto se lograría diluyendo las concentraciones, pero implicaría modificar todo el sistema, ya que para este trabajo se consideró volumen constante.

Lo anterior permite sugerir el desarrollo de un controlador en el que, para mantener el volumen constante, se restrinjan los valores de entrada para alcanzar el punto de equilibrio a valores positivos únicamente.

## REFERENCIAS

- [1] Lu, A. E., Paulson, J. A. & Braatz, R. D. (2016). pH and conductivity control in an integrated biomanufacturing plant. American Control Conference (ACC), 2016, pp. 1741-1746. doi: 10.1109/ACC.2016.7525168
- [2] Schulz, K. G., Riebesell, U., Rost, B., Thoms, S., & Zeebe, R. E. (2006). Determination of the rate constants for the carbon dioxide to bicarbonate inter-conversion in pH-buffered seawater systems. *Marine chemistry*, 100(1-2), pp. 53-65. doi: 10.1016/j.marchem.2005.11.001
- [3] Burau, R. G. & Zasosk, R. J. (2002). Soil and water chemistry. Course notes & graphical materials U.C. Davis. Recuperado de <http://lawr.ucdavis.edu/classes/ssc102/>