

INTRODUCCIÓN

La Tierra es nuestro medio ambiente. En él se incluyen todas las cosas que nos rodean y todas las condiciones que afectan a nuestra vida. Durante el corto tiempo que el hombre habita en este planeta, ha aprendido a alterar la naturaleza y aprovecharla para proveer sus necesidades de toda clase (Jackson, 1978). Igualmente Jackson se pregunta si los seres humanos de todo el mundo deben plantearse una interrogante ¿Puede el planeta soportar tanta contaminación?.

Según un reportaje de la Agencia Digital de Noticias (ADNmundo) (Sánchez, 2006), la ONU afirma que el problema de las aguas residuales es más serio de lo que parece. Constituye uno de los mayores problemas que amenazan los ecosistemas marinos en todo el planeta, alcanzando hasta cifras del 85% de contaminación. La minería, la industria y la quema de combustibles fósiles para el transporte y la generación de energía son las principales fuentes de contaminación.

Los textiles son productos de consumo masivo que se venden en grandes cantidades a nivel mundial. La industria que los produce se dedica a la elaboración de ropa, tela, hilos y fibras (Ivester, 2008). El principal problema medioambiental del sector textil en todos los países es su elevado uso de agua. Utilizan este recurso para limpiar las materias primas y durante todo el proceso de producción generando como consecuencia, grandes volúmenes de vertidos que, además, son muy contaminantes (Verda, 2000).

Zhang y cols. (2006) establecieron que el agua residual de la industria textil tiene que limpiarse de grasa, aceite, colorantes y otros productos químicos porque de lo contrario se convierte en una preocupación ambiental que puede causar contaminación y posteriores efectos cancerígenos en la salud de las personas.

En Venezuela, industrias importantes como Telares Maracay, Grupo Mantex, Geo Pol de Venezuela, Ingeniería Textil, ofrece productos textiles de primera calidad, emplean una variedad de tintes y otros compuestos químicos incluidos los ácidos, bases, sales, agentes humecedores y colorantes; muchos de estos son desechados junto con el agua como efluentes, en menor o mayor concentración causando alteración en el recurso hídrico (Bailly, 1996).

En la actualidad, es importante desarrollar opciones que conlleven a mejorar el ambiente en pro de la naturaleza y de la población que habita en ella. Que mejor alternativa el realizar un estudio aunado a un control de procesos, usando la capacidad de las computadoras para llevar a cabo determinadas tareas y de esta manera controlar la secuencia de las operaciones sin intervención humana (Moreno *et al*, 2001). Se plantea estudiar las características cinéticas del tratamiento de aguas residuales mediante la Reacción de Fenton, tratamiento utilizado para contrarrestar la presencia de compuestos no-biodegradables y luego desarrollar un proceso de filtración de los resultados obtenidos con el fin de optimizar el tratamiento, estimando parámetros desconocidos con la finalidad de llevar el proceso al estado deseado.

Por ello este proyecto de investigación está estructurado de la siguiente manera: el Capítulo I corresponde al problema, justificación, los objetivos, variables de la investigación e hipótesis. El Capítulo II, contiene los antecedentes más destacados vinculados con el tema de estudio y también los conceptos teóricos que dan cimiento y sustentan el trabajo de investigación. El Capítulo III, los materiales y métodos. En el Capítulo IV, se presentan los resultados y discusión, mediante tablas, gráficas entre otros. Por último se dan las conclusiones de la investigación y algunas recomendaciones.

CAPÍTULO I EL PROBLEMA

I.1. Planteamiento del Problema

El proceso de purificación del agua residual de la industria textil consiste de una serie de tratamientos tales como: filtración, neutralización, floculación y un tratamiento fisicoquímico que conlleva a un destintado o decoloración del agua por un proceso de oxidación, adsorción o cualquier otro procedimiento (Lenttech, 2008).

Como consecuencia de las operaciones húmedas en una planta textil, el agua residual está compuesta por características como: almidones, dextrinas, gomas, glucosa, ceras, pectinas, alcoholes, ácidos grasos, ácido acético, jabones, detergentes, hidróxido de sodio, carbonatos, sulfuros, cloruros, colorantes y pigmentos, peróxidos etc. Muchos de estos compuestos no pueden ser degradados por métodos biológicos tradicionales por lo que es necesario desarrollar nuevas alternativas (Salas, 2003).

De acuerdo a Yagüe (2001), unos de los contaminantes que tienen en común las industrias textiles es el color. Este parámetro normalmente es difícil de eliminar y cada vez es necesario evitar vertidos de efluentes industriales en el agua que contenga color y por lo tanto como norma debe ser eliminado.

Ante esta situación se plantea la necesidad de desarrollar un tratamiento efectivo para contrarrestar la presencia de compuestos no-biodegradables a través de un proceso de oxidación conocido como el Reactivo de Fenton que degrada al agente contaminante, lo decolora y disminuye su toxicidad; todo esto con la intención de promover nuevas opciones a la industria textil en el reciclaje de agua residual, para reutilizarla nuevamente y lograr de esta manera la satisfacción de la sociedad al poder

consumir agua de buena calidad. Posteriormente se estudiará la cinética y se aplicará distintas medidas de ruido al proceso, a través de los filtros de Kalman, cuya finalidad es resolver procesos de sistemas lineales y no-lineales; se utilizan en distintos campos de la investigación particularmente en el área de automatización con el propósito de estimar el estado real del proceso y los parámetros desconocidos.

Sun y cols. (2008) describen que desde décadas pasadas, la reacción de Fenton ha demostrado ser un tratamiento efectivo para las aguas residuales, ha servido para degradar una variedad de compuestos orgánicos sin producir sustancias tóxicas, mejorando el ambiente marino. En este estudio se pretende mejorar el proceso a través del estudio de la cinética, evaluando así los parámetros más importantes. Luego se plasmarán los datos en un programa computacional a través de filtros para comprobar la cinética obtenida en el laboratorio. De esta manera, se obtendrá un nuevo logro en el campo de la investigación automatizada, por no aplicarse en la actualidad de forma relacionada los filtros de Kalman y el proceso Fenton.

Por esta razón, los objetivos de esta investigación fueron en primer lugar: estudiar parámetros cinéticos en la decoloración del naranja de metilo (NM) mediante la reacción de Fenton y en segundo lugar comparar los filtros “Extended Kalman Filter” (EKF) y “Unscented Kalman Filter” (UKF) con la finalidad de responder las siguientes preguntas:

- 1.- ¿Qué efecto se genera en una solución de naranja de metilo al agregar el Reactivo de Fenton?
- 2.- ¿Cuál es la concentración óptima de H_2O_2 , Fe^{+2} y NM que puede usarse para un tratamiento eficiente y económico?

3.- ¿Qué efecto genera el Reactivo de Fenton en una solución de NM que se encuentra a diferentes temperaturas?

4.- ¿Cuál es el efecto que puede causar la presencia de NaCl en una solución de NM al agregar el reactivo de Fenton?

5.- ¿Cómo cambia el pH en una solución de naranja de metilo al agregar el reactivo de Fenton?

6.- ¿Cuál es el desempeño que tiene los filtros EKF y UKF en un reactor químico de Fenton al agregar distintas medidas de ruido?

7.- ¿Cuál es el desempeño que tiene los filtros EKF y UKF en un reactor químico para estimar los parámetros cinéticos?

I.2. Objetivos de la Investigación

I.2.1. Objetivo General:

“Estudiar los parámetros cinéticos y comparar los filtros “Extended Kalman Filter” (EKF) y “Unscented Kalman Filter” (UKF) en la decoloración del Naranja de Metilo mediante la Reacción de Fenton.

I.2.2. Objetivos Específicos:

1.- Determinar las condiciones óptimas (concentración de H_2O_2 , Fe^{+2} , y NM) para la decoloración del NM por la acción del reactivo de Fenton.

2.- Estudiar el efecto de la temperatura en la decoloración del NM mediante el reactivo de Fenton.

3.- Estudiar el efecto del NaCl sobre la decoloración del NM mediante el reactivo de Fenton.

4.- Estudiar el efecto del pH en la decoloración del NM mediante el reactivo de Fenton.

5.- Determinar los parámetros cinéticos de la decoloración del NM por la reacción de Fenton.

6.- Comparar los filtros EKF y UKF sobre la cinética de la decoloración del NM para diferentes medidas de ruido.

7.- Estimar los parámetros cinéticos a través de los filtros EKF y UKF para el proceso de decoloración del NM.

I.3. Justificación e Importancia

De acuerdo a Zazo y col. (2005), la depuración efectiva de las aguas residuales industriales se ha convertido en una preocupación creciente en las últimas décadas. Los efluentes de la industria textil contiene contaminantes tóxicos y resistentes a los tratamientos biológicos tradicionales de aguas residuales, por lo que es necesario desarrollar nuevas tecnologías.

Tal es el caso del reactivo de Fenton, un tratamiento que puede destruir muchos contaminantes del agua a bajo costo. El manejo sencillo de los reactivos y el poco equipo utilizado hacen del mismo un proceso efectivo.

Parte de los inconvenientes del proceso Fenton son un alto consumo de H_2O_2 , exceso de catalizador para agilizar la reacción y la necesidad de eliminar el hierro añadido, lo que genera etapas adicionales al tratamiento que incrementa el costo (Zazo *et al*, 2005). Es importante comprender que el tratamiento de aguas residuales de la industria textil implica un laborioso trabajo por parte de sus empleadores. Por ello el proceso de purificación con el reactivo de Fenton representa un valioso aporte al mejoramiento de aguas contaminadas, beneficiando de esta manera a la sociedad, con agua más pura y libre de sustancias tóxicas; es un mecanismo económico que puede ser empleado por todas las industrias para evitar daños al ambiente.

En la actualidad es necesario educar a la población en general, a las instituciones y los diversos organismos en la aplicación de este procedimiento para reducir el déficit de agua potable en el país.

I.4. Variables de la Investigación

En esta etapa de investigación es imprescindible definir los términos o variables que están siendo incluidas (Arenas, 2006).

La investigación se fundamenta en el paradigma positivista, el cual busca la causa y establece relaciones causa – efecto junto a indicadores que midan las variables y permitan establecer una hipótesis (Arias, 1999). De acuerdo a Hernández y col. (2000), una variable se define como una propiedad que pueda variar y cuya

variación es susceptible de medirse. La clasificación que puede hacerse de las variables es la siguiente:

1.- *Variable independiente*: Es la variable determinante.

“El Reactor de Fenton”.

2.- *Variable dependiente*: Es la variable producida o inducida por la variable independiente.

“Decoloración del Naranja de Metilo”.

3.- *Variable intervinientes*: Referidas a factores externos que cambian las variables independiente y dependiente

“Temperatura, concentración, pH, medidas de ruido aplicada mediante los filtros”.

I.5. Hipótesis

“Si el Reactor de Fenton es efectivo, entonces producirá la decoloración del Naranja de Metilo, en una manera que pueden ser estudiadas las características cinéticas del proceso y la factibilidad del uso de filtros, mejorando el tratamiento de aguas residuales”.

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

II.1. Antecedentes de la investigación

II.1.1. Reacción de Fenton

Huang y Chen (2004) estudiaron la reacción de Fenton con bajas concentraciones de hierro con la finalidad de oxidar tres azocompuestos (Rojo MX-5B, Negro 5, y Naranja G). Demostraron que el Reactivo de Fenton puede remover completamente el color de esos tintes, así como también minimizar la formación de lodo. Encontraron los niveles óptimos de H_2O_2 , el rango de pH de la reacción.

Zhang y cols. (2006) lograron la decoloración del naranja de metilo combinando ozono y radiaciones ultrasónicas. Analizaron la concentración inicial del azocompuesto, el pH y el efecto limpiador de los radicales hidroxilos. El modelo cinético propuesto por estos autores alcanzó el primer orden y la proporción de decoloración del azocompuesto se incrementó con el poder ultrasónico y también influyó el flujo de gas ozono y su concentración, lo que indicó, en este caso en particular, que la baja frecuencia de ultrasonido y mayor proceso de ozonización para la decoloración de naranja de metilo fue principalmente una reacción directa en lugar de reacción a través de radicales.

Tantak y Chaudhari (2006) usaron dos etapas de tratamiento en la degradación de los siguientes azocompuestos: Negro 5, Azul 13 y Ácido de Naranja 7. En la primera etapa usaron el reactivo de Fenton, mientras que en la segunda, reactores batch aeróbicos como proceso biológico. Estos autores evaluaron el efecto del pH en

el proceso de oxidación de Fenton y encontraron que el valor óptimo de pH fue 3. Para determinar el grado de degradación del tinte usaron la demanda química de oxígeno (DQO) y la reducción de las aminas, afirmando que el proceso de Fenton debe acoplarse al proceso aeróbico como método viable y adicional, para lograr una degradación más eficaz del tinte.

Lodha y Chaudhari (2007) optimizaron el tratamiento Fenton – biológico en la degradación de soluciones acuosas de tintes. Evaluaron el tratamiento con diversos azocompuestos mejorando las dosis óptimas de Fe^{+2} , H_2O_2 y el valor óptimo del pH. Como el principal problema del proceso Fenton es la generación de lodo, este grupo de investigación pudo minimizarlo. Afirmaron que el tratamiento Fenton – biológico es efectivo y una opción económica en el tratamiento de compuestos recalcitrantes.

El trabajo presentado por Lucas y cols. (2007) se basó en el estudio de la decoloración del azocompuesto Negro 5 en solución acuosa combinando el proceso avanzado de oxidación de Fenton, seguido de un proceso aeróbico biológico (*Candida oleophila*). Establecieron comparaciones usando cada proceso por separado y unidos, concluyendo que el segundo tratamiento remueve cerca del 91% del color.

Sun y cols. (2008) establecieron las condiciones de operación del proceso de oxidación de Fenton en el tratamiento de aguas residuales. Evaluaron el valor de pH, dosis de H_2O_2 y Fe^{+2} , temperatura, presencia del ión cloruro y concentración del tinte. Con la data experimental demostraron una cinética de segundo orden. Lograron una decoloración cercana al 94,6% y generaron un aporte de conocimientos al tratamiento de aguas residuales con el uso del proceso Fenton.

II.1.2. Filtros en Ingeniería

Bandyopadhyay y cols. (2003) realizaron una investigación cuya finalidad era estimar parámetros y estados desconocidos de un modelo en tiempo continuo en presencia de entradas de ruido a través de algoritmos conocidos como el filtro de Kalman Extendido (EKF, por sus siglas en inglés). Los resultados observados fueron que el filtro EKF da una buena estimación de los estados y parámetros; además la convergencia se alcanza en muy poco tiempo.

Ahora bien, LaViola (2003) hizo una comparación entre los filtros de Kalman No Escencial (UKF por sus siglas en inglés) y el Extendido para la estimación del movimiento de la cabeza y la mano de un ser humano. El autor examinó el movimiento de la cabeza humana y la orientación de una mano mostrando que el filtro UKF funciona equivalentemente con el filtro EKF para la estimación del movimiento pero concluyó que el EKF es la mejor opción para la estimación de las aplicaciones en la realidad virtual, ya que el sistema se comporta de manera casi lineal.

Por otro lado, Romanenko y Castro (2004) afirmaron que el filtro de Kalman se usa principalmente para la estimación de procesos sobre todo en Ingeniería Química y trabajaron con una simulación no lineal con la finalidad de estimar el estado a través de los filtros de Kalman No Escencial y Extendido, mediante sus algoritmos de cálculo, demostrando que el filtro UKF genera mejores resultados en los cálculos numéricos, por no ser necesario aplicar el proceso de linealización.

Pramod y cols. (2006) describen un nuevo método donde simplemente combinaron los efectos potenciales que tiene el “Filtro de Kalman No Escencial” (UKF) y la técnica llamada “Reconciliación Recurrente de Data Dinámica No lineal” (RNDDR), obteniendo un nuevo método al que denominaron “Reconciliación No

Escencial Recurrente de Data Dinámica No Lineal” (URNDDR). Demostraron que ésta técnica direcciona todos los intereses, debido a la presencia de la no linealidad y coacciones dentro de un marco de valoración recurrente, resultando muy efectivo para el cálculo de los estados y estimación de procesos en casos de que la dinámica sea no lineal.

II.2. Bases Teóricas

II.2.1. Aguas Residuales y Reactivo de Fenton

El agua es un recurso indispensable para los seres vivos y para los humanos. Este recurso es utilizado por Venezuela y el mundo entero especialmente en la industria (Brack y Mendiola, 2000).

La industria es muy intensiva en el uso del agua para purificar las materias primas y para limpiar con chorros de agua durante todo el proceso de producción (Rossi *et al*, 1999). El agua residual producida tiene que ser limpiada de grasa, aceite, colorantes y otros productos químicos, que se utilizan durante los diferentes pasos de la producción porque de lo contrario, se convierte en una preocupación ambiental que puede causar contaminación y posteriores efectos cancerígenos en la salud de las personas (Zhang *et al*, 2006).

La industria textil comprende procesos y tratamientos específicos destinados a dar hilos, y a los tejidos, propiedades y características concretas utilizando varios métodos fisicoquímicos. Una vez confeccionados tanto los hilos como los tejidos, estos se llevan a un proceso de tintado con la finalidad de darle un color al gusto de la clientela. Para ellos, se recurre a productos químicos artificiales tales como: los colorantes azoicos (Domínguez, 2008).

Robinson y cols. (1991) afirman que los colorantes azoicos deben su color a la presencia de un grupo azo conjugado con anillos aromáticos por ambos extremos. Se ha cuestionado su uso porque muchos de estos colorantes han demostrados ser cancerígenos, tal es el caso del naranja de metilo (**Figura 1**), compuesto usado en preparaciones farmacéuticas, colorante de teñido al 5% y determinante de la alcalinidad del fango en procedimientos petroleros.

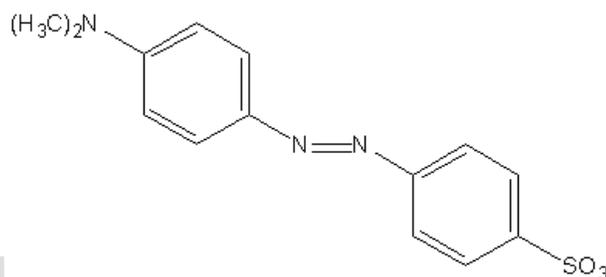


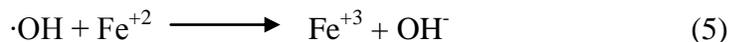
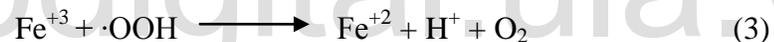
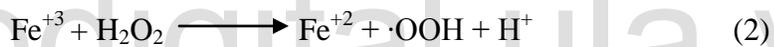
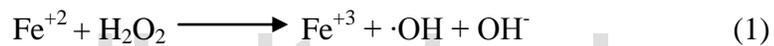
Figura 1. Molécula del Naranja de Metilo.

Han transcurrido ya varias décadas desde que el químico H. J. H. Fenton descubriera la oxidación de muchas moléculas orgánicas en solución acuosa por el agregado simultáneo de un catalizador de hierro soluble en agua y peróxido de hidrógeno. Investigaciones recientes han permitido comprobar que el agente responsable de la oxidación es el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Este radical libre es en extremo reactivo y se forma por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en un medio ácido (Martínez y López, 2001).

Lenttech (2008) comenta que a partir de este descubrimiento, la reacción de Fenton se utiliza para tratar una gran variedad de contaminantes, tal es el caso de las aguas residuales de la industria textil con las siguientes acciones:

- 1.- Decoloración de la solución
- 2.- Destrucción orgánica del agente contaminante
- 3.- Reducción de la toxicidad
- 4.- Retiro del olor
- 5.- Destrucción de la resina en lodos radiactivamente contaminados

Fenton demostró que después de la adición del hierro y del peróxido de hidrógeno, los mismos van a reaccionar juntos para generar algunos radicales del grupo hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) como se muestra en las siguientes ecuaciones (Sun *et al*, 2008):



Lo mencionado anteriormente conlleva a distintos requerimientos; tales parámetros son de acuerdo a Lenttech (2008):

- Ajustar el pH entre 3-5. Si el pH es demasiado alto se origina el precipitado del hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y se descompone el H_2O_2 a oxígeno. Según Sun y cols (2006) el pH óptimo se encuentra entre 3 y 6.
- Adición del catalizador hierro como solución de FeSO_4 y adición lentamente de H_2O_2 .

El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es una combinación del compuesto hidrógeno y oxígeno (**Figura 2**). En altas concentraciones, puede ser inestable y enteramente venenoso. En bajas concentraciones, como los encontramos cotidianamente es un buen desinfectante y antiséptico. Tiene muchos usos, entre los que se destaca la purificación del agua. (Holetzky, 2003).

Asimismo Holetzky (2003) menciona que el peróxido de hidrógeno es soluble en agua y al añadirlo en esta, incrementa la producción de iones oxígenos, ayudando a eliminar los contaminantes peligrosos. Es usado en piscinas y lugares donde es necesaria la purificación de agua. Este compuesto puede ser usado para ciertos propósitos ambientales e industriales ya que tiene buenos efectos de blanqueamiento, pero se debe ser muy cuidadoso porque a altas concentraciones puede desencadenar fuertes reacciones químicas cuando interactúan con otros agentes, destruyendo la salud de las personas que trabajan con él.

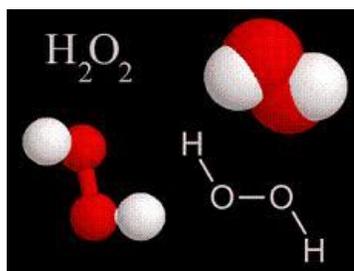


Figura 2. Molécula del Peróxido de Hidrógeno.

La Enciclopedia Británica (2008) explica que el catalizador principal es el sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) por ser comparativamente más económico que otros. Es obtenido como un subproducto de procesos industriales usando el mineral hierro que ha sido tratado con ácido sulfúrico (**Figura 3**). Se utiliza

como material de sustento para la manufactura de varios componentes ferrosos, como un agente reductor; también es empleado en la fabricación de tintas, fertilizantes y pesticidas y en la purificación del agua.



Figura 3. Cristales de Sulfato de Hierro Heptahidratado.

www.bdigital.ula.ve

II.2.2. Filtración de procesos en ingeniería

La filtración es un proceso eficiente en muchas situaciones en ingeniería y sistemas integrados. Un buen algoritmo de filtración puede quitar el ruido de señales electromagnéticas mientras conserva la información útil (Dan, 2001).

De acuerdo a Welch y Bishop (2006), R. E. Kalman en 1960, publicó su famosa investigación describiendo una solución al problema de los filtros en sistemas lineales. Desde ese tiempo, debido en gran parte a los avances en la computación digital, el filtro de Kalman ha sido materia para extensivas investigaciones y aplicaciones, particularmente en el área de la automatización.

El filtro de Kalman ha sido usado extensivamente en procedimientos de data en los procesos dinámicos (Gao et al, 1991). Es una serie de ecuaciones matemáticas

que genera un medio computacional eficiente para estimar el estado de un proceso en una forma que minimiza el error cuadrático. El filtro es muy poderoso en algunos aspectos, soporta estimaciones de pasado, presente y aún estados futuros y puede inclusive precisar la naturaleza de un sistema desconocido (Welch y Bishop, 2006).

En la **Figura 4** se explica las condiciones típicas de la aplicación del filtro de Kalman (Ribeiro, 2004):

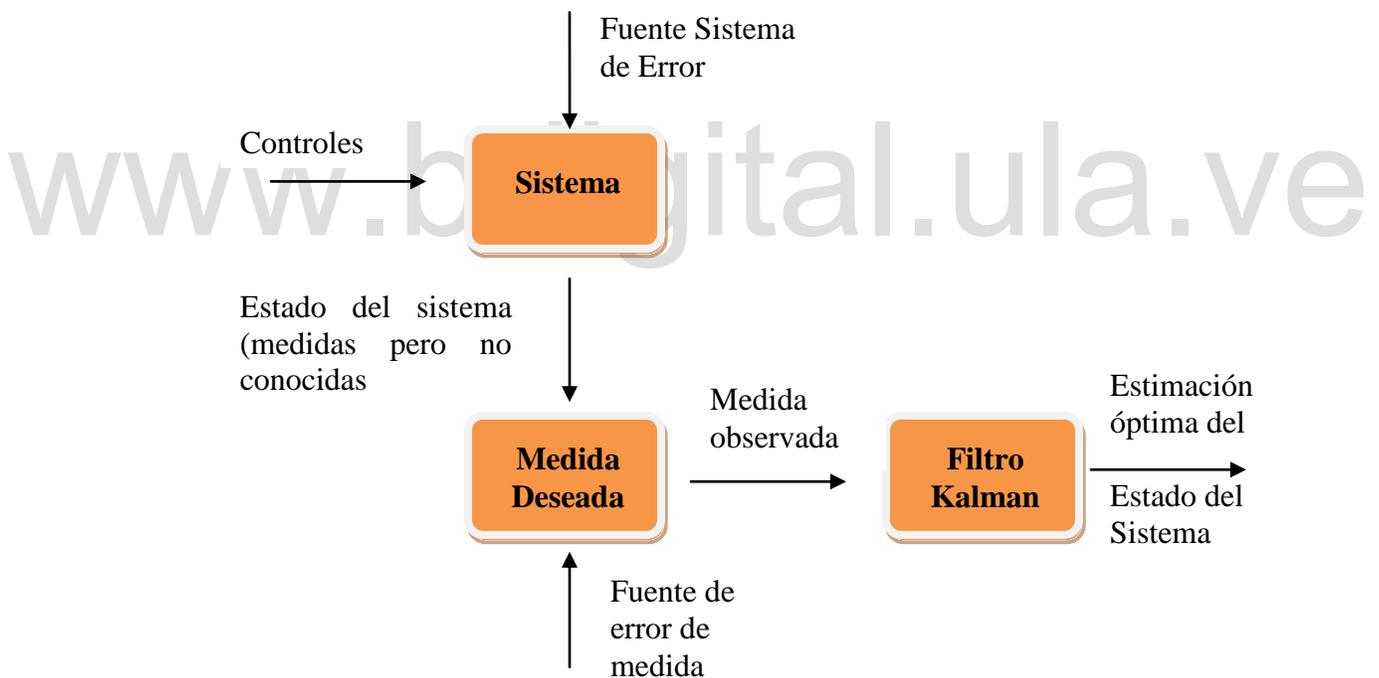


Figura 4. Algoritmo sencillo de cálculo del Filtro de Kalman.

Ribeiro (2004) afirma que la **Figura 4** ilustra la aplicación en la cual el filtro de Kalman es usado. Un sistema físico se maneja por una serie de entradas externas o controles, y las salidas se evalúan por la medida deseada o sensores tal que el conocimiento en el comportamiento del sistema es únicamente dado por las entradas y las salidas observadas. Las observaciones transportan los errores e incertidumbres en el proceso, particularmente el ruido del sensor y los errores del sistema.

El filtro de Kalman direcciona el problema general a una estimación del estado por una estocástica lineal de ecuaciones diferenciales. Cuando el proceso a ser estimado y la medida relacionada del proceso es no lineal, un filtro de Kalman que linealiza la medida común y la covarianza, es referido como el *filtro de Kalman Extendido o Extended Kalman Filter (EKF)* (Welch y Bishop, 2006).

EKF da una aproximación de la estimación óptima en el caso de que la dinámica del sistema sea no lineal (Ribeiro, 2004). Asimismo, LaViola (2003), expone que el filtro EKF es una serie de ecuaciones matemáticas las cuales usan un modelo de proceso subyacente para hacer una estimación del estado común de un sistema y luego corregir la estimación usando cualquier sensor de medida disponible. Usando este mecanismo de predicción – corrección, se aproxima un estado óptimo, debido a la linealización del proceso y el modelo de medida.

El algoritmo de cálculo consiste en inicializar un proceso con una ecuación o medidas que no son lineales (Wan y Van der Merwe, 2001). Por ejemplo:

$$\hat{x}_0 = E[x_0] \tag{6}$$

$$P_{x_0} = E[(x_0 - \hat{x}_0)(x_0 - \hat{x}_0)^T] \tag{7}$$

El filtro linealiza el sistema, donde:

$$A_k \triangleq \left. \frac{\partial F}{\partial x}(x, u_k, \bar{v}) \right|_{\hat{x}_k} \quad (8)$$

$$B_k \triangleq \left. \frac{\partial F}{\partial v}(\hat{x}_k, u_k, v) \right|_{\bar{v}} \quad (9)$$

$$C_k \triangleq \left. \frac{\partial H}{\partial x}(x, \bar{n}) \right|_{\hat{x}_k} \quad (10)$$

$$D_k \triangleq \left. \frac{\partial H}{\partial n}(\hat{x}_k, n) \right|_{\bar{n}} \quad (11)$$

Luego se definen las ecuaciones de predicción (12-13) y corrección (14-16).

Ecuación de Predicción

$$\hat{x}_k = F(\hat{x}_{k-1}, u_{k-1}, \bar{v}) \quad (12)$$

$$P_{\bar{x}_k} = A_{k-1} P_{x_{k-1}} A_{k-1}^T + B_k R^v B_k^T \quad (13)$$

Ecuación de Corrección

$$K_k = P_{\bar{x}_k} C_k^T (C_k P_{\bar{x}_k} C_k^T + D_k R^n D_k^T)^{-1} \quad (14)$$

$$\hat{x}_k = \hat{x}_k + K_k (y_k - H(\hat{x}_k, \bar{n})) \quad (15)$$

$$P_{x_k} = (I - K_k C_k) P_{\bar{x}_k} \quad (16)$$

El **filtro de Kalman No Escencial (UKF) ó Unscented Kalman Filter (UKF)** es una alternativa superior al EKF para una variedad de estimación y problemas de control. La premisa básica detrás del UKF es que es más fácil aproximar a una distribución Gausiana, la aproximación de una función arbitraria no lineal (LaViola, 2003).

De acuerdo a Wan y Van der Merwe (2001) fue desarrollado por ellos mismos pero fue propuesto por primera vez por Julier y Uhlman en 1996. UKF en vez de linealizar empleando matrices jacobianas, usa un muestreo determinístico acercado a capturar el medio y covarianza estimada con una mínima serie de puntos de muestra (LaViola, 2003). La descripción del algoritmo es el que sigue a continuación descrito por Wan y Van der Merwe (2001):

Se considera un sistema no lineal:

$$\hat{x}_0 = E[x_0] \quad (17)$$

$$P_{x_0} = E[(x_0 - \hat{x}_0)(x_0 - \hat{x}_0)^T] \quad (18)$$

Se calcula los puntos sigma:

$$X_{k-1} = [\hat{x}_{k-1} \quad \hat{x}_{k-1} + \gamma\sqrt{P_{k-1}} \quad \hat{x}_{k-1} - \gamma\sqrt{P_{k-1}}] \quad (19)$$

Se actualiza el tiempo que incluye el valor ponderado de media y covarianza:

$$X_{k|k-1}^* = F[x_{k-1}, u_{k-1}] \quad (20)$$

$$\hat{x}_{\bar{k}} = \sum_{i=0}^{2L} W_i^{(m)} X_{i,k|k-1}^* \quad (21)$$

$$P_{\bar{k}} = \sum_{i=0}^{2L} W_i^{(c)} [X_{i,k|k-1}^* - \hat{x}_{\bar{k}}][X_{i,k|k-1}^* - \hat{x}_{\bar{k}}]^T + R^v \quad (22)$$

Luego se actualiza las ecuaciones de medida:

$$P_{\hat{y}_k \hat{y}_k} = \sum_{i=0}^{2L} W i^{(c)} [Y_{i,k|k-1} - \hat{y}_{\bar{k}}][Y_{i,k|k-1} - \hat{y}_{\bar{k}}]^T + R^n \quad (23)$$

$$P_{x_k y_k} = \sum_{i=0}^{2L} W i^{(c)} [X_{i,k|k-1} - \hat{x}_{\bar{k}}][Y_{i,k|k-1} - \hat{y}_{\bar{k}}]^T \quad (24)$$

$$K_k = P_{x_k y_k} P_{\hat{y}_k \hat{y}_k}^{-1} \quad (25)$$

$$\hat{x}_k = \hat{x}_{\bar{k}} + K_k (y_k - \hat{y}_{\bar{k}}) \quad (26)$$

$$P_k = P_{\bar{k}} - K_k P_{\hat{y}_k \hat{y}_k} K_k^T \quad (27)$$

Los filtros de Kalman pueden estimar variables para una gran variedad de procesos. No sólo trabajan bien en la práctica, sino que son teóricamente atractivos porque pueden mostrar y minimizar la varianza de estimación de error (Dan, 2001).

Desafortunadamente el EKF tiene dos potenciales e importantes desventajas: primero, la derivación de las matrices jacobianas, la aproximación lineal a las funciones no lineales puede causar complejas dificultades de implementación. Segundo, esa linealización puede conducir a inestabilidades del filtro si el intervalo de paso de tiempo no son suficientes pequeños (LaViola, 2003). De la misma forma la autora manifiesta que UKF es una técnica de estimación no lineal poderosa y es una alternativa superior al EKF en una variedad de aplicaciones incluyendo vehículos, modelación de series de tiempo, entre otros.

CAPÍTULO III MARCO METODOLÓGICO

III.1. Nivel y Diseño de la Investigación

Según el nivel, esta investigación se clasifica como descriptiva porque se caracterizó un hecho, estableciendo su estructura y comportamiento. Igualmente se considera explicativa ya que se buscó el por qué de los hechos estableciendo causas y efectos (Arias, 1999).

En atención al diseño, esta investigación fue de tipo documental ya que los datos e información teórica se obtuvieron de materiales impresos u otros tipos de documentos. De la misma forma es de tipo experimental porque se basa en la observación de los efectos de ciertas condiciones o estímulos (Arias, 1999).

III.2. Materiales y Métodos

III.2.1 Materiales:

1.- Reactivos

- ❖ Naranja de metilo (Lane, 2003)

Sinónimos: 4-[4-(dimetilamina)fenilazo] bencenosulfoniácido, sal de sodio.

Intervalo de Transición: pH 3,2 (rojo)

pH 4,4 (amarillo)

$\lambda_{\text{máx}}$: 505 nm

Fórmula: $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ (Stecher, 1960)

Peso molecular: 327,34 g/mol

Características: Soluble en 500 partes de agua; más soluble en agua caliente y prácticamente insoluble en alcohol

Fase: sólido.

❖ Peróxido de Hidrógeno (Holetzky, 2003):

Sinónimos: agua oxigenada

Concentración: 35% (p/p)

Densidad: 1,13 kg/l

Fórmula: H_2O_2

Peso molecular: 34,01 g/mol

Fase: líquido.

❖ Sulfato de Hierro (II) Heptahidratado (Enciclopedia Británica, 2008):

Sinónimos: vitriolo de hierro, vitriolo verde, sulfato ferroso heptahidratado

Fórmula: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

Peso molecular: 278,02 g/mol

Fase: sólido (finos cristales de color verde) soluble rápidamente en agua.

❖ NaCl: sal común de laboratorio

❖ NaOH: 1M para ajustar el pH

❖ Agua Destilada ultra pura (18,2 mΩ/cm, NANO pure Diamond, Barmstead)

2.- Equipos e Instrumentos:

- ❖ Tres (3) balones aforados de 500 ml
- ❖ Tres (3) vasos de precipitado de 150 ml
- ❖ Tres (3) agitadores magnéticos
- ❖ Tres (3) imanes
- ❖ Tres (3) pipetas de 10 ml
- ❖ Una (1) pipeta de 0,1 ml
- ❖ Cilindros graduados
- ❖ Dieciséis (16) tubos de ensayo
- ❖ Gradilla para tubos de ensayo
- ❖ Una (1) micropipeta
- ❖ Un (1) gotero
- ❖ Un (1) termómetro
- ❖ Un (1) baño termostataado.
- ❖ Un (1) espectrofotómetro
- ❖ Peachímetro
- ❖ Cronómetro

III.2.2 Métodos:

1.- Preparación de las soluciones patrones

Se prepararon tres soluciones madres de NM, H₂O₂ y Fe⁺² de acuerdo al radio o relación másica 1:1:2 respectivamente; es decir, con una concentración de 50 ppm de NM, se prepararon el H₂O₂ y Fe⁺² con una concentración de 50 y 100 ppm respectivamente.

Solución de NM (50 mg/l)

$$50 \frac{\text{mg}}{1} \times \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \times 500 \text{ ml} = 25 \text{ mg}$$

Se pesaron 25 mg de NM y se completó con agua ultra pura (18,2 mΩ/cm) hasta alcanzar el volumen total de 500 ml.

Solución de H₂O₂ (50 mg/l)

$$\frac{35 \text{ gH}_2\text{O}_2}{100 \text{ gsol}} \times \frac{1 \text{ molH}_2\text{O}_2}{34,01 \text{ gH}_2\text{O}_2} \times \frac{1000 \text{ gsol}}{1 \text{ kgsol}} \times \frac{1,13 \text{ kgsol}}{1 \text{ l}} = 11,63 \text{ M}$$

Se preparó una solución de H₂O₂ de 50 mg/l

$$50 \frac{\text{mg}}{1} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{34,01 \text{ g}} = 1,47 \times 10^3 \text{ M}$$

$$C_0 \times V_0 = C_f \times V_f$$

$$V_f = \frac{1,47 \times 10^3 \text{ M} \times 500 \text{ ml}}{11,63 \text{ M}}$$

$$V_f = 0,063 \text{ ml}$$

Se midieron 0,063 ml de H₂O₂ y se completó con agua ultra pura (18,2 mΩ/cm) hasta alcanzar el volumen total de 500 ml.

Solución de Fe^{+2} (100 mg/l)

$$100 \frac{\text{mg}}{\text{l}} \times \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \times 500 \text{ ml} = 50 \text{ mg}$$

Se pesaron 50 mg de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y se completó con agua ultra pura (18,2 m Ω /cm) hasta alcanzar el volumen total de 500 ml,

2.- Experimento de la Reacción de Fenton:

El vaso de precipitado de 150 ml representa el reactor a escala de laboratorio. Para que la solución se tornara homogénea, fue necesario colocar un agitador magnético. Se añadieron 10 ml de Fe^{+2} , en seguida 10 ml de NM e inmediatamente y lentamente el H_2O_2 . En el momento en que se agregó el volumen de H_2O_2 , se midió con el cronómetro el tiempo de 1 h. Cada 4 min, se tomaron alícuotas de 2 ml con la micropipeta; consecutivamente se trasladaron a los tubos de ensayo que previamente contenían dos gotas de NaOH (1 M). En el experimento se determinó la temperatura de la solución de NM en el medio de reacción durante el proceso de decoloración para verificar que permanece constante al transcurrir el tiempo.

3.- Método analítico:

A las muestras de cada tubo de ensayo se les midió la absorbancia en un espectrofotómetro (**UV/VIS Spectrophotometer, Lambda 3B, Perkin Elmer**) a una longitud de onda de 465 nm (Zhang *et al.*, 2006) empleando una lámpara de luz visible. Posteriormente se aplicó la ley de Lambert Beer para expresar la absorbancia en función de la concentración.

Se repitió el mismo procedimiento cambiando la temperatura y también agregando cantidades de NaCl 0,090 M, 0,600 M y 0,900 M a la solución patrón de naranja de metilo. Asimismo, se hicieron 3 repeticiones de las distintas muestras, con la finalidad de poder tener una estadística, es decir, poder obtener la media de la desviación estándar.

4.- Filtración con EKF y UKF:

Utilizando el software MATLAB 7.0, se simuló el modelo del reactor de Fenton y se programaron los algoritmos de los filtros EKF y UKF. Se utilizaron diferentes ruidos asociados al sistema de medición, de distribución normal con media cero y varianza determinada, para comparar el desempeño de cada uno de los filtros a través de la suma de los residuos. Seguidamente, se estimaron la energía de activación y el factor de frecuencia haciendo uso de los filtros.

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Construcción de una Curva de Calibración

Se construyó una curva de calibración que sirvió de herramienta para hallar la concentración del naranja de metilo en función de la absorbancia de la solución patrón de NM. Para evitar cualquier interferencia se midieron las absorbancias de las soluciones (**Tabla 1**):

Tabla 1. Absorbancias de diferentes soluciones.

Soluciones	Absorbancia*
1.- Agua destilada	0
2.- Fe ⁺²	0,001
3.- Fe ⁺² , naranja de metilo	1,583
4.- Fe ⁺² , naranja de metilo, peróxido de hidrógeno	0,179
5.- Fe ⁺² , peróxido de hidrógeno	0,052
6.- Naranja de metilo, peróxido de hidrógeno	1,810
7.- Peróxido de hidrógeno	0,009

* La absorbancia se midió a una longitud de onda de 465 nm, valor recomendado para observar el efecto de la oxidación en la decolorización del naranja de metilo (Zhang *et al.*, 2006)

IV.1.1. Procedimiento:

Se prepararon 11 tubos de ensayo con diferentes concentraciones de naranja de metilo que variaron de 0 mg/l hasta 50 mg/l (mayor concentración). La experiencia se repitió cuatro veces y se obtuvieron los resultados de la **Tabla 2**.

Tabla 2. Absorbancias medida a distintas concentraciones de naranja de metilo.

C_{NM} (mg/l)	V_{NM} (ml)	V_{H_2O} (ml)	A_1	A_2	A_3	A_4	A_{prom}
0	0,0	5,0	0	0	0	0	0
5	0,5	4,5	0,380	0,346	0,392	0,370	0,372
10	1,0	4,0	0,746	0,707	0,732	0,767	0,738
15	1,5	3,5	1,062	1,050	1,022	1,107	1,060
20	2,0	3,0	1,473	1,646	1,475	1,553	1,537
25	2,5	2,5	1,714	1,793	1,827	1,998	1,833
30	3,0	2,0	2,095	2,086	2,126	2,168	2,119
35	3,5	1,5	2,213	2,368	2,326	2,261	2,292
40	4,0	1,0	2,507	2,545	2,549	2,529	2,533
45	4,5	0,5	2,652	2,635	2,610	2,635	2,633
50	5,0	0,0	2,699	2,699	2,699	2,699	2,699

C_{NM} : Concentración Naranja de Metilo

V_{NM} : Volumen agregado Naranja de Metilo

V_{H_2O} : Volumen agregado Agua

A_i : Absorbancia medida en cada una de las experiencias a 465 nm

A_{prom} : Absorbancia promedio a 465 nm

Los valores de absorbancia de las cuatro experiencias se promediaron (**Tabla 2**) y se graficó el promedio en función de la concentración. Para evitar desviaciones de tipo negativa, se graficó la absorbancia versus la concentración para valores de absorbancias menores, iguales o cercanos a 1, valor donde se cumple la Ley de Beer, es decir cuando la concentración alcanzó un valor de 20 mg/l.

A los promedios de absorbancia medida a diferentes concentraciones (**Tabla 2**), se les aplicó una regresión lineal, obteniéndose la ecuación (28) con un valor de correlación de $R^2 = 0,996$. La **Figura 5** muestra una línea recta creciente que cumple perfectamente con la Ley de Beer.

$$[A] = 0,075 \times [C] - 0,011 \quad (28)$$

Donde:

A: Absorbancia medida a 465 nm

C: Concentración del Naranja de metilo (mg/l)

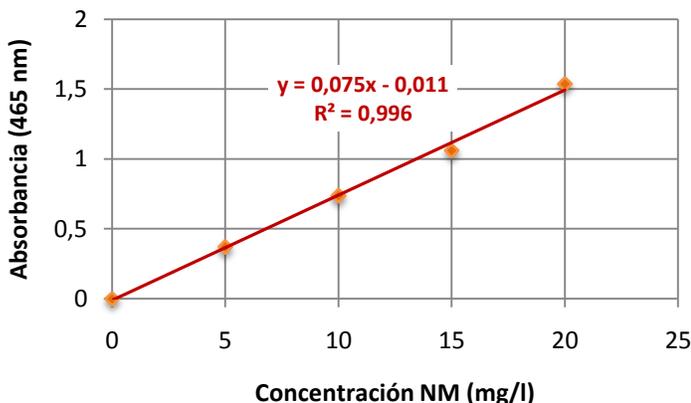


Figura 5. Curva de calibración absorbancia versus concentración para distintas concentraciones de naranja de metilo.

IV.2. Comportamiento de la absorbancia, concentración y decoloración del Naranja de Metilo a condiciones óptimas

IV.2.1. Estudio de la Absorbancia

Con las soluciones madres de NM, H_2O_2 y Fe^{+2} , se hizo el estudio de cómo varía la absorbancia en el tiempo a temperatura ambiente. Se realizaron tres (3) repeticiones sucesivas que fueron promediados para verificar los datos recolectados (Tabla 3).

Tabla 3. Absorbancia del naranja de metilo medida a distintos tiempos de reacción.

t(min)	A ₁ (465nm)	A ₂ (465nm)	A ₃ (465nm)	\bar{A} (465nm)
0	1,239	1,239	1,239	1,239
4	0,554	0,570	0,562	0,562
8	0,44	0,421	0,431	0,431
12	0,358	0,328	0,343	0,343
16	0,306	0,252	0,279	0,279
20	0,239	0,207	0,223	0,223
24	0,212	0,159	0,186	0,186
28	0,182	0,146	0,164	0,164
32	0,144	0,124	0,134	0,134
36	0,131	0,108	0,120	0,120
40	0,111	0,101	0,106	0,106
44	0,102	0,100	0,101	0,101
48	0,094	0,085	0,090	0,090
55	0,085	0,072	0,079	0,079
60	0,084	0,070	0,077	0,077

t: tiempo de reacción

A₁: Absorbancia medida (1er. Experimento)

A₂: Absorbancia medida (2do. Experimento)

A₃: Absorbancia medida (3er. Experimento)

\bar{A} : Absorbancia promedio obtenida

La representación gráfica de la absorbancia promedio versus el tiempo se observa en la **Figura 6**. La tendencia muestra un comportamiento exponencial decreciente lo que indica que a medida que transcurre el tiempo de reacción, la absorbancia disminuye desde 1,239 hasta alcanzar un valor mínimo de 0,077.

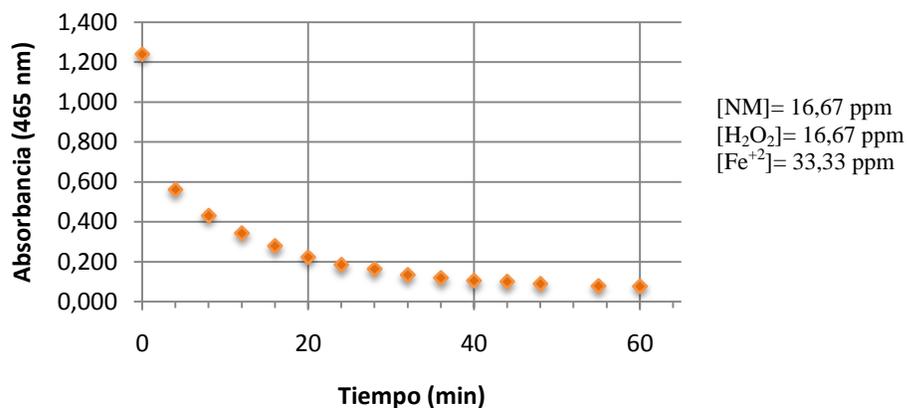


Figura 6. Efecto del tiempo de reacción en la absorbancia del naranja de metilo a condiciones ambiente

IV.2.2. Estudio de la Concentración

Para calcular el valor de la concentración del naranja de metilo se usó la ecuación (28) estimada a partir de la curva de calibración (**Figura 5**). Por ejemplo, para el tiempo de 4min se obtuvo una absorbancia promedio de 0,562 (**Tabla 3**). Sustituyendo en la ecuación (28) se tiene:

$$[C] = \frac{[A] + 0,011}{0,075} = \frac{0,562 + 0,011}{0,075} = 7,640 \text{ mg/l}$$

De forma similar se obtuvieron los datos de la **Tabla 4**:

Tabla 4. Concentración del naranja de metilo a través del tiempo de reacción.

t(min)	\bar{C} (mg/l)
0	16,670
4	7,640
8	5,887
12	4,720
16	3,867
20	3,120
24	2,620
28	2,333
32	1,933
36	1,740
40	1,560
44	1,493
48	1,340
55	1,193
60	1,173

t: tiempo de reacción
 \bar{C} : Concentración promedio

El comportamiento exponencial decreciente indica que la concentración del naranja de metilo disminuyó desde 16,67 mg/l hasta 1,173 mg/l en una hora (1h) (**Figura 7**). La analogía que existe entre la absorbancia y la concentración, indica que son directamente proporcionales y cualquier aumento o disminución de una de las variables cambia el valor de la otra linealmente.

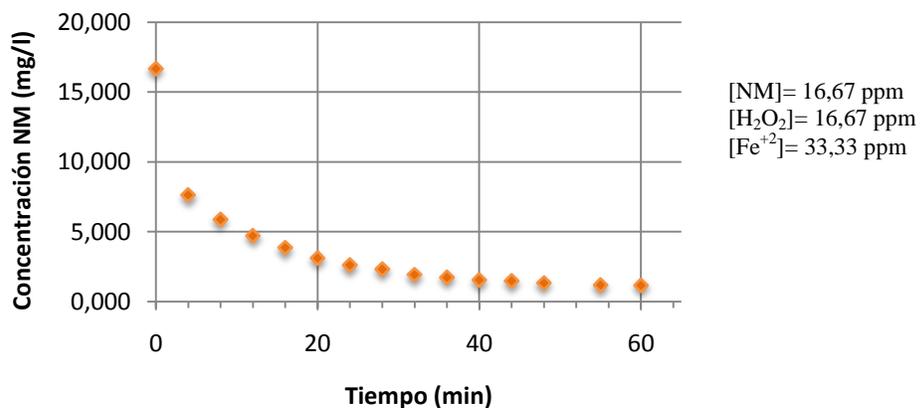


Figura 7. Efecto del tiempo de reacción en la concentración del naranjo de metilo a condiciones ambiente

Comparando las **Figuras 6 y 7**, se evidencia que la Reacción de Fenton es quien controla el proceso de decoloración y la reacción se lleva a cabo hasta que el peróxido de hidrógeno se consume completamente. Los radicales $\cdot\text{OH}$ van decolorando la solución hasta el punto en que la concentración baja considerablemente. Lucas y cols, (2006), realizaron estudios en el tiempo demostrando un comportamiento igual a la curva mostrada en las figuras, de igual manera la investigación de Lodha *et al*, (2007) explica un tratamiento similar.

IV.2.3. Estudio de la decoloración

Con los resultados obtenidos de la concentración (**Tabla 3**), se halló el porcentaje de decoloración del naranjo de metilo (%DC), con la finalidad de percibir el cambio de color en el tiempo. Para ello se usó la ecuación 29, (Lucas y cols, 2006):

$$[\%DC] = \left(1 - \frac{C_{NMt}}{C_{NM0}}\right) \times 100 \quad (29)$$

Por ejemplo, para el tiempo igual a 0 min se tiene una concentración de 16,67 mg/l y para el tiempo igual a 4 min se ha alcanzado una concentración de naranja de metilo de 7,640 mg/l. Sustituyendo en la ecuación (29) se tiene:

$$[\%DC] = \left(1 - \frac{7,640 \text{ mg/l}}{16,67 \text{ mg/l}} \right) \times 100 = 54,17\%$$

Se repitieron los cálculos para los demás valores de la concentración de la **Tabla 4**, obteniéndose la **Tabla 5**:

Tabla 5. Porcentaje de decoloración del naranja de metilo en el tiempo al tratarlo con el reactivo de Fenton.

t(min)	%DC
0	0,00
4	54,17
8	64,69
12	71,69
16	76,80
20	81,28
24	84,28
28	86,00
32	88,40
36	89,56
40	90,64
44	91,04
48	91,96
55	92,84
60	92,96

t: tiempo de reacción
 %DC: porcentaje de decoloración del naranja de metilo

En la **Figura 8** se muestra el porcentaje de decoloración del naranja de metilo en función del tiempo. En este caso, el comportamiento de la curva es exponencial creciente y varía desde un valor inicial de 0% hasta un valor final de 92,96%. Se observa que el porcentaje de decoloración del naranja de metilo aumentó, alcanzando un valor máximo a los 60 min de reacción donde tiende a mantenerse constante. Estos resultados son análogos a otros estudios hechos anteriormente como los de Lodha *et al.* (2007), cuyos valores de decoloración alcanzaron casi el 100% para cada reactivo usado en el estudio, y también el de Mera y Sarria (2008) quienes usaron un Foto Reactor, alcanzando porcentajes del 100% de decoloración. Estas experiencias, demuestran que la reacción Fenton es muy efectiva para lograr la degradación del naranja de metilo o evitar verter líquidos con color a cuerpos de agua.

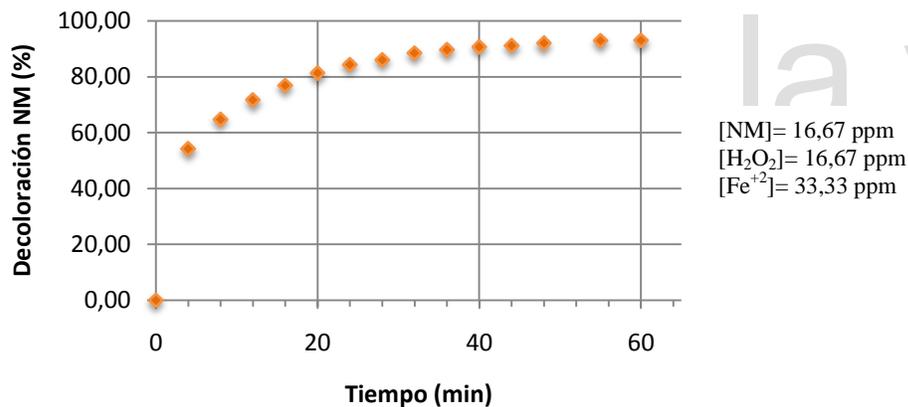


Figura 8. Efecto del tiempo de reacción en el porcentaje de decoloración del naranja de metilo tratado con el reactivo de Fenton.

IV.3. Efecto de la Temperatura

Para estudiar la relación entre la temperatura y la decoloración del naranja de metilo, se realizaron cinco experiencias en un baño térmico a temperaturas de 22°C, 45°C, 55°C, 65°C y 70°C respectivamente, midiendo la absorbancia en función del tiempo de reacción (**Tabla 6**).

Tabla 6. Absorbancia promedio del naranja de metilo medida en el tiempo al tratarlo con el reactivo de Fenton a diferentes temperaturas.

t(min)	\bar{A} (22°C)	\bar{A} (45°C)	\bar{A} (55°C)	\bar{A} (65°C)	\bar{A} (70°C)
0	1,239	1,239	1,239	1,239	1,239
4	0,562	0,490	0,450	0,431	0,388
8	0,431	0,314	0,265	0,243	0,202
12	0,343	0,210	0,168	0,154	0,123
16	0,279	0,150	0,117	0,103	0,102
20	0,223	0,123	0,090	0,078	0,098
24	0,186	0,102	0,074	0,069	0,080
28	0,164	0,090	0,068	0,065	0,067
32	0,134	0,079	0,065	0,064	0,063
36	0,120	0,077	0,065	0,063	0,062
40	0,106	0,076	0,065	0,063	0,061
44	0,101	0,071	0,065	0,061	0,060
48	0,090	0,071	0,064	0,060	0,060
55	0,079	0,065	0,063	0,060	0,060
60	0,077	0,064	0,063	0,060	0,059

t: tiempo de reacción

\bar{A} : Absorbancia promedio a diferentes temperaturas

En la **Tabla 7**, se presentan los datos de concentración en función del tiempo de reacción, obtenidos al aplicar la ecuación (28) a los datos de absorbancia de la **Tabla 6**.

Tabla 7. Concentración promedio del naranja de metilo calculada en el tiempo al tratarlo con el reactivo de Fenton a diferentes temperaturas.

t(min)	\bar{C} (22°C)	\bar{C} (45°C)	\bar{C} (55°C)	\bar{C} (65°C)	\bar{C} (70°C)
0	16,667	16,667	16,667	16,667	16,667
4	7,640	6,673	6,140	5,887	5,320
8	5,887	4,333	3,680	3,387	2,833
12	4,720	2,940	2,380	2,200	1,780
16	3,867	2,147	1,700	1,513	1,500
20	3,120	1,787	1,340	1,187	1,447
24	2,620	1,500	1,133	1,067	1,207
28	2,333	1,347	1,047	1,007	1,033
32	1,933	1,200	1,007	0,993	0,980
36	1,740	1,173	1,007	0,987	0,967
40	1,560	1,153	1,007	0,987	0,953
44	1,493	1,087	1,007	0,953	0,940
48	1,340	1,087	0,993	0,947	0,940
55	1,193	1,013	0,987	0,940	0,940
60	1,173	1,000	0,987	0,947	0,927

t: tiempo de reacción

\bar{C} : Concentración promedio calculada

En la **Tabla 8**, se presenta el porcentaje de decoloración en función del tiempo de reacción, obtenido al aplicar la ecuación (29), que relaciona la concentración inicial con respecto a la concentración en el tiempo, con los datos de la **Tabla 7**.

Tabla 8. Porcentaje de decoloración del naranja de metilo en el tiempo al tratarlo con el reactivo de Fenton a diferentes temperaturas.

t(min)	%DC(22°C)	%DC(45°C)	%DC(55°C)	%DC(65°C)	%DC(70°C)
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4	54,160	59,960	63,160	64,680	68,080
8	64,680	74,000	77,920	79,680	83,000
12	71,680	82,360	85,720	86,800	89,320
16	76,800	87,120	89,800	90,920	91,000
20	81,280	89,280	91,960	92,880	91,320
24	84,280	91,000	93,200	93,600	92,760
28	86,000	91,920	93,720	93,960	93,800
32	88,400	92,800	93,960	94,040	94,120
36	89,560	92,960	93,960	94,080	94,200
40	90,640	93,080	93,960	94,080	94,280
44	91,040	93,480	93,960	94,280	94,360
48	91,960	93,480	94,040	94,320	94,360
55	92,840	93,920	94,080	94,360	94,360
60	92,960	94,000	94,080	94,320	94,440

t: tiempo de reacción

%DC: Porcentaje de decoloración del naranja de metilo a distintas temperaturas

La **Figura 9**, expone el porcentaje de decoloración del naranja de metilo en el tiempo, observándose una curva exponencial creciente. A medida que la temperatura se incrementó, la velocidad de reacción aumentó y por lo tanto el proceso de decoloración del naranja de metilo fue más rápido. Esto sucede en dos etapas, una de rápida reacción entre los primeros 10 min y otra que se mantiene hasta los 60 min y se le denomina etapa lenta.

Es evidente que el proceso de decoloración fue muy eficiente, variando desde 0% hasta alcanzar valores de 92,96% (22°C), 94,00% (45°C), 94,08% (55°C), 94,32% (65°C) y 94,44 (70°C) respectivamente. Esto se debe, a que el peróxido de hidrógeno libera rápidamente los radicales ($\cdot\text{OH}$) que reaccionan con el naranja de metilo acelerando la reacción, alcanzando el valor de decoloración máximo en menor tiempo

a medida que la temperatura aumenta. Por lo general el agua de la industria textil se desecha a altas temperaturas siendo un factor importante en el tratamiento.

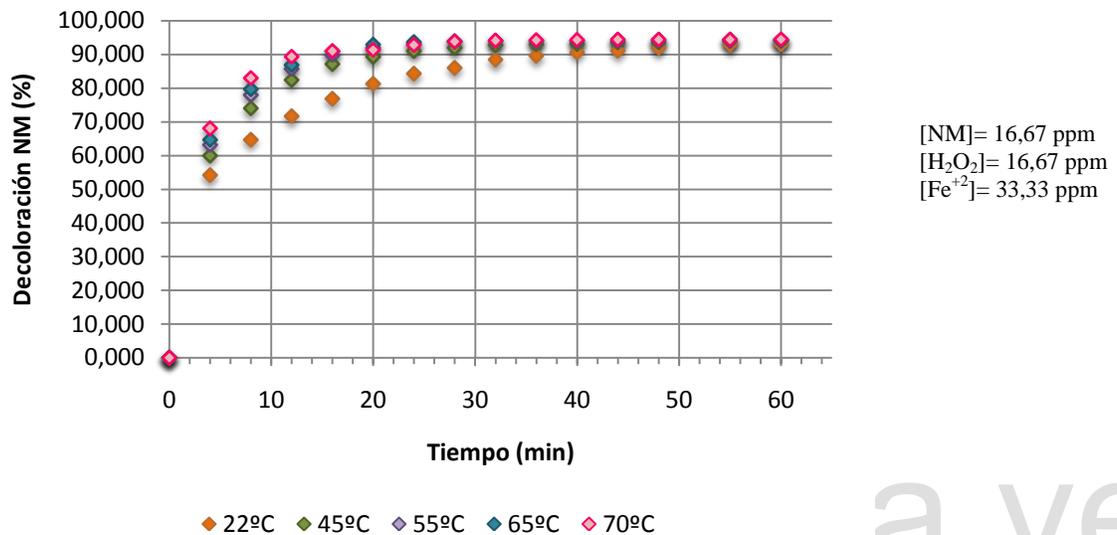


Figura 9. Efecto del tiempo de reacción en el porcentaje de decoloración del naranja de metilo tratado con el Reactivo de Fenton a distintas temperaturas.

IV.4. Efecto de la Concentración de Cloruro de Sodio (NaCl)

Algunas veces, el agua residual se encuentra mezclada con un medio salino (Sun et al., 2008), por lo que fue necesario añadir a la solución madre del naranja de metilo, distintas concentraciones de NaCl (0,090 M, 0,600 M y 0,900 M), para estudiar los cambios que ocurren. La absorbancia promedio medida para las diferentes concentraciones de NaCl, se muestra en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Absorbancia promedio del naranja de metilo medida en el tiempo al tratarlo con el reactivo de Fenton a diferentes concentraciones de NaCl.

t(min)	\bar{A} (NaCl= 0,090 M)	\bar{A} (NaCl= 0,600 M)	\bar{A} (NaCl= 0,900 M)
0	1,239	1,239	1,239
4	0,376	0,346	0,428
8	0,291	0,371	0,477
12	0,260	0,360	0,481
16	0,237	0,355	0,495
20	0,215	0,374	0,507
24	0,199	0,365	0,500
28	0,173	0,367	0,505
32	0,166	0,365	0,513
36	0,156	0,361	0,515
40	0,142	0,368	0,521
44	0,134	0,364	0,525
48	0,125	0,359	0,527
52	0,121	0,364	0,535
60	0,118	0,360	0,557

t: tiempo de reacción

\bar{A} : Absorbancia promedio a diferentes concentraciones NaCl

La **Tabla 10** se obtiene de aplicar la ecuación (28) con los datos de absorbancia de la **Tabla 9**. En la **Tabla 11**, se presenta el porcentaje de decoloración en función del tiempo de reacción, obtenido al aplicar la ecuación (29), con los datos de concentración de la **Tabla 10**.

Tabla 10. Concentración promedio del naranja de metilo calculada en el tiempo al tratarlo con el reactivo de Fenton a diferentes concentraciones de NaCl con temperatura ambiente.

t(min)	\bar{C} (NaCl=0,090 M)	\bar{C} (NaCl=0,600 M)	\bar{C} (NaCl=0,900 M)
0	16,667	16,667	16,667
4	5,164	4,764	5,853
8	4,031	5,093	6,502
12	3,613	4,942	6,556
16	3,307	4,876	6,751
20	3,013	5,129	6,907
24	2,800	5,009	6,809
28	2,449	5,040	6,876
32	2,356	5,009	6,987
36	2,231	4,964	7,013
40	2,036	5,058	7,089
44	1,933	5,004	7,151
48	1,813	4,933	7,169
52	1,760	5,004	7,280
60	1,724	4,942	7,578

t: tiempo de reacción

\bar{C} : Concentración promedio calculada

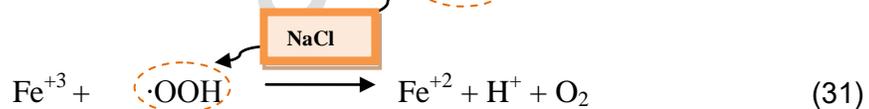
Tabla 11. Porcentaje de decoloración del naranja de metilo en el tiempo al tratarlo con el reactivo de Fenton a diferentes concentraciones de NaCl con temperatura ambiente.

t(min)	%DC (NaCl= 0,090 M)	%DC (NaCl= 0,600 M)	%DC (NaCl= 0,900 M)
0	0,000	0,000	0,000
4	69,013	71,413	64,880
8	75,813	69,440	60,987
12	78,320	70,347	60,667
16	80,160	70,747	59,493
20	81,920	69,227	58,560
24	83,200	69,947	59,147
28	85,307	69,760	58,747
32	85,867	69,947	58,080
36	86,613	70,213	57,920
40	87,787	69,653	57,467
44	88,400	69,973	57,093
48	89,120	70,400	56,987
52	89,440	69,973	56,320
60	89,653	70,347	54,533

t: tiempo de reacción

%DC: Porcentaje de decoloración del naranja de metilo a distintas concentraciones NaCl

En la **Figura 10**, se observa que a medida que transcurre el tiempo, el porcentaje de la decoloración del naranja de metilo se ve afectado al aumentar la concentración de cloruro de sodio (NaCl). Para una concentración de NaCl de 0,09 M se alcanzó un 89,65% de decoloración, para una concentración de NaCl de 0,60 M se alcanzó un 70,35% de decoloración y por último para una concentración de NaCl de 0,90 M se logró un 54,53%. Al comparar los resultados con la decoloración sin la presencia de cloruro de sodio (**Figura 8**), se evidencia que ocurre un cambio, debido principalmente a que los iones de Cl^- reaccionan con los iones ($\cdot\text{OH}$) en la reacción de Fenton (ecuaciones 30 y 31) formando subproductos clorados que pueden alterar la solución original (impurezas), evitando la posible degradación y decoloración del naranja de metilo. Investigaciones recientes afirman los mismo alcances, tal es el caso de Sun *et al.*, (2008).



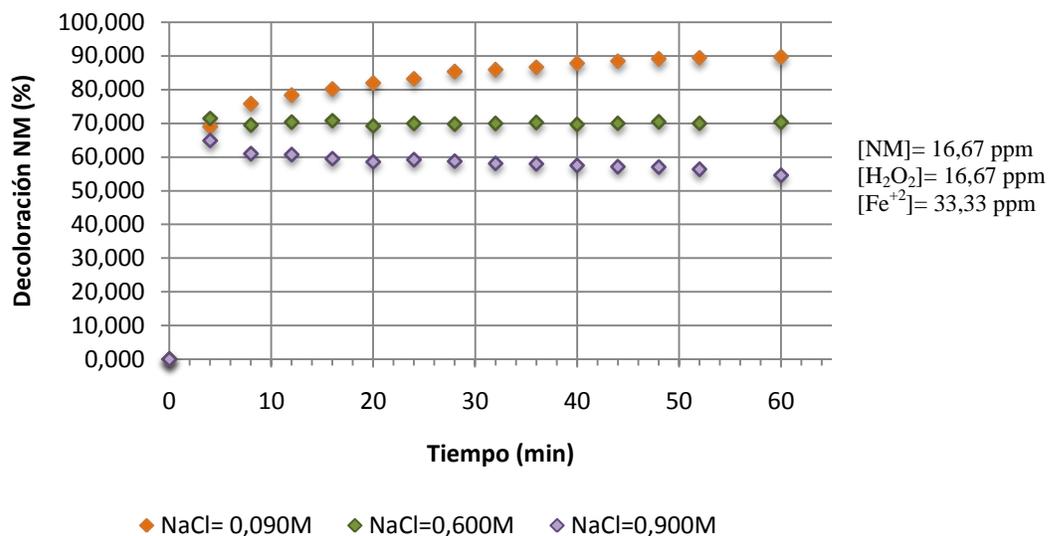


Figura 10. Efecto del tiempo de reacción en el porcentaje de decoloración del naranja de metilo tratado con el Reactivo de Fenton a distintas concentraciones de NaCl.

IV.5. Efecto del pH

De acuerdo a Silva y cols. (2008), el proceso Fenton genera radicales hidróxilo siempre y cuando se encuentre en un medio ácido, es decir alrededor de 2,50 unidades. En la **Tabla 12** se representa el valor de pH en el tiempo.

Tabla 12. Cambio del pH en el tiempo de la solución de naranja de metilo tratada con el reactivo de Fenton.

t (min)	pH _{E1}	pH _{E2}	pH _{E3}	\overline{pH}
0	3,95	3,84	3,79	3,860
4	3,78	3,68	3,62	3,693
8	3,72	3,61	3,53	3,620
12	3,68	3,58	3,5	3,587
16	3,67	3,55	3,47	3,563
20	3,65	3,54	3,45	3,547
25	3,64	3,52	3,42	3,527

t: tiempo de reacción
pH_{Ei}: pH medido en cada experiencia
 \overline{pH} : pH promedio obtenido

Se midió el pH de la solución de naranja de metilo en 25 min cambiando su valor desde 3,860 unidades hasta 3,527 unidades, y originando una curva exponencial decreciente (**Figura 11**). Información actual, como el estudio hecho por Sun *et al.*, (2008) explica que el proceso de oxidación de un colorante, mediante el Reactivo de Fenton se mantiene en un intervalo de 2,5 – 6,0 unidades. Sin embargo, la investigación de Mera y Sarria (2008) afirma que el pH de una solución de naranja de metilo varía entre 4,5 y 5,5 unidades. Por otro lado, Silva y cols. (2008) mencionan que un pH óptimo adecuado de una solución tratada con el Reactivo de Fenton es de 3 unidades, resultado que concuerda con el obtenido en la **Figura 11**. Estos resultados están basados en que durante el proceso Fenton, los radicales ($\cdot\text{OH}$) degradan el naranja de metilo produciendo ácidos orgánicos y generando protones (H^+) (ecuaciones 32 y 33) (Sun et al, 2008). Por otro lado, el pH debe mantenerse en medio ácido para evitar la formación de hidróxidos de hierro, es decir que precipitación del hierro Fe^{+3} .

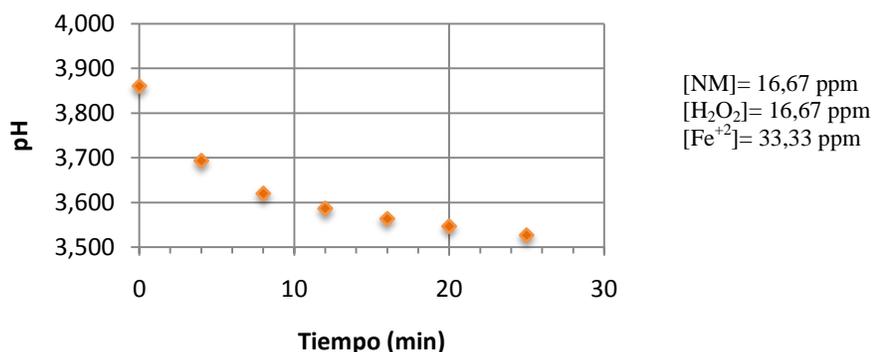
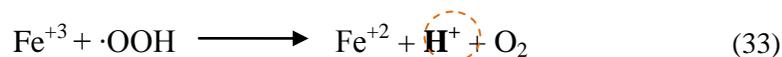
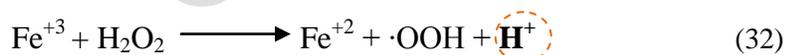


Figura 11. Efecto del tiempo de reacción en el pH de la solución de naranja de metilo tratada con el reactivo de Fenton.

IV.6. Orden de Reacción y Parámetros Cinéticos

IV.6.1. Orden de Reacción

Los reactores Batch se usan para obtener velocidades de reacciones homogéneas. Para ello, se mide la concentración como función del tiempo. Para determinar el orden y la constante de velocidad de reacción se usó el método diferencial o integral porque las condiciones de la reacción son tales que la velocidad es esencialmente función de la concentración de un solo reactivo (Naranja de metilo). (Fogler, 2001).

De acuerdo a Fogler (2001), se registra la concentración en función del tiempo (**Tabla 13**) y se combina la ecuación de velocidad y balance molar para llegar a la siguiente ecuación:

$$-\frac{dC_a}{dt} = kC_a^\alpha \quad (34)$$

Tabla 13. Estudio del orden de reacción de la solución de naranja de metilo al tratarla con el reactivo de Fenton.

t(min)	\bar{A}	\bar{C}	$\ln(C_0/C)$	1/C
0	1,239	16,67	0,00	0,060
1	0,698	9,45	0,57	0,106
2	0,623	8,45	0,68	0,118
3	0,583	7,91	0,74	0,126
4	0,562	7,64	0,78	0,131
5	0,516	7,03	0,86	0,142
6	0,489	6,67	0,92	0,150
7	0,464	6,33	0,97	0,158
8	0,431	5,89	1,04	0,170
9	0,406	5,55	1,10	0,180
10	0,389	5,33	1,14	0,188
11	0,359	4,93	1,22	0,203
12	0,343	4,72	1,26	0,212
14	0,304	4,20	1,38	0,238
16	0,279	3,87	1,46	0,259
18	0,251	3,49	1,56	0,286
20	0,223	3,12	1,68	0,321
22	0,200	2,81	1,78	0,356
24	0,186	2,62	1,85	0,382
26	0,167	2,37	1,95	0,421
28	0,164	2,33	1,97	0,429
30	0,145	2,07	2,08	0,482
32	0,134	1,93	2,15	0,517
34	0,129	1,87	2,19	0,536
36	0,120	1,74	2,26	0,575
38	0,109	1,60	2,34	0,625
40	0,106	1,56	2,37	0,641
42	0,101	1,49	2,41	0,670
46	0,093	1,38	2,49	0,725
50	0,090	1,34	2,52	0,746
55	0,079	1,19	2,64	0,838
60	0,077	1,17	2,65	0,852

t: tiempo de reacción

\bar{A} : absorbancia medida en el tiempo

\bar{C} : concentración calculada en el tiempo

$\ln(C_0/C)$: Relación de primer orden

1/C: Relación de segundo orden

El estudio de la cinética de la reacción de decoloración del naranja de metilo por el reactivo de Fenton demostró ser de segundo orden (**Figura 14**). La línea de tendencia se ajusta a una línea recta creciente cuyo corte representa la relación $1/C_0$ (0,063 l/mg) y la pendiente, el valor de la constante de velocidad k (0,013 l/mg*min). Se hizo un estudio exhaustivo para determinar el orden de la reacción descartándose la probabilidad de ser de orden cero (**Figura 12**) y primer orden (**Figura 13**). El ión Fe^{+2} actúa como catalizador de la reacción. Según la monografía presentada por Mera y Sarria (2008) en la etapa inicial del proceso de decoloración, la reacción es de primer orden (**Figura 13**). Esta misma afirmación es señalada por Tantak y *et al.*, (2006) quienes certificaron que la cinética es de primer orden durante los cuatro primeros minutos (4min). En otro ámbito, Sun y cols. (2008), desarrollaron experimentos de 60 min que condujeron a la obtención de una cinética de segundo orden indicando un comportamiento similar a la **Figura 14**.

- **Orden Cero:**

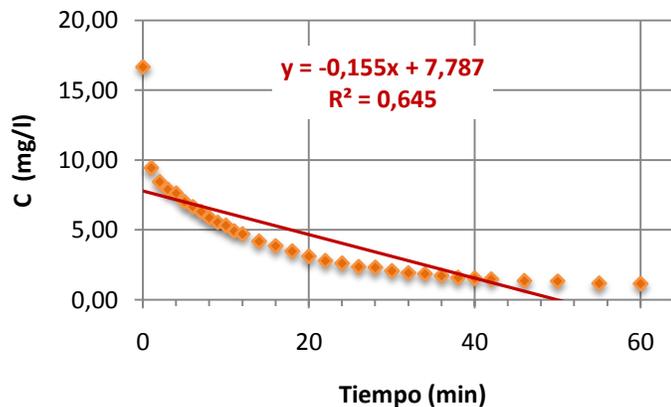


Figura 12. Cinética de orden cero de la solución del naranja de metilo al tratarlo con el reactivo de Fenton.

- Primer orden:

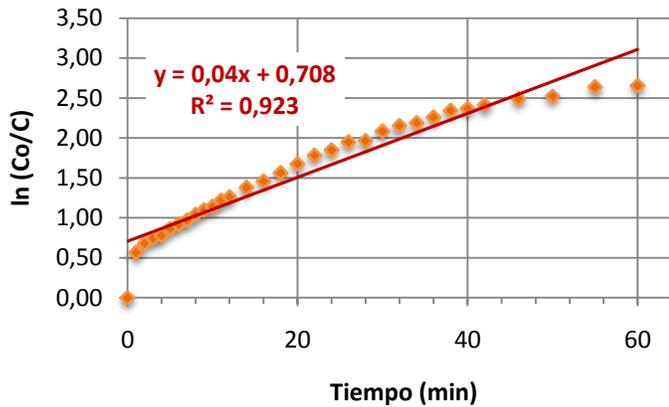


Figura 13. Cinética de primer orden de la solución del naranja de metilo al tratarlo con el reactivo de Fenton.

www.bdigital.ula.ve

- Segundo orden:

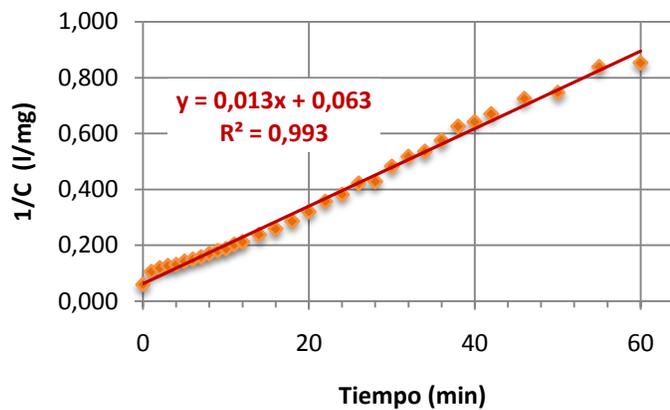


Figura 14. Cinética de segundo orden de la solución del naranja de metilo al tratarlo con el reactivo de Fenton.

IV.6.2. Parámetros cinéticos

La constante de velocidad de reacción k , no es una verdadera constante. Fogler (2001), explica que sólo es independiente de las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción y depende marcadamente de la temperatura.

Fue el gran químico sueco Arrhenius quien sugirió la dependencia de la velocidad de reacción específica k , respecto a la temperatura según la ecuación (35):

$$k = A \times e^{-\frac{E}{RT}} \quad (35)$$

Para obtener los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia, se utilizaron los datos de concentración versus tiempo, a diferentes temperaturas de la **Tabla 7**. Basado en que la cinética es de segundo orden se aplicó la ecuación (36) y se obtuvo una constante k promedio, para cada temperatura. (**Tabla 14**). Al aplicar el logaritmo neperiano a la ecuación (35), se obtuvo la ecuación (37).

$$k = \frac{1}{t} \times \left(\frac{1}{C_{NMt}} - \frac{1}{C_{NMo}} \right) \quad (36)$$

$$\ln(k_i) = \ln(A) - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (37)$$

Tabla 14. Constantes de velocidad de reacción a distintas temperaturas para determinar la Energía de activación y Factor de frecuencia.

	k_i [l/mg*min]	k_i [M ⁻¹ *min ⁻¹]	T (°C)	ln(k)	1/T (K ⁻¹)
k_1	0,013	4255,42	22	8,36	3,39E-03
k_2	0,021	6874,14	45	8,84	3,14E-03
k_3	0,026	8510,84	55	9,05	3,05E-03
k_4	0,029	9492,86	65	9,16	2,96E-03
k_5	0,030	9820,2	70	9,19	2,91E-03

k_i : Constante de velocidad de reacción
 T: Temperatura de la reacción
 ln (k): logaritmo neperiano de la constante de velocidad
 1/T: Inverso de la Temperatura

En la **Figura 15**, se graficó $\ln(k_i)$ versus $(1/T)$, el cual arroja una línea recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación y el corte con el eje de ordenadas representa el logaritmo neperiano del factor de frecuencia. Así, $-\frac{E}{R} = -1813$ y $\ln(A) = 14,52$. Despejando la **energía de activación** y el **factor de frecuencia** se obtiene valores de 15,07 KJ/mol y $2,02 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$, respectivamente. La energía de activación según Fogler (2001), es la energía mínima que deben poseer las moléculas de los reactivos para que ocurra la reacción. Sun *et al* (2008) interpreta que la energía de activación para reacciones térmicas ordinarias se encuentra usualmente entre 60 KJ/mol y 250 KJ/mol. Conforme al grupo de investigación de Sun y cols. (2008), la decoloración del naranja de metilo en solución acuosa por la reacción de Fenton requiere una baja energía de activación que es acorde a la solución obtenida. Por otro lado, una energía de activación baja, implica que la velocidad de reacción es menos sensible a la temperatura (Fogler, 2001).

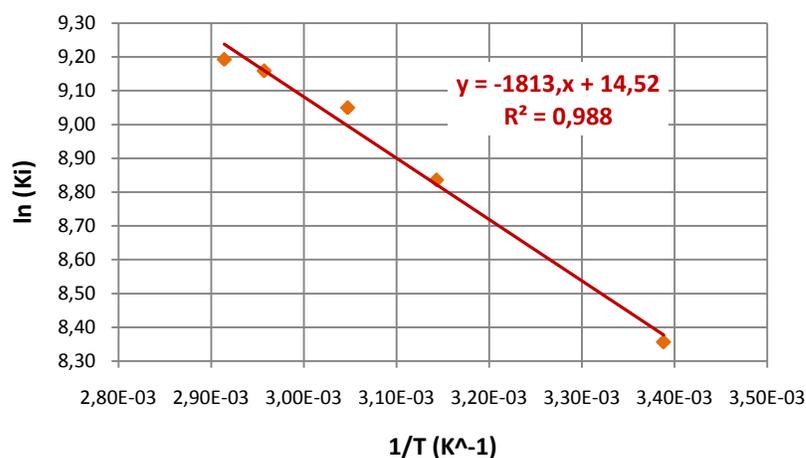


Figura 15. Energía de activación y Factor de frecuencia obtenida por la ecuación de Arrhenius para la decoloración del naranja de metilo.

IV.7. Filtros EKF, UKF

Los filtros son algoritmos para estimar sistemas dinámicos representados por un modelo, en donde el error asociado tanto al sistema como a la información adicional que se incorpora en el mismo, tiene una distribución normal con media cero y varianza determinada. Los filtros estiman el proceso utilizando una especie de control de retroalimentación, esto es, estima el proceso en algún momento en el tiempo y entonces obtiene la retroalimentación por medio de los datos observados. (Ribeiro, 2004). En esta sección, primero se presenta el modelo dinámico del reactor de Fenton. Seguidamente se compararon los datos experimentales con el modelo y por último, se comparó el desempeño de los filtros.

IV.7.1. Modelo del reactor de Fenton

Un modelo es una imitación de la realidad y constituye una forma de representación. En los modelos se traslada el proceso de la realidad a un problema matemático equivalente, que puede resolverse y tratar de interpretarse (Hangos y cols, 2001).

Asimismo, Ogata (1998), afirma que los modelos matemáticos pueden adoptar muchas formas distintas y que usan diversos recursos analíticos, así como programas computacionales para estudiarlo y sintetizarlo. Para efectos de este estudio, se programó el modelo matemático del reactor de Fenton en MATLAB 7.0.

Hangos *et al.*, (2001), comenta que algunas variables en las ecuaciones de un balance corresponde usualmente a diferentes cantidades físico químicas o medidas de parámetros en diferentes unidades de ingeniería. Este hecho da lugar a malentendidos al comparar los diferentes términos en un modelo de ecuación y suposiciones

erróneas en cuanto a olvidar si esos términos se dan en diferentes sistemas de unidades, por lo que es necesario normalizar las variables.

Para normalizar un modelo (Hangos y cols, 2001) se utiliza la ecuación (38):

$$\bar{x} = \frac{x_o - x_r}{x_r} \quad (38)$$

De esta manera el modelo queda en unidades adimensionales y la variable oscila entre 0 y 1.

Parámetros normalizados

Se normalizó la concentración, la temperatura de la reacción y la temperatura ambiente, según las ecuaciones (39), (40) y (41)

$$C_n = \frac{C_{ao} - C_r}{C_r} \quad (39)$$

$$T_n = \frac{T_o - T_r}{T_r} \quad (40)$$

$$T_{an} = \frac{T_{ao} - T_{ar}}{T_{ar}} \quad (41)$$

Se realizó un balance de materia y energía, estableciendo un tanque agitado permanentemente (**Figura 16**), generando las ecuaciones diferenciales normalizadas (42-45).

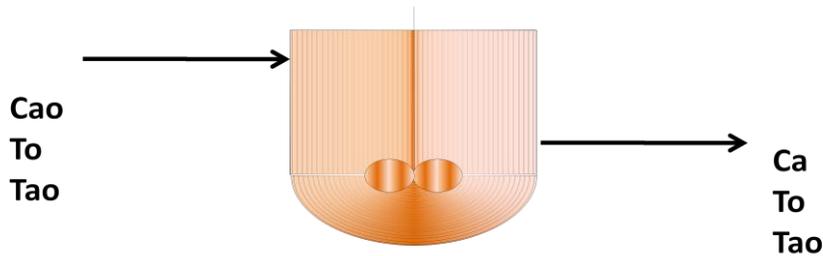


Figura 16. Esquema del Reactor de Fenton

Ley de Arrhenius:

$$k = A \times e^{-\frac{E}{RT}} \quad (42)$$

Balance de Materia:

$$\frac{dCa}{dt} = \frac{vo}{V} \times \left(\frac{Cao - Cr \times (Ca + 1)}{Cr} \right) - (k \times Cr \times (Ca + 1)^2) \quad (43)$$

Balance de Energía:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{vo}{V} \times \left(\frac{To - Tr \times (T+1)}{Tr} \right) - (k \times Cr^2 \times (Ca + 1)^2) \times \left(\frac{-\Delta Hr}{dens \times Cp \times Tr} \right) - \left(\frac{U \times Ar \times (Tr \times (T+1)) - (Tar \times (Ta+1))}{dens \times Cp \times V \times Tr} \right) \quad (44)$$

$$\frac{dT_a}{dt} = \frac{vw}{Vw \times Tar} \times (Tao - Tar \times (Ta + 1)) + \left(\frac{U \times Ar \times (Tr \times (T+1)) - (Tar \times (Ta+1))}{dens \times Cp \times Vw \times Tar} \right) \quad (45)$$

Joseph y cols. (2000) mencionan una reacción de completa oxidación de la molécula de la matriz del naranja de metilo (ecuación 46). Siguiendo la misma analogía, se procedió a calcular el calor de la reacción. Para ello se calculó el calor específico y el calor de formación de cada una de las especies que intervienen en la reacción (**Tabla 15**).

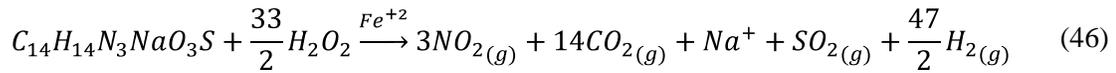


Tabla 15. Calores de formación y calores específicos de las especies que intervienen en la reacción del Naranja de metilo

Compuesto	ΔH_{Ri}^o (Kcal/mol)	Cpi (cal/molK)
NM	-2,000	1
H ₂ O ₂	-32,58	10,31
NO ₂	7,930	8,86
CO ₂	-94,047	8,87
SO ₂	-70,225	9,53
H ₂	---	6,892

ΔH_{Ri}^o = Calor de formación a 25°C
Cpi= Calor específico a 0°C

El calor de una reacción está definido por la ecuación (47):

$$\Delta Hr_{(T)} = \Delta Hr^o_{(Tref)} + \int_{Tref}^T \Delta Cp dT \quad (47)$$

En primer lugar se calculó el calor de formación a una temperatura de referencia de 25°C (ecuación 48):

$$\Delta Hr^o_{(Tref)} = \Delta Hr^o_{SO_2} + 14\Delta Hr^o_{CO_2} + 3\Delta Hr^o_{NO_2} - \frac{33}{2}\Delta Hr^o_{H_2O_2} - \Delta Hr^o_{NM} \quad (48)$$

Desarrollando la ecuación (48) se tiene:

$$\Delta Hr^o_{(Tref)} = \left(-296830 \frac{J}{mol} \times \frac{1KJ}{1000J} \times \frac{0,239Kcal}{1KJ}\right) + \left(14 \times -393509 \frac{J}{mol} \times \frac{1KJ}{1000J} \times \frac{0,239Kcal}{1KJ}\right) + \left(3 \times 33180 \frac{J}{mol} \times \frac{1KJ}{1000J} \times \frac{0,239Kcal}{1KJ}\right) - \left(\frac{33}{2} \times -32,58 \frac{Kcal}{mol}\right) - \left(-2 \frac{Kcal}{mol}\right)$$

$$\Delta Hr^o_{(Tref)} = -871,84 \frac{Kcal}{mol}$$

En segundo lugar se obtuvo el calor específico de la reacción, usando como temperatura de referencia 0°C (ecuación 49):

$$\int_{T_{ref}}^T \Delta C_p dT = \bar{C}_p \times (T - T_{ref}) \quad T_{ref} = 0^\circ\text{C} \quad (49)$$

$$\bar{C}_p = C_{p_{SO_2}} + 14C_{p_{CO_2}} + 3C_{p_{NO_2}} + \frac{47}{2} C_{p_{H_2}} - \frac{33}{2} C_{p_{H_2O_2}} - C_{p_{NM}}$$

Desarrollando la ecuación (49) se tiene:

$$\bar{C}_p = \left(9,53 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}\right) + \left(14 \times 8,87 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}\right) + \left(3 \times 8,86 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}\right) + \left(\frac{47}{2} \times 6,892 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}\right) - \left(\frac{33}{2} \times 10,31 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}\right) - 1 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

$$\bar{C}_p = 151,137 \frac{\text{cal}}{\text{molNMK}} \times \frac{1 \text{molNM}}{327,34 \text{gNM}} \times \frac{1000 \text{gNM}}{1 \text{KgNM}} \times \frac{1 \text{Kcal}}{1000 \text{cal}} = 0,4617 \frac{\text{Kcal}}{\text{KgK}}$$

Sustituyendo los resultados de la ecuación (48) y (49), en la ecuación (47), se obtiene el calor de reacción:

$$\Delta H_{r(T)} = -824,26 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} + 0,1511 \frac{\text{Kcal}}{\text{molK}} \times (25 + 273) \text{K}$$

$$\Delta H_{r(T)} = -779,232 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

A partir de la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales usando el software MATLAB 7.0, se obtuvieron las **Figuras 17, 18 y 19**. En el Anexo (I) (II) y (III) se presentan las respectivas tablas.

La **Figura 17** representa la variación de la concentración en el tiempo. Se puede observar que a medida que se incrementó el tiempo de reacción la concentración disminuye mostrando un comportamiento exponencial decreciente. La concentración varió desde 50,92 mmol/m³ (16,67 mg/l) hasta 3,767 mmol/m³ (1,233mg/l). Al comparar con la **Figura 7**, a través de datos obtenidos en el laboratorio se puede observar un comportamiento similar, afirmando que el modelo del simulador es una buena representación de la realidad del modelo del laboratorio.

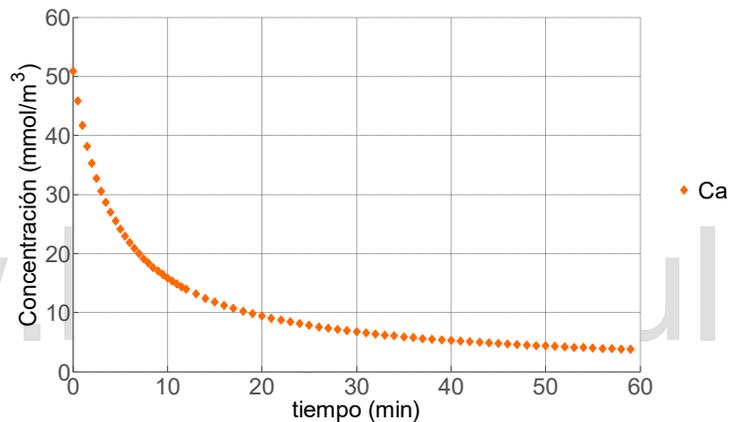


Figura 17. Estudio de la concentración de la solución de naranja de metilo al tratarla con el reactivo de Fenton en el tiempo.

En la **Figura 18**, la temperatura del reactor se incrementa desde 295,15 K (22 °C) hasta 295,24 K (22,09 °C) con una curva exponencial creciente pero que ratifica que la temperatura se mantiene constante a lo largo de 60 min de reacción. En el laboratorio se tomó la temperatura en un lapso de 1 hora permaneciendo constante durante ese intervalo de tiempo.

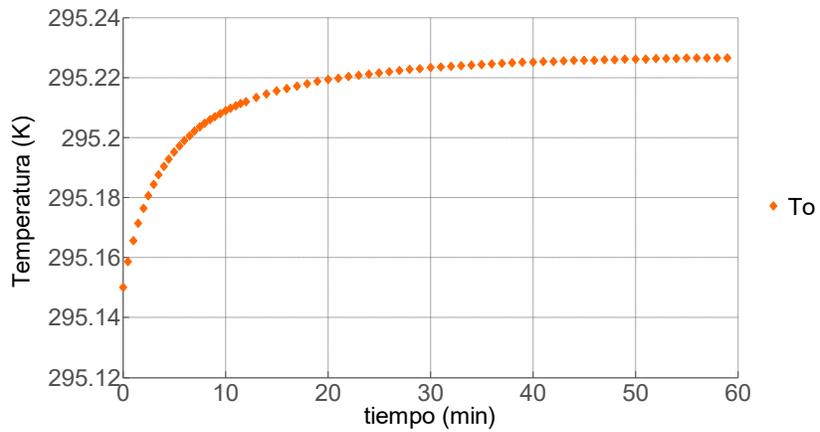


Figura 18. Estudio de la temperatura de reacción de la solución de naranja de metilo al tratarla con el reactivo de Fenton en el tiempo.

Por otro lado, la **Figura 19** contempla la curva de la temperatura ambiente o externa que se mantiene constante durante el tiempo de reacción (60 min). Un aumento o disminución de la temperatura modifica la temperatura del reactor pero no cambia el balance de masa (Fogler, 2001).

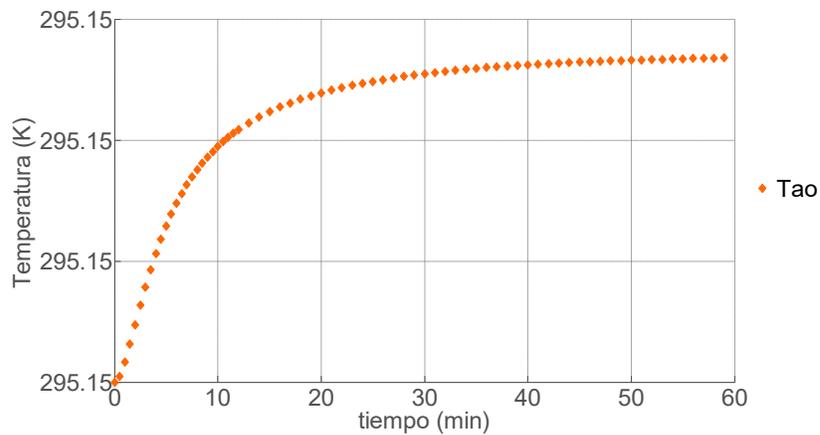


Figura 19. Estudio de la temperatura de ambiente del Reactor de Fenton en el tiempo.

IV.7.2. Comparación del modelo del reactor de Fenton con los datos experimentales

Con la finalidad de extrapolar la concentración obtenida a partir de los datos experimentales, a tiempos diferentes a los medidos, se interpoló un polinomio con los datos de concentración versus tiempo experimental, utilizando el programa MATLAB 7.0. El valor que más se acercó a tal comportamiento fue un polinomio de octavo grado (8°) mostrado en la **Figura 20**.

Al superponer el polinomio sobre la curva de laboratorio se logró generar un comportamiento exponencial decreciente en el tiempo, variando desde 50,9131 mmol/m³ (16,666 mg/l) hasta 3,5359 mmol/m³ (1,157 mg/l). Examinando la **Figura 7** y comparándola con la **Figura 20**, se demuestra que los resultados son adecuados y que arrojan márgenes de error pequeños que se adaptan al polinomio supuesto.

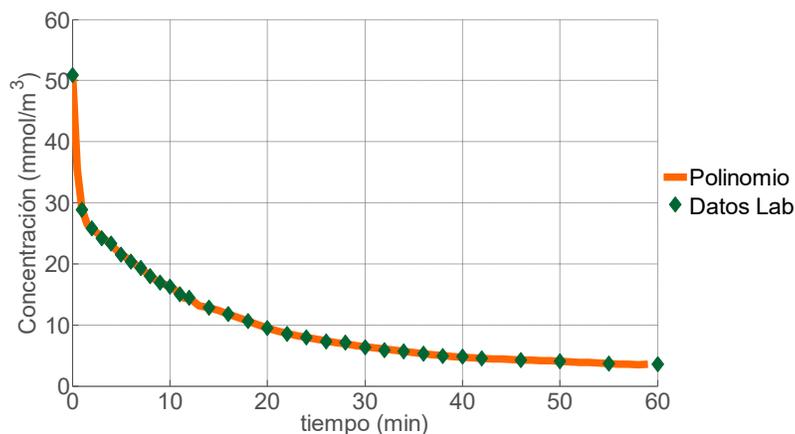


Figura 20. Polinomio que se ajusta a la curva de concentración obtenida en el laboratorio

La temperatura de la reacción y ambiente respectivamente, se mantienen constantes a lo largo del tiempo, es decir 295,15K.

El modelo simulado en MATLAB 7.0 muestra una discrepancia con la curva obtenida en el laboratorio (**Figura 21**). A pesar de que el comportamiento es exponencial decreciente, las curvas tienden a generar discrepancia entre ellas en los primeros minutos de reacción. Esto se corresponde a que probablemente en los primeros 5 min la reacción se comporta de Primer Orden y a partir de dicho intervalo comienza a generar la tendencia a un comportamiento de Segundo Orden. Tal explicación la afirma Tantak y Chaudhari (2006), quienes comentan en su publicación que la decoloración de colorantes se puede aproximar a Primer Orden en los primeros 4 min de la reacción. Por otra parte, Sun *et al.* (2008) señalan que durante los primeros 60 min la reacción se comporta de Segundo Orden.

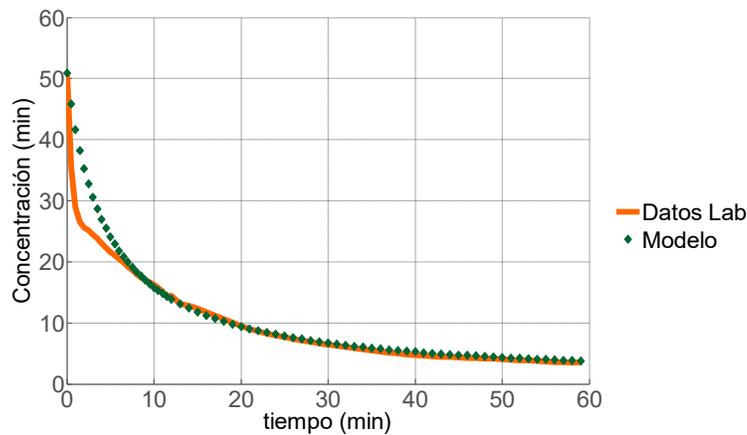


Figura 21. Comparación entre los datos de laboratorio y el modelo simulado para la concentración del Naranja de metilo mediante la Reacción de Fenton.

IV.7.3. Comparación de los Filtros “Extended Kalman Filter” (EKF) y “Unscented Kalman Filter” (UKF) utilizando el modelo del reactor de Fenton.

El objetivo de esta sección es comparar los filtros EKF y UKF, corrompiendo las salidas obtenidas del modelo, agregando ruido blanco de diferentes covarianzas. Para evaluar el desempeño de los filtros se utilizó como cuantificación la suma de los cuadrados de los residuos (SCR) definido por la ecuación (50).

$$SCR = \sum (y_i - f(x_i))^2 \quad (50)$$

La covarianza de ruido agregada a la concentración obtenida del modelo, (R_M), fue pequeña, a manera de reflejar los disturbios eléctricos que arroja el equipo (espectrofotómetro). Asimismo, la covarianza de ruido de proceso (Q) y la covarianza de estado (P_0) son valores mínimos para evitar grandes disturbios en los resultados. Romanenko y Castro (2003), sugieren R_M de 1×10^{-8} hasta 1×10^{-5} , Q de 1×10^{-8} y P_0 de 1×10^{-6} .

Para estudiar el desempeño de los filtros se utilizaron tres covarianzas de ruido $R_M = 1 \times 10^{-8}$, $R_M = 6,5 \times 10^{-7}$, $R_M = 1 \times 10^{-5}$. En las **Figuras 22 y 23**, se presentan los resultados obtenidos de la concentración después del proceso de filtración y la concentración sin ruido, derivada del modelo, para los filtros EKF y UKF, respectivamente. Para este caso se utilizó una covarianza $R_M = 1 \times 10^{-5}$. La suma de los cuadrados de los residuos, que refleja la discrepancia entre los valores filtrados y los valores del modelo sin error, tuvieron una magnitud de $1,56589 \times 10^{-1}$ para el filtro EKF y $1,56592 \times 10^{-1}$, para el filtro UKF. Con base en los resultados, se puede afirmar que ambos filtros funcionan equivalentemente, siendo el EKF la mejor opción que se adapta al modelo.

EKF

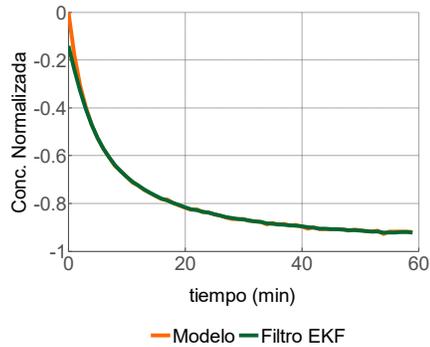


Figura 22. Comparación del modelo de concentración con el ruido blanco del filtro EKF.

$t(\text{min}) = 44,1 \text{ s}$
 $Q = 1 \times 10^{-8}$
 $P_0 = 1 \times 10^{-6}$
 $R_M = 1 \times 10^{-5}$
 $SCR = 1,56589 \times 10^{-1}$

UKF

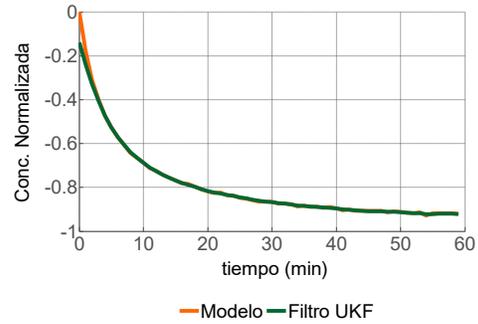


Figura 23. Comparación del modelo de concentración con el ruido blanco del filtro UKF.

$t(\text{min}) = 41,6 \text{ s}$
 $Q = 1 \times 10^{-8}$
 $P_0 = 1 \times 10^{-6}$
 $R_M = 1 \times 10^{-5}$
 $SCR = 1,56592 \times 10^{-1}$

$$SCR_{\text{EKF}} - SCR_{\text{UKF}} = -3 \times 10^{-6}$$

Mejor Filtro = **EKF**

Similarmente, en las **Figuras 24 y 25** se comparó la temperatura del reactor obtenida a partir del modelo y la generada por el proceso de filtración, la suma de los cuadrados de los residuos son $4,71315 \times 10^{-2}$ para el EKF y $4,71331 \times 10^{-2}$ para el UKF. El menor valor de SCR corresponde al filtro EKF, pero el desempeño de ambos filtros es muy similar.

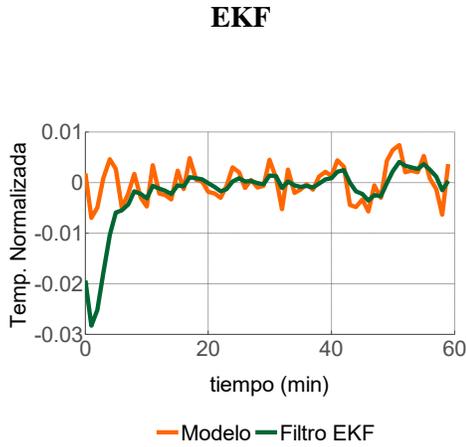


Figura 24. Comparación del modelo de temperatura de reacción con el ruido blanco del filtro EKF.

$t(\text{min}) = 44,1 \text{ s}$
 $Q = 1 \times 10^{-8}$
 $P_0 = 1 \times 10^{-6}$
 $R_M = 1 \times 10^{-5}$
 $SCR = 4,71315 \times 10^{-2}$

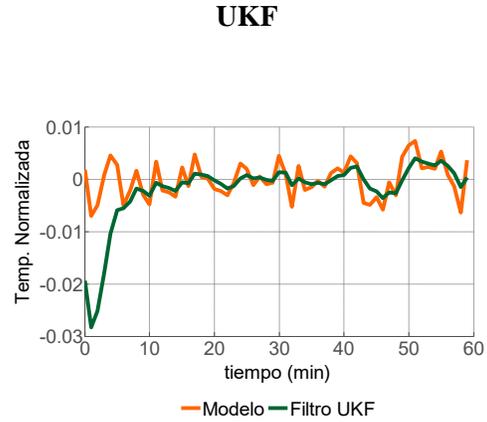


Figura 25. Comparación del modelo de temperatura de reacción con el ruido blanco del filtro UKF.

$t(\text{min}) = 41,6 \text{ s}$
 $Q = 1 \times 10^{-8}$
 $P_0 = 1 \times 10^{-6}$
 $R_M = 1 \times 10^{-5}$
 $SCR = 4,71331 \times 10^{-2}$

$$SCR_{\text{EKF}} - SCR_{\text{UKF}} = -1,6 \times 10^{-6}$$

Mejor Filtro = **EKF**

Para la temperatura ambiente el desempeño de los filtros es análogo, ya que el SCR es idéntico en ambos filtros (**Figura 26 y 27**).

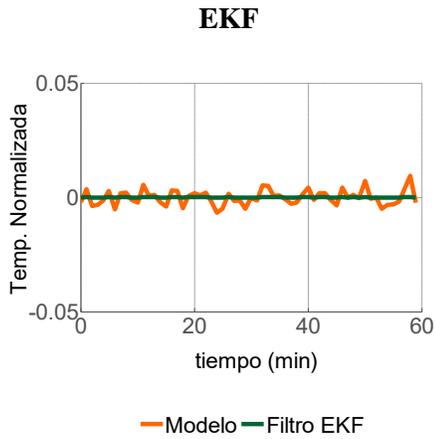


Figura 26. Comparación del modelo de temperatura ambiente con el ruido blanco del filtro EKF.

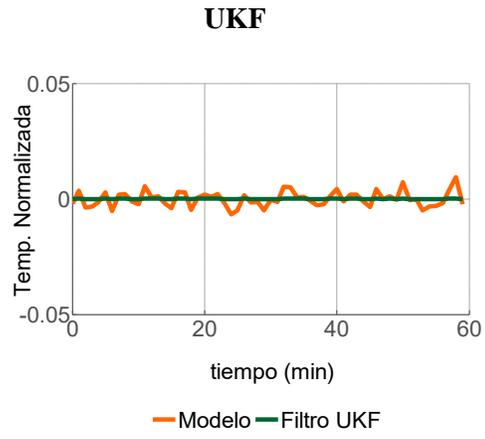


Figura 27. Comparación del modelo de temperatura ambiente con el ruido blanco del filtro UKF.

$t(\text{min}) = 44,1 \text{ s}$
 $Q = 1 \times 10^{-8}$
 $P_0 = 1 \times 10^{-6}$
 $R_M = 1 \times 10^{-5}$
 $SCR = 2,51458 \times 10^{-2}$

$t(\text{min}) = 41,6$
 $Q = 1 \times 10^{-8}$
 $P_0 = 1 \times 10^{-6}$
 $R_M = 1 \times 10^{-5}$
 $SCR = 2,51458 \times 10^{-2}$

$$SCR_{\text{EKF}} - SCR_{\text{UKF}} = 7,43 \times 10^{-13}$$

Mejor Filtro= **UKF**

Para las demás covarianzas de ruido aplicadas al modelo, el comportamiento fue similar. La suma de los cuadrados de los residuos y el mejor filtro se resume en la **Tabla 16.**

Tabla 16. Resumen de los resultados obtenidos por los filtros EKF y UKF para el modelo del reactor

Po	1,00E-06	Concentración		Temp. De La Reacción		Temp. Ambiente	
Q	1,00E-08	EKF	UKF	EKF	UKF	EKF	UKF
R_{M1}		1,00E-8	1,00E-8	1,00E-8	1,00E-8	1,00E-8	1,00E-8
t		42,40	40,70	42,40	40,70	42,40	40,70
SCR		8,5089E-4	8,5091E-4	5,14920E-4	5,14925E-4	1,9522E-4	1,9522E-4
SCRt		-2,00E-8		-5,00E-9		-8,67E-17	
MF		EKF		EKF		EKF	
R_{M2}		6,50E-7	6,05E-7	6,50E-7	6,05E-7	6,50E-7	6,05E-7
t		44,60	41,80	44,60	41,80	44,60	41,80
SCR		4,00818E-2	4,00824E-2	2,08448E-2	2,08451E-2	5,247E-3	5,247E-3
SCRt		-6,00E-7		-3,00E-7		-9,18E-14	
MF		EKF		EKF		EKF	
R_{M3}		1,00E-5	1,00E-5	1,00E-5	1,00E-5	1,00E-5	1,00E-5
t		44,10	41,60	44,10	41,60	44,10	41,60
SCR		1,56589E-1	1,56592E-1	4,71315E-2	4,71331E-2	2,5146E-2	2,5146E-2
SCRt		-3,00E-6		-1,60E-6		7,43E-13	
MF		EKF		EKF		AMBOS	

t: tiempo en minutos

SCR: suma de los cuadrados de los residuos

SCRt: diferencia de la suma de los cuadrados de los residuos de cada filtro

R_M: covarianza de ruido de medida

MF: Mejor Filtro

En las Figuras 22 – 27, se puede observar que el modelo está normalizado, de modo que el eje de las ordenadas muestran valores que oscilan entre 0 y 1. Comparando los resultados de la **Tabla 16**, se concluye que a medida que se incrementa la varianza del ruido, la suma de los cuadrados de los residuos aumenta, como era de esperarse. El desempeño de los filtros es prácticamente independientemente de la varianza del ruido. Para todos los casos, la suma de los cuadrados de los residuos fue insignificamente menor para el Filtro “Extended Kalman Filter” (EKF), adjudicando tal efecto al comportamiento casi lineal de la naturaleza del modelo. LaViola (2003), explica en su trabajo, resultados afines a lo

expuesto anteriormente pero referido a otros experimentos. En conclusión ambos filtros tienen un desempeño equivalente.

Por otra parte, si se observa el tiempo que emplea cada filtro para ejecutar el algoritmo de cálculo, el Filtro “Unscented Kalman Filter” (UKF) es 6% más rápido en realizar la actividad (**Tabla 16**). Estos resultados infieren que el filtro EKF debe linealizar el modelo a través de las ecuaciones (8) – (11) explicada en el Capítulo II, mientras que el UKF aproxima el modelo no lineal a la distribución Gausiana directamente, generando de manera inmediata los resultados.

IV.7.4. Comparación de los Filtros “Extended Kalman Filter” (EKF) y “Unscented Kalman Filter” (UKF) utilizando la data experimental.

En el experimento de la Reacción de Fenton que se realizó en el laboratorio, se tomaron muestras cada cierto tiempo y luego se les midió la absorbancia. Se creó una base de datos con los resultados obtenidos y con la ecuación de la curva de calibración se calculó la concentración (ecuación 28). Se normalizaron los datos y se agregó un R_M de 1×10^{-10} , $6,5 \times 10^{-9}$ y 1×10^{-7} . Estos valores de ruido blanco son menores que los del modelo por suponer que el espectrofotómetro ya tiene ruido eléctrico. La covarianza de ruido de proceso (Q) y la covarianza de estado (Po) fueron de 1×10^{-10} y 1×10^{-8} respectivamente.

En las **Figuras 28 y 29**, se presentan los resultados obtenidos de la concentración después del proceso de filtración y la concentración sin ruido, obtenida a partir de la base de datos de laboratorio, para los filtros EKF y UKF respectivamente con covarianza de ruido $R_M = 1 \times 10^{-7}$.

La suma de los cuadrados de los residuos, que refleja la discrepancia entre los valores filtrados y los valores reales tuvieron una magnitud de $2,2491821 \times 10^{-1}$ para el filtro EKF y $2,2491829 \times 10^{-1}$ para el filtro UKF. Se puede afirmar que ambos filtros funcionan equivalentemente, siendo el EKF la mejor opción que se adapta al modelo.

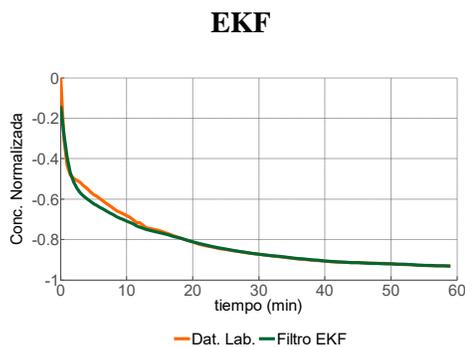


Figura 28. Comparación de la concentración obtenida a partir de la curva de calibración con el ruido blanco del filtro EKF.

$t(\text{min}) = 53,2 \text{ s}$
 $Q = 1 \times 10^{-10}$
 $P_0 = 1 \times 10^{-8}$
 $R_M = 1 \times 10^{-7}$
 $SCR = 2,2491821 \times 10^{-1}$

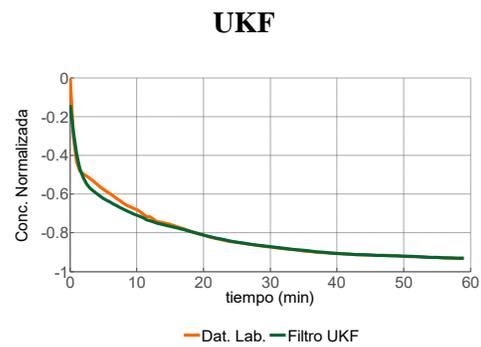


Figura 29. Comparación de la concentración obtenida a partir de la curva de calibración con el ruido blanco del filtro UKF.

$t(\text{min}) = 52,0 \text{ s}$
 $Q = 1 \times 10^{-10}$
 $P_0 = 1 \times 10^{-8}$
 $R_M = 1 \times 10^{-7}$
 $SCR = 2,2491829 \times 10^{-1}$

$$SCR_{\text{EKF}} - SCR_{\text{UKF}} = -7,6 \times 10^{-8}$$

Mejor Filtro = **EKF**

La temperatura de reacción es análoga a la del filtro EKF y UKF. La suma de los cuadrados de los residuos son $4,354570 \times 10^{-2}$ y $4,354571 \times 10^{-2}$ para cada uno de los filtros respectivamente (**Figura 30 y 31**). El menor valor de SCR corresponde al filtro EKF indicando que es el óptimo.

EKF

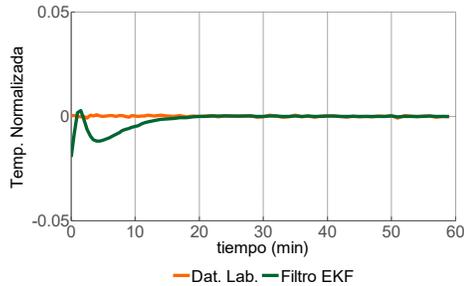


Figura 30. Comparación de la temperatura obtenida en el laboratorio con el ruido blanco del filtro EKF.

$t(\text{min})= 53,2 \text{ s}$
 $Q= 1 \times 10^{-10}$
 $P_0= 1 \times 10^{-8}$
 $R_M= 1 \times 10^{-7}$
 $SCR= 4,354570 \times 10^{-2}$

UKF

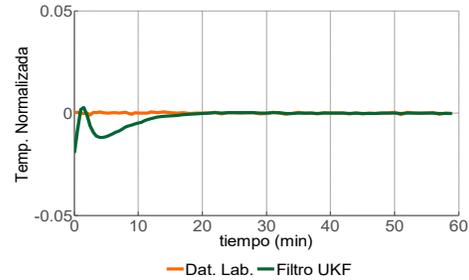


Figura 31. Comparación de la temperatura obtenida en el laboratorio con el ruido blanco del filtro UKF.

$t(\text{min})= 52,0 \text{ s}$
 $Q= 1 \times 10^{-10}$
 $P_0= 1 \times 10^{-8}$
 $R_M= 1 \times 10^{-7}$
 $SCR= 4,354571 \times 10^{-2}$

$$SCR_{\text{EKF}} - SCR_{\text{UKF}} = -1,7 \times 10^{-8}$$

Mejor Filtro= **EKF**

De manera similar a la temperatura de reacción, la temperatura ambiente es estimada con menor SCR por el EKF. Los resultados son $2,108788558 \times 10^{-3}$ y $2,108788560 \times 10^{-3}$ para los filtros EKF y UKF respectivamente (**Figura 32 y 33**).

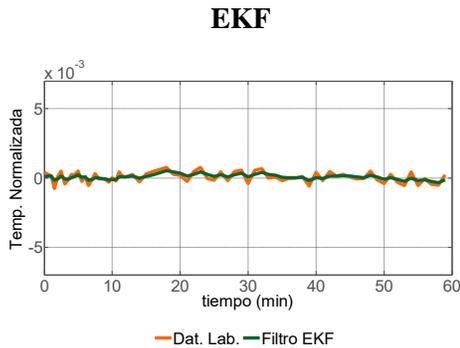


Figura 32. Comparación de la temperatura ambiente obtenida en el laboratorio con el ruido blanco del filtro EKF

$t(\text{min})= 53,2 \text{ s}$
 $Q= 1 \times 10^{-10}$
 $P_0= 1 \times 10^{-8}$
 $R_M= 1 \times 10^{-7}$
 $SCR= 2,108788558 \times 10^{-3}$

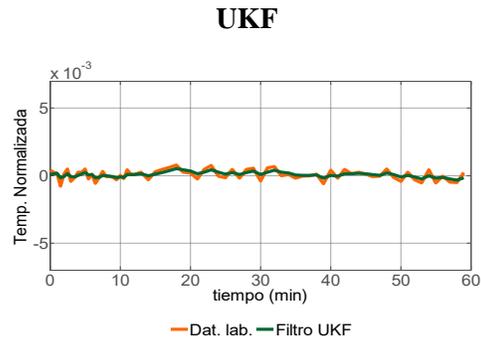


Figura 33. Comparación de la temperatura ambiente obtenida en el laboratorio con el ruido blanco del filtro UKF

$t(\text{min})= 52,0 \text{ s}$
 $Q= 1 \times 10^{-8}$
 $P_0= 1 \times 10^{-6}$
 $R_M= 1 \times 10^{-7}$
 $SCR= 2,108788560 \times 10^{-3}$

$$SCR_{EKF} - SCR_{UKF} = -2,1 \times 10^{-12}$$

Mejor Filtro= **EKF**

Para las demás covarianzas de ruido de medida aplicadas a los datos experimentales, el comportamiento de la concentración, temperatura del reactor y temperatura ambiente fue similar a las **Figuras 28-33**. La suma de los cuadrados de los residuos y el mejor filtro se resume en la **Tabla 17**

Tabla 17. Resumen de los resultados obtenidos por los filtros EKF y UKF para los datos de laboratorio

Po	1,00E-08	Concentración		Temp. De La Reacción		Temp. Ambiente	
Q	1,00E-10	EKF	UKF	EKF	UKF	EKF	UKF
R_{M1}		1,00E-10	1,00E-10	1,00E-10	1,00E-10	1,00E-10	1,00E-10
t		53,80	51,40	53,80	51,40	53,80	51,40
SCR		1,3410439E-3	1,341044E-3	6,30705921E-4	6,30705934E-4	5,40133851E-7	5,40133859E-7
SCRt		-1,00E-10		-1,30E-11		-8,00E-15	
MF		EKF		EKF		EKF	
R_{M2}		6,50E-9	6,50E-9	6,50E-9	6,50E-9	6,50E-9	6,50E-9
t		52,60	51,30	52,60	51,30	52,60	51,30
SCR		5,81574505E-2	5,81574558E-2	2,17336751E-2	2,17336760E-2	1,47177842E-4	1,47177845E-4
SCRt		-5,30E-9		-9,00E-10		-2,80E-12	
MF		EKF		EKF		EKF	
R_{M3}		1,00E-7	1,00E-7	1,00E-7	1,00E-7	1,00E-7	1,00E-7
t		53,20	52,00	53,20	52,00	53,20	52,00
SCR		2,2491821E-1	2,2491829E-1	4,35457E-2	4,35457E-2	2,108788558E-3	2,108788560E-3
SCRt		-7,60E-8		-1,70E-8		-2,10E-12	
MF		EKF		EKF		EKF	

t: tiempo en minutos

SCR: suma de los cuadrados de los residuos

SCRt: diferencia de la suma de los cuadrados de los residuos de cada filtro

R_M: covarianza de ruido de medida

MF: Mejor Filtro

Como los datos recopilados del laboratorio ya tenían cierto ruido proveniente del equipo eléctrico (espectrofotómetro), se aplicó un ruido blanco inferior al del modelo. En general, los errores de SCR demuestran que el filtro “Extended Kalman Filter” (EKF), es el más adecuado para estimar el estado real del proceso (**Tabla 17**). Esta experiencia demuestra que la absorbancia va ligada a la concentración en forma lineal. Por otro lado, la **Tabla 17** muestra que el Filtro “Unscented Kalman Filter” (UKF) es 4% rápido en realizar los cálculos.

Los filtros utilizan una serie de ecuaciones, que incluyen el modelo del proceso para predecir el estado del sistema y luego actualizan esta información con los datos observados. Una comparación de los datos de laboratorio con el modelo

simulado en el programa MATLAB 7.0. (**Figura 21**), muestra que en los primeros minutos se genera una diferencia en el modelo. Esto se ve reflejado por un pico en la temperatura de reacción estimada por el filtro (**Figuras 30 y 31**) y la cual se va ajustando a medida que transcurre el tiempo.

IV.8. Estimación de parámetros mediante los filtros “Extended Kalman Filter” (EKF) y “Unscented Kalman Filter” (UKF).

Van Lith y cols. (2000) certifican que la estimación de parámetros no lineales, constituyen un paso importante en la construcción de procesos químicos.

Una posible forma de encontrar la estimación de un parámetro consiste en tratar el mismo como una variable dinámica propia (Sitz *et al.*, 2002). De esta forma, el parámetro se convierte en una ecuación diferencial que se mantiene constante en el tiempo, como la ecuación (51) (Dochain, 2003):

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 \quad (51)$$

A partir del modelo del reactor y los datos de laboratorio se estimó la energía de activación (E_s°) y el factor de frecuencia (A_s) a través de los filtros EKF y UKF determinándose cuál filtro genera el mejor resultado con el menor error.

Generalizando, se utilizó un covarianza de ruido blanco muy pequeño de 1×10^{-8} para concentración, temperatura de la reacción y temperatura ambiente. En cuanto a las variables de energía de activación y factor de frecuencia no se le agregó ruido blanco, porque este valor no se mide directamente en un equipo eléctrico. La covarianza de ruido de proceso y la covarianza de estado fueron 1×10^{-8} cada una

respectivamente. De acuerdo con Dochain (2003), es necesario elegir un valor pequeño del ruido de covarianza para obtener una convergencia y resultado más confiable.

El propósito fundamental, es a partir de un valor inicial de la variable E_s° y A_s por encima o por debajo del 10% o más, de su valor real, estimar los valores y comparar el resultado con el valor experimental demostrando que se obtuvo un valor aceptable y adecuado.

❖ Energía de Activación:

$$E_o = 2,4 \text{ Kcal/mol}$$

$$E_{\text{exp}} = 3,6 \text{ Kcal/mol}$$

$$\% \text{ por debajo del valor } \frac{3,600 \text{ Kcal/mol} - 2,400 \text{ Kcal/mol}}{2,400 \text{ Kcal/mol}} \times 100 = 50\% \quad (52)$$

❖ Factor de Frecuencia

$$A_o = 2,3 \text{ m}^3/\text{min} \cdot \text{mmol}$$

$$A_{\text{exp}} = 2,02 \text{ m}^3/\text{min} \cdot \text{mmol}$$

$$\% \text{ por encima del valor } \frac{2,300 \text{ m}^3/\text{min} \cdot \text{mmol} - 2,0228 \text{ m}^3/\text{min} \cdot \text{mmol}}{2,0228 \text{ m}^3/\text{min} \cdot \text{mmol}} \times 100 = 13,70\% \quad (53)$$

Con varios cálculos se comprobó que el factor de frecuencia y la energía de activación no pueden tener el mismo error del valor inicial porque los resultados se ven alterados sin generar la respuesta correcta. Por otro lado, el valor inicial del factor de frecuencia debe estar cercano a su valor real por encima, para obtener una solución adecuada, mientras que para la energía de activación ocurre lo contrario, se necesita un valor alejado y por debajo del valor real.

IV.8.1. Estimación de los parámetros cinéticos utilizando el modelo del reactor de Fenton

Utilizando los datos de concentración generados por el modelo, se estimó la energía de activación y factor de frecuencia. La **Tabla 18** muestra la estimación de la energía de activación obtenida. El valor calculado por el filtro EKF fue 3,5892 Kcal/mol mientras que el valor calculado por el filtro UKF fue de 3,5893 Kcal/mol.

Tabla 18. Energía de Activación obtenida del modelo en el tiempo, a través de los filtros EKF y UKF.

t (s)	Filtro EKF			t (s)	Filtro UKF		
	E _O Kcal/mol	E _s Kcal/mol	E _{EXP} Kcal/mol		E _O Kcal/mol	E _s Kcal/mol	E _{EXP} Kcal/mol
1:10,4	2,400	3,5892	3,600	59,8	2,400	3,5893	3,600

t= tiempo empleado por el filtro
E_o= Energía de activación inicial
E_s= Energía de activación estimada
E_{exp}= Energía de activación experimental

Las **Figuras 34 y 35** representan la energía de activación del modelo en el tiempo, cuyo comportamiento es exponencial creciente. El error estimado para EKF fue de 0,301%, mientras que para el UKF fue de 0,298% (ecuaciones 54 y 55). Aunque la diferencia de cada error es mínima, se puede considerar que el filtro UKF es el más adecuado para la estimación y más rápido.

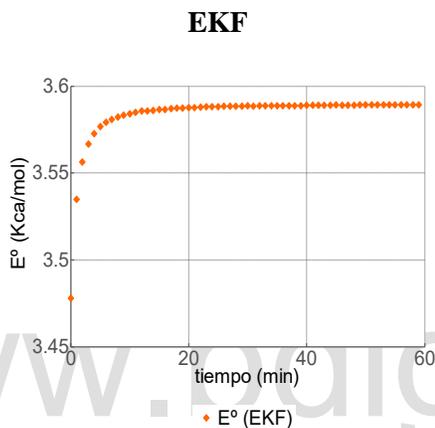


Figura 34. Energía de Activación obtenida por el modelo a través del filtro EKF

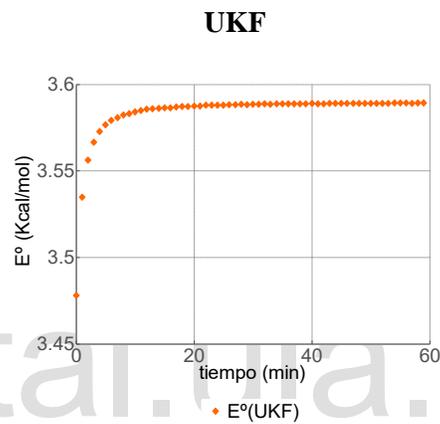


Figura 35. Energía de Activación obtenida por el modelo a través del filtro UKF

$$\% \text{error } E^\circ \text{ estimado por EKF} = \frac{3,600 - 3,5892}{3,5892} \times 100 = 0,301\% \quad (54)$$

$$\% \text{error } E^\circ \text{ estimado por UKF} = \frac{3,600 - 3,5893}{3,5893} \times 100 = 0,298\% \quad (55)$$

Mejor Filtro: **UKF**

La **Tabla 19** muestra la estimación del factor de frecuencia obtenido. El valor calculado por los filtros EKF y UKF fue $2,0175 \text{ m}^3/\text{min} \cdot \text{mmol}$.

Tabla 19. Factor de Frecuencia obtenido del modelo en el tiempo, a través de los filtros EKF y UKF.

Filtro EKF			Filtro UKF				
t (s)	A_0 $\text{m}^3/\text{min} \cdot \text{mmol}$	A_s $\text{m}^3/\text{min} \cdot \text{mmol}$	A_{EXP} $\text{m}^3/\text{min} \cdot \text{mmol}$	t (s)	A_0 $\text{m}^3/\text{min} \cdot \text{mmol}$	A_s $\text{m}^3/\text{min} \cdot \text{mmol}$	A_{EXP} $\text{m}^3/\text{min} \cdot \text{mmol}$
1:10,4	2,300	2,0175	2,0228	59,8	2,300	2,0175	2,0228

t= tiempo empleado por el filtro
 A_0 = Factor de frecuencia inicial
 A_s = Factor de frecuencia estimado
 A_{exp} = Factor de frecuencia experimental

El factor de frecuencia durante 60 minutos se comporta como una curva exponencial decreciente (**Figuras 36 y 37**). Ambos filtros, reportan un error estimado de 0,263% (ecuación 56) con respecto al resultado experimental, por lo que ambos filtros pueden ser utilizados para la estimación de dicho parámetro.

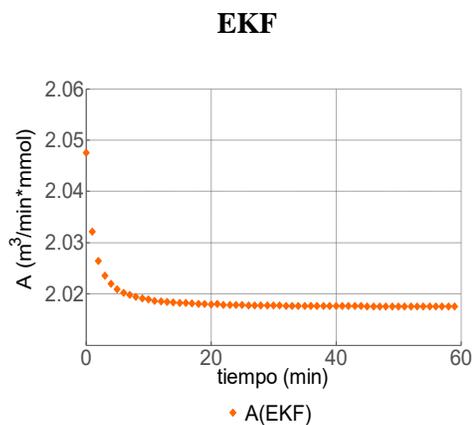


Figura 36. Factor de Frecuencia obtenido por el modelo a través del filtro EKF

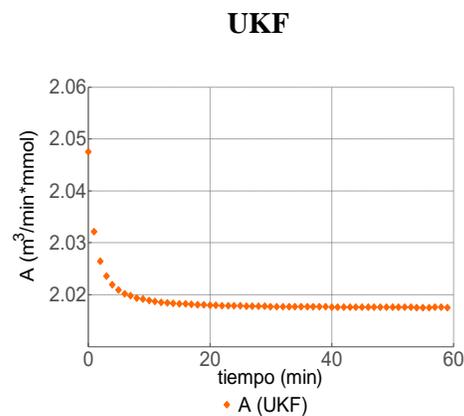


Figura 37. Factor de Frecuencia obtenido por el modelo a través del filtro UKF

$$\% \text{error A estimado por EKF} = \frac{2,0228 - 2,0175}{2,0175} \times 100 = 0,263\% \quad (56)$$

Mejor Filtro: **Ambos**

IV.8.2. Estimación de los parámetros cinéticos utilizando datos experimentales de laboratorio

La **Tabla 20** muestra la estimación de la energía de activación obtenida a través de datos de laboratorio. El valor calculado por el filtro EKF fue 3,5407 Kcal/mol mientras que el valor calculado por el filtro UKF fue de 3,5408 Kcal/mol.

Tabla 20. Energía de Activación obtenida con datos de laboratorio en el tiempo, a través de los filtros EKF y UKF.

t (s)	Filtro EKF			t (s)	Filtro UKF		
	E _O Kcal/mol	E _s Kcal/mol	E _{EXP} Kcal/mol		E _O Kcal/mol	E _s Kcal/mol	E _{EXP} Kcal/mol
1:05,7	2,400	3,5407	3,600	59,8	2,400	3,5408	3,600

t= tiempo empleado por el filtro
 E_o= Energía de activación inicial
 E_s= Energía de activación estimada
 E_{exp}= Energía de activación experimental

Las **Figuras 38 y 39** representan la energía de activación obtenida con datos de laboratorio en el tiempo, utilizando los filtros EKF y UKF. El comportamiento es exponencial creciente. Presenta un mínimo aproximadamente en los primeros 5 minutos que se debe al ajuste que hace el filtro al comparar el modelo con los datos de laboratorio (**Figura 21**). El error estimado para EKF fue de 1,675%, con respecto al resultado experimental mientras que para el UKF fue de 1,672% (ecuaciones 57 y 58), indicando que el filtro UKF es el más adecuado para la estimación y más rápido.

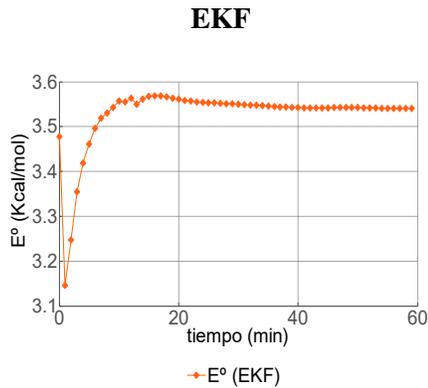


Figura 38. Energía de Activación obtenida con datos de laboratorio a través del filtro EKF

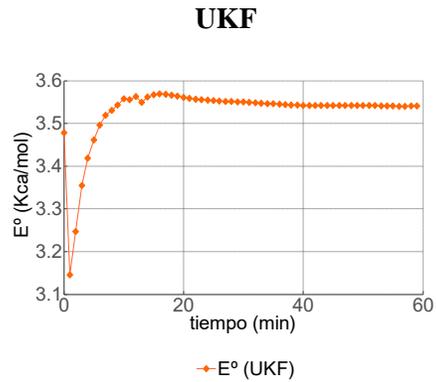


Figura 39. Energía de Activación obtenida con datos de laboratorio a través del filtro UKF

$$\% \text{error } E^\circ \text{ estimado por EKF} = \frac{3,600 - 3,5407}{3,5407} \times 100 = 1,675\% \quad (57)$$

$$\% \text{error } E^\circ \text{ estimado por UKF} = \frac{3,600 - 3,5408}{3,5408} \times 100 = 1,672\% \quad (58)$$

Mejor Filtro: **UKF**

La **Tabla 21** muestra la estimación del factor de frecuencia obtenido a través de datos de laboratorio. El valor calculado por los filtros EKF y UKF fue 2,0355 m³/min*mmol.

Tabla 21. Factor de Frecuencia obtenido con datos de laboratorio en el tiempo, a través de los filtros EKF y UKF.

Filtro EKF				Filtro UKF			
t (s)	A _O m ³ /min*mmol	A _s m ³ /min*mmol	A _{EXP} m ³ /min*mmol	t (s)	A _O m ³ /min*mmol	A _s m ³ /min*mmol	A _{EXP} m ³ /min*mmol
1:10,4	2,300	2,0355	2,0228	59,8	2,300	2,0355	2,0228

t= tiempo empleado por el filtro
A_o= Factor de frecuencia inicial
A_s= Factor de frecuencia estimado
A_{exp}= Factor de frecuencia experimental

Analizando las **Figuras 40 y 41**, que representa el factor de frecuencia obtenido con datos de laboratorio, se observa que durante 60 minutos se comporta como una curva exponencial decreciente. Al igual que la energía de activación, se presenta en este caso, un máximo en los primeros 5 minutos que se debe al ajuste que hace el filtro al comparar el modelo con los datos de laboratorio (**Figura 21**). Ambos filtros reportan un error estimado de 0,628% (ecuación 59) con respecto al resultado experimental, por lo que ambos filtros pueden ser utilizados para la estimación de dicho parámetro.

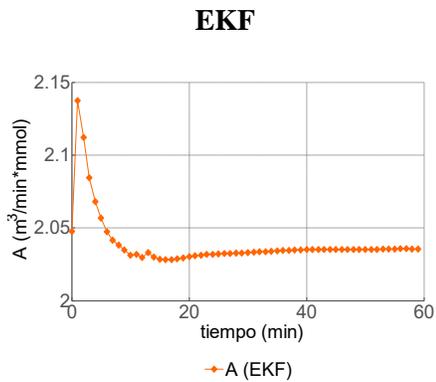


Figura 40. Factor de Frecuencia obtenido con datos de laboratorio a través del filtro EKF

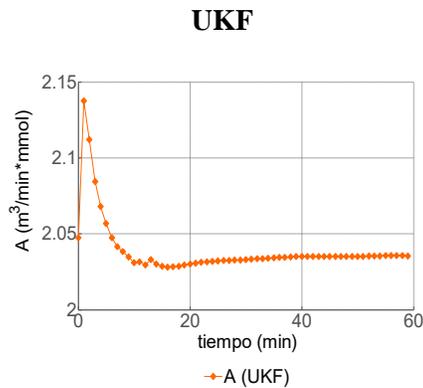


Figura 41. Factor de Frecuencia obtenido con datos de laboratorio a través del filtro UKF

(59)

$$\% \text{error A estimado por EKF} = \frac{2,0355 - 2,0228}{2,0228} \times 100 = 0,628\%$$

Mejor Filtro: **Ambos**

En la estimación de la energía de activación y factor de frecuencia se encontró que el filtro “Unscented Kalman Filter” (UKF) representa el procedimiento más adecuado para obtener los resultados, ya sea a través del modelo o con datos de laboratorio. Asimismo, resulta ser el más rápido en realizar tales cálculos. En efecto, por ser la Ley de Arrhenius una ecuación no-lineal permite que el filtro UKF se acerque a un resultado correcto. Romanenko (2003) afirma que el UKF es más utilizado en una amplia gama de condiciones, sobre todo en situaciones en la que la diferenciabilidad del modelo no es segura y hace significativamente la aplicación más simple que el filtro EKF.

Al obtener datos en el laboratorio con algún equipo eléctrico puede conducir a errores experimentales, como variaciones en la condiciones de funcionamiento del equipo, impresión de medición de cantidades, entre otros (Dochain, 2003). Cuando el modelo desarrollado se comparó con los datos registrados en el laboratorio (**Figura 21**), se observó que aunque el modelo tiene un comportamiento similar a los datos de laboratorio, en los primeros minutos presenta cierta discrepancia. De allí, durante el proceso de filtrado, cada uno de los filtros modifica el valor generado por el modelo y lo ajusta al valor experimental.

En relación con Romanenko (2003), el filtro UKF proporciona una precisión superior para estimar parámetros en comparación con los producidos por el EKF, destacándose como una buena herramienta para el análisis de modelos de reactores y estimación de parámetros.

CONCLUSIONES

La acción del reactivo de Fenton con un radio másico 1:1:2 de naranja de metilo, peróxido de hidrógeno y sulfato ferroso heptahidratado respectivamente, representan una condición óptima en la decoloración del naranja de metilo logrando un 92,96% de pérdida de color, por lo que dicho método es considerado una buena herramienta para purificar las aguas residuales eficientemente.

Un aumento de temperatura conlleva a incrementar la velocidad de una reacción, por lo tanto el proceso de decoloración de naranja de metilo ocurrió en menor tiempo. Por lo general, el agua residual de la industria textil se desecha a alta temperatura, reflejando que el reactivo de Fenton logra la purificación de estas aguas en corto tiempo.

A medida que se agregó cloruro de sodio (NaCl), en la solución de naranja de metilo, el porcentaje de decoloración se vio afectado radicalmente por la presencia del ión cloruro, disminuyendo desde 92,96% hasta valores de 89,65%, 70,35% y 54,53%.

El pH de la solución de naranja de metilo se mantuvo en un medio ácido, evitando la precipitación del hierro y alcanzando un valor de 3 unidades que se considera óptimo.

Usando el método diferencial o integral, la cinética de reacción de la decoloración del naranja de metilo a temperatura ambiente fue de segundo orden, con una constante de velocidad de reacción de 0,013 l/mg*min. Los valores de energía de activación y factor de frecuencia son 15,07 KJ/mol y $2,02 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ respectivamente.

El desempeño de los filtros EKF y UKF, en la estimación del estado para distintas medidas de covarianza de ruido blanco agregada al modelo de Reactor y con datos de laboratorio fue equivalente para ambos filtros. La suma de los residuos fue menor para el filtro EKF en aproximadamente 0,0015%, convirtiéndose en la mejor opción. Asimismo, el proceso de estimación usando el filtro UKF es 5% más rápido que el proceso de filtración usando el filtro EKF.

A través del modelo del reactor y con datos de laboratorio se estimó la energía de activación y el factor de frecuencia, encontrándose que el filtro UKF representa el procedimiento más simple, rápido y adecuado, obteniéndose valores muy cercanos a los resultados experimentales de 3,6 Kcal/mol y $2,0228\text{m}^3/\text{min}\cdot\text{mmol}$.

www.bdigital.ula.ve

RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

La investigación realizada permitirá ampliar los conocimientos que deben tener la población en general, las instituciones y los diversos organismos en la aplicación del proceso Fenton para reducir el déficit de agua potable en el país, por lo que en la actualidad se recomienda la aplicación de esta investigación en alguna industria textil o empresa que maneje colorantes, para demostrar la eficiencia del proceso Fenton.

Es necesario ampliar las técnicas del reactivo Fenton, aplicando otros procesos avanzados de oxidación como electroquímica, ultrasonido, fotocátalisis heterogénea y homogénea, fotocátalisis solar usando óxido de titanio (TiO_2) y otros procedimientos que son técnicas productivas y utilizadas por otros países en la destrucción de agentes contaminantes presentes en el agua residual.

Para mejorar la efectividad y rentabilidad del proceso Fenton, se debe evaluar el grado de mineralización de los compuestos originales para asegurar que la degradación ha sido completa, determinando también la presencia de sustancias intermedias. Para ello es recomendable la utilización de cromatografía Líquida de Alta Resolución con Detector Ultravioleta (HPLC-UV) acoplada en algunas ocasiones con espectrometría de masas.

En la industria textil, algunas veces, el agua residual se encuentra mezclada con un medio salino que disminuye la efectividad del proceso Fenton por lo que se aconseja utilizar técnicas de intercambio iónico, ósmosis inversa, electrodiálisis o agregar ablandadores al agua, para evitar estos problemas. Por otro lado, es necesario mantener el pH en medio ácido para evitar la precipitación del catalizador Fe^{+3} como contaminante intermedio.

A pesar de que el estudio de la cinética de reacción de la decoloración del naranja de metilo mediante el reactivo de Fenton demostró ser de segundo orden, se sugiere hacer un estudio más profundo del modelo y determinar el orden de la reacción en los primeros 10 minutos y luego hasta 60 minutos, con la finalidad de dar un ajuste más exacto del modelo evitando discrepancias.

Aunque los filtros de Kalman son excelentes estimadores de variables, considerándose una versátil posibilidad de aplicación, existen otras técnicas para la estimación de parámetros, fáciles de usar y ajustar, como procedimientos de probabilidad máxima, generador por mínimos cuadrados, variables de instrumentos (controlador proporcional integral (PI)) y por mínimos cuadrados extendidos que han sido empleados exitosamente.

El investigador debe tener en cuenta al momento de aplicar el algoritmo de cada uno de los filtros, la inexactitud de las variables iniciales, así como la impresión, sensibilidad de funcionamiento del equipo sobre las medidas realizadas y algunas veces es preciso conocer las características del parámetro a estimar y en que proporción modifica el modelo. Por otro lado, es necesario estipular buenos valores de covarianza de ruido y de estado para obtener respuestas acertadas del modelo y parámetro a estimar.

De acuerdo con Dochain (2003), estos trabajos sugieren, más allá de la propuesta, un espacio para el desarrollo de nuevas herramientas en el diseño y análisis del estado real de un modelo, considerando el hecho de ampliar tales conocimientos en calidad de mejorar la aplicabilidad de este tema innovador.

NOMENCLATURA

NM	Naranja de metilo
H₂O₂	Peróxido de hidrógeno
Fe⁺²	Sulfato de hierro (II) heptahidratado
NaCl	Cloruro de sodio
NaOH	Hidróxido de Sodio
EKF	Filtro de Kalman Extendido ó “Extended Kalman Filtering”
UKF	Filtro de Kalman No esencial ó “Unscented Kalman Filtering”
C_{NMt}	Concentración de naranja de metilo (C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S) en el tiempo t
C_{NMo}	Concentración de naranja de metilo (C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S) en el tiempo inicial
%DC	Porcentaje de decoloración del naranja de metilo
Ca	Concentración del reactivo
α	Orden de la reacción
R	Constante de los gases ideales (8,314 J/molK = 1,987cal/molK)
T	Temperatura absoluta, K
\bar{x}	variable normalizada
xo	variable inicial
xr	variable de referencia
Cn	Concentración normalizada del naranja de metilo
Tn	Temperatura normalizada de la reacción
Tan	Temperatura normalizada externa
Cao	Concentración inicial del naranja de metilo
To	Temperatura inicial de la reacción
Tao	Temperatura inicial externa
Cr	Concentración de referencia del naranja de metilo
Tr	Temperatura de referencia de la reacción
Tar	Temperatura de referencia externa
t	Tiempo en que se lleva a cabo la reacción
A	Factor de frecuencia obtenido en el laboratorio (2,0228 m ³ /min*mmol)
E	Energía de Activación obtenida en el laboratorio (3600 cal/mol)
k	Constante de velocidad de reacción (m ³ /min*mmol)
vo	Flujo volumétrico en la entrada del reactor (m ³ /min)
V	Volumen del reactor (m ³)

dens	Densidad del naranja de metilo (kg/m^3)
Cp	Calor específico de la reacción ($\text{Kcal/kg}\cdot\text{K}$)
vw	Flujo volumétrico del agua (m^3/min)
Vw	Volumen de la chaqueta externa que recubre el reactor (m^3)
densw	Densidad del agua (kg/m^3)
Cpw	Calor específico del agua ($\text{Kcal/kg}\cdot\text{K}$)
ΔHr	Calor de reacción (Kcal/mmol)
ΔHr°	Calor de formación a una temperatura de referencia
ΔCp	Calor específico de los componentes de la reacción
Q	Covarianza de ruido
Po	Covarianza de estado
R_M	Medida de ruido agregada
SCR	Suma de los cuadrados de los residuos
SCR_t	Diferencia de la suma de los cuadrados de los residuos de los filtros EKF y UKF
yi	Valor de la variable generada por el modelo
f(xi)	Valor de la variable obtenida después del proceso de filtración
MF	Mejor filtro que estima el estado real del proceso
θ	Parámetro a estimar
Es°	Energía de activación estimada por cada filtro
As	Factor de Frecuencia estimada por cada filtro
E_o	Valor de energía de activación supuesto inicialmente
E_{exp}	Valor de energía de activación experimental
A_o	Valor de factor de frecuencia supuesto inicialmente
A_{exp}	Valor de factor de frecuencia experimental

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Arenas M. R., (2006). Manual para la elaboración de proyectos. Bolivia. Editorial DICYT.

Arias F. G., (1999). El proyecto de investigación. Guía para su elaboración. 3ra. Edición. Caracas. Editorial Episteme.

Bandyopadhyay M. N., Sharma R. N., & Prakash R., (2003) Extended Kalman Filter Approach to Join State and Parameter Estimation. Journal – ID, vol 84, 19 – 23.

Brack E., & Mendiola C., (2000) Ecología del Perú. Lima. Editorial Bruño / PNUD.

Dan S., (2001) Kalman Filtering. Embedded Systems Programming, vol. 14, (6) 72 – 79.

Dochain D., (2003). State and parameter estimation in chemical and biochemical processes: a tutorial. Journal of Process Control (13), 801 – 818.

Domínguez A. (2001, 27 de Junio). Naturaleza Educativa. [Homepage]. Consultado el día 14 de Agosto de 2008 de la web http://www.natureduca.com/teno_indust_text_proces1.

Enciclopedia británica (2008) Iron. Consultado el día 21 de Agosto de 2008 de la web <http://www.britanica.com/EBchecked/topic/>.

Fogler H. S., (2001). Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. 3ra. Edición. México. Editorial Pearson Education.

Gao Y., Krakiwsky E. J., Abousalem M. A., & McLellan J. F., (1993). Comparison and Analysis of centralized, decentralized and Federated Filters. Journal of The Institute of Navigation, vol 40 (1) 69 – 86.

Hagler B., (1996). Prevención de la contaminación en la industria textil. Consultado el día 10 de Julio de 2008 de la web: <http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe>.

Hangos K. M., & Cameron I.T., (2001). Process Modelling and Model Analysis. Londres. Editorial ACADEMIC PRESS.

Hernández S. R., (2000). Metodología de la investigación. México. Editorial Mc. Graw Hill.

Holetzky, S., (2003). What is Hydorgen Peroxide? Consultado el día 21 de Agosto de 2008 de la web http://www.wisegeek.com/what_is_hidrogen-peroxide.htm.

Hsueh C.L., Huang Y.H., Wang C. C., & Chen C. Y., (2004). Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton – like system. Chemosphere, (58), 1409 – 1414.

Industria Textil (2008). Consultado el día 10 de Julio de 2008 de la web <http://www.lenntech.com/español/industria-textil.htm>.

Ivester, A., Neefus, J., “Industrias Textiles y la Confección”, Ed. Copyright Edición Española, España, 2001

Jackson W. M., (1978). La Preservación del medio ambiente. Enciclopedia El Nuevo Tesoro de la Juventud. (Vol. 7, pp. 7-18). México. Editorial Cumbre.

Jiju M. J., Destailats H., Hung H.M., Hoffmann M.R., (2000). The Sonochemical Degradation of Azobenzene and Related Azo Dyes: Rate Enhancements via Fenton's Reactions. J. Phys. Chem. A, vol. 104, Nro. 2.

Lane C., (2003). Aldrich Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment. Estados Unidos.

LaViola J. (2003). A comparison of Unscented and Extended Kalman Filtering for Estimating Quaternion Motion. American Control Conference, vol 3 2435 – 2440.

Lodha B., & Chaudhari S. (2007). Optimization of Fenton – biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions. Journal of Hazardous Materials (148) 459 – 466.

Lucas M. S., Díaz A. A., Sampaio A., Amaral C. Pérez J. A., (2007). Degradation of a textile reactive Azo Dye a combined chemical – biológicas process: Fenton's reagent – yeast. Water Research (41), 1103 -1109.

Martínez, E. C., & López G. D., (2001). Tratamiento químico de contaminantes orgánicos – el proceso Fenton. España. Ingeniería Química, Nro. 375, 149 -151.

Mera, A. C., Sarria V. M., (2008). Degradación y mineralización de fenolftaleína y naranja de metilo utilizando dióxido de titanio en suspensión y dos fuentes de radiación UV. Memorias SILPAO. 370 – 383.

Moreno A., Peña J., Sandoval A., (2001). Legislación de la informática. [homepage]: Consultado el día 10 de septiembre de 2008 de la web <http://www.fing.uach.mx/MatDidactico/Legislación/aupro.htm>

Ogata K., (1998). Ingeniería de control moderna. 3ra. Edición. México. Editorial Pearson Education.

Pramod V., Narasumhan S., & Rengaswamy R., (2006). Robust and reliable estimation via Unscented Recursive Nonlinear dynamic Data Reconciliation. Journal of process control (16) 1075 – 1086.

Ribeiro M. I., (2004). Kalman and Extended Kalman Filters: Concept, Derivation and Properties. Febrero (pp 1 -42). Lisboa, Portugal. Institute for Systems and Robotics, Instituto Superior Técnico.

Robinson D. S., Calvo R. M., & Sevillano C. (1991). Bioquímica y valor nutritivo de los alimentos. Acribia.

Romanenko A., & Castro J. A., (2004). The Unscented Filter as an alternative to the EKF for non linear state estimation: a simulation case study. Computers and Chemical Engineering (28) 347 -355.

Rossi A., Malpei F., Bonomo L., Biachi R., (1999) Textile wastewater reuse in northern Italy. Milan, Italy.

Salas C. G., (2003). Tratamiento físico-químico de aguas residuales de la industria textil. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química. 5 (2), 73-80.

Sánchez J. C., (2006). ONU: El problema de las aguas residuales es más serio de lo que parece. Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente. Agencia Digital de Noticias admundo.

Silva S. M., Trujillo S. J., Aguilar L. G., Hincapié P. M., (2008). Tratamiento de contaminantes orgánicos por foto Fenton con luz artificial. Memorias SILAPAO 2008. 40 – 52.

Sitz, A., Shwarz, U. Kurths J., Voss, H. U., (2002). Estimation of parameters and unobserved components for nonlinear systems from noisy time series. *The American Physical Society* (66) 016210 – 1 – 9.

Stecher, P. G., (1960). The Merck Index of chemicals and drugs. Estados Unidos.

Sun S.-P., Li Ch.-J., Sun J.-H., Shi S.-H., Fan M.-H., Zhou Q., (2008). Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: effect of system parameters and kinetic study. Journal of Hazardous Materials, 1 – 6.

Tantak N., & Chaudhari S., (2006). Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. Journal of Hazardous Materials B136 698 – 705

Van Lith, P. F., Witteveen, H., Betlem, B.H.L., Roffel, B., (2000). Multiple nonlinear parameter estimation using PI feedback control. Control Engineering Practice. (9) 517 – 531.

Verda, I. (2000). La Industria Textil y sus problemas de vertidos de aguas residuales. Consultado el día 24 de Agosto de 2008 de la web: <http://www.camaravalencia.com/colecciondirectivos/fichaArticulo.asp?intArticulo=1014>.

Wan E. A., & Van R. (2001). Kalman Filtering and neural networks. USA. Editorial Wiley Interscience.

Welch G., & Bishop G., (2006). An Introduction to the Kalman Filter. Julio, 21. (pp 1 -16). Department of Computer Science. University of North Carolina at Chapel Hill.

Yagüe S. C., (2001). Eliminación de color en aguas de industrias de acabado de piel mediante tecnologías de oxidación. Tesis de Doctorado inédita, Universidad de Alicante, España.

Zazo J. A., Casas, A. F., Mohedano, J. J., (2008, 13 de Mayo) Consultado el día 20 de Julio de 2008 de la web: <http://weblogs.madrimasd.org/remtavares/archive/2008/05/13/31674.aspx>.

Tratamiento de aguas contaminadas por fenol mediante el proceso Fenton heterogéneo.

Zhang H., Duan L., & Zhang D., (2006) Decolorization of methyl orange by ozonation in combination with ultrasonic irradiation. Journal of Hazardous Materials, B138, 53-59.

ANEXO I

t(min)	C(mmol/m³)
0,00	50,920
0,50	45,824
1,00	41,659
1,50	38,190
2,00	35,251
2,50	32,734
3,00	30,555
3,50	28,649
4,00	26,967
4,50	25,470
5,00	24,130
5,50	22,252
6,00	21,839
6,50	20,849
7,00	19,948
7,50	19,118
8,00	18,357
8,50	17,652
9,00	17,000
9,50	16,394
10,00	15,831
10,50	15,305
11,00	14,816
11,50	14,358
12,00	13,926
13,00	13,138
14,00	12,433
15,00	11,800
16,00	11,226
17,00	10,708
18,00	10,235
19,00	9,804
20,00	9,410
21,00	9,050
22,00	8,716
23,00	8,403
24,00	8,116
25,00	7,847
26,00	7,592
27,00	7,353

t(min)	C(mmol/m³)
28,00	7,130
29,00	6,919
30,00	6,718
31,00	6,530
32,00	6,353
33,00	6,186
34,00	6,029
35,00	5,880
36,00	5,740
37,00	5,608
38,00	5,483
39,00	5,365
40,00	5,252
41,00	5,145
42,00	5,043
43,00	4,945
44,00	4,851
45,00	4,762
46,00	4,675
47,00	4,592
48,00	4,510
49,00	4,431
50,00	4,356
51,00	4,283
52,00	4,211
53,00	4,141
54,00	4,073
55,00	4,007
56,00	3,944
57,00	3,883
58,00	3,824
59,00	3,767

t: tiempo de reacción
C: Concentración de Naranja de metilo

ANEXO II

t(min)	T(K)
0,00	295,150
0,50	295,159
1,00	295,166
1,50	295,172
2,00	295,176
2,50	295,181
3,00	295,184
3,50	295,188
4,00	295,190
4,50	295,193
5,00	295,195
5,50	295,197
6,00	295,199
6,50	295,201
7,00	295,202
7,50	295,204
8,00	295,205
8,50	295,206
9,00	295,207
9,50	295,208
10,00	295,209
10,50	295,210
11,00	295,211
11,50	295,211
12,00	295,212
13,00	295,213
14,00	295,215
15,00	295,216
16,00	295,216
17,00	295,217
18,00	295,218
19,00	295,219
20,00	295,219
21,00	295,220
22,00	295,220
23,00	295,221
24,00	295,221
25,00	295,222
26,00	295,222
27,00	295,222

t(min)	T(K)
28,00	295,223
29,00	295,223
30,00	295,223
31,00	295,224
32,00	295,224
33,00	295,224
34,00	295,224
35,00	295,224
36,00	295,225
37,00	295,225
38,00	295,225
39,00	295,225
40,00	295,225
41,00	295,225
42,00	295,225
43,00	295,226
44,00	295,226
45,00	295,226
46,00	295,226
47,00	295,226
48,00	295,226
49,00	295,226
50,00	295,226
51,00	295,226
52,00	295,226
53,00	295,226
54,00	295,226
55,00	295,226
56,00	295,227
57,00	295,227
58,00	295,227
59,00	295,227

t: tiempo de reacción

T: Temperatura de la reacción

ANEXO III

t(min)	Ta (K)
0,00	295,150
0,50	295,150
1,00	295,150
1,50	295,150
2,00	295,150
2,50	295,150
3,00	295,150
3,50	295,150
4,00	295,150
4,50	295,150
5,00	295,150
5,50	295,150
6,00	295,150
6,50	295,150
7,00	295,150
7,50	295,150
8,00	295,150
8,50	295,150
9,00	295,150
9,50	295,150
10,00	295,150
10,50	295,150
11,00	295,150
11,50	295,150
12,00	295,150
13,00	295,150
14,00	295,150
15,00	295,150
16,00	295,150
17,00	295,150
18,00	295,150
19,00	295,150
20,00	295,150
21,00	295,150
22,00	295,150
23,00	295,150
24,00	295,150
25,00	295,150
26,00	295,150
27,00	295,150

t(min)	Ta (K)
28,00	295,150
29,00	295,150
30,00	295,150
31,00	295,150
32,00	295,150
33,00	295,150
34,00	295,150
35,00	295,150
36,00	295,150
37,00	295,150
38,00	295,150
39,00	295,150
40,00	295,150
41,00	295,150
42,00	295,150
43,00	295,150
44,00	295,150
45,00	295,150
46,00	295,150
47,00	295,150
48,00	295,150
49,00	295,150
50,00	295,150
51,00	295,150
52,00	295,150
53,00	295,150
54,00	295,150
55,00	295,150
56,00	295,150
57,00	295,150
58,00	295,150
59,00	295,150

t: tiempo de reacción

Ta: Temperatura ambiente