

Modelización de la fugacidad por un sistema de control dinámico

Rafael Bru¹, José María Carrasco² y Lourival C. Paraíba³

Resumen

Un análisis del modelo para la distribución no estacionaria de la fugacidad de un compuesto en el ambiente es presentado. El modelo es un sistema de control dinámico continuo, al que se le aplica una discretización. Propiedades de este modelo como no negatividad y estabilidad del mismo son estudiadas. Por último, un algoritmo para determinar los valores de la fugacidad en función del tiempo es presentado y sirve para observar el estado de equilibrio estacionario de un compuesto químico.

Palabras claves: FUGACIDAD, SISTEMAS DE CONTROL, SISTEMAS NO NEGATIVOS, ESTABILIDAD, PLAGUICIDAS

1 Introducción

En este trabajo, con el objetivo de analizar el modelo de fugacidad Nivel IV [3] presentamos una modelización para el comportamiento ambiental de compuestos químicos en un sistema sencillo constituido por los compartimentos aire, agua y sedimento, en el que las ecuaciones del balance de masa son obtenidas suponiendo que las fugacidades no están en equilibrio, que son conocidas un número finito de emisiones y que hay transferencias, reacciones y advecciones del compuesto.

Presentaremos una solución numérica para el modelo de fugacidad Nivel IV y un análisis de la estabilidad asintótica del sistema de control lineal invariante en el tiempo para este nivel y probaremos que la matriz del sistema es estable o convergente y que consecuentemente en un tiempo finito, el sistema presentará fugacidades nulas después de cerradas las emisiones. Este tiempo es importante en la determinación de la persistencia del compuesto en el ambiente y del tiempo necesario para que los compartimentos ambientales presenten concentraciones bajas después de cerradas las emisiones del compuesto.

¹Departamento de Matemática Aplicada – ETSIA, Universidad Politécnica de Valencia, 46022, Valencia, España; e-mail: rbru@mat.upv.es

²Área de Bioquímica, Departamento de Biotecnología – ETSIA, Universidad Politécnica de Valencia, 46022, Valencia, España. e-mail: jmcarras@btc.upv.es

³Departamento de Matemática Aplicada – ETSIA, Universidad Politécnica de Valencia, 46022, Valencia, España; e-mail: lcostapa@btc.upv.es; Dirección permanente: CNPMA-EMBRAPA, Jaguariúna, São Paulo, Brasil, CEP13810-000; e-mail: lourival@cnpma.embrapa.br

El concepto de fugacidad ha sido usado como el fundamento de varios modelos de simulación y análisis del comportamiento ambiental de plaguicidas. Pero todos los trabajos empiezan su metodología de análisis suponiendo que la dinámica de la fugacidad está en estado de equilibrio estable. En este trabajo presentaremos una metodología relativamente simple de análisis del modelo de fugacidad para la dinámica de distribución de la fugacidad entre los compartimentos en estado transitorio no estable.

Cuando un compuesto químico es introducido en el ambiente, su distribución en varios compartimentos del ambiente tal como aire, agua, suelo, sedimento, plantas, mamíferos, peces, etc., puede ser calculada conforme su tendencia al escape de estos compartimentos que está definida por la fugacidad y la capacidad de fugacidad.

2 Modelo de fugacidad mediante un sistema de control

La fugacidad es una magnitud termodinámica relacionada con el potencial químico o la actividad que caracteriza la tendencia de escape de un compuesto [4] y [5]. En el equilibrio, las fugacidades en unidades de presión son iguales en todos los compartimentos que están en equilibrio; pero el equilibrio no es un estado que se alcance instantáneamente después de cerradas las emisiones del compuesto.

El modelo que presentaremos está dirigido para investigar la dinámica del compuesto antes que éste alcance el estado de equilibrio pero para este fin es importante conocer la naturaleza de la estabilidad del sistema de ecuaciones diferenciales del sistema o de las ecuaciones en diferencias obtenidas al discretizar el sistema original.

La relación entre la fugacidad y la concentración está dada por:

$$C = Zf \quad (1)$$

donde C es la concentración en (mol/m^3), f es la fugacidad en unidades de presión Pa ($Pascal$) y Z es la capacidad de fugacidad en ($\text{mol}/\text{m}^3 Pa$).

La estimación de la capacidad de fugacidad Z de un compuesto en un compartimento depende de la naturaleza del compartimento y de los coeficientes de partición del compuesto en este compartimento. En la atmósfera es siempre asumido que la fugacidad de un compuesto es igual a la presión parcial, el cual por su parte puede ser expresado en términos de la concentración en el aire C_a por la ecuación del gas ideal dada por:

$$f_a = C_a/RT \quad (2)$$

donde R es la constante del gas ideal dada en ($\text{m}^3 Pa/\text{mol}$) y T es la temperatura en $^{\circ}K$.

La fugacidad de un compuesto disuelto en el agua es aún aproximada por la presión parcial de vapor. La presión parcial, según la Ley de Henry, es proporcional a la concentración:

$$f_w = HC_w \quad (3)$$

donde H es la constante de Henry en ($\text{mol}/\text{m}^3 Pa$).

En el sedimento la concentración de un compuesto adsorbido C_s puede ser expresado usando el coeficiente de adsorción k_d , la concentración del compuesto en el agua C_w y por la densidad del sedimento ρ_s , consecuentemente $C_s = k_d C_w \rho_s$.

En equilibrio, la fugacidad del compuesto en agua f_w , es igual a la fugacidad del compuesto adsorbido f_s en el sedimento, consecuentemente por (3)

$$f_s = H C_w. \quad (4)$$

En un sistema no estacionario, las fugacidades son funciones del tiempo y pueden ser determinadas de un sistema de ecuaciones diferenciales describiendo el balance de masa total durante un intervalo de tiempo infinitesimal dt . En estas circunstancias, la capacidad de almacenamiento de un compartimiento i está dada por el producto de su volumen V_i por su capacidad de fugacidad Z_i . Las emisiones en cada uno de los compartimentos como función del tiempo en (mol/h) son denotadas por: $E_i = E_i(t)$ donde $i = 1, 2, 3$. Las velocidades de los procesos de transformación son expresadas en términos de los valores r_i , el coeficiente de velocidad de reacción, donde $r_i V_i Z_i$ está dado en (mol/hPa).

Cuando existe un gradiente de fugacidad entre dos compartimentos i y j entonces resulta un flujo del compuesto en la dirección del gradiente de fugacidad. El flujo del compuesto es el producto de la diferencia ($f_i - f_j$) por la conductancia d_{ij} entre los dos compartimentos. Los coeficientes de conductancia o transferencia d_{ij} y d_{ji} son iguales y positivos. Las diferencias ($f_i - f_j$) son positivas o negativas dependiendo de la dirección del transporte el cual está determinado por los valores relativos de f_i y f_j .

La advección en cada compartimiento está dado por una velocidad constante definida como la suma algebraica entre el flujo de entrada $G_i C_{B_i}$ y el flujo de salida $G_i Z_i f_i$, donde G_i es el flujo de aire, agua o sedimento entrando en el compartimiento i con una concentración C_{B_i} y saliendo de éste con una concentración C_i .

La variación de incrementos de la fugacidad en el tiempo está entonces calculada para cada uno de los compartimentos usando el balance de masa el cual es descrito por el siguiente sistema en forma matricial:

$$\dot{f} = A f(t) + B u(t) \quad (5)$$

donde:

$$A = \begin{bmatrix} \frac{-G_1 Z_1 - d_{12} - r_1 V_1 Z_1}{V_1 Z_1} & \frac{d_{12}}{V_1 Z_1} & 0 \\ \frac{d_{12}}{V_2 Z_2} & \frac{-G_2 Z_2 - d_{12} - d_{23} - r_2 V_2 Z_2}{V_2 Z_2} & \frac{d_{23}}{V_2 Z_2} \\ 0 & \frac{d_{23}}{V_3 Z_3} & \frac{-G_3 Z_3 - d_{23} - r_3 V_3 Z_3}{V_3 Z_3} \end{bmatrix}$$

$$u(t) = \left[\frac{E_1(t) + G_1 C_{B1}}{V_1 Z_1} \quad \frac{E_2(t) + G_2 C_{B2}}{V_2 Z_2} \quad \frac{E_3(t) + G_3 C_{B3}}{V_3 Z_3} \right]^T, \quad \dot{f} = \left[\frac{df_1}{dt} \quad \frac{df_2}{dt} \quad \frac{df_3}{dt} \right]^T$$

$$f(t) = [f_1(t) \quad f_2(t) \quad f_3(t)]^T, \quad f(0) = [f_1(0) \quad f_2(0) \quad f_3(0)]^T \text{ y } B = I.$$

La ecuación (5) admite la siguiente solución integral entre 0 y t :

$$f(t) = e^{At}f(0) + \int_0^t e^{A(t-\tau)}Bu(\tau)d\tau \quad (6)$$

Sea n el número de emisiones y T el intervalo de tiempo entre cada emisión. Discretizando la ecuación (6), por el método presentado en [7], para cada $t = kT$, donde $k = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ se tiene:

$$f((k+1)T) = W(T)f(kT) + H(T)u(kT) \quad (7)$$

donde $W(T) = e^{AT}$; $H(T) = \left(\int_0^T e^{A\lambda}d\lambda \right) B$ y $\lambda = T - t$. Obsérvese que las matrices W y H dependen de T .

Teorema 1. *El sistema de control discreto definido por el par $(W(T), H(T))$ es positivo [2], es decir, los componentes de las matrices $W(T)$ y $H(T)$ son no negativos.*

Demostración: A es esencialmente no negativa ya que $\exists \delta > 0$ suficiente grande, por ejemplo $\delta > \max_{i=1,2,3} \{a_{ii}\}$ tal que se cumple $(A + \delta I) \geq 0$. Entonces por el Teorema (3.12) de Berman y Plemmons [1], $W(T) = e^{AT} \geq 0$, y por la monotonía de la integral $H(T) = \left(\int_0^T e^{A\lambda}d\lambda \right) B \geq 0$. ■

Como consecuencia práctica de este teorema se deduce que si aplicamos controles no negativos y las condiciones iniciales son no negativas entonces siempre se obtienen vectores de estado, en nuestro problema las fugacidades, no negativos.

Una vez fijo el intervalo de tiempo entre cada emisión el valor de T y de las matrices W y H son constantes. Estamos suponiendo que las emisiones $E_i = E_i(t)$ y consecuentemente los vectores $u = u(t)$ son constantes en el intervalo entre dos instantes de emisiones consecutivas cualesquiera, es decir, $u(t) = u(kT)$, para $kT \leq t \leq kT + T$.

Así, si son conocidas, para los tiempos correspondientes a los valores de $k = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, las emisiones $E_i(kT)$ para cada compartimento i y consecuentemente la secuencia de vectores $u(kT)$ entonces, es posible calcular las fugacidades y las respectivas concentraciones en estos tiempos para cada uno de los compartimentos aire, agua y sedimento usando la ecuación (7). Notemos que $u(t) = 0$ para todo $t \geq nT$ y que el sistema (7) está determinado por:

$$f((k+1)T) = W(T)f(kT) \quad (8)$$

para $k \geq n$. Veremos más adelante que la discretización (7) tiene la propiedad de mantener el punto de equilibrio y la estabilidad de la ecuación (5).

El modelo dado por la ecuación (5) y su correspondiente solución (6) o alternativamente la solución en discretización (7) supone que el volumen de cada compartimento es constante, que las emisiones son conocidas para cada tiempo kt en el intervalo de tiempo $[0: (n-1)T]$ y que para los tiempos fuera de este intervalo las emisiones son nulas.

2.1 Análisis de la estabilidad asintótica del modelo

Dado que la matriz A del sistema descrito por la ecuación (5) no es función del tiempo, este sistema se denomina invariante en el tiempo. Existen muchos métodos para la investigación de la estabilidad asintótica de sistemas lineales invariantes en el tiempo. Por ejemplo, para el sistema continuo descrito por la ecuación (5) se puede decir que una condición necesaria y suficiente para la estabilidad asintótica es que todos los valores propios de la matriz A tengan partes reales negativas. Con el teorema siguiente podemos afirmar que el sistema descrito por la ecuación (5) tiene estabilidad asintótica dado que la matriz A tiene valores propios con partes reales negativas. Luego el punto donde todas las fugacidades son nulas es un punto de equilibrio asintóticamente estable del sistema descrito por la ecuación en discretización (7).

Teorema 2. Sea A la matriz del sistema (5), entonces $-A$ es positivamente estable, es decir, tiene la parte real de sus valores propios positiva.

Demostración: Primero, por la definición del problema todos los parámetros d_{ij} son positivos, de donde se deduce que $-A$ es una Z -matriz. Además, se observa que:

$$|a_{ii}| = \left| \frac{G_i Z_i + d_{i-1,i} + d_{i,i+1} + r_i V_i Z_i}{V_i Z_i} \right| = \left| \frac{d_{i-1,i}}{V_i Z_i} \right| + \left| \frac{d_{i,i+1}}{V_i Z_i} \right| + \left| \frac{G_i Z_i + r_i V_i Z_i}{V_i Z_i} \right| >$$

$$\left| \frac{d_{i-1,i}}{V_i Z_i} \right| + \left| \frac{d_{i,i+1}}{V_i Z_i} \right| = \sum_{i \neq j} |a_{ij}|$$

luego $-A$ es estricta diagonal dominante. Como además $-A$ tiene los elementos de la diagonal positivos entonces por el teorema de Gerschgorin los valores propios de $-A$ tienen la parte real positiva y en consecuencia es positivamente estable. Luego A tiene valores propios con partes reales negativas. ■

La determinación del tiempo necesario para que los compartimentos presenten concentraciones bajas, implica en la determinación del tiempo para el cual las fugacidades vuelvan a ser nulas después de cerradas las emisiones. El tiempo exacto para que las fugacidades sean nulas puede ser demasiado largo para determinarlo por la ecuación (8). Un valor de tiempo alrededor del instante donde las fugacidades son nulas se define como tiempo de asentamiento y se calcula por el algoritmo presentado a continuación cuya convergencia está garantizada por el siguiente teorema.

Teorema 3. El sistema positivo discreto $(W(T), H(T))$ es asintóticamente estable.

Demostración: Si los λ_i son los valores propios de A , entonces $e^{\lambda_i T}$ son los valores propios de $W(T)$. Como $Re(\lambda_i) < 0$, entonces $|e^{\lambda_i T}| < 1$ y por tanto $\| (W(T))^p \| \rightarrow 0$, es decir es asintóticamente estable. ■

2.2 Un algoritmo para determinar el tiempo de asentamiento t_a

El conocimiento de la estabilidad del sistema descrito por la ecuación (5) y del tiempo necesario para que el sistema presente valores de fugacidades nulas, es un requisito básico

para la determinación de la persistencia de un compuesto en un compartimento. En esta sección presentaremos un algoritmo sencillo para determinar el tiempo de asentamiento para el modelo de fugacidad transitorio descrito por la ecuación (7) y (8) cuando son conocidos los n -ésimos valores de emisiones. El tiempo de asentamiento puede ser concebido como el tiempo requerido para que el sistema llegue y se quede dentro de un rango alrededor del punto de equilibrio.

El cálculo de las matrices W y H cuando es conocida la matriz A puede ser realizado por el paquete científico matemático MATLAB, el cual calcula la exponencial de una matriz mediante aproximaciones de Padé por la función *expm* usando el comando $[W, H] := c2d(A, B, T)$.

Algoritmo:

Calcular la matriz $W(T)$ y $H(T)$ por: $[W, H] := c2d(A, B, T)$

Para $k := 0$ hasta $(n - 1)$ calcular: $f((k + 1)T) := W(T)f(kT) + H(T)u(kT)$

Calcular el tiempo de asentamiento por:

Sea $tol > 0$ una tolerancia alrededor del origen. Para $k > n$ calcular:

$f(k) := W(T)f((k - 1)T)$ hasta que $\max_{i=1,2,3} |f_i(k)| < tol$

El primer valor de $k_a = k$ para el cual la desigualdad del algoritmo sea satisfecha, determina el tiempo de asentamiento $t_a = k_a T$ con el valor prefijado de la tolerancia tol .

3 Resultados numéricos

Tomemos un ejemplo de tres compartimentos consistiendo de aire ($10^5 m^3$), agua ($1.5 \times 10^3 m^3$) y sedimento ($3.0 \times 10^2 m^3$). El sedimento con densidad de ($1.5 \times 10^3 Kg/m^3$) y 4.0% de carbono orgánico. En este sistema, por el aire, apliquemos en 60 minutos 1 mol del insecticida fenitrothion, es decir, $E_1(k) = 1/60(mol/min)$ y $E_2(k) = E_3(k) = 0$ para $k = 0, 1, 2, \dots, 59$. Según Zitko y McLeese [9], las velocidades constantes de desaparición en (1/min) del fenitrothion en aire, agua y sedimento son respectivamente 4.77×10^{-4} , 3.8×10^{-4} y 2.8×10^{-5} . Según Yenigün y Sohtorik [8], el peso molecular en (g/mol), la solubilidad en (mg/L), la presión de vapor en Pa y el $Log(K_{ow})$ para este compuesto son respectivamente 277.25, 30.0, 7.2×10^{-3} y 3.38. El valor de T en todos los cálculos es de un minuto.

Con estos datos deseamos estimar durante y después de cerradas las emisiones, los valores de la concentración y de la fugacidad en el aire, agua y sedimento y determinar cuál es el tiempo necesario para que el sistema llegue a un estado de equilibrio estable. En este ejemplo el aire es el único compartimento que está recibiendo emisión y podemos considerar que las advecciones son nulas para todos los compartimentos.

Las figuras 1 y 2 muestran respectivamente las fugacidades y las concentraciones en los tres compartimentos durante y después de cerradas las emisiones. Con estos datos y con el algoritmo planteado en este trabajo podemos observar que las fugacidades son prácticamente iguales a cero, con la mayor componente del vector de fugacidad menor que 10^{-8} alrededor de los 100.800 minutos después de cerradas las emisiones a los 60 minutos iniciales.

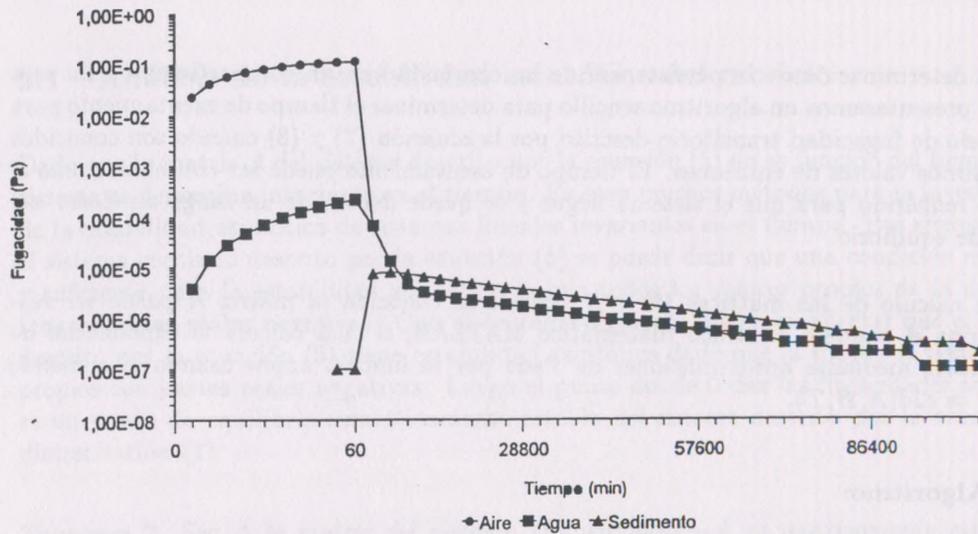


Figura 1: Fugacidad de fenitrotion en aire, agua y sedimento en función del tiempo.

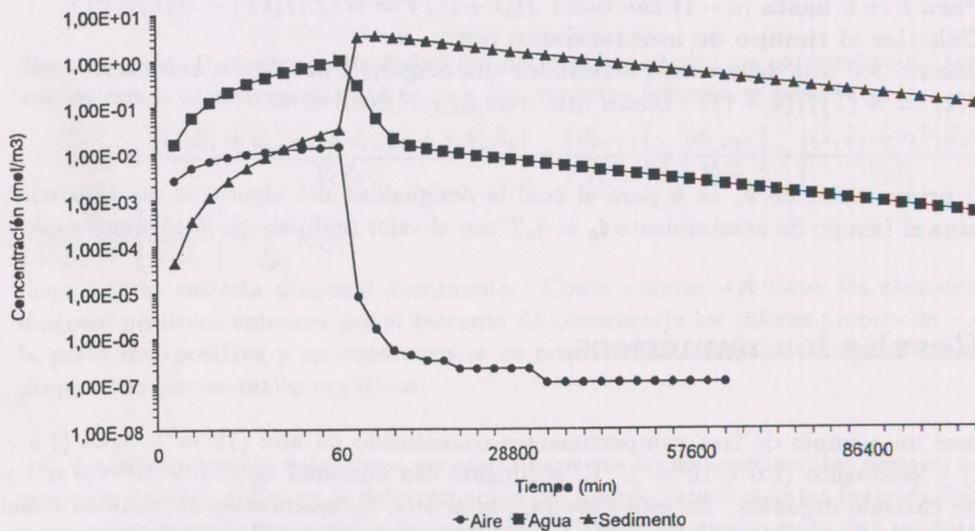


Figura 2: Concentración de fenitrotion en aire, agua y sedimento en función del tiempo.

En la figura 2 podemos observar para cada compartimento la evolución de la concentración, teniendo valores de fugacidad iniciales estimados por la solución en discretización (7) y las finales por la ecuación en discretización (8). La concentración en el aire disminuye rápidamente; en agua la concentración es significativa hasta los 100.800 minutos, pero, es en el sedimento donde el compuesto tiene la mayor concentración. Consecuentemente son necesarios cerca de 70 días para que el compuesto se quede en estado de equilibrio estable del origen.

4 Conclusiones

El modelo de fugacidad no estacionario, por un sistema de control dinámico, es útil para la determinación de la dinámica de un compuesto en el ambiente, para la determinación del

tiempo necesario para que el sistema llegue y se quede en estado de equilibrio estable y para la definición del compartimento en que es más probable encontrar el compuesto después de cerrada una o más emisiones.

El estudio de la estabilidad teórica y de la no negatividad del sistema discretizado permite el planteamiento de un algoritmo sencillo para la determinación del comportamiento de un compuesto en el ambiente.

La aplicación de este modelo puede contribuir para seleccionar el compuesto más peligroso, de entre muchos compuestos, o el compartimento ambiental más vulnerable a un determinado compuesto. Por ejemplo, el estudio del fenitrothion con el modelo, indica que éste compuesto se concentra en el sedimento y por tanto deberían realizarse estudios ecotoxicológicos en los organismos indicadores del fondo.

La matriz A del sistema agua, aire y sedimento tiene ceros para los componentes que corresponden a la no existencia de transferencia directa entre compartimentos, un valor positivo para los componentes donde los compartimentos tienen transferencia directa y unos valores negativos para los componentes de la diagonal. Es posible demostrar que, independientemente del número de compartimentos, cualquier sistema dinámico de fugacidad tiene las mismas propiedades matemáticas del sistema aire, agua y sedimento por el hecho de que la matriz del sistema tiene los mismos tipos de componentes del ambiente modelizado como un sistema de control dinámico en este trabajo.

Referencias

- [1] A. Berman y R. J. Plemmons. *Nonnegative Matrices in the Mathematical Sciences. Classics in Applied Mathematics*. vol.9 SIAM, 1994.
- [2] Coxson, P.G. y Shapiro, H. *Positive input reachability and controllability of positive systems*. Linear Algebra and Applications vol.94 pp. 35-53. (1987)
- [3] D. Mackay. *Multimedia Environmental Models: the fugacity approach*. Lewis Publishers, 1991.
- [4] D. Mackay y S. Paterson. *Calculating fugacity*. Environ. Sci. Technol. vol.15(9) pp. 1006-1014. (1981)
- [5] D. Mackay y S. Paterson. *Fugacity revisited*. Environ. Sci. Technol. vol.16(12) pp. 654A-660A. (1982)
- [6] V. R. Patel y N. Munro. *Multivariable System Theory and Design*. Pergamon Press, 1981.
- [7] K. Ogata. *Designing Linear Control Systems with MATLAB*. Prentice Hall International Editions, 1994.
- [8] O. Yenigün, y D. Sohtorik. *Calculations with the level II fugacity model for selected organophosphorus insecticides*. Water, Air, and Soil Pollution. vol.84 pp. 175-185 (1995)
- [9] V. Zitko y D. W. McLeese. *Evaluation of hazards of pesticides used in forest spraying to the aquatic environment*. Can. Tech. Rep. Fish Aquat. Sci. N°985 (1980)