

Metodología para la Obtención de Modelos Semifísicos de Base Fenomenológica Aplicada a una Sulfitadora de Jugo de Caña de Azúcar

Hernán Alvarez*, Rosalba Lamanna**, Pastora Vega***, Silvana Revollar**

*Grupo de Investigación en Automática. Escuela de Procesos y Energía.
Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.
(e-mail: hdalvare@unal.edu.co)

**Sección de Sistemas de Control. Departamento de Procesos y Sistemas.
Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela
(e-mail: lamanna@usb.ve, srevolla@usb.ve)

***Grupo Control de Procesos. Departamento de Informática y Automática.
Universidad de Salamanca. Salamanca, España
(e-mail: pvega@usal.edu.es)

Resumen: En este trabajo se presentan los Modelos Semifísicos de Base Fenomenológica (MSBF) como herramienta útil en el diseño, control y optimización de procesos químicos y biotecnológicos. Se realiza una descripción detallada de un método para la obtención de MSBF a partir del conocimiento y principios básicos de los procesos: balances de materia, energía y cantidad de movimiento, así como el principio de gradiente para obtener ecuaciones constitutivas. Se aplica el procedimiento descrito a la etapa de clarificación de un ingenio azucarero. En particular, se modela la torre de sulfitación de dicha etapa. El modelo se contrasta con el comportamiento de una sulfitadora real a través de simulación. Copyright © 2009 CEA.

Palabras Clave: Ingenio azucarero, Clarificación, Sulfitación, Modelado de base fenomenológica.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de modelos en la industria de procesos para diseño, control u optimización, es cada vez más frecuente. Aplicaciones como control avanzado o diseño simultáneo de proceso y control (diseño integrado) están soportadas en la disponibilidad de buenos modelos, que hagan posible el análisis de la dinámica del proceso y la evaluación de índices como eficiencia, controlabilidad, estabilidad y robustez, entre otros.

Desafortunadamente, la falta de conocimiento sobre todos los fenómenos que ocurren en un proceso es una condición frecuente en la práctica industrial. Tal situación ocurre por la baja disponibilidad de estudios fenomenológicos y por algunas dificultades para modelar, heredadas de experiencias pasadas: la potencia computacional insuficiente indujo la falsa apreciación de que los modelos de base fenomenológica son complejos. La solución de sistemas de ecuaciones diferenciales fue la mayor dificultad que se enfrentó. Tal situación se reflejó directamente en la baja disponibilidad de modelos precisos, lo que causó por ejemplo problemas de diseño en procesos industriales que debían variar su punto de operación. Hoy, es posible superar tal dificultad y usar modelos de base fenomenológica para predecir y describir el comportamiento del proceso, explotando las capacidades del modelo para adquirir conocimiento sobre los fenómenos del proceso, a medida que se trabaja con el proceso mismo.

El propósito fundamental de este trabajo es racionalizar y potenciar el uso de Modelos Semifísicos de Base Fenomenológica (MSBF) y parámetros concentrados, en el análisis de procesos para el diseño de equipos y de sus sistemas de control. La motivación para un trabajo como este surge de la

necesidad evidente de incluir los comportamientos dinámicos del proceso como elementos fundamentales en las tareas de diseño en Ingeniería de Procesos. A este respecto, es grande el número de herramientas computacionales que ya ofrecen asistencia para el CAD (Computer Aided Design), sin que los estudiantes de ingeniería cuenten con soporte escrito que justifique tales usos. Además, el empleo de esas herramientas como “cajas negras”, no hace más que ocultar un conocimiento de base que resulta fundamental para un buen ejercicio profesional e investigativo del ingeniero. Por lo tanto, es perentoria la inclusión del concepto de “dinámicas de un proceso”, como fundamento del modelamiento dinámico, que conduzca al mejor uso del modelo como herramienta de análisis y soporte a las tareas de diseño de procesos (Biegler et al., 1997; Seider et al., 2003; Puigjaner et al., 2006).

En este trabajo se propone una metodología para la obtención de los MSBF y se ilustra su aplicación en el modelado de la etapa de clarificación en el proceso industrial de obtención de azúcar a partir de caña. Las tareas de diseño y control eficiente de la torre de sulfitación, que es el equipo principal de la etapa de clarificación en un ingenio azucarero, requieren del modelo del proceso para poder estudiar su controlabilidad de estado y los índices de desempeño entrada-salida. Por eso aquí se dedica un buen esfuerzo a la deducción y validación de un modelo para la sulfitadora, contando con los pocos datos disponibles desde plantas reales. El trabajo está organizado como sigue: en la sección 2, se presenta una discusión sobre el modelado de procesos en ingeniería. En la sección 3, se definen los Modelos Semifísicos de Base Fenomenológica (MSBF) proponiendo un procedimiento para su obtención, mientras que en la sección 4, dicho procedimiento se aplica a la torre de sulfitación. La sección 5 muestra los resultados de simulación del modelo

obtenido y discute su validación cualitativa y cuantitativa. Se termina con una sección de conclusiones y la bibliografía de referencia.

2. EL MODELADO DE PROCESOS EN INGENIERÍA

Un modelo se puede definir como un conjunto de elementos de representación de información que puestos juntos, replican una o más características de interés de un proceso.

Una aproximación exitosa a los modelos, debe considerarlos como sistemas, por lo que se puede considerar que poseen estructura y términos. Los términos están formados por las constantes, los parámetros y las variables. Las constantes son valores universalmente aceptados como de valor fijo o que el ingeniero acepta de valor fijo para el proceso tratado. El parámetro por su parte, no es más que un símbolo que le pertenece al modelo (o sistema que representa al proceso real). Los parámetros pueden ser funcionales o estructurales. Son funcionales cuando están asociados directamente a la función de cálculo de la salida o resultado del modelo. Son estructurales cuando están asociados a la configuración o estructura del modelo. Una variable en cambio, es un símbolo que le pertenece al proceso real como una de sus características, que puede o no ser conocida. Si el valor de la variable se conoce, su variación no está sujeta al ajuste por parte de quien está identificando el modelo. Ella varía por sí misma y bajo la influencia de los demás elementos del modelo. En este caso, es una variable del proceso como la temperatura o la presión. Cuando la variable es desconocida, se dice que su ajuste hace parte de la tarea de diseño cuando es una variable de proceso (por ejemplo, se puede estar determinando la “mejor” temperatura de operación). En este caso, el valor de la variable se tantea o intenta hallar mediante el modelo en sí mismo, a través de simulaciones bajo diferentes escenarios posibles de operación.

Por su parte, la Estructura de un modelo no es más que la relación entre los diferentes términos del modelo (constantes, parámetros y variables). Dicha relación hace referencia no solo a la posición de los parámetros y las variables en los diferentes términos, sino a los coeficientes que “gradan” o “escalán” el efecto de tales términos en el modelo global. En tal sentido, la comprensión de la estructura del modelo, cuando éste es de base fenomenológica, resulta vital para cualquier análisis de sensibilidad (Himmelblau, 1996; Bequette, 1998).

Una definición de modelo tomada de la literatura, lo describen como una representación aproximada de un sistema de proceso (Basmadjian, 1999). Dicha representación puede ser de tipo material (maquetas para estudios hidrodinámicos), o ser una construcción matemática (conjuntos de ecuaciones). Los modelos pueden ser de tres tipos: *i*) Fenomenológicos o de Caja Blanca, basados en fundamentos teóricos que permiten explicar perfectamente el comportamiento del proceso. *ii*) Empíricos, contruidos mediante experimentación y observación, haciendo luego uso de los datos experimentales para ajustar parámetros en una estructura matemática dada, llamados también modelos de Caja Negra. *iii*) Combinaciones de los dos tipos anteriores (Ljung and Glad, 1997), llamados modelos de Caja Gris o semifísicos (si la estructura es fenomenológica) o semiempíricos (si la estructura es empírica).

El uso de modelos fenomenológicos ha sido poco reportado en aplicaciones exitosas de ingeniería, debido en parte a la relación costo-calidad del modelo. Debe aclararse que los modelos comúnmente usados no son totalmente fenomenológicos, puesto que algunas de las características del proceso están descritas mediante correlaciones empíricas particulares para la condición dada. Dicha “contaminación” del modelo fenomenológico original con correlaciones empíricas y parámetros obtenidos experimentalmente, se hace necesaria cuando la construcción del modelo a partir de conocimiento fenomenológico resulta insuficiente para describir la situación física real del sistema que se modela. A estos modelos, de la familia de los de Caja Gris, los denominaremos en adelante Modelos Semifísicos de Base Fenomenológica (MSBF).

Cuando se construye un modelo fenomenológico suelen presentarse problemas relacionados con el conocimiento detallado de algunos aspectos del fenómeno a modelar. Tales dificultades impiden la obtención de un modelo riguroso completo. Se tienen entonces dos alternativas: *i*) hacer suposiciones fuertes y obtener un modelo simple que preserve su estructura fenomenológica, pero a costa de una capacidad baja para predecir el comportamiento real del proceso, y *ii*) hacer uso de los modelos empíricos (caja negra) para incorporar dicho conocimiento específico al modelo fenomenológico original, desde fuentes heurísticas-experimentales. Por ejemplo, en el área de operaciones unitarias se dispone de numerosas curvas experimentales que describen estáticamente propiedades de sustancias en función de composiciones y temperaturas. Tal información puede incluirse en un modelo dinámico de base fenomenológica, a través de modelos empíricos: Autorregresivos (ARX), Borrosos (Fuzzy), Redes Neuronales Artificiales, etc. (Díaz, 1996). Al disponer de datos experimentales para las sustancias de interés, validados a nivel industrial y académico, se puede hacer uso de ellos para identificar dicha parte del modelo. De este modo, el modelado empírico se presenta como una excelente herramienta para enfrentar las limitaciones del modelado fenomenológico en esos aspectos particulares. En este trabajo se cubren aspectos que en metodologías previas (Ljung and Glad, 1997; Bequette, 1998; Hangos and Cameron, 2001) se dejan al lector. En tal sentido, y siguiendo una clara orientación didáctica frente a esos aspectos que siempre han resultado esquivos al ingeniero de industria y al estudiante que apenas empieza con los modelos semifísicos, aquí se adicionan pasos complementarios y se explica en detalle su ejecución.

3. MODELOS SEMIFÍSICOS DE BASE FENOMENOLÓGICA (MSBF)

Por lo general en procesos químicos y biotecnológicos, las propiedades balanceables son la materia y la energía. Mediante balances de materia, energía (térmica) y cantidad de movimiento, se pueden obtener y relacionar las variables más significativas del proceso, llamadas estados en el sentido dado en (Kalman, 1960). La universalidad del principio de conservación le da a la estructura del MSBF un fundamento fenomenológico fuerte, además de dotarlo de características muy interesantes (Alonso and Ydstie, 1996; Fradkov et al., 1999). Obviamente, la estructura del modelo se debe complementar con ecuaciones para los parámetros del modelo. Tales ecuaciones, denominadas ecuaciones constitutivas, por lo general hacen referencia a condiciones cinéticas o a fenómenos

de transporte en el proceso. Muchas veces las ecuaciones constitutivas resultan de carácter empírico (correlaciones desde datos experimentales). En tal caso, se dice que el modelo es de base fenomenológica puesto que toma su estructura de los balances de materia, energía y cantidad de movimiento del proceso. Semifísico porque adiciona a la estructura dada por el fenómeno (modelo físico o de primeros principios) formulaciones empíricas para varios de sus parámetros. Deben mencionarse también otras metodologías basadas en el mismo paradigma (causal de base fenomenológica o modelado físico) y que emplean lenguajes de modelado orientado a objetos: Modelica, gPROMS y EcosimPro. Se deja al lector la consulta de dichas aproximaciones.

El método que se propone en este trabajo parte de la base de que un problema de modelado puede formularse con los pasos formales de un algoritmo (Hangos and Cameron, 2001):

Dado:

- Un “Sistema de Proceso”.
- Un Objetivo para el Modelado.
- Un Criterio de Validación.

Encontrar:

- Un modelo para el “Sistema de Proceso”.

De acuerdo con:

- Un método objetivo y racional, que confine la subjetividad del que modela a la mera intencionalidad del modelo.

Aparecen cuatro conceptos básicos, que deben definirse con claridad para que el método sea claro para todos los lectores:

Sistema de Proceso. Según (Hangos and Cameron, 2001), es una abstracción del Proceso a la manera de un Sistema, con lo cual se pueden aplicar al proceso todas las herramientas de representación y análisis de sistemas matemáticos existentes. Para entender esta abstracción o vista que el modelador tiene del proceso, se retoman brevemente dos definiciones complementarias:

i) Proceso: grupo de operaciones o tratamientos de materia, energía o información, organizado de acuerdo con un arreglo dado (Estructura), con el fin de obtener un producto de características específicas (Salida del proceso), que resulta de la interacción (Parámetros funcionales) de las partes del proceso.

ii) Sistema: conjunto de reglas, principios, métodos, técnicas o cosas, ordenadas con arreglo a una ley (Estructura) y para una finalidad determinada o función común (Salida del sistema), que resulta de la interacción parcial (Parámetros funcionales) de dichos elementos.

Objetivo para el modelado. Es la intencionalidad de quien modela, respecto de al menos una semejanza que quiere preservar entre el Objeto Real (Proceso) y el Objeto Práctico-Empírico (Modelo o Sistema). Normalmente tal Objetivo se expresa en el deseo de predecir (usando el modelo) el comportamiento de al menos una variable del Objeto Real, ante cambios en una o más de sus variables de entrada o internas. El uso del modelo se funde con el Objetivo para el Modelado, aunque el uso impone luego restricciones fuertes para la validación del modelo.

Criterio de validación. Es al menos una manera de probar la fidelidad del modelo respecto de la semejanza tomada entre Objeto Real (Proceso) y Objeto Práctico (Sistema=Modelo). Si no existe, no habrá manera de darle al modelo legalidad ante sus potenciales usuarios. La validación da al modelo existencia en una comunidad, pero no lo hace poseedor de la verdad sobre

el Objeto Real y mucho menos sobre toda la verdad: “Ningún modelo es bueno, pero alguno sirve” (Ingham et al., 2007).

Finalmente, el aspecto que el algoritmo da como complemento final es el Procedimiento de Modelado. El que sigue, es el que se propone en el presente trabajo:

1. Elaborar una Descripción Verbal y un Diagrama de Flujo de Proceso que se complementen. Este paso implica la descripción de forma escrita el objeto de estudio, con todas sus características. El texto debe contener una descripción fiel de lo que ocurre en el proceso y de las características más importantes dependiendo del objetivo del modelo, de forma que cualquier persona que lo lea pueda entender como es el proceso. Si esto se logra, es posible armar un Diagrama de Flujo del Proceso que esté acorde con lo que se quiere modelar.

2. Fijar un Nivel de Detalle para el Modelo, de acuerdo con su utilización: ¿Qué preguntas contestará el modelo?. Para este paso se tienen dos insumos: las características del proceso y el resultado que se espera que el modelo entregue. Las características pueden ampliarse para abarcar el nivel de detalle perceptible en el tratamiento del proceso como un sistema. Se debe revisar si existe homogeneidad en el sistema, o regiones que son homogéneas con el fin de identificar posibles particiones del sistema. En cuanto al objetivo del modelo, éste define qué variables e interacciones son de mayor importancia que otras (que muy posiblemente deban descartarse). El nivel de detalle hace alusión a los alcances que se quieren del modelo teniendo en cuenta las características importantes del sistema y el deseo del modelador.

3. Definir tantos Sistemas de Proceso (SdeP) sobre el Proceso que se modelará como los exija el Nivel de Detalle y representar la relación de todos los SdeP en un diagrama de bloques. En (Hangos and Cameron, 2001) se define un Sistema de Proceso (SdeP) como: “...una porción del proceso que se toma como un sistema para facilitar su análisis”. Esto resulta similar a los típicos “volúmenes de control” de las operaciones unitarias. Por medio de un análisis de los resultados anteriores se deben definir los SdeP a tratar. Se definen por tanto las fronteras para cada SdeP, lo que permite visualizar mejor los balances aplicables y el tipo de interacciones que se dan en las fronteras. Las siguientes consideraciones pueden ayudar en la identificación de SdeP:

- Buscar separaciones físicas en el equipo de proceso tales como paredes, membranas, etc.
- Buscar la existencia de diferentes fases en el equipo de proceso: líquido, gas, sólido, etc.
- Suponer límites arbitrarios cuando una porción del proceso requiera atención especial: capa límite.

Cada SdeP definido se representa como una caja en un diagrama de bloques, procurando reflejar en tal diagrama la secuencia real del proceso. Para tal fin, se sugiere enlazar los bloques con flechas delgadas para los flujos de materia y flechas gruesas para los flujos de energía (térmica u otra), de modo que todas las interacciones e intercambios de materia, energía o cantidad de movimiento queden allí indicadas.

4. Aplicar el Principio de Conservación sobre cada uno de los Sistemas de Proceso (SdeP). Se trata de plantear balances dinámicos (considerando acumulación en cada SdeP) de alguna propiedad en el sistema (masa, energía (térmica), cantidad de

movimiento, otras). Verificar siempre que todas las suposiciones hechas para la deducción de las ecuaciones de balance son razonables y están de acuerdo con el proceso real. Este paso entrega la estructura fenomenológica del modelo dinámico: Ecuaciones Dinámicas de Balance (EDB). En procesos químicos y biotecnológicos se sugiere tomar para cada SdeP al menos los siguientes balances:

- Total de masa, si existe acumulación detectable o significativa. La masa total en el sistema de proceso puede luego reescribirse en términos de variables de proceso como Presión para gases o vapores o Nivel para líquidos, sólidos o lechadas.
- Por componente, si al menos una sustancia está cambiando. Si existen dos o más sustancias que cambian, debe buscarse una relación entre ellas o formular un balance para cada una.
- De energía general, que puede ser tomado desde al menos dos sistemas de proceso: el que entrega energía y el que la recibe.

5. Seleccionar de las Ecuaciones Dinámicas de Balance (EDB) aquellas con información valiosa para cumplir con el objetivo del modelo. Algunas ecuaciones de balance resultan redundantes y superfluas, por lo que la estructura (EDB) debe confrontarse con lo que se pedirá luego al modelo y de este modo depurar la estructura del mismo.

6. Definir para las EDB esenciales, los parámetros, las variables y las constantes conocidas en cada SdeP. Nótese que esta definición está directamente asociada con el uso pensado para el modelo: cuáles son las variables que debe calcular o predecir el modelo (salidas) y cuáles no debe calcular porque son externas (variables de entrada o perturbaciones). Además, algunas variables de proceso pueden ser tomadas como parámetros buscando un punto de operación óptimo (por ejemplo cuando el modelo se usa para diseño).

7. Hallar ecuaciones constitutivas que permitan calcular el mayor número de parámetros en cada Sistema de Proceso. Se trata de encontrar expresiones que describan los parámetros del modelo de forma que se cumpla con el objetivo y el nivel de detalle del mismo. Ésta es una de las etapas más laboriosas de la metodología. Se recurre a todo el conocimiento de base fenomenológica que se tiene del proceso, en cuanto a cinéticas de reacciones químicas, descripción de fenómenos de transporte, equilibrios entre fases, etc. Esto se complementa con ajustes empíricos a datos de operación u otros conocimientos *a priori* sobre el proceso cuando sea necesario. Recuérdese que todas las ecuaciones del modelo deben escribirse en un orden que permita luego la formulación de la solución del sistema de ecuaciones.

8. Verificar los Grados de Libertad del modelo ($GL = \# \text{ Ecuaciones} - \# \text{ Incógnitas}$). Cuando los GL del modelo matemático en cada Sistema de Proceso no se cumplen (generalmente hay más incógnitas que ecuaciones), es necesario eliminar "incógnitas", es decir, existen parámetros del modelo que aún deben hacerse explícitos. Se hace necesario identificar parámetros en todo o en parte desde datos experimentales hasta anular los Grados de Libertad (GL) del modelo. La identificación implica la obtención de un submodelo para tal parámetro. Dicho submodelo resulta generalmente de carácter

empírico. Al cumplir esta etapa de verificación se dice que el modelo es "coherente" y está listo para su resolución. Es entonces posible realizar el Diagrama de Flujo de Información (DFI) del modelo, el cual permite ver la forma de calcular las salidas del modelo, a partir solamente de las variables de entrada (y de los valores numéricos fijos que se hayan tomado para otros parámetros del modelo).

9. Obtener el modelo computacional o solución del modelo matemático. La solución del modelo matemático del proceso generalmente será numérica, por la presencia de ecuaciones diferenciales no lineales. Por lo tanto, se debe seleccionar y programar un método de solución del modelo matemático, lo que produce un modelo computacional del proceso. Es necesario verificar que el modelo computacional y el modelo matemático coincidan en comportamiento, puesto que algunos ajustes de la solución computacional pueden producir resultados que no son del proceso real (por ejemplo la aparición de oscilaciones por mala selección del paso de integración).

10. Validar el modelo para diferentes condiciones y evaluar su desempeño. La validación del modelo matemático del proceso implica resolver el modelo computacional ya verificado y analizar su desempeño respecto a datos reales tomados del proceso o de la literatura (validación cuantitativa) o respecto al comportamiento esperado de este tipo de procesos (validación cualitativa con conocimiento previo). Las diferentes condiciones para las que se valida el modelo dan una medida de su alcance o nivel de generalización. Dichos límites de validez del modelo deben dejarse explícitos en la documentación del mismo. Si la validación fue cuantitativa, es muy importante indicar los errores máximos y promedio del modelo.

4. MODELO DE UNA TORRE DE SULFITACIÓN EN UN INGENIO AZUCARERO

Luego de la fase de molienda de la caña de azúcar y previa a la evaporación y a la cristalización, la etapa de clarificación corresponde a la eliminación de impurezas en el jugo ya filtrado. Aunque existen varias configuraciones posibles del proceso para preparar el jugo entre la molienda y la entrada al clarificador, todas buscan la mayor reducción de impurezas minimizando la pérdida de materia prima (sacarosa). Los clarificadores separan mediante decantación sustancias indeseadas que floculan por la acción de tensoactivos, adicionados al jugo bajo condiciones de pH y temperatura adecuadas. Los sólidos no azúcares van al fondo del tanque clarificador en forma de lodo (cachaza), mientras que el jugo claro sale por la parte superior del tanque y va directamente al proceso de evaporación. En tal sentido, el control de pH resulta crítico para evitar la inversión de sacarosa, principal causante de la pérdida de azúcar al final del proceso. La sacarosa, un disacárido compuesto por una glucosa y una fructosa, se invierte para formar (+)D-glucosa y (-)D-fructosa, ambas sustancias con menor tendencia a cristalizar y endurecer (Hugot, 1986). Las condiciones que favorecen tal inversión son el calentamiento en medio ácido del jugo y la presencia de la enzima invertasa, que existe naturalmente en el jugo. La invertasa se activa entre 25°C y 55°C con valores de pH entre 4.5 y 5.0 (Cenicña, 2006).

En lo que sigue, se muestra la aplicación del algoritmo para obtención de MSBF propuesto en la sección anterior, a una torre de sulfitación de un ingenio azucarero.

1. Elaborar una Descripción Verbal y un Diagrama de Flujo de Proceso que se complementen.

La descripción verbal del proceso de clarificación es como sigue. Al jugo de caña que proviene del filtrado con un pH ácido entre 5.0 y 5.6, se adiciona lechada de cal en un primer tanque, con el fin de aumentar el pH hasta valores entre 6.5 y 8.0. Tal lechada puede ser sólo cal en agua o cal con meladura (llamada sacarato). Se busca minimizar pérdidas de sacarosa, además de lograr que la cal adicionada ayude a precipitar impurezas y aumente la capacidad del coagulante. El paso siguiente lo sufre el jugo en la torre de sulfitación (o sulfitadora). Allí se ponen en contacto en contracorriente el jugo asperjado desde el tope de la torre mediante boquillas, con una corriente de humos (SO_2 , N_2 , O_2) que entra por el fondo, proveniente de la quema de azufre sólido en un horno. Estos gases contienen entre un 3 y un 10% de SO_2 y entran a la torre con temperatura entre $120^\circ C$ y $200^\circ C$. Este tipo de torres tienen normalmente un relleno parcial tipo platos o simplemente entrecruzamiento de maderos. El jugo tratado sufre un aumento de temperatura por el contacto con los humos, saliendo entre $50^\circ C$ y $70^\circ C$. El dióxido de azufre transforma compuestos que dan coloración oscura al jugo en compuestos incoloros. Ese efecto se mantiene incluso durante los calentamientos posteriores que sufrirá el jugo. Además, el dióxido de azufre sirve de agente antiséptico. Se espera que la sulfitación entregue un jugo con pH entre 4.5 y 5.3, justo en el límite inferior del intervalo en el cual se produce la pérdida de sacarosa. Posteriormente, de ser necesaria, se produce una segunda alcalinización con la adición de cal, que se espera arrastre partículas pequeñas y torne insolubles algunos contaminantes que están originalmente solubilizados en el jugo. Luego de esta etapa, se acostumbra calentar el jugo hasta $105^\circ C$, buscando facilitar la formación de flóculos de alto peso molecular que puedan ser decantados por la gravedad. Finalmente, el jugo caliente llega al tanque clarificador donde se mezcla con un floculante aniónico, con dosificación cercana a las 5ppm. De este modo, se logra separar por decantación los sólidos o cachaza, que van al fondo, del jugo claro que sale por la parte superior. Un Diagrama de Flujo del Proceso general se ve en la Figura 1. La torre de sulfitación de la que se tomaron datos reales para validar el modelo, tiene las condiciones reportadas en la Tabla 1 (Ingenio La Unión S.A., 2007).

Tabla 1. Características de la sulfitadora real.

CARACTERÍSTICA	VALOR
Jugo tratado promedio	1100gal/min(0.0694m ³ /s)
Consumo Azufre	4.3kg/hr(0.00119kg/s)
Altura de la torre	6.84m
Diámetro de la torre	1.68m
Número de Platos	15
Tipo distribuidor superior	Plato perforado

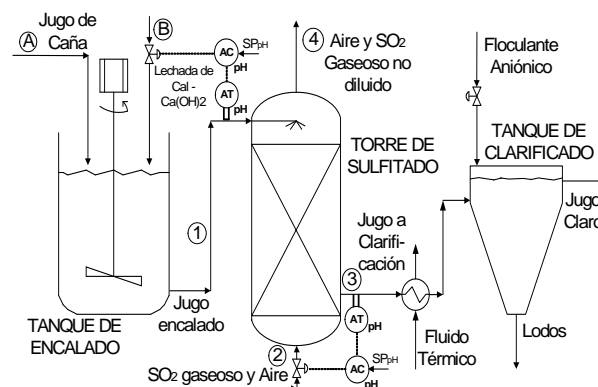


Figura 1. Diagrama de flujo general para el proceso de clarificación.

2. Fijar un Nivel de Detalle para el Modelo, de acuerdo con su utilización: ¿Qué preguntas contestará el modelo?.

El MSBF que se elabora aquí para la sulfitadora pretende contestar a la pregunta: ¿Cómo cambia el pH a la salida de la torre de sulfitación, ante cambios en las variables externas (caudal y pH de entrada a la torre y caudal del gas SO_2 inyectado)? El modelo también pretende seguir los cambios en los estados del proceso, en cambio, nada dice sobre las temperaturas. Como se trata de un sistema ácido débil-base fuerte, la concentración del anión último y la carga de la solución (según la teoría de invariantes de reacción) serían los estados o variables internas de interés.

El modelo se realiza sobre las especies químicas iónicas SO_3^{2-} y Ca^{2+} . Se procede de modo similar al modelo presentado en (de Prada et al., 1984), pero ampliando la explicación al efecto total del encalado previo e incluyendo una justificación desde la teoría de invariantes de reacción (Asbjørnsen, 1972; Fjeld et al. 1974; Gustaffson, 1982). Como el uso del modelo será el control del proceso, se toma como nivel de detalle la escala macroscópica, que conduce a un modelo de parámetros concentrados. Todo lo dicho previamente, representa las hipótesis que asume el modelo macroscópico que se desarrolla como ejemplo de la metodología propuesta.

3. Definir tantos Sistemas de Proceso (SdeP) sobre el Proceso que se modelará como los exija el Nivel de Detalle y representar la relación de todos los SdeP en un diagrama de bloques.

Como el modelo será de carácter macroscópico, en la torre de sulfitación se pueden tomar al menos dos Sistema de Proceso (SdeP). El primer SdeP asociado con el jugo que desciende y el otro SdeP asociado con el gas que asciende. En la Figura 2 se presenta el diagrama de bloques que representa los dos SdeP y sus interacciones.

Como se observa en la Figura 2, la interacción entre los dos SdeP es másica y energética. La primera interacción se da a través de la corriente (5), transferencia de masa (SO_2) de los humos al jugo. La interacción energética se da a través de la transferencia de calor entre humos calientes y jugo más frío (flecha gruesa).

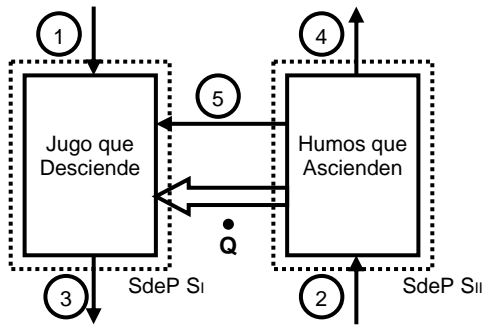
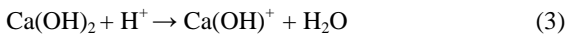


Figura 2. Diagrama de bloques mostrando los SdeP definidos y sus interacciones.

4. Aplicar el Principio de Conservación sobre cada uno de los Sistemas de Proceso (SdeP). Por el objetivo que se tiene para el modelo, el SdeP de interés es el jugo contenido en la sulfitadora (SdeP S_I). Por lo tanto, el principio de conservación sólo se aplicará a este SdeP y no al SdeP S_{II} que representa a los humos. No se toma el balance de energía por no hacer parte de las preguntas que se le pide contestar al modelo. Además, la baja exotermia de las reacciones químicas y los altos caudales manejados, hacen que tales balances resulten triviales.

Como se discutió en la descripción del proceso de clarificación, en el primer equipo de esta etapa (tanque de encalado), la reacción que ocurre es una neutralización de la acidez del jugo (H^+) con hidróxido de Calcio ($Ca(OH)_2$), lo que deja un exceso de cal en suspensión (a manera de “buffer” o bomba de iones $Ca(OH)^+$) que generan un jugo de carácter básico ($pH > 7.0$). En la torre de sulfitación, las reacciones químicas que se dan están asociadas con la disolución del gas (SO_2) en el jugo y su posterior conversión a ácido sulfuroso (H_2SO_3), que se ioniza liberando iones H^+ . Finalmente, se presenta la formación del sulfito de Calcio ($CaSO_3$), elemento clave en el proceso de clarificación puesto que proporciona los iones Ca^+ y SO_3^{-2} necesarios para el decantado, blanqueamiento y desinfección posteriores. Las reacciones químicas que se dan en el encalado y en el sulfitado son (no se muestran las que ocurren en el decantador que contiene floculantes aniónicos):



La primera y tercera reacciones son irreversibles. En la primera, se convierte todo el SO_2 solubilizado en ácido sulfuroso y en la tercera, se neutraliza el H^+ mediante la ionización del Hidróxido de calcio. En cambio las reacciones segunda y cuarta son reversibles, por lo que debe formularse su equilibrio químico para poder determinar las concentraciones en las que se encuentran las especies. Para la reacción (2), la literatura indica que con pH menores a 5.5, la ionización de ácido sulfuroso no llega hasta el ión SO_3^{-2} , por lo que la segunda disociación del ácido no está considerada (Saboni and Alexandrova, 2001). En particular, la cuarta reacción es la de interés para formular el modelo dinámico del proceso usando la metodología de invariantes de reacción (Gustaffson and Waller, 1983; Alvarez et al., 2001).

Para aplicar el principio de conservación (balances) sobre el SdeP S_I , definido como de interés, se debe identificar la propiedad balanceable a utilizar. Como ya se mencionó, se procederá por invariantes de reacción. En este caso, para el modelo de la torre de sulfitación, cuya variable de salida es el pH y la reacción de interés es la (4), los dos invariantes de reacción a considerar son:

i) $X = -[HSO_3^-] + [Ca(OH)^+]$, asociado con la carga electrónica de la solución y que sólo contiene los iones (con carga) que participan en la reacción química que se modela: reacción química (4).

ii) $C = [H_2SO_3] + [HSO_3^-]$, asociado con la concentración del anión último (SO_3^{-2}) de la disociación del ácido débil H_2SO_3 . El balance sobre tal anión lo “contabiliza” detectándolo en cualquier molécula que lo contenga, no solamente en su forma final (SO_3^{-2}). No se consideran las reacciones químicas que involucran la cal porque esta ya viene ionizada desde el tanque de encalado.

Contando con la numeración de corrientes de la Figura 2, puesta como subíndices en las ecuaciones, es posible realizar balance de masa, primero total y luego por componente (para los dos invariantes) en el SdeP seleccionado:

$$\frac{dM_{Jugo}}{dt} = F_1 \cdot \rho_1 + F_5 \cdot \rho_5 - F_3 \cdot \rho_3 \quad (5)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{V_{Jugo}} [F_1 \cdot [Ca(OH)^+]_1 + \alpha \cdot F_5 - F_3 \cdot X] \quad (6)$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{V_{Jugo}} [F_5 - F_3 \cdot C] \quad (7)$$

considerando que el volumen de jugo contenido en todo momento en la torre es constante y que de la cantidad de SO_2 transferido de los humos al jugo, sólo una parte α se ha convertido en ácido sulfuroso, según la reacción irreversible de disociación (1), aportando iones H^+ al jugo. Como ya se mencionó, no se realizan balances de energía porque predecir los cambios de temperatura del jugo y los humos no son objetivos del modelo.

5. Seleccionar de las EDB aquellas con información valiosa para cumplir con el objetivo del modelo. Como se ve del sistema de ecuaciones (5), (6) y (7), la primera ecuación de balance (la de masa total), sólo indica la acumulación de líquido en la torre. Bajo operación normal, dicha condición nunca ocurre, por lo que el diferencial de esa ecuación se hace cero, dejando la siguiente ecuación algebraica que puede servir para hallar los estados estacionarios, pero no para el modelo dinámico:

$$F_3 \cdot \rho_3 = F_1 \cdot \rho_1 + F_5 \cdot \rho_5 \quad (8)$$

Las Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (EDO) (6) y (7), son las ecuaciones que brindan toda la información sobre la dinámica de interés del proceso.

6. Definir para las EDB esenciales, los parámetros, las variables y las constantes conocidas en cada SdeP. Las variables de las EDB esenciales (ecuaciones (6) y (7)) son los dos estados (invariantes X y C), así como las variables de entrada (acción de control o perturbaciones), que son los flujos entrada y salida de jugo. También está la perturbación que representa la concentración del ión Calcio en el jugo de entrada. Respecto a qué se toma como parámetro, dependerá de la función que se le de al modelo: diseño, control, etc. Por ahora, un parámetro que resulta evidente es el flujo de SO_2 transferido de los humos al jugo (F_5). Por su parte las constantes son: el volumen de jugo contenido en todo momento en la torre (V_{Jugo}), que se asume constante para operación en estado estacionario, y las densidades de todas las corrientes, que se asume que varían poco con los cambios de concentración y temperatura típicos de operación.

7. Hallar ecuaciones constitutivas que permitan calcular el mayor número de parámetros en cada Sistema de Proceso. El parámetro inmediato a determinar es el flujo F_5 debido a la transferencia de masa de SO_2 . Puesto que la reacción química (1) es irreversible y con una constante cinética alta (Beg et al., 1991), se puede considerar que todo el SO_2 que se solubiliza en el jugo reacciona con el agua para formar ácido sulfuroso. Por lo tanto, un primer interés es formular la transferencia de masa entre el gas (aire- SO_2) que asciende en la torre y el jugo (solución que baja en la torre). Esta transferencia puede ser vista como un flujo de SO_2 ($F_5 = F_3$) que pasa del gas a la solución. Para formular esta transferencia de masa la literatura entrega ecuaciones muy detalladas, que para los fines de un modelo para control no resultan útiles (Beg et al., 1991; Mondal, 2007; Bandyopadhyay and Biswas, 2007). Por tal motivo, se recurre al formalismo típico para transferencias: fuerza impulsora, resistencia y flujo neto, común a las leyes de gradiente (Fradkov et al., 1999). En este caso, la transferencia de masa se formula como una función de un coeficiente global de transferencia de masa y una fuerza impulsora. Dicha fuerza impulsora se puede ver como la diferencia entre la concentración de saturación del SO_2 en la solución (C_{sat}) y la concentración actual de SO_2 en dicha solución (segundo invariante C):

$$F_5 = K_{TdeM} \cdot (C_{sat} - C) = k \cdot F_2 \cdot h \cdot (C_{sat} - C)$$

En esta expresión se ha reemplazado el coeficiente global de transferencia de masa (que ya incluía el área de transferencia) por una función del flujo de gas entrando a la torre F_2 , y la altura total de la torre h , que aparece como nuevo parámetro del modelo cuando dicho modelo se utiliza para diseño. Se tiene además que $C_{sat} = 0.016 \text{ mol } SO_2 / l$ (Mondal, 2007) es la concentración de saturación del SO_2 disuelto en el jugo, tomado como si fuera agua. Esto último no está muy alejado de la realidad, puesto que en el jugo no existen compuestos químicos que alteren demasiado dicha solubilidad (Hugot, 1986). Ahora, mediante el ajuste de datos experimentales que prescriben eficiencias de transferencia de hasta el 95% SO_2 gaseoso a H_2SO_3 solubilizado en torres entre 3.5 y 7.5 metros, se llega a que $k = 3615 \text{ m}^2 / \text{mol}$. Este valor fue calculado con datos de la fábrica Onésimo Redondo de Valladolid (de Prada et al., 1984) y de un ingenio azucarero centroamericano (Ingenio La Unión S.A., 2007). Si bien la primera es una planta de azúcar de remolacha y el segundo es un ingenio de azúcar de caña, se notó la similitud de los dos coeficientes debido a que ambos

jugos son soluciones acuosas de azúcares, que sólo difieren en algunos compuestos que están en menor concentración que los azúcares mismos (Hugot, 1986). Finalmente, aunque el fenómeno es dinámico, es decir, por algunos instantes puede detectarse disuelto en el jugo algo de SO_2 sin reaccionar (reacción química (1)), el tiempo característico de dicha dinámica es tan corto (sobre un segundo), que puede asumirse instantánea y por lo tanto, reemplazando la ecuación:

$$F_5 = k \cdot F_2 \cdot h \cdot (C_{sat} - C)$$

directamente en (6), (7) y (8), se obtiene:

$$F_3 \cdot \rho_3 = F_1 \cdot \rho_1 + k \cdot F_2 \cdot h \cdot (C_{sat} - C) \cdot \rho_5 \quad (9)$$

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{F_1}{V} X + \frac{F_1}{V} [Ca(OH)^+]_1 - \frac{\alpha \cdot k \cdot h \cdot C_{sat}}{V} F_2 + \frac{\alpha \cdot k \cdot h}{V} F_2 \cdot C \quad (10)$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{F_1}{V} C + \frac{k \cdot h \cdot C_{sat}}{V} F_2 - \frac{k \cdot h}{V} F_2 \cdot C \quad (11)$$

Las ecuaciones (10) y (11) forman la estructura dinámica del modelo, puesto que (9) es algebraica (estática).

Siguiendo con la búsqueda de ecuaciones constitutivas, se sabe que el ácido sulfuroso formado tras la disolución del SO_2 en el jugo no se descompone totalmente, sólo una parte α ioniza. Dicha parte se relaciona con la constante de equilibrio de la reacción química (2) según:

$$K_{eq-2} = \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[H_2SO_3]} = \frac{(\alpha \cdot [H_2SO_3]_{inicial})^2}{(1-\alpha) \cdot [H_2SO_3]_{inicial}}$$

Puesto que el ión SO_3^{2-} , el segundo invariante (C), corresponde a la totalidad del anión en el sistema, se puede reemplazar C por la $[H_2SO_3]_{inicial}$ y se llega a la siguiente expresión para la fracción disociada:

$$\alpha = \frac{-K_{eq-2} + \sqrt{(K_{eq-2})^2 + 4 \cdot K_{eq-2} \cdot C}}{2 \cdot C} \quad (12)$$

El valor de la K_{eq-2} se calcula en función de la temperatura absoluta en Kelvin, usando (Saboni y Alexandrova, 2001):

$$K_{eq-2} = 10^{\left(\frac{853}{T_{abs}-4.74}\right)} \quad (13)$$

Algo importante de indicar es que no se reemplaza la expresión para α que incluye la influencia de C , puesto que aumentaría la complejidad matemática del modelo innecesariamente. Sin embargo, (12) y (13) forman parte del modelo para la descripción del parámetro α en función del estado C .

La salida de todo el modelo es el pH del jugo, definido como: $pH = -\log([H^+])$, que implica despejar $[H^+]$. Para esta tarea, es posible utilizar la ecuación implícita típica de la aproximación

por invariantes para reacciones con una sola disociación del ácido débil (Lee, Lee and Park, 1994; Light and Truman 1997):

$$0 = -[H^+]^3 + (X - K_{eq}) \cdot [H^+]^2 + (X \cdot K_{eq} + C \cdot K_{eq} + K_w) \cdot [H^+] + (K_{eq} \cdot K_w)$$

Sin embargo, la reacción química (4), de interés en la sulfitadora, presenta una particularidad que permite simplificar el cálculo del pH. El primer invariante X, asociado con el balance de cargas en la solución, resulta por definición de invariantes, equivalente a “la suma de las concentraciones de todos los iones negativos que no participan en la reacción menos la suma de todos los iones positivos que no participan de la reacción” (Gustafsson, 1982). Justamente, en la reacción (4) no participa $[H^+]$ ni $[OH^-]$, y de este modo una formulación equivalente del primer estado es $X = [OH^-] - [H^+]$. Recordando además que la constante de equilibrio del agua es $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, se puede despejar $[OH^-]$ y reemplazar en la definición equivalente de X, para llega a:

$$[H^+]^2 + X \cdot [H^+] - K_w = 0, \text{ cuya solución es:}$$

$$[H^+] = \frac{-X \pm \sqrt{X^2 + 4K_w}}{2} = \frac{X}{2} \cdot \left[-1 + \text{sign}(X) \cdot \sqrt{1 + \frac{4K_w}{X^2}} \right] \quad (14)$$

que como se ve, se transformó a una forma factorizada para evaluar mejor los signos de los términos y anteponer al radical un operador signo sobre X, que evite valores de concentración negativos inexistentes en la realidad. La constante de disociación del agua K_w , se calcula (en función de la temperatura absoluta en Kelvin) con (Saludes y Fuente, 2007):

$$K_w = 0.45344659 \cdot \exp\left(\frac{-19010.7323}{R \cdot T_{abs}}\right) \quad (15)$$

8. Verificar los Grados de Libertad del modelo ($GL = \# \text{ Ecuaciones} - \# \text{ Incógnitas}$). El MSBF final está constituido por las ecuaciones diferenciales (10) y (11), y las ecuaciones de apoyo y constitutivas (9), (12) y (14). El modelo contiene cinco (5) incógnitas: La variable de salida $[H^+]$ (o bien pH), los estados X y C, el coeficiente de disociación α , y el flujo de salida F_3 , con lo cual se puede decir que el modelo es coherente y con $GL=0$. La concentración de ión calcio a la entrada y los flujos de alimentación (F_1 y F_2), son las variables externas (entradas) por lo tanto no deben ser descritas por el modelo y no se cuentan como incógnitas. El volumen (V), la constante asociada con la transferencia de masa (k), y la altura de la torre (h) son datos conocidos. En la Figura 3 se muestra el Diagrama de Flujo de Información (DFI) que representa al modelo dinámico de la sulfitadora. Las flechas que inician en puntos negros simbolizan los parámetros o constantes, mientras que las flechas normales indican las variables y parámetros del modelo.

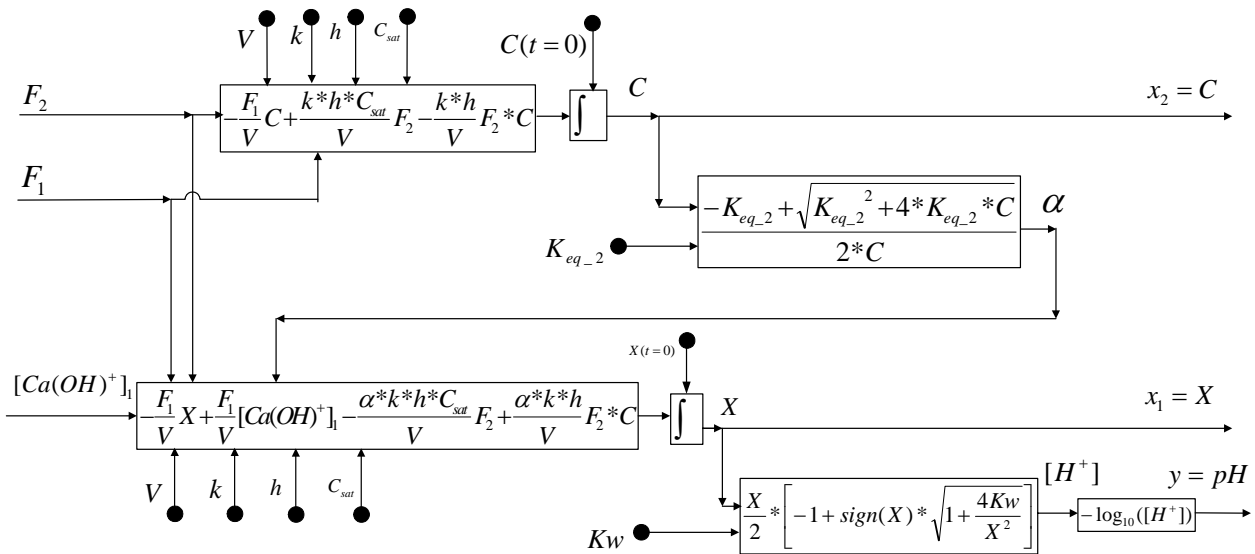


Figura 3. Representación del modelo de la sulfitadora en un diagrama de flujo de información.

9. Obtener el modelo computacional o solución del modelo matemático. La resolución de las ecuaciones diferenciales y algebraicas simultáneas se hizo con Matlab®, usando el método de resolución ode45, nativo de Matlab. Las diferentes condiciones para la simulación se determinaron buscando que ayudaran en la validación del modelo, tal y como se discute en la sección 5.

10. Validar el modelo para diferentes condiciones y evaluar su desempeño. La validación del modelo matemático se hizo como se muestra en 5.

5. SIMULACIÓN DEL MODELO Y VALIDACIÓN CUALITATIVA

La validación del modelo se realizó mediante simulaciones de la operación de la torre con la condición real del proceso en un ingenio azucarero (Ingenio La Unión S.A., 2007). Puesto que sólo se tienen los datos de entrada y salida del proceso en el estado estacionario, las simulaciones se efectuaron para verificar tales condiciones ante dos perturbaciones: una de caudal de alimentación a los 300 segundos y otra de pH de entrada a los 600 segundos. La primera perturbación que se aplicó fue un incremento del 80% del flujo de entrada, condición corriente en los ingenios que tienen varios molinos de caña operando en paralelo. La segunda perturbación fue un incremento de 3.0 unidades en el pH de entrada, para simular la operación de la sulfitadora con un tanque de encalado previo. Como no se dispone de datos en tiempo real de los puntos intermedios de las diferentes curvas, la validación de esas posiciones intermedias se realiza de manera cualitativa, observando si el comportamiento de los tramos intermedios de las curvas corresponde con lo esperado para este tipo de procesos.

Las Figuras 4 a 7 presentan los resultados de simulación. El comportamiento de los estados sólo se puede apreciar en simulación, puesto que no se miden en la realidad industrial. En cambio, el valor del pH de salida de la sulfitadora sí es medible. En este caso se opera con el punto de ajuste real: $pH=5.0$. Las simulaciones mostradas incluyen el efecto de un controlador PID de pH que manipula el flujo de humos (F_2). La sintonía del controlador se realizó por tanteo y error, puesto que el objetivo del controlador es sólo permitir que aparezcan los efectos de la acción de control en los estados y la salida.

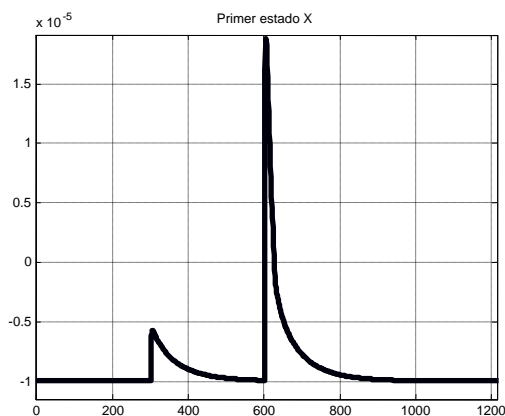


Figura 4. Respuesta del primer estado (X) ante la perturbación aplicada.

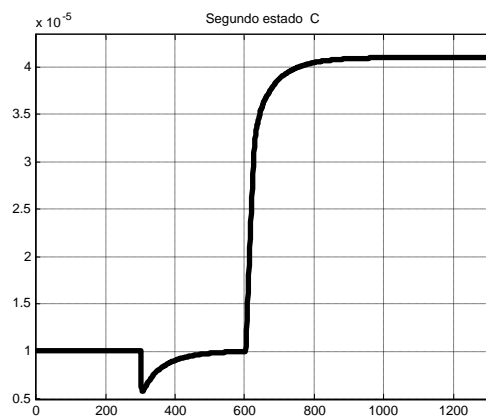


Figura 5. Respuesta del segundo estado (C) ante la perturbación aplicada.

Se realizaron algunos cálculos de la cantidad de ión H^+ (pH) y cantidad de SO_2 disuelto, contando con los datos reales de operación de la torre de sulfitación y utilizando las eficiencias típicas de disolución dadas en la literatura. Los resultados obtenidos indican errores bajos del modelo (7 a 10%), en su comportamiento dinámico y estático. Esto demuestra el ajuste del modelo con los datos de planta para las dos condiciones (antes de la perturbación y luego de la perturbación).

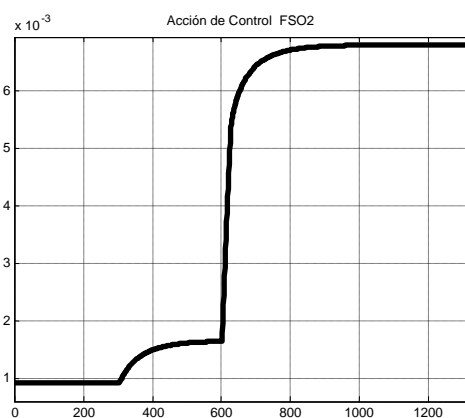


Figura 6. Comportamiento de la acción de control (Flujo de humos F_2) en respuesta a la perturbación aplicada.

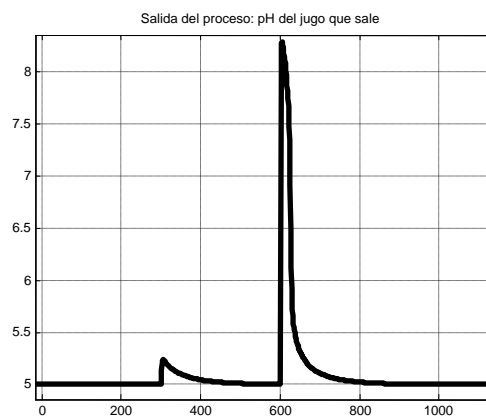


Figura 7. pH de salida de la sulfitadora ante la perturbación aplicada.

6. CONCLUSIÓN

Se presentó un procedimiento para la obtención de Modelos Semifísicos de Base Fenomenológica (MSBF) para procesos químicos y biotecnológicos. La metodología se probó en la construcción de un MSBF para una torre de sulfitación en un ingenio azucarero. Se obtuvo un ajuste adecuado entre el modelo y los datos disponibles de estado estacionario del proceso real, así como con el comportamiento dinámico esperado. La utilidad del MSBF obtenido se evidencia cuando se piensa en aplicaciones de diseño simultáneo del proceso y su control, así como en la optimización de la operación del proceso. El procedimiento propuesto muestra un camino intuitivo desde los balances de materia, energía y cantidad de movimiento, que conduce directamente a un modelo en el espacio de estados del proceso.

APÉNDICE

A continuación se presenta una tabla con los símbolos utilizados para identificar las variables en el presente trabajo.

Tabla 2. Lista de Símbolos

Símbolo	Nombre
X	Invariante de reacción dado por: [Ca(OH) ⁺] - [HSO ₃ ⁻]
C	Invariante de reacción dado por: [HSO ₃ ⁻] + [H ₂ SO ₃]
F_i	Flujo volumétrico de la corriente i (subíndice i corresponde a lo señalado en la Figura 2)
M_{jugo}	Masa de jugo en el depósito de la sulfitadora
ρ_i	Densidad de la corriente i
α	grado de disociación del ácido sulfuroso
V_{jugo}	Volumen de jugo en el depósito (l)
k	Coefficiente de transferencia de mas
h	Altura de la torre sulfitadora
K_w	constante de disociación del agua
$K_{eq,2}$	Constante de equilibrio
T_{abs}	Temperatura del sistema (K)

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Red de Automatización y Control de la Industria de Transformación de la Caña de Azúcar. Red temática CYTED (506RT0303). Área temática de tecnologías para la información y comunicaciones. El proyecto DPI2006-15716-C02-01 del MCYT (España) y el proyecto DI-CAI-002-05 del Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar (Venezuela). Los autores también expresan gratitud a los Ingenieros del Ingenio La Unión S.A. de Guatemala, por toda la información brindada, y a los Ingenieros de InCauca de Colombia por algunos comentarios sobre el proceso de Clarificación y sobre la estructura del modelo.

REFERENCIAS

Alonso A.A. and Ydstie, B.E. (1996). Process systems, passivity and the second law of thermodynamics. *Computers and Chemical Engineering*. **20**.

- Alvarez, H., Londoño, C., di Sciascio, F. and Carelli, R. (2001). pH Neutralization process as a benchmark for testing nonlinear controllers. *Ind. & Eng. Chem. Res.* **Vol. 40**.
- Asbjørnsen, O.A. (1972). Reaction invariants in the control of continuous chemical reactors. *Chem Eng. Science*, **Vol. 27**.
- Bandyopadhyay, A. and Biswas, M.N. (2007). Modeling of SO₂ scrubbing in spray towers. *Science of the total environment*. No. 383.
- Basmadjian, D. (1999). *The art of modeling in science and engineering*. Chapman & Hall/CRC.
- Beg, S.A., Rehman, S.O. and Hassan, M.H. (1991). Theoretical analysis of gas stripping performance of spray towers. *Chem. Eng. Technol.* **Vol. 14**.
- Bequette, W. (1998). *Process Dynamics: Modeling, Analysis and Simulation*. Prentice Hall.
- Biegler, I., Grossman, E. and Westerberg, A. (1997). *Systematic methods of chemical process design*. Prentice Hall.
- Cenicafña. (2006). Valores objetivos para la extracción de sacarosa en el proceso de molienda de caña de azúcar. Carta trimestral. No. 2 de 2006. *Centro de Investigación de la Caña de Azúcar de Colombia* (Cenicafña).
- de Prada, C., Vega, P. and Alonso, L. (1984). Modeling and simulation of a sulfitation tower for adaptive control. *Proceedings of the 11th IASTED Conference on Applied Modeling and Simulation*.
- Díaz, A. (1996). *Optimización heurística y redes neuronales*. Ed. Paraninfo.
- Fjeld, M., Asbjørnsen, O.A. and Astrom, K.J. (1974). Reaction invariants and their importance in the analysis of eigenvectors, state observability and controllability of the continuous stirred tank reactor. *Chem Eng. Sci.* **Vol. 29**.
- Fradkov, A., Miroshnik, I. and Nikiforov, V. (1999). *Nonlinear and Adaptive Control of Complex Systems*. Kluwer Academic Publishers.
- Gustaffson, T.K. (1982). Calculation of the pH value of mixtures. *Chem. Eng. Sci.* **Vol. 37**. No. 3.
- Gustaffson, T.K. and Waller, K.V. (1983). Dynamic modeling and reaction invariant control of pH. *Chem. Eng. Sci.* **Vol. 38**. No. 3.
- Hangos, K. and Cameron, I. (2001). *Process Modelling and model analysis*. Academic Press.
- Himmelblau, D. (1996). *Principles and calculations in chemical engineering*. Prentice-Hall.
- Hugot, E. (1986) *Handbook of cane sugar engineering*. Elsevier.
- Ingham, J. Dunn, I., Heinzle, E., Presnosil, J. and Snape, J. (2007). *Chemical Engineering Dynamics*. Wiley-VCH.
- Ingenio La Unión S.A. (2007). Datos zafra 2006-2007. *Comunicación personal*. Guatemala.
- Kalman, R.E. (1960). On the General Theory of Control System. *Proc. First IFAC Congress*. Moscow.
- Lee, S., Lee, J. and Park, S. (1994). Nonlinear self-tuning regulator for pH systems. *Automatica*. **Vol. 30**, No. 10.
- Light, Truman S. (1997). Industrial use and application of ion selective electrodes. *J. of Chemical Education*. **Vol. 74**.
- Ljung, L. and Glad, T. (1997). *Modeling of dynamic systems*. Prentice Hall.
- Mondal, M.K. (2007). Experimental determination of dissociation constant, Henry's constant, heat of reaction, SO₂ absorbed and gas bubble-liquid interfacial area for dilute sulphur dioxide absorption into water. *Fluid Phase Equilibria*. No. 253.

- Puigjaner, L., Ollero, P., de Prada, C y Jimenez, L. (2006). *Estrategias de Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos*, Editorial Síntesis.
- Saboni, A. and Alexandrova, S. (2001). Sulfur dioxide absorption and desorption by water drops. *Chem. Eng. Journal*. **Vol. 84**, No. 3.
- Saludes, S. y Fuente, M.J. (2007). “Control IMC no lineal tolerante a fallos”. *Rev. Iberoamericana de Automática e Informática Industrial*, **Vol. 4**, No. 2.
- Seider, W., Seader, J. and Lewin, D. (2003). Product and process design principles: synthesis, analysis and evaluation. John Wiley and Sons.