

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE SISTEMAS Y CONTROL AUTOMATICO

Modelización de la ...  
1999 TS-PP-1999.00427



CNPHA-10243-1



# Modelización de la Fugacidad Mediante Sistemas Dinámicos Discretos

TESIS DOCTORAL

PRESENTADA

Lourival Costa Parafá

DIRIGIDA POR

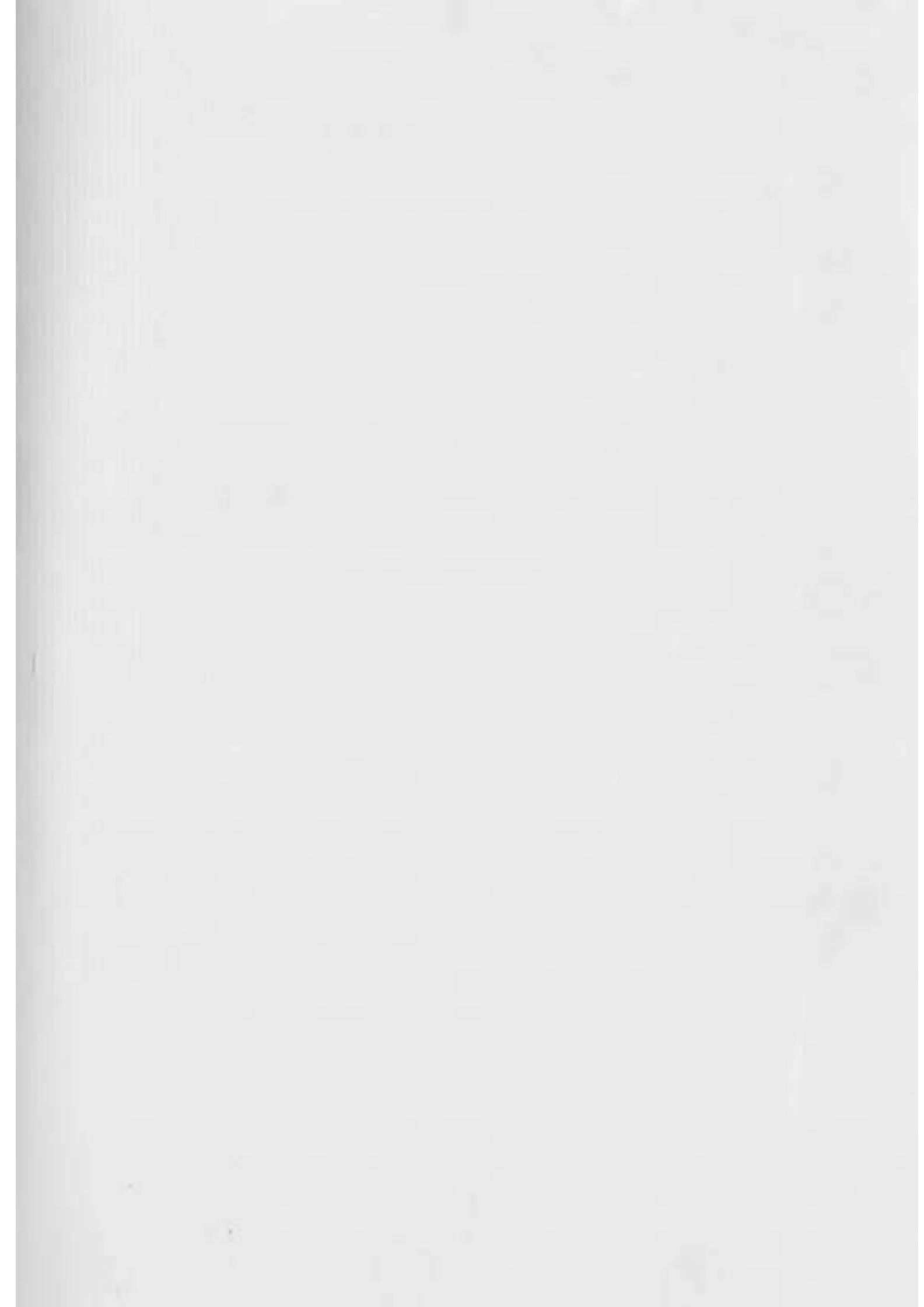
Rafael Luu García

José María Carrasco Buñoz

1999.00427

EMPRESA

AMFO / CNPMA





**Universidad Politécnica de Valencia**

**Departamento de Matemática**

**Aplicada**

**Modelización de la Fugacidad**

**Mediante Sistemas Dinámicos**

**Discretos**

Memoria presentada por **LOURIVAL COSTA PARAÍBA**  
para optar al grado de **DOCTOR EN CIENCIA MATEMÁTICA**  
y subvencionada por los proyectos de investigación  
**DGES PB97-0334 y AMB-96-118-C03-03** de España y  
el **PROMOAGRO-EMBRAPA** de Brasil.

Valencia, 21 de febrero de 1999.



D. RAFAEL BRU GARCÍA, Catedrático de Matemática Aplicada del Departamento de Matemática Aplicada y D. JOSÉ MARÍA CARRASCO DORIEN Profesor Titular del Departamento de Biotecnología ambos de la Universidad Politécnica de Valencia, España,

CERTIFICAN:

que la presente memoria *Modelización de la Fugacidad Mediante Sistemas Dinámicos Discretos* ha sido realizada bajo su dirección por el Licenciado en Matemática D. LOURIVAL COSTA PARAÍBA y constituye su tesis para optar al grado de DOCTOR EN CIENCIA MATEMÁTICA.

Para que conste, en cumplimiento de la legislación vigente, autorizan la presentación de la referida tesis doctoral ante la COMISIÓN DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA, firmando el presente certificado.

Valencia, 21 de febrero de 1999

Fdo.: JOSÉ MARÍA CARRASCO

Fdo.: RAFAEL BRU GARCÍA



FERNANDO GIMENEZ PALOMARES, Secretario del Departamento de Matemática Aplicada de la Universidad Politécnica de Valencia,

CERTIFICA que en la sesión de la Comisión Científica del Departamento, celebrada en el día de hoy, se aprueba la admisión a trámite, para su posterior lectura y defensa, de la tesis "*Modelización de la fugacidad mediante sistemas dinámicos discretos*" presentada por D. Lourival Costa Paraiba, realizada bajo la dirección de los Dres. D. Rafael Bru García y D. José M<sup>a</sup> Carrasco Dorien.

Lo que firma en Valencia a veintitrés de febrero de mil novecientos noventa y nueve, a los efectos oportunos.

V<sup>o</sup>B<sup>o</sup>  
EL DIRECTOR

Fdo: P. Pérez Carreras





# Índice

Introducción general	1
<b>1 Sistemas dinámicos lineales y compartimentales</b>	<b>27</b>
1.1 Introducción	27
1.1.1 Determinación de la descripción externa a partir de la interna	31
1.1.2 Comportamiento de sistemas lineales	34
1.2 Sistemas y modelos compartimentales	39
1.3 Sistemas lineales positivos	45
1.3.1 Definiciones y notaciones	49
1.3.2 Sistemas lineales positivos continuos de control	53
1.3.3 Sistemas lineales positivos discretos de control	58
1.3.4 Discretización de un sistema continuo de control	64

## Índice

---

1.4	Estabilidad de sistemas de control . . . . .	71
<b>2</b>	<b>Conceptos fundamentales para los modelos de fugacidad</b>	<b>79</b>
2.1	Introducción . . . . .	79
2.2	Algunos conceptos de la termodinámica . . . . .	82
2.2.1	Leyes fundamentales de la termodinámica . . . . .	85
2.2.2	Relaciones termodinámicas fundamentales . . . . .	86
2.2.3	Gas ideal . . . . .	88
2.2.4	Potencial químico, actividad y concentración . . . . .	90
2.3	La fugacidad . . . . .	91
2.3.1	Actividad química y fugacidad en disoluciones . . . . .	99
2.3.2	Distribución de los compuestos químicos entre las fases de los sistemas ambientales . . . . .	101
2.4	Capacidad calorífica y capacidad de fugacidad . . . . .	106
2.5	La difusión y la transferencia . . . . .	118
2.6	La degradación y la vida media . . . . .	126
2.7	El tiempo de residencia y la advección . . . . .	128
<b>3</b>	<b>Modelos de fugacidad mediante sistemas dinámicos de control</b>	<b>129</b>

## Índice

---

3.1	Introducción . . . . .	129
3.2	Modelo de fugacidad nivel I . . . . .	131
3.3	Modelo de fugacidad nivel II . . . . .	133
3.4	Modelo de fugacidad nivel III . . . . .	137
3.5	Modelo de fugacidad nivel IV . . . . .	139
3.6	Fugacidad mediante un sistema dinámico de control . . . . .	143
3.6.1	Análisis del modelo . . . . .	147
3.6.2	Algoritmo para el tiempo de asentamiento . . . . .	150
3.6.3	Algoritmo para el tiempo de disipación . . . . .	153
3.6.4	Ilustraciones del modelo de fugacidad mediante un sistema de control . . . . .	154
3.7	Modelo de fugacidad por un sistema periódico de control . . . . .	161
3.7.1	Matriz dinámica dependiente de la temperatura . . . . .	162
3.8	Modelo de fugacidad periódico con la temperatura . . . . .	167
3.8.1	Discretización y análisis del modelo de fugacidad periódico . . . . .	170
3.8.2	Ilustraciones del modelo de fugacidad mediante un sistema de control periódico . . . . .	173

III	Conclusiones y líneas futuras	181
IV	Bibliografía	185
IV.1	1.1.1. Introducción	185
IV.1	1.1.2. Objetivos	185
IV.1	1.1.3. Metodología	185
IV.1	1.1.4. Resultados	185
IV.1	1.1.5. Conclusiones	185
IV.2	2.1.1. Introducción	185
IV.2	2.1.2. Objetivos	185
IV.2	2.1.3. Metodología	185
IV.2	2.1.4. Resultados	185
IV.2	2.1.5. Conclusiones	185
IV.3	3.1.1. Introducción	185
IV.3	3.1.2. Objetivos	185
IV.3	3.1.3. Metodología	185
IV.3	3.1.4. Resultados	185
IV.3	3.1.5. Conclusiones	185
IV.4	4.1.1. Introducción	185
IV.4	4.1.2. Objetivos	185
IV.4	4.1.3. Metodología	185
IV.4	4.1.4. Resultados	185
IV.4	4.1.5. Conclusiones	185
IV.5	5.1.1. Introducción	185
IV.5	5.1.2. Objetivos	185
IV.5	5.1.3. Metodología	185
IV.5	5.1.4. Resultados	185
IV.5	5.1.5. Conclusiones	185
IV.6	6.1.1. Introducción	185
IV.6	6.1.2. Objetivos	185
IV.6	6.1.3. Metodología	185
IV.6	6.1.4. Resultados	185
IV.6	6.1.5. Conclusiones	185
IV.7	7.1.1. Introducción	185
IV.7	7.1.2. Objetivos	185
IV.7	7.1.3. Metodología	185
IV.7	7.1.4. Resultados	185
IV.7	7.1.5. Conclusiones	185
IV.8	8.1.1. Introducción	185
IV.8	8.1.2. Objetivos	185
IV.8	8.1.3. Metodología	185
IV.8	8.1.4. Resultados	185
IV.8	8.1.5. Conclusiones	185
IV.9	9.1.1. Introducción	185
IV.9	9.1.2. Objetivos	185
IV.9	9.1.3. Metodología	185
IV.9	9.1.4. Resultados	185
IV.9	9.1.5. Conclusiones	185
IV.10	10.1.1. Introducción	185
IV.10	10.1.2. Objetivos	185
IV.10	10.1.3. Metodología	185
IV.10	10.1.4. Resultados	185
IV.10	10.1.5. Conclusiones	185

## **Introducción general**

Formalmente, un agroecosistema es un sistema ecológico, social y económico, constituido por plantas cultivadas, animales domésticos y personas destinado a producir alimentos, fibras u otros productos agrícolas (ver Conway [1]). Así, un agroecosistema es un ecosistema modificado por el hombre con fines económicos. Dado que los diferentes procesos y relaciones existentes en un ecosistema se mantienen en un agroecosistema, éste puede ser considerado como un tipo especial de ecosistema. En esta memoria los términos agroecosistema o ecosistema se emplearán indistintamente.

El suelo, el agua del suelo, los microorganismos, las plantas, los peces y los animales de un ecosistema o de un agroecosistema pueden ser considerados como compartimentos del mismo, y son recursos naturales de gran importancia para las actividades humanas tanto desde el punto de vista económico como social. La salud ambiental de un compartimento de un ecosistema no está garantizada si los cambios, inducidos por el hombre, en su estructura

física, química o en el funcionamiento de su biodiversidad, hacen inviable su uso económico o social para las generaciones futuras.

Es sabido que, la agricultura es una actividad económica que induce transformaciones significativas en la estructura o en el funcionamiento de los compartimentos de un ecosistema. De esta forma, es necesario plantear la investigación del riesgo ambiental derivado del uso de tecnologías e insumos agrícolas que son introducidas en el ambiente por esta actividad humana.

Los plaguicidas agrícolas son deliberadamente aplicados en el campo y posteriormente dispersados en el ambiente. La aplicación de un plaguicida por un agricultor es una acción técnica cuyo objetivo es mantener su agricultura en un rango económico sostenible. La maximización de los objetivos económicos del agricultor y la optimización de los objetivos de preservar los recursos naturales y la salud de los seres humanos por los gobiernos, institutos de conservación ambiental o por la sociedad, son frecuentemente objetivos que están en conflicto.

Los primeros plaguicidas sintéticos orgánicos estuvieron disponibles a partir de 1939, generando grandes beneficios económicos, aumentando la producción mundial de alimentos y controlando enfermedades como la malaria o el tifus exatemático. La preocupación por los efectos adversos de los plaguicidas en el ambiente y en la salud humana empezaron a extenderse a partir de 1960 (ver Carson [2]). Desde entonces, el interés por los riesgos derivados del

## Introducción general

---

uso de estos compuestos han conducido a la publicación de un gran número de trabajos científicos sobre el tema.

Según Hayo [3], se calcula que cada año 2,5 mil millones de toneladas de plaguicidas son aplicados en los cultivos agrícolas en todo el mundo, y la cantidad total de esta aplicación que entra en contacto directo con las plagas agrícolas es extremadamente pequeña cuando se compara con la cantidad aplicada anualmente. En muchos estudios sobre la relación porcentual entre la cantidad aplicada de un plaguicida y aquella que alcanza sus objetivos como control de plagas o enfermedades, se estima que es menor del 0'3%. En consecuencia, se estima que 99'7% se dispersa inevitablemente en el ambiente y una parte alcanza a las personas (ver Pimentel [4]). De esta forma, es posible que se produzcan efectos negativos en especies, comunidades o en ecosistemas; dado que el uso de estos compuestos por la agricultura lleva a la exposición a los mismos por los organismos, recursos naturales o seres humanos.

Varios efectos ambientales derivado del uso de plaguicidas han sido seriamente considerados en los últimos años por las autoridades e investigadores, llevando a una restricción creciente o a la eliminación definitiva del uso de algunos de estos compuestos. Aunque el uso de algunos de los plaguicidas ambientalmente más peligrosos ha sido abandonado, los plaguicidas en uso y disponibles en el mercado para los agricultores, a pesar de que pertenezcan a una generación de plaguicidas ambientalmente más correcto, todavía pueden

causar de forma sutil y significativa efectos no deseables al ambiente o a las personas.

Existe un consenso general en que el impacto ambiental de un plaguicida depende del grado de exposición, como consecuencia de su dispersión en el ambiente y de sus propiedades ecotoxicológicas (ver Severn y Ballard [5]; Emans et al. [6]). Así, el análisis del riesgo ambiental de un plaguicida debe conducir a normas reguladores incluyendo tanto el análisis del grado de exposición como el de sus efectos. El análisis de la exposición supone conocer las vías de dispersión del compuesto químico en el ambiente y ser capaz de estimar y prever las concentraciones que estos compuestos pueden alcanzar en los distintos compartimentos del ecosistema.

En el análisis de los efectos de un plaguicida en un ecosistema es imprescindible la recolección o determinación de múltiples datos sobre los efectos tóxicos en organismos indicadores seleccionados en cada uno de los compartimentos del ecosistema y el consecuente uso de estos datos para establecer las concentraciones predecibles que no causen efectos observables, a corto y a largo plazo, en estos organismos y, por inferencia, en todos los organismos del compartimento.

De esta forma, conociendo el mecanismo de dispersión, la distribución de las concentraciones del compuesto en los distintos compartimentos de un ecosistema y sus efectos en organismos indicadores seleccionados de cada

## Introducción general

---

uno de los compartimentos, es posible combinar estas informaciones en una expresión numérica que sea útil para medir y valorar el riesgo ambiental de estos compuestos químicos (ver Linders y Luttik [7]).

En esta memoria nos planteamos establecer dos modelos matemáticos desarrollados mediante sistemas dinámicos de control que considerando distintos mecanismos, incluidos el balance total de masa, emisiones, reacciones, advecciones, degradaciones, transferencias y el concepto termodinámico de fugacidad, tienen como objetivo estimar y prever las concentraciones de un compuesto a lo largo del tiempo en los distintos compartimentos de un ecosistema. Pero, antes de describir la estrategia utilizada en esta memoria, para alcanzar éste objetivo, es conveniente que conozcamos algunos tipos de modelos matemáticos empleados por los investigadores y los órganos reguladores para analizar el riesgo ambiental derivado del uso de plaguicidas por la agricultura.

La investigación del comportamiento ambiental de los plaguicidas es una labor pluridisciplinar y suele ser desarrollada por diferentes áreas del conocimiento como, por ejemplo, edafología, ecología, química analítica, bioquímica, microbiología, climatología, agronomía, toxicología, ecotoxicología, estadística y matemática aplicada. En el área de matemática aplicada son los modelos matemáticos, desarrollados con el objetivo de contribuir al análisis de riesgos, las herramientas de trabajo que ayudan a la comprensión del destino, distribución, mecanismos de transporte, degradación y evaluación de

la concentración ambiental provocada por la aplicación agronómica de un plaguicida. Es importante observar que la modelización matemática, o la simulación, constituyen un método o un conjunto de métodos que se siguen en una investigación con el objetivo de resolver o comprender un determinado problema utilizando conocimientos matemáticos.

En particular, la simulación matemática del comportamiento de un plaguicida en el suelo o en el agua del suelo, es un método de análisis que empieza por definir cual es el grado de precisión deseado por el investigador para que el modelo estime y prediga las concentraciones del plaguicida, a lo largo del tiempo, en una determinada profundidad del suelo, con el objetivo de inferir resultados acerca del riesgo de estas concentraciones para especies, comunidades o para la capa freática. Es importante, en este paso del análisis, que sean conocidas las condiciones hidrológicas del lugar en estudio, es decir, si las concentraciones que deben estimarse son para las capas saturadas, no saturadas o parcialmente saturadas del suelo. Además, si el modelo de análisis es un modelo gobernado por flujo estacionario, transitorio, determinista o estocástico; si el planteamiento del modelo contempla informaciones de decisiones agronómicas como época de plantío o cosecha; si se mantienen residuos de cultivos anteriores y cuales son las condiciones de aireación del suelo; si vamos a usar un modelo de barrido con el objetivo de seleccionar un pequeño número de plaguicidas para monitorización, muestreo y análisis entre un gran número de plaguicidas posibles o; si el modelo es una herramienta

## Introducción general

---

para el análisis y simulación en condiciones controladas de laboratorio para un plaguicida indicador previamente seleccionado y cuyo comportamiento ambiental es todavía desconocido.

Considerando aún el análisis de la lixiviación de un plaguicida, la determinación del intervalo de tiempo en la simulación del proceso modelado, identificará la característica transitoria o estacionaria de las ecuaciones de gobierno de flujo que describen el dicho proceso modelado; es decir, para períodos estrechos la característica dominante es estacionaria y para largos períodos ésta es claramente transitoria. Además, la vulnerabilidad del agua en las capas profundas, donde se encuentra el agua subterránea, es un análisis previo que suele acompañar la decisión de utilizar o no un análisis de riesgo mediante modelos matemáticos; dado que, si no hay vulnerabilidad, no hay por qué realizar el análisis de riesgo del plaguicida hacia las capas freáticas.

Una decisión importante que un analista debe tomar, después de tener modelado el proceso en observación, es si usa una solución matemática cerrada del modelo, en el caso de que exista, o si implementa en el ordenador un método numérico específico, que resuelva aproximadamente y con precisión las ecuaciones del sistema que describen el proceso modelado; en este punto suele aparecer la necesidad del estudio de la consistencia de la solución y de la convergencia y estabilidad del método usado en la resolución numérica del modelo. Puede surgir también la necesidad de determinar varios parámetros mediante métodos numéricos de estimación de los parámetros,

## Introducción general

---

como el método de los mínimos cuadrados, a partir de concentraciones observadas. Es posible aún que el investigador simplemente decida usar un modelo de simulación listo, comprobado, programado para ordenadores y disponibles para los interesados como es, por ejemplo, el PRZM-2 de Mullins et al [8].

En un primer paso de análisis se suele usar índices indicadores del comportamiento de un plaguicida en el suelo o en el agua, por ejemplo. Estos índices son conocidos como índices de riesgo y son usados en procedimientos y métodos de selección y clasificación de compuestos según el tipo de comportamiento, y en la identificación de áreas ambientales susceptibles a su riesgo (ver Bacci [9]). En otros compartimentos del ambiente podemos usar el coeficiente de partición como índice indicador de la afinidad de un compuesto a un compartimento; para prever, por ejemplo, el potencial lipofílico. Muchos índices eficientes son basados en pocos parámetros de las propiedades químicas o físicas del plaguicida y de las características del compartimento considerado.

Para la concesión del permiso de uso de un plaguicida es necesario presentar análisis de exposición para el establecimiento de las posibles concentraciones ambientales y sus respectivos efectos ecotoxicológicos derivados de una aplicación agrícola. El análisis de la exposición ambiental consiste en la determinación de la concentración del compuesto, en varios compartimentos del ambiente, cuando éste es aplicado según recomendaciones agronómicas.

## Introducción general

---

Las distintas formas de disipación, transporte, adsorción, desorción, transformación y degradación de un plaguicida conduce a concentraciones en el ambiente que varían con las características físicas y químicas del medio, del clima, de las propiedades físicas y químicas del plaguicida, de la degradación microbiana, de la hidrólisis, de la fotólisis o de la volatilización. El análisis ecotoxicológico se refiere a los efectos toxicológicos directos o indirectos en especies, poblaciones, comunidades, cadena alimentaria y en los hábitats que están directamente o indirectamente en contacto con el plaguicida.

La persistencia de un plaguicida en un compartimento ambiental está siempre relacionada con sus propiedades físicas y químicas. La persistencia de un compuesto en el suelo, por ejemplo, según Himel et al. [10], es la propiedad de un plaguicida descrita por su baja velocidad en transformarse en otro compuesto por acciones físicas, químicas y biológicas ocurridas cuando éste está en el suelo libre y presenta un valor relativamente pequeño en su presión de vapor, la cual describe su potencial para vaporizarse; además de poseer un alto coeficiente de partición y un bajo potencial para moverse en dirección el agua subterránea. La no persistencia de un plaguicida, al revés, es descrita por su alta velocidad en ser biodegradado o hidrolizado, por un alto valor para su presión de vapor, una alta solubilidad en el agua, un alto potencial para moverse en dirección hacia el agua subterránea y presentar bajo valores de bioacumulación en las raíces de las plantas, en peces o en mamíferos.

## Introducción general

---

El potencial de lixiviación de un plaguicida, aún cuando éste es usado según estrictas recomendaciones agronómicas, puede ser definida simplemente como la capacidad que tiene de ser encontrado en cantidades suficientes en las muestras de agua subterránea para ser detectado en laboratorios especializados.

Varios investigadores han clasificado los diferentes tipos de modelos matemáticos dedicados al comportamiento de un plaguicida en el suelo y en el agua del suelo (ver DeCoursey [11], Barfield et al. [12], Cheng [13], Wagenet y Rao [14], Wauchope y Duffey [15] y Zubkoff [16]). Adoptamos en esta memoria la clasificación de Barfield et al. [12]; según este investigador, los modelos matemáticos pueden clasificarse en conceptuales, empíricos, basados en relaciones físicas y modelos combinados.

Los modelos conceptuales son relaciones conceptuales desarrolladas, principalmente, para definir las interrelaciones físicas entre el clima, la cuenca y los parámetros hidrológicos del suelo. Un ejemplo de este tipo de modelo es dado por Meyer y Wischmeier [17].

Los modelos empíricos son relaciones desarrolladas a través del análisis estadístico de datos experimentales, sin una estructura conceptual o teórica significativa. Un ejemplo es la bien conocida *Ecuación Universal de Pérdida del Suelo (USLE)* de Wischmeier y Smith [18].

Los modelos basados en relaciones físicas son modelos con una sólida es-

## Introducción general

---

estructura teórica y un conjunto de ecuaciones predictivas descritas por relaciones o leyes físicas, como la Ley de Fick o la Ley de Darcy. En tales relaciones podemos incluir estimativas empíricas de algunos de los parámetros del modelo, de esta forma son modelos híbridos. El modelo WEEP de Lane [19] es un buen ejemplo de este tipo de modelo.

Los modelos combinados son modelos que agregan principalmente ecuaciones empíricas con estructuras basadas en modelos conceptuales. El modelo CREAMS de Knisel [20] es un ejemplo de este tipo de modelo.

A la clasificación de Barfield et al. [12], podemos añadir los modelos estocásticos, los procedimientos heurísticos y los índices basados en propiedades físicas y químicas del plaguicida y de las características del medio.

Los modelos estocásticos son un tipo especial de modelos basados en relaciones físicas, donde una o más variables asociadas con alguna característica del problema es descrita por una función de probabilidad. Ejemplos de estos tipos especiales de modelos son el simulador VULPEST de Villeneuve et al. [21], el modelo estadístico SESOIL de Bonazountas y Wagner [22] y el sistema GRASP de Tillotson et al. [23].

Un procedimiento heurístico, en general, no es necesariamente un modelo, sino un procedimiento o un conjunto de procedimientos inteligentes y simplificados cuyo objetivo es resolver un determinado problema. Aller et al. [24] describen un método heurístico que usa una combinación de procedi-

mientos para producir un valor numérico conocido como índice DRASTIC. El índice DRASTIC se utiliza para ayudar en la elección de áreas vulnerables con un mayor riesgo de contaminación del agua subterránea por compuestos químicos. DRASTIC es una sigla de los factores que son considerados en la definición del índice, donde D es la profundidad, R la recarga líquida, A es el tipo de acuífero, S es el tipo de suelo, T la topografía, I el impacto en la zona vadosa y C es la conductividad hidráulica del acuífero.

El CMLS94 de Nofziger y Hornsby [25] presenta las características de un buen y sencillo procedimiento heurístico. En un procedimiento heurístico suele aparecer simplificaciones de las relaciones físicas o de las ecuaciones del balance hídrico. La simulación del comportamiento de un plaguicida por un modelo heurístico, para diferentes valores de las variables de entrada que describen la probabilidad del evento precipitación, por ejemplo, puede producir una distribución de probabilidades y aportar conclusiones significativas y valiosas en el análisis del riesgo de la salud ambiental de una cuenca. Un ejemplo del uso de esta técnica es el trabajo de Hann et al. [26] usando el modelo CMLS94 de Nofziger y Hornsby [25] y el modelo, para simular datos climáticos, WGEN de Richardson y Wright [27].

Se han propuesto una gran variedad de modelos para describir el movimiento de plaguicidas en el ambiente (ver Wagenet y Rao [14] o Gustafson [28]). No obstante, hasta ahora, ninguno de estos modelos describe simultáneamente el comportamiento del plaguicida en suelo, en el agua y su

volatilización, lixiviación, pérdida por escorrentía superficial, degradación, transformación y transferencia entre compartimentos (ver Hayo [3], Wagenet y Rao [14] o EPP0 [29]).

Una de las herramientas más poderosas para investigar los fenómenos de un sistema complejo son los modelos conceptuales empleados en todas las ramas de la física (Bear [30]). De acuerdo con esta abordaje un fenómeno físico complicado, o un sistema en el cual un tratamiento matemático es imposible, se representa por algunos fenómenos ficticios sencillos que tienen un tratamiento matemático más asequible. En el análisis de los fenómenos ficticios, los resultados son obtenidos siempre por leyes formales descritas por relaciones matemáticas entre los parámetros del fenómeno investigado. Varios de los parámetros del modelo conceptual también aparecen en estas leyes y están relacionados con los parámetros del fenómeno real. El término modelo conceptual es usado por Bear [30] para denotar una forma simplificada de visualizar un fenómeno microscópico que no se puede observar directamente; pero del que se pueden observar y medir respuestas y conceptos. Un modelo conceptual puede ser una representación de un objeto, o de un proceso, tal como la visualización de un medio poroso como un sistema de tubos capilares comunicados entre sí, o como la visualización del movimiento de un trazador en flujo entre poros, como una partícula en vuelo aleatorio en tres dimensiones.

Una estrategia alternativa en las técnicas de modelización consiste en de-

## Introducción general

---

sarrollar modelos de evaluación sencillos, los cuales permitan simular el comportamiento de un compuesto químico en un sistema ambiental hipotético en el que las variables son unificadas y reducidas a lo esencial. En este caso, los diferentes comportamientos de varios compuestos químicos dependerán esencialmente de sus propiedades físicas y químicas. La principal limitación de estos modelos es que los resultados no están directamente relacionados con las situaciones reales y en consecuencia estos resultados no se puede transferir directamente para situaciones de campo. Si estos modelos son elaborados con extremo cuidado y consideran un sistema cerrado, tal como un invernadero, pueden simular con extrema precisión las concentraciones en los distintos compartimentos del sistema. No obstante, se pueden aplicar los resultados obtenidos con estos modelos a varios compuestos químicos, por ejemplo, para predecir el rango de potencial para que estas sustancias alcancen y contaminen capas freáticas o el rango potencial de evaporación desde los puntos de aplicación. Los datos de los modelos de evaluación se pueden también calibrar mediante datos de laboratorio o medidas de campo seleccionadas con el fin de obtener información y ordenes de magnitud del nivel ambiental para compararlos con los valores estimados por el modelo.

Los modelos de evaluación, para ecosistemas constituidos por compartimentos, se basan en el principio de equilibrio termodinámico entre las fases o compartimentos del ecosistema. Estos compartimentos se asume que son homogéneos, con un volumen de accesibilidad bien definido, donde el com-

## Introducción general

---

puesto químico puede moverse libremente de una hacia otra fase, hasta que se alcance el equilibrio termodinámico. En estos modelos, en general, la variable correspondiente al tiempo no es considerada y de esta forma son sistemas termodinámicos. Estos modelos son útiles para obtener una comprensión general de la tendencia principal de distribución de un compuesto químico en los distintos compartimentos del ecosistema de la evaluación.

Unos de los modelos de mayor éxito, entre los modelos de evaluación, son los modelos introducidos por Mackay y Paterson [31] y Mackay y Paterson [32], en los cuales el concepto de fugacidad se usa como la fuerza conductora de los procesos de partición del compuesto entre los compartimentos del ecosistema evaluado. La fugacidad, como equivalente de la presión de vapor, tiene la dimensión de presión, se expresa en unidades de pascal y se describe como la tendencia de escape de un compuesto de una fase o compartimento. Este concepto es más comprensible que la entropía o el potencial químico y tiene significado físico claro de que un conjunto de moléculas de un compuesto ejerce la mitad de la tendencia de escape de una fase que el doble de moléculas del mismo compuesto, bajo las mismas condiciones de temperatura y presión. El equilibrio entre los compartimentos se alcanza cuando la tendencia de escape del conjunto de las moléculas presentes en cada fase es igual en todas las fases.

Los modelos de evaluación basados en la fugacidad están clasificados en niveles de complejidad. Cada nivel corresponde a procesos adicionales que

## Introducción general

---

se consideran progresivamente desde el nivel I hasta el nivel IV, con el objetivo de que las concentraciones estimadas en los compartimentos sean cada vez más próximas o coherentes con los valores observados y que conceptos como reacción, advección, transferencia, emisión, tiempo de residencia sea progresivamente considerados en el análisis. En el Capítulo 3 de esta memoria presentaremos detalladamente los modelos de fugacidad nivel I, II, III y IV.

Un modelo global de simulación para el análisis de una sustancia potencialmente tóxica que se reparte entre el aire, suelo, agua y sedimento ha sido propuesto por Guinée y Heijungs [33], pero no se han publicado trabajos que usen este modelo. Muchos investigadores han propuesto utilizar los modelos compartimentales descritos por Mackay [34] para calcular la exposición resultante de las emisiones de compuestos tóxicos en el ambiente. Un modelo utilizado frecuentemente para este fin es el modelo de fugacidad de nivel III propuesto por Mackay, en el que se asume la existencia de emisiones y flujos difusivos en un ambiente hipotético, previamente definido, en el que la distribución del contaminante es conducida por un flujo estacionario y donde los compuestos son repartidos entre compartimentos del ambiente debido a procesos de adsorción, volatilización, deposición, lixiviación y degradación. De esta forma, las concentraciones del compuesto son calculadas en función de los flujos de emisiones. Las concentraciones de exposición obtenidas son relacionadas con valores diarios aceptables, con el objetivo de obtener resul-

tados estadísticos sobre los efectos adversos a la salud humana, y el ecosistema terrestre y acuático. Aunque, la propuesta del modelo de fugacidad nivel III sea elegante, fácil de implementar en ordenador y numéricamente sencilla, dado que solo es necesario resolver un sistema de ecuaciones lineales algebraicas, este modelo no considera el caso en que las emisiones son continuas ni la existencia de transferencias dinámicas del compuesto entre compartimentos antes de que se alcance el estado de equilibrio estacionario. En realidad, no puede asegurarse que un estado estacionario sea una situación real mientras existan emisiones, reacciones de degradación o transformación, advecciones y transferencias del compuesto entre compartimentos. Otro problema del modelo de fugacidad nivel III es que no está capacitado para prever los valores altos de concentraciones que pueden ocurrir antes de que se alcance el estado estacionario.

La utilización del concepto termodinámico de fugacidad ha merecido en los últimos años la atención de numerosos investigadores dedicados a la modelización del comportamiento de compuestos químicos en sistemas ambientales compartimentales. Este interés es consecuencia, probablemente, de la elegancia y de la eficiencia en lo que concierne al estudio de la distribución, destino, transporte y transformación de los compuestos mediante modelos de fugacidad.

En general se aplica el concepto de fugacidad para el análisis de la distribución de compuestos químicos orgánicos que se reparten en el ambiente,

## Introducción general

---

considerándose que las fugacidades entre los compartimentos están equilibradas o están en estado estacionario, lo que facilita el cálculo de la distribución material del compuesto y sus respectivas concentraciones en los compartimentos del sistema ambiental de la modelización. Pero la distribución de la concentración de una sustancia en un ecosistema varía con el tiempo, como consecuencia de factores físicos y químicos, tanto del ambiente como del compuesto; siendo, de esta forma, muy difícil evaluar con precisión la concentración que se alcanzará en un determinado lugar, en un tiempo dado, principalmente se si considera que el sistema está equilibrado, además es muy importante prever los valores máximos de las concentraciones que pueden alcanzarse antes de llegar a un equilibrio estacionario.

La fugacidad está linealmente asociada con la concentración por un coeficiente denominado capacidad de fugacidad. La capacidad de fugacidad de un compartimento caracteriza la capacidad del compartimento para acumular el compuesto químico. De esta forma, la capacidad de fugacidad de un compartimento es equivalente a una medida de la solubilidad del compuesto en el compartimento. La evaluación de la fugacidad de un compuesto supone que dicho compuesto tiene una determinada presión de vapor y que existe la posibilidad de que éste se reparta entre los distintos compartimentos del ambiente.

En consecuencia, la fugacidad es aplicable para el estudio de compuestos químicos que poseen una cierta presión de vapor, como son los compuestos

## Introducción general

---

químicos orgánicos entre los que se encuentran la gran mayoría de los plaguicidas. Además, la fugacidad no es directamente aplicable a compuestos químicos no volátiles tales como los metales, polímeros y compuestos iónicos.

Los modelos matemáticos de evaluación basados en la fugacidad son procedimientos estimativos y se plantean frecuentemente por un sistema de ecuaciones algebraicas, si el sistema está en estado estacionario pero no necesariamente equilibrado o por un sistema lineal de ecuaciones diferenciales ordinarias cuando se refiere a un estado transitorio con el tiempo.

En este trabajo, motivado por el objetivo de presentar un modelo matemático que describa con razonable precisión las concentraciones de un compuesto a lo largo del tiempo en todos los compartimentos del sistema ambiental en estudio y por el hecho de que un modelo con estas características está descrito en Mackay [34] como un modelo de difícil tratamiento de análisis numérico cuando se trabaja con más de dos compartimentos, presentaremos una modelización basada en sistemas dinámicos discretos, donde la principal complicación de análisis numérico es el cálculo de la exponencial de una matriz que tiene las mismas dimensiones del número de compartimentos modelado. Complicación esta que se resuelve fácilmente por el uso de un simple comando de la biblioteca de análisis numérico computacional MATLAB<sup>®</sup> [35]. Además, un modelo no estacionario permite determinar concentraciones máximas a lo largo del tiempo, tiempos de residencia para cada uno de los compartimentos y tiempo de asentamiento; lo cual permite estudiar

## Introducción general

---

la distribución en estado estacionario y facilita la simulación de emisiones continuadas a lo largo del tiempo.

Además, en esta memoria presentaremos las ecuaciones diferenciales ordinarias lineales correspondientes a un sistema de ecuaciones que describen el balance total de masa de un compuesto químico en un ecosistema constituido por compartimentos ambientales y como estas ecuaciones diferenciales, que representan la dinámica no estacionaria de la distribución de un compuesto, pueden ser cambiadas por un sistema dinámico continuo positivo y como este sistema dinámico puede ser discretizado para facilitar el análisis y la simulación de la distribución del compuesto en los distintos compartimentos.

En el Capítulo 1 de esta memoria presentaremos las bases matemáticas de la teoría de los sistemas dinámicos de control, necesaria para la modelización de la fugacidad mediante sistemas dinámicos discretos y, en particular, presentaremos un resumen de algunos resultados matemáticos del estudio de los sistemas dinámicos continuos positivos, donde la matriz dinámica es esencialmente no negativa. Estos sistemas caracterizan los sistemas compartimentales como sistemas dinámicos continuos y positivos. Además, demostraremos como es posible obtener una discretización natural de estos sistemas basado en su forma cerrada o solución continua, de tal forma que esta discretización mantenga la positividad y la estabilidad del sistema dinámico continuo original. Estudiaremos también los aspectos estructurales de los sistemas compartimentales continuos y discretos, tales como la propiedad de fuerte-

## Introducción general

---

mente conexo y su relación con la controlabilidad en los sistemas dinámicos positivos continuos que representan modelos compartimentales y la controlabilidad, controlabilidad nula y alcanzabilidad en los sistemas dinámicos discretos obtenidos de los sistemas dinámicos continuos.

En el Capítulo 2 de esta memoria presentaremos las bases axiomáticas de la termodinámica, caracterizada por sus cuatro leyes fundamentales, las cuales son de gran interés en el desarrollo de modelos y en la comprensión de los procesos energéticos de sistemas ambientales. Además, el concepto termodinámico de fugacidad, introducido por G. N. Lewis [36] para explicar las desviaciones del comportamiento de los gases reales respecto al de los gases ideales, en el estudio de la energía libre correspondiente a un proceso de expansión, isotérmico, reversible e infinitesimal, se expondrá en el contexto de las relaciones termodinámicas fundamentales existentes entre las funciones de estado, las cuales caracterizan los cambios de estado que ocurren en los sistemas materiales. También revisaremos, brevemente, ciertos aspectos del equilibrio termodinámico entre compartimentos para un compuesto; recordando que el equilibrio termodinámico corresponde al estado de energía libre mínima de Gibbs al cual tienden los sistemas materiales. Así, en este mismo capítulo presentaremos los fundamentos termodinámicos que permiten determinar la relación existente entre la constante de Henry y la temperatura.

En el Capítulo 3, utilizando la relación existente entre la constante de Henry y la temperatura, se comprobará que los componentes de la matriz

dinámica, que representan coeficientes de transferencia en función del área de contacto entre compartimentos y de sus respectivas capacidades de fugacidad, cambian con los cambios periódicos de temperatura. En este mismo capítulo, con el objetivo de presentar el modelo de fugacidad nivel IV como un sistema dinámico continuo, describiremos los modelos clásicos de fugacidad con sus distintos niveles de complejidad desarrollados a fin de evaluar la distribución de un compuesto en un sistema compartimental. Además, obtendremos un sistema de control equivalente y usaremos las propiedades de los sistemas positivos discretos para probar la estabilidad asintótica y la positividad del modelo obtenido mediante un sistema discreto de control.

Mostraremos, también, como se usa la relación que describe la dependencia de la constante de Henry respecto a la temperatura, en la determinación de los coeficientes de transferencia del compuesto entre compartimentos y el efecto consecuente de los cambios periódicos de temperatura en la capacidad de fugacidad y observaremos su influencia en los componentes de la matriz dinámica de un sistema dinámico periódico y discreto que modeliza la distribución de un compuesto en un sistema compartimental en el que hay cambios periódicos de temperatura.

Para asegurar la estabilidad del modelo periódico, usaremos una desigualdad que relaciona el radio espectral del producto de las matrices periódicas de monodromía del modelo con el producto del radio espectral de las matrices periódicas de monodromía. Finalmente, en este mismo capítulo ilus-

## Introducción general

---

traremos los dos modelos de fugacidad mediante sistemas dinámicos discretos aplicándolos en un sistema compartimental ambiental hipotético constituido por aire, agua y sedimento. En este sistema ambiental simularemos la distribución de dos insecticidas cuando no hay cambios de temperatura y de un herbicida cuando hay cambios periódicos de temperatura influyendo en los componentes de la matriz dinámica.

En realidad, por depender de un gran número de factores, a veces inciertos, como los valores de las constantes de velocidad de degradación o transferencia o por fallos teóricos en las ecuaciones o en las hipótesis del modelo que deberían expresar el fenómeno con precisión, no se puede esperar que un modelo reproduzca con gran precisión y exactitud el comportamiento ambiental de un plaguicida o de un compuesto químico en general.

Ni siempre es intuitivamente obvio que los errores en los parámetros de entrada de un modelo se manifestarán en los resultados finales. Se puede realizar un análisis de sensibilidad de los parámetros de entrada del modelo cuando el modelo está listo para ser ejecutado repetidamente en un ordenador. En este momento se puede efectuar un análisis del tipo Monte Carlo variando los compuestos químicos y las condiciones ambientales, con el fin de producir funciones de distribución de probabilidad (ver Kühne et al. [37]). De esta forma se puede conseguir que el modelador tenga una seguridad acerca de la magnitud de las desviaciones de los resultados de su modelo.

## Introducción general

---

Para que el análisis del destino ambiental de un compuesto químico, basado en los resultados de modelos matemáticos, tenga credibilidad, es necesario comprobar que el modelo preve adecuadamente el comportamiento de un gran número de compuestos químicos de diferentes características físicas y químicas. Este problema requiere la aplicación del modelo en varios lugares con condiciones ambientales controladas en los que se conozcan los datos de descargas, aplicaciones o emisiones y datos de control sistemático descritos por las concentraciones obtenidas en los diferentes compartimentos del lugar modelado para demostrar el nivel de correspondencia entre los resultados del control analítico y los predichos por el modelo.

Como afirma Mackay [38], la tarea de validación es compleja y polémica; pero, antes de entrar en debate acerca del alcance del término validación, se debe perseguir un objetivo más modesto, como es demostrar que el modelo produce resultados satisfactorios cuando éstos son comparados con los datos procedentes de determinaciones realizadas en el campo y en el laboratorio para una gran variedad de compuestos químicos en distintas condiciones ambientales. En cualquier caso, la definición del término satisfactorio está relacionada con la naturaleza del uso de los resultados obtenidos tanto por el modelo como por las observaciones o determinaciones experimentales.

Es poco probable que un modelo sea universalmente válido, pero el modelo debe producir resultados que sean considerados fiables para la evaluación o el análisis del comportamiento ambiental de un compuesto químico en un nivel

## Introducción general

---

definido de precisión. Este nivel dependerá de la naturaleza del compuesto químico, del ambiente, de los objetivos y requerimientos de los organismos legisladores o de la sociedad.

Indudablemente, es más prudente prever con anterioridad el comportamiento de un compuesto químico por modelos matemáticos, como los modelos recomendados por la *Organisation for Economic Co-operation and Development* (ver [39]) o por el *European Center for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals* (ver [40]), que arriesgarse a aprender con experimentación directa.



# *Capítulo 1*

## *Sistemas dinámicos lineales y compartimentales*

### **1.1 Introducción**

Los modelos matemáticos de sistemas dinámicos se pueden dividir en lineales y no lineales, invariantes o variables en el tiempo, continuos y discretos. El comportamiento temporal de un sistema lineal continuo en el tiempo se puede describir por un conjunto de ecuaciones diferenciales. Si los parámetros del sistema son invariantes en el tiempo, es decir, no cambian sus valores con el tiempo, entonces el modelo consiste en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias lineales para sistemas dinámicos continuos o ecuaciones

## 1.1 Introducción

---

en diferencias para sistemas dinámicos discretos. Estas ecuaciones pueden ser resueltas y los valores de todas las variables en cualquier momento del tiempo  $t$ , partiendo de un instante inicial dado  $t_0$ , pueden ser determinadas si todas las entradas son conocidas desde  $t_0$  hasta  $t$  y si las condiciones iniciales para un número mínimo de variables, referidas como variables de estados, son también conocidas.

La representación interna de un sistema dinámico se basa en el concepto de estado. El estado de un sistema dinámico es la mínima colección de variables cuyo valor, en un cierto instante, resume el pasado dinámico del sistema y es suficiente para predecir su evolución futura. Además, las variables que representan el estado no tienen que corresponder necesariamente a magnitudes físicas medibles. De este modo, las variables de estado contienen todas las informaciones acerca de la historia dinámica del sistema necesaria para resolver sus ecuaciones, siendo que ninguna información acerca de las entradas o de los tiempos anteriores a  $t_0$  son necesarias.

Las variables de estado caracterizan completamente el estado del sistema en cualquier tiempo  $t$ . Si el vector de estados es un vector columna donde sus componentes son las variables de estado, el vector de orden  $n$  es expresado por

$$x(t) = [x_1(t) \cdots x_n(t)]^T$$

El vector de estados es un punto en un espacio algebraico lineal referido

como espacio de los estados. Es posible describir el comportamiento de cualquier sistema lineal usando una fórmula específica para el modelo, la cual expresa las relaciones entre las entradas, las variables de estados y las salidas del sistema. Esta forma se llama modelo espacio estado o descripción espacio estado. Para sistemas en tiempo continuo esto puede ser expresado por las siguientes ecuaciones

$$\dot{x}(t) = A(t)x(t) + B(t)u(t) \quad (1.1)$$

$$y(t) = C(t)x(t) + D(t)u(t) \quad (1.2)$$

donde  $x(t)$  es el vector de estados de  $n$  componentes,  $\dot{x}(t)$  es el vector derivada de  $x(t)$  con respecto a la variable independiente  $t$ ,  $u(t)$  un vector de entradas o de controles de  $m$  componentes,  $y(t)$  un vector de salidas de  $p \leq n$  componentes. Además, para cada  $t \geq 0$  se debe tener  $A(t) \in \mathbb{R}^{n \times n}$ ,  $B(t) \in \mathbb{R}^{n \times m}$ ,  $C(t) \in \mathbb{R}^{p \times n}$  y  $D(t) \in \mathbb{R}^{p \times m}$ .

El modelo correspondiente para sistemas en tiempo discreto viene dado por

$$x(k+1) = A(k)x(k) + B(k)u(k) \quad (1.3)$$

$$y(k) = C(k)x(k) + D(k)u(k) \quad (1.4)$$

donde  $k \in \mathbb{Z}_+$ .

Si el sistema dinámico es lineal los coeficientes matriciales del sistema no dependen de los valores de los estados. Si el sistema es invariante en el

## 1.1 Introducción

---

tiempo los componentes de las matrices coeficientes son constantes y éstas son expresadas simplemente como  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$ . En muchas aplicaciones la matriz  $D$  es nula, con lo cual cabe considerar a la terna  $(A, B, C)$  como representación interna del sistema. A estas tres matrices se las conoce respectivamente con los nombres de *matriz dinámica*, *matriz de mando* y *matriz de observación*, haciendo alusión al papel que juega cada una de ellas en las ecuaciones de estado (ver Baturone [41]).

Para un sistema dinámico dado, existen infinitas formas de representación de la descripción interna. Para sistemas dinámicos invariantes en el tiempo, existen infinitas ternas  $(A, B, C)$  que representan al mismo sistema. Todas estas ternas están ligadas entre sí por relaciones algebraicas, de modo que, partiendo de una representación  $(A, B, C)$  es posible obtener otra  $(\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C})$  sin más que aplicar una transformación lineal según una matriz  $T$  no singular de orden  $n$ . Sustituyendo en las ecuaciones (1.3) y (1.4) es inmediato deducir que, al aplicar una transformación  $\tilde{x} = Tx$  al vector de estados, las matrices fundamentales del sistema en la nueva base son

$$\tilde{A} = TAT^{-1}$$

$$\tilde{B} = TB$$

$$\tilde{C} = CT^{-1}$$

y que en caso de disponer de una matriz  $D$  no nula, esta permanecerá inalterable en la transformación.

### 1.1.1 Determinación de la descripción externa a partir de la interna

Es posible describir relaciones entre entradas y salidas de un sistema dinámico lineal continuo usando otro tipo de modelo matemático conocido como *función de transferencia*. Para sistemas con una entrada y una salida la función de transferencia es el cociente entre la transformada de Laplace de la salida por la transformada de Laplace de la entrada. Para un sistema dinámico continuo con múltiples entradas y múltiples salidas la función de transferencia se calcula en forma de matriz donde la componente de la línea  $i$  y columna  $j$  es una función de transferencia escalar, describiendo como la entrada  $j$  influye en la salida  $i$ .

La función de transferencia puede ser obtenida del modelo espacio-estado tomando la transformada de Laplace, poniendo el valor inicial de  $x(t)$  en la posición cero y resolviendo para  $Y(s)$  definida por la ecuación

$$Y(s) = G(s)U(s) = [C(sI - A)^{-1}B + D] U(s)$$

donde  $I$  es la matriz identidad de orden conveniente,  $Y(s)$  y  $U(s)$  son, respectivamente, las transformadas de Laplace de  $y(t)$  y  $u(t)$ . La expresión

$$G(s) = C(sI - A)^{-1}B + D \tag{1.5}$$

es la que permite el paso de la descripción interna a la externa. Es importante notar que la unicidad de esta representación se deduce inmediatamente.

## 1.1 Introducción

---

En efecto, si se efectúa una transformación lineal  $T$  no singular sobre el vector de estados, las matrices  $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$  y  $\bar{C}$  de la nueva representación darán lugar a la misma función de transferencia. La demostración es inmediata ya que  $\bar{G}(s) = \bar{C}(sI - \bar{A})^{-1}\bar{B} + D$  y substituyendo ésta en las expresiones de  $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$  y  $\bar{C}$  se obtiene

$$\bar{G}(s) = CT^{-1}(sI - TAT^{-1})^{-1}TB + D$$

de donde se tiene que

$$\bar{G}(s) = CT^{-1} [T(sI - A)T^{-1}]^{-1}TB + D$$

y, por lo tanto,

$$\bar{G}(s) = C(sI - A)^{-1}B + D$$

expresión que coincide con la de la función de transferencia calculada a partir de las matrices de las bases originales.

Otro resultado interesante es la coincidencia entre los valores propios de la matriz  $A$  con los polos de la función de transferencia o de los elementos de la matriz de transferencia. Obsérvese cómo la ecuación (1.5) puede ponerse en la forma

$$G(s) = \frac{1}{\det(sI - A)} \{C [\text{adj}(sI - A)] B + D \det(sI - A)\} \quad (1.6)$$

A la determinación de una descripción interna, como la que suministran las matrices  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  de las ecuaciones (1.1) y (1.2) a partir de una

función o matriz de transferencia se le denomina *realización*. En el caso de sistemas con una sola variable de entrada, la función de transferencia viene dada por

$$G(s) = \frac{b_0 s^m + b_1 s^{m-1} + \dots + b_m}{s^n + s^{n-1} + \dots + a_n}$$

Nótese que, en caso de que el grado  $m$  del numerador sea mayor que el grado  $n$  del denominador el sistema no puede ser representado mediante la descripción interna descrita por las ecuaciones (1.3) y (1.4). En efecto, obsérvese que en la expresión (1.6) la matriz  $\text{adj}(sI - A)$  tiene como elementos polinomios en  $s$  de grado igual o inferior a  $(n - 1)$  y que el  $\det(sI - A)$  es un polinomio de grado  $n$ .

Por lo tanto, se cumplirá que

$$\lim_{s \rightarrow +\infty} G(s) = D$$

con lo cual deberá verificarse la relación  $m \leq n$ . De este límite se deduce también que si se pretende que el sistema admita una representación interna con  $D = 0$ , deberá cumplirse la relación  $m < n$ , es decir, el grado del numerador de la función de transferencia deberá ser estrictamente menor que el grado del denominador.

Así, el problema de la realización consiste en, dada una función de transferencia, determinar las ecuaciones en el espacio de estados que realicen dicha función.

### 1.1.2 Comportamiento de sistemas lineales

Con el objetivo de comprender el comportamiento de un sistema lineal de control, las respuestas a controles o entradas específicas se calculan siempre. La salida puede ser calculada resolviendo las ecuaciones diferenciales que describen el modelo. Las soluciones de las ecuaciones de estado producen una forma sistemática de resolver las ecuaciones del modelo para calcular las salidas en función del tiempo. Las ecuaciones de estado pueden ser resueltas analíticamente o por técnicas de simulación envolviendo integración numérica. La solución en forma cerrada de la ecuación de estado está dada por

$$x(t) = \Phi(t, t_0) + \int_{t_0}^t \Phi(t, \tau) B(\tau) u(\tau) d\tau$$
$$y(t) = C(t)x(t) + D(t)u(t)$$

donde  $\Phi(t, \tau)$  es la matriz  $n \times n$  de transición de estados satisfaciendo la ecuación diferencial

$$\frac{d\Phi(t, t_0)}{dt} = A(t)\Phi(t, t_0)$$
$$\Phi(t_0, t_0) = I$$

Para sistemas invariantes en el tiempo la matriz de transición de estados viene determinada por la forma cerrada

$$\Phi(t, t_0) = e^{A(t-t_0)}$$

donde  $e^{At}$  puede ser determinada por la transformada inversa de Laplace

$$e^{At} = L^{-1} [sI - A]^{-1},$$

o para cada  $t \in \mathbb{R}$ , por la serie infinita de potencias

$$e^{At} = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{A^k t^k}{k!}$$

Si los valores propios de  $A$ ,  $\lambda_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ), son distintos y

$$\Lambda = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n),$$

existe una matriz de transformación invertible  $Q$  la cual relaciona la matriz  $A$  con la matriz diagonal  $\Lambda$  por la ecuación

$$A = Q\Lambda Q^{-1}$$

y en este caso es verdadera la relación

$$e^{At} = Qe^{\Lambda t}Q^{-1}$$

Varias bibliotecas de análisis numérico computacional proveen rutinas eficientes para calcular el valor de  $e^{At}$  y la solución del modelo envolviendo integración numérica (ver MATLAB<sup>®</sup> [35]).

Una gran cantidad de información, como la *estabilidad* o la *controlabilidad*, puede ser obtenida de un modelo matemático por el uso de un sistema lineal.

## 1.1 Introducción

---

La estabilidad puede ser concebida intuitivamente por la propiedad de que un sistema es *estable* si todas sus salidas están acotadas para todas las entradas acotadas que se le suministra. Las definiciones y conceptos acerca de la estabilidad de un sistema de control serán estudiadas al final de este capítulo.

Considere el sistema en tiempo continuo definido por

$$\dot{x}(t) = Ax(t) + Bu(t) \quad (1.7)$$

donde, para cada  $t \geq 0$ , se tiene que  $x = x(t) \in \mathbb{R}^n$  es el vector de estado,  $u = u(t) \in \mathbb{R}$  es un control escalar,  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  es una matriz real de orden  $n \times n$  y  $B \in \mathbb{R}^n$  es un vector real de  $n$  componentes.

**Definición 1** *Un estado  $x(t) \in \mathbb{R}^n$  se dice que es alcanzable en el intervalo  $[t_0, t_1]$  cuando existe un control  $u = u(t)$ , con  $t \in [t_0, t_1]$ , el cual aplicado al sistema (1.7) produce  $x(t)$  desde  $x_0 = 0$ .*

**Definición 2** *Dado el sistema descrito por la ecuación (1.7) se dice que el estado  $x(t_f)$  es controlable en  $t_0$ , si es posible construir un control no restringido, que pueda transferir un estado inicial  $x(t_0)$  en el estado final  $x(t_f)$  en un intervalo de tiempo finito  $[t_0, t_f]$ . Si todo estado es controlable, entonces se dice que el sistema es completamente controlable.*

Es posible definir la noción de controlabilidad con respecto a un subconjunto de estados que pueden alcanzarse en un tiempo finito. La terminología

*completamente controlable* así refiere a que todos los estados que pueden alcanzarse. En esta memoria, no tendremos ninguna necesidad de esta terminología, a excepción de la noción matemática de completamente controlable. En consecuencia, por economía de lenguaje, referiremos a este concepto simplemente como controlabilidad.

De esta forma, un sistema es *controlable* si es posible producir que su estado inicial  $x(t_0)$  en el tiempo  $t_0$  pase a un valor final especificado  $x(t_f)$  en un tiempo finito  $t_f$  por el uso de controles  $u = u(t)$  apropiados.

Ahora se deducirán las condiciones para la controlabilidad. Sin perder la generalidad, supóngase que el estado final es el origen del espacio de estado y que el tiempo inicial es cero, o sea  $t_0 = 0$ .

El sistema definido por la ecuación (1.7), como un caso particular de las ecuaciones (1.1) y (1.2), admite la solución

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

Aplicando la definición de controlabilidad recién dada, se tiene que

$$x(t_f) = e^{At_f}x(0) + \int_0^{t_f} e^{A(t_f-\tau)}Bu(\tau)d\tau = 0 \quad (1.8)$$

o

$$x(0) = - \int_0^{t_f} e^{-A\tau}Bu(\tau)d\tau \quad (1.9)$$

## 1.1 Introducción

---

Nótese que  $e^{-A\tau}$  se puede escribir como

$$e^{-A\tau} = \sum_{k=0}^{n-1} \alpha_k(\tau) A^k \quad (1.10)$$

(ver Ogata [42]). Reemplazando la ecuación (1.10) en la ecuación (1.9), da

$$\bar{x}(0) = - \sum_{k=0}^{n-1} A^k B \int_0^{t_f} \alpha_k(\tau) u(\tau) d\tau \quad (1.11)$$

Si se hace

$$\int_0^{t_f} \alpha_k(\tau) u(\tau) d\tau = \beta_k$$

Entonces la ecuación (1.11), se puede escribir como

$$x(0) = - \sum_{k=0}^{n-1} A^k B \beta_k = [B|AB|\dots|A^{n-1}B] \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_{n-1} \end{bmatrix} \quad (1.12)$$

Si el sistema es controlable, entonces, dado un estado inicial  $x(0)$ , se debe satisfacer la ecuación (1.12), lo cual requiere que el rango de la matriz  $P$  de orden  $n \times n$  definida por

$$P = [B|AB|\dots|A^{n-1}B]$$

sea de rango  $n$ . De este análisis, se puede establecer la condición sobre la controlabilidad como sigue:

**Teorema 1** *El sistema dado por la ecuación (1.7) es controlable si y sólo si la matriz  $P$  tiene rango  $n$ , o equivalentemente, si  $\det(PP^T) \neq 0$ .*

El resultado del Teorema 1 recién obtenido, se puede extender al caso en que el vector de control  $u = u(t)$  es de dimensión  $m$  y la matriz  $B$  es de orden  $n \times m$ . Si el sistema se escribe por

$$\dot{x}(t) = Ax(t) + Bu(t)$$

donde  $u = u(t)$  es un vector real de dimensión  $m$ , entonces se puede probar que la condición para la controlabilidad, es que la matriz  $P$  de orden  $n \times (n \cdot m)$  definida por

$$P = [B | AB | \dots | A^{n-1}B]$$

sea de rango  $n$ , o que contenga  $n$  vectores columna linealmente independientes. La matriz  $P$  se denomina comúnmente de *matriz de controlabilidad*.

## 1.2 Sistemas y modelos compartimentales

Por *compartimentación* entendemos y definimos como la división de un sistema en subsistemas llamados *compartimentos* diferenciados entre sí, mientras que *compartimental* como algo perteneciente o relativo al compartimento.

Modelos matemáticos compartimentales han sido usados por modeladores de sistemas biológicos hace muchos años. Atkins [43] atribuyó el origen

## 1.2 Sistemas y modelos compartimentales

---

de esta técnica al trabajo de G. Hevesey, el cual, en 1923, empleó plomo radioactivo a fin de demostrar los procesos de pérdida y absorción de iones de plomo por las raíces de las plantas. Según Atkins [43], la primera aplicación del análisis compartimental para animales fué hecha por I. A. Christiansen, G. Hevesey y S. Lomholt, en 1924, los cuales modelizaron el metabolismo de bismuto radioactivo en conejos. Según el mismo Atkins, el primero en usar el término *compartimento* fué C. W. Sheppard, quién en 1948 lo definió como *el lugar en el que se asume que una sustancia tiene distribución uniforme y una cinética discernible de transformación o degradación, transferencia y transporte*.

Se han publicado varios tratamientos matemáticos generales acerca de las propiedades estructurales de los modelos compartimentales aplicados a sistemas biológicos, incluyendo el estudio sobre la conexión entre la identificabilidad de los parámetros del modelo con la propiedad de fuertemente conexo (Cobelli y Romanin-Jacur [44]); la controlabilidad e identificabilidad estructural (Cobelli y Romanin-Jacur [45]); el problema de la realización de la función de transferencia (Maeda et al. [46]); los conceptos y las ambigüedades en la identificación de parámetros en sistemas compartimentales (Cobelli y DiStefano III) [47]; etc.

Así, entre los años 20 y 40 algunos fisiólogos empezaron a estudiar la dinámica de varias sustancias en vertebrados y condujeron experimentos en los cuales compuestos marcados radiactivamente fueran inyectados y rastre-

ados a través del cuerpo. El interés en el análisis de estos experimentos llevaron al desarrollo de una teoría matemática llamada cinética de trazadores o modelos compartimentales. En la teoría de trazadores, el cuerpo es dividido en un conjunto de compartimentos, mutuamente exclusivos, tales como la sangre, los tejidos, huesos e hígados donde la tasa de cambios de la sustancia trazadora entre cada compartimento es expresada como una ecuación diferencial. El modelo matemático resultante puede ser usado para simular la dinámica de cambios entre compartimentos a lo largo del tiempo.

De este modo, la circulación de un material a través de un sistema biológico o ambiental puede ser visto como el flujo entre pares de compartimentos que compone el sistema. En un modelo compartimental el flujo de sustancia en un compartimento a lo largo del tiempo es asumido como una proporción constante de la cantidad de sustancia o material en el compartimento.

En un modelo compartimental de un ecosistema la cantidad de material en un compartimento  $i$  es identificada por  $x_i$ . El flujo de material del compartimento  $i$  para el compartimento  $j$  es denotado por  $a_{ij}x_i$ , donde  $a_{ij}$  es la tasa constante de flujo del compartimento  $i$  al compartimento  $j$ . La unidad de la tasa constante es el inverso del tiempo, mientras que el compartimento es medido por unidad de masa o volumen. Entonces, el producto  $a_{ij}x_i$  es de dimensión de masa o volumen por unidad de tiempo.

## 1.2 Sistemas y modelos compartimentales

---

Las ecuaciones para la dinámica del flujo de material o sustancia en el ecosistema a lo largo del tiempo son agrupadas formando una colección de términos para los flujos de entrada o de salida en un compartimento por una ecuación diferencial para cada uno de los compartimentos del sistema. El conjunto de tales ecuaciones diferenciales para todos los compartimentos en un ecosistema es llamado sistema de ecuaciones para el flujo del material en el ecosistema.

El sistema de ecuaciones para un ecosistema dado está unido internamente por términos comunes entre las ecuaciones. Tales términos comunes surgen porque un flujo tal como  $a_{ij}x_i$  puede mostrarse como un término negativo representando la pérdida de material en la ecuación para el compartimento  $i$  y también como un término positivo representando una ganancia de material en la ecuación para el compartimento  $j$ . Estas uniones o caminos corresponden a aristas mientras que los compartimentos son los vértices en una representación del ecosistema y del flujo de material por un estructura de grafos.

Dado que esta formulación matemática compartimental considera la presencia de todo material en el ecosistema, los modelos se construyen mediante la ecuación de balance de masa significando que no hay destrucción o producción de materia en el ecosistema y esta condición limita el grado de la forma matemática del sistema de ecuaciones.

Así, en este capítulo recordaremos los puntos básicos para el estudio y análisis de una clase especial de modelos compartimentales descritos por sistemas lineales de control. Sistemas lineales de control que describen esta clase especial de modelos son sistemas lineales dinámicos de la forma

$$\dot{x}(t) = Ax(t) + Bu(t) \quad (1.13)$$

donde  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$ ,  $B \in \mathbb{R}^{n \times m}$  son matrices reales,  $u(t) \in \mathbb{R}^m$  es un vector real de control y  $x(t) \in \mathbb{R}^n$  es el vector real de estados.

El orden  $n$  de la matriz  $A$  es igual al número de compartimentos del problema modelado y sus componentes están relacionados por tasas constantes referentes a los compartimentos. Además, el conjunto de restricciones que caracterizan las matrices  $A$  y  $B$  del sistema compartimental descrito por la ecuación (1.13) está dado por las ecuaciones

- (i)  $a_{ii} < 0, i = 1, \dots, n$
- (ii)  $a_{ij} \geq 0, \text{ si } i \neq j, i = 1, \dots, n \text{ y } j = 1, \dots, n$
- (iii)  $a_{ii} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n a_{ij} \leq 0, i = 1, \dots, n$
- (iv)  $b_{ij} \geq 0, i = 1, \dots, n \text{ y } j = 1, \dots, m$

Una matriz cuadrada real satisfaciendo las restricciones (i)-(iii) se llama *matriz compartimental* (ver Maeda et al. [46]). Matrices cuadradas que

## 1.2 Sistemas y modelos compartimentales

---

cumplen las restricciones (i)-(ii) pertenecen a una clase especial de matrices conocidas como *matrices esencialmente no negativas* (ver Berman and Plemmos [48]).

Los sistemas compartimentales pueden ser intuitivamente comprendidos como representantes de una clase especial de sistemas constituidos por  $n$  compartimentos donde  $x_i(t)$  representa una cantidad de una cierta sustancia en el compartimento  $i$  en el tiempo  $t$ . El compartimento  $i$  recibe la sustancia del exterior del sistema con una tasa  $\sum_{j=1}^m b_{ij}u_j(t)$  y desde el interior  $\sum_{j \in J_i} a_{ji}x_j(t)$ . Al mismo tiempo, transfiere a otros compartimentos o degrada en su interior con una tasa total de  $a_{ii}x_i(t) + \sum_{j \in J_i} a_{ij}x_i(t)$ , donde  $J_i$  es el conjunto de índices  $j$  representando los compartimentos  $i \neq j$  los cuales transfieren sustancias directamente de su interior para el interior del compartimento  $i$ .

Por lo tanto, el balance de masa de un sistema en estado no estacionario, debido a la continuidad del flujo de sustancia con respecto al compartimento  $i$ , viene dado por

$$\dot{x}_i(t) = a_{ii}x_i(t) + \sum_{j \in J_i} a_{ji}x_j(t) - \sum_{j \in J_i} a_{ij}x_i(t) + \sum_{j=1}^m b_{ij}u_j(t)$$

Además de estas restricciones (i) hasta (iv), los sistemas compartimentales que estudiaremos son sistemas donde dado dos compartimentos cualesquiera existe siempre una ruta, constituida por compartimentos del sistema, para transferencia de una sustancia química entre ambos.

El objetivo de nuestro trabajo es presentar un modelo matemático compartimental que permita representar, analizar y simular la dinámica no estacionaria de la fugacidad de un compuesto químico en un ecosistema o sistema ambiental hipotético. Además estamos interesados en modelos compartimentales que representen sistemas ambientales con la propiedad tal que dados dos compartimentos cualesquiera  $i$  y  $j$  existe al menos una ruta de transferencia del compuesto desde  $i$  hasta  $j$ . Presentaremos también una variación de este modelo donde la temperatura es un variable periódica temporal que influye en el cálculo de los parámetros de la distribución del compuesto.

En la modelización de la distribución de una sustancia, por un sistema dinámico continuo, es necesario convertir las ecuaciones en el espacio de estados en tiempo continuo en ecuaciones en el espacio de estados en tiempo discreto. Se puede realizar dicha conversión si el nuevo sistema es coherente con el problema químico original al producir vectores de estados no negativos. Entonces es necesario introducir conceptos de la teoría de matrices no negativas que serán útiles en el análisis de los sistemas lineales discretos, obtenidos al discretizar el sistema compartimental continuo original.

### 1.3 Sistemas lineales positivos

Sistemas lineales dinámicos positivos de control continuos o discretos son de interés considerable en varios campos del conocimiento tales como la mode-

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

lización de procesos económicos, en las ciencias del comportamiento, en los procesos estocásticos, en la dinámica de poblaciones, en el balance de masa o en la dinámica ambiental de compuestos químicos en sistemas ambientales compartimentales. Tales sistemas surgen frecuentemente cuando las variables de estado de muchos sistemas representando cantidades físicas reales no tienen significado alguno si estas son negativas.

En un sistema dinámico lineal compartimental representando el balance de masa de un compuesto en el ambiente por ejemplo, cada variable es no negativa y corresponden a la masa del compuesto en cada uno de los compartimentos del ambiente. Un sistema lineal dinámico positivo de control discreto o continuo necesariamente preserva la no negatividad de las variables de estados.

La primera propiedad importante de sistemas lineales positivos de control es la que concierne al valor propio dominante y su vector propio asociado. La existencia y la positividad del valor y del vector propio dominante puede reducir esencialmente los tiempos en las computaciones de los vectores propios.

La segunda propiedad de estos sistemas positivos es la notable conexión entre estabilidad y positividad. Un sistema positivo no homogéneo, en general, puede o no poseer un *punto de equilibrio* que por sí mismo sea no negativo. Así, es necesario introducir la siguiente definición.

**Definición 3** *Un vector  $x_e$  es un punto de equilibrio de un sistema dinámico de control si  $Ax_e + Bu = 0$  para todo  $u$ , o equivalentemente  $Ax_e = 0$ .*

Del punto de vista de las aplicaciones, solamente los puntos de equilibrio no negativos son de interés práctico. Para sistemas positivos hay una correspondencia directa entre la existencia de un punto de equilibrio con componentes positivas y estabilidad. Así, si un punto de equilibrio con componentes positivas es obtenido, éste es estable. Recíprocamente, si el sistema es estable, el punto correspondiente de equilibrio es no negativo siempre que las componentes de la matriz  $B$  sean positivas (ver Luenberger [49]).

Un tercer resultado importante viene con el título de estática comparativa de sistemas estables. Considere un sistema estable estabilizado alrededor de su punto de equilibrio. Si algún parámetro del sistema es ligeramente modificado, el sistema se moverá hacia a un nuevo punto de equilibrio. Estática comparativa se refiere a la cuestión de como un cambio del punto de equilibrio es una consecuencia de los cambios en los parámetros de la matriz del modelo como un sistema dinámico. Para sistemas lineales en general, poco puede ser dicho para describir esta relación de causa y efecto entre la perturbación de los parámetros y su influencia en el punto de equilibrio. Pero, para sistemas positivos se puede mostrar que perturbaciones positivas, tal como el aumento de un componente de la matriz  $A$  del sistema, corresponderán a cambios posiblemente crecientes de los componentes de los puntos de equilibrio.

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

Éste hecho significa que conclusiones cualitativas importantes pueden ser inferidas acerca del comportamiento de un sistema positivo, principalmente cuando los valores de los parámetros del modelo no pueden ser conocidos de forma precisa. Este resultado es útil en el análisis de la sensibilidad de los parámetros en modelos compartimentales que describen el comportamiento de un compuesto químico, dado que en la matriz  $A$  del sistema algunos de los parámetros como, por ejemplo, aquellos asociados a la transferencia del compuesto entre los compartimentos suelen ser estimados por ecuaciones empíricas para la difusividad.

Mientras que en el pasado las restricciones de positividad han sido frecuentemente ignoradas o acomodadas a fin de aprovechar la bien desarrollada teoría general de sistemas lineales, en las últimas décadas los diferentes intentos se han hecho directamente dentro del contexto de sistemas lineales positivos.

Al contrario de sistemas dinámicos lineales no restringidos, en general, para sistemas dinámicos positivos no es posible el reemplazo de la terna  $(A, B, C)$  por la terna equivalente  $(TAT^{-1}, TB, CT^{-1})$ , como una realización de una función de transferencia, donde  $T$  es una matriz arbitraria y no singular. Dado que, en general, tal transformación podría destruir la no negatividad del sistema lineal positivo original (ver Anderson [50]). En consecuencia, el análisis de un sistema lineal positivo como un sistema lineal no restringido suele ser difícil. El problema está en determinar, desde una

función dada de transferencia, ecuaciones en el espacio de estados donde los vectores de estados y las salidas toman valores non negativos.

Este problema está estudiado en Ohta et al. [51], donde condiciones necesarias y suficientes son deducidas en términos de conjuntos de controlabilidad pero, según Farina [52], es preferible que estas condiciones sea deducidas de las relaciones entre la entrada y la salida. Una solución parcial para este problema está en Maeda et al. [46].

### 1.3.1 Definiciones y notaciones

**Definición 4** Un vector  $x \in \mathbb{R}^m$  se dice estrictamente positivo, y se escribe como  $x \gg 0$ , si y sólo si todas sus componentes son positivas ( $x_i > 0, \forall i$ ). De forma similar, el vector  $x$  es positivo, y en este caso escribimos  $x > 0$ , si y sólo si todas sus componentes son no negativas y al menos un de ellos es positivo ( $x_i \geq 0, \forall i; \exists i : x_i > 0$ ). Un vector  $x$  se dice ser no negativo si y sólo si todas sus componentes son no negativas ( $x_i \geq 0, \forall i$ ). Este caso lo representamos por  $x \geq 0$ .

**Definición 5** Una matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  se dice ser estrictamente positiva, y se escribe como  $A \gg 0$ , si y sólo si todas sus componentes son positivas ( $a_{ij} > 0, \forall i, j$ ). De forma similar, una matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  es positiva, y en este caso escribimos  $A > 0$ , si y sólo si todas sus componentes son no negativas y al menos un de ellas es positiva ( $a_{ij} \geq 0, \forall i, j; \exists i, j : a_{ij} > 0$ ).

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

Una matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  se dice no negativa si todas sus componentes son no negativas ( $a_{ij} \geq 0, \forall i, j$ ). Este caso lo representamos por  $A \geq 0$ .

Cuando la matriz  $A$  del sistema dinámico es no negativa, un resultado importante en sistemas positivos es la existencia de un valor propio dominante (Teorema de Perron-Frobenius). La prueba de esta existencia es indirecta (ver Luenberger [49]). Primero un número positivo es asociado a la matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  y en seguida a través del examen de un conjunto de desigualdades se prueba que realmente este número es un valor propio de  $A$ .

Por lo tanto, sea  $A \geq 0$  una matriz no negativa y considere el conjunto de números  $\lambda$  tal que  $Ax \geq \lambda x$  para alguno vector  $x$  no negativo,  $x \geq 0$ . Notamos que esto es válido siempre que  $\lambda = 0$ , porque para cualquier  $x \geq 0$  cuando se multiplica por  $A \geq 0$  produce un vector no negativo. Después podemos observar que  $\lambda$  no puede ser arbitrariamente grande. Ésto es verdadero porque cada componente del vector  $Ax$  es siempre menor que  $Mx_i$ , donde  $M$  es la suma de todo los elementos de la matriz  $A$  y  $x_i$  es el mayor componente del vector  $x$ . De este modo, para  $\lambda > M$  no puede haber  $x \geq 0$  con  $Ax \geq \lambda x$ . Definimos  $\lambda_0$  como el mayor número real  $\lambda$  para el cual  $Ax \geq \lambda x$  se satisface para algún  $x \geq 0$ . En términos explícitos decimos que  $\lambda_0 = \max \{ \lambda : \exists x \geq 0; Ax \geq \lambda x \}$  y, en consecuencia,  $0 \leq \lambda_0 < +\infty$ .

La teoría de sistemas positivos es profunda, elegante, está firmemente construida sobre la teoría clásica de matrices no negativas y tiene su piedra

## Sistemas dinámicos lineales y compartimentales

---

angular en él celebre Teorema de Perron-Frobenius (ver Luenberger [49]).

**Teorema 2 Perron-Frobenius** (Luenberger [49]). Si una matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  es estrictamente positiva,  $A \gg 0$ , entonces existe  $\lambda_0 > 0$  y  $x_0 > 0$  tal que

(a)  $Ax_0 = \lambda_0 x_0$  ;

(b) si  $\lambda \neq \lambda_0$  es cualquier valor propio de  $A$ , entonces  $|\lambda| < \lambda_0$ ;

(c)  $\lambda_0$  es un valor propio de multiplicidad algebraica y geométrica igual a uno.

El Teorema 2 puede ser extendido para matrices no negativas en las dos formas siguientes.

**Teorema 3** (Luenberger [49]). Sea  $A \geq 0$ , una matriz no negativa y supóngase que  $A^m > 0$  para algún entero  $m$ . Entonces las condiciones (a), (b) y (c) del Teorema 2 son satisfechas para la matriz  $A$ .

**Teorema 4** (Luenberger [49]). Sea  $A \geq 0$ , una matriz no negativa. Entonces existe  $\lambda_0 \geq 0$  y  $x_0 \geq 0$  tal que

(a)  $Ax_0 = \lambda_0 x_0$ ;

(b) si  $\lambda \neq \lambda_0$  es cualquier otro valor propio de  $A$ , entonces  $|\lambda| \leq \lambda_0$ .

El valor propio  $\lambda_0 \geq 0$  asociado con la matriz no negativa  $A$ , en los Teoremas 2, 3 y 4 es referido como el valor propio de Perron-Frobenius de la

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

matriz  $A$ . Un importante resultado como consecuencia de los Teoremas 2, 3 y 4 es que  $\text{Min} \{ \delta_i \} \leq \lambda_0 \leq \text{Max} \{ \delta_i \}$ , donde  $\delta_i = \sum_{j=1}^n a_{ij}$ , es decir,  $\delta_i$  es la suma de los componentes de la línea  $i$  de la matriz  $A$ .

En el estudio de sistemas lineales continuos positivos de control la principal atención está dirigida a las matrices esencialmente no negativas o matrices de Metzler.

**Definición 6** Una matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  es una matriz esencialmente no negativa cuando existe  $\delta \in \mathbb{R}$  suficientemente grande tal que  $(\delta I + A) \geq 0$  o, equivalentemente, si  $a_{ij} \geq 0$  para todo  $i \neq j$ . De este modo una matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  es esencialmente no negativa cuando los componentes que no están en la diagonal son no negativos. Esta propiedad corresponde a la definición de matriz de Metzler encontrada en Luenberger [49].

Las matrices de Metzler están obviamente relacionadas con las matrices no negativas. Supongase que  $A$  es una matriz de Metzler, es decir,  $a_{ij} \geq 0$  para todo  $i \neq j$ . Entonces para alguna constante apropiada  $c > 0$  la matriz  $P = cI + A$  es una matriz no negativa. La matriz  $P$  tiene un valor propio  $\lambda_0 \geq 0$  de Perron-Frobenius y un vector propio correspondiente  $x_0$ . Por lo tanto,  $\mu_0 = \lambda_0 - c$  es un valor propio de la matriz  $A$  de Metzler y  $x_0$  es su vector propio correspondiente. El valor propio  $\mu_0$  es real y con la parte real más grande que la de todos los valores propios de la matriz  $A$  debido a la naturaleza dominante del valor propio  $\lambda_0$  de la matriz  $P$ . Por añadir  $cI$  a la

matriz  $A$  es posible virtualmente trasladar todos los resultados referentes a las matrices de Metzler para las matrices no negativas.

**Teorema 5** (Luenberger [49]). *Sea  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  una matriz de Metzler. Entonces existe un real  $\mu_0$  y un  $x_0 \geq 0$  tal que  $Ax_0 = \mu_0 x_0$  y si  $\mu \neq \mu_0$  es cualquier valor propio de  $A$  entonces,  $Re(\mu) < \mu_0$ , donde  $Re(\cdot)$  denota la parte real de un valor propio.*

### 1.3.2 Sistemas lineales positivos continuos de control

**Definición 7** *Un sistema lineal continuo de control es positivo si y sólo si para todo los controles no negativos,  $u(t) \geq 0$ , se producen siempre vectores de estados no negativos,  $x(t) \geq 0$ .*

**Ejemplo 1** Sea  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$ . El sistema lineal continuo homogéneo e invariante  $\dot{x}(t) = Ax(t)$  es positivo si  $A$  es una matriz de Metzler. Esta condición es equivalente a requerir que el sistema preserve la no negatividad del vector de estados (ver Luenberger [49]).

**Definición 8** *Diremos que una matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  es reducible si existe una matriz de permutación  $P$  tal que*

$$PAP^T = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ 0 & A_{22} \end{bmatrix}$$

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

donde  $A_{11} \in \mathbb{R}^{r \times r}$  y  $A_{22} \in \mathbb{R}^{(n-r) \times (n-r)}$  son submatrices diagonales de  $A$ , con  $1 \leq r \leq n$ . Si tal matriz de permutación no existe, entonces se dice que  $A$  es irreducible. Una matriz  $A \in \mathbb{R}$  es reducible si su única componente es no nula, y reducible en caso contrario.

Sistemas de control donde la matriz de mando es irreducible, es decir, donde la matriz  $A$  no puede ser reducida a una matriz triangular por bloques de vectores de estados reordenados formando una matriz triangular, son sistemas donde cada variable de estado es influenciada por todas las otras directa o indirectamente. Los modelos de fugacidad no estacionarios que presentaremos en esta memoria serán representados por matrices compartimentales irreducibles de sistemas lineales de controles positivos y continuos.

**Definición 9** Dada una matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  denotamos por  $G(A)$  a su grafo dirigido, es decir,  $G(A) = \{V, E\}$  donde  $V = \langle n \rangle$  es el conjunto de vértices  $\{1, \dots, n\}$  y  $E = \{(i, j) \in V \times V, |a_{ij} \neq 0\}$  es el conjunto de arcos. Denotaremos un arco del vértice  $i$  al vértice  $j$  por  $(i, j)$ . Un camino de  $i$  hasta  $j$  es una secuencia de arcos  $(i, i_1), (i_1, i_2), \dots, (i_{k-1}, j)$  en  $G(A)$ .

Los sistemas compartimentales no restringidos pueden ser representados gráficamente por nudos y por segmentos dirigidos, como en la Figura 1.1, representando transferencia de materia entre compartimentos, llamados arcos de transferencia como los arcos de la definición 9. Un camino de transferencia de materia de un compartimento  $i$  hasta un compartimento  $j$  es un camino

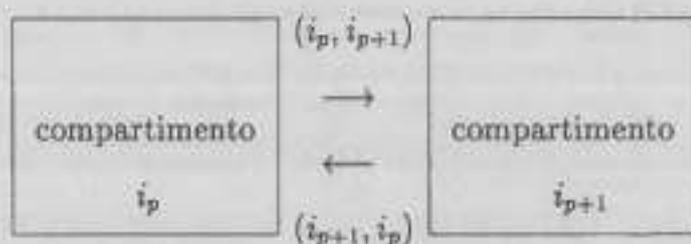


Figura 1.1: Representación gráfica de la transferencia de sustancia entre los compartimentos intermedios  $i_p$  e  $i_{p+1}$ .

como los de la definición 9 donde hay transferencia de materia entre los pares intermedios  $(i_p, i_{p+1})$ .

Un sistema compartimental puede ser dividido en subsistemas constituidos por uno o más compartimentos. Cualquier subsistema, digamos  $S$ , está caracterizado por una matriz compartimental correspondiente  $A_S$ . Un sistema compartimental es denominado *sistema compartimental disjunto* cuando contiene uno o más subsistemas aislados no manteniendo interacción con los restantes compartimentos del sistema. En nuestro trabajo, en la modelización de la distribución dinámica de la fugacidad, solamente los modelos que representen sistemas compartimentales no disjuntos serán considerados.

**Definición 10** Sea  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$ . Un grafo dirigido  $G(A)$  es fuertemente conexo si para cualquier par de vértices  $i$  y  $j$  de  $V$ , existe un camino de  $i$  hasta  $j$ .

Así, un sistema es fuertemente conexo cuando todos los subsistemas son fuertemente conexos, es decir, cuando para todos los subsistemas  $S$  se tiene

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

que los grafos dirigidos  $G(A_S)$  son fuertemente conexos.

**Teorema 6** (Ortega [53]). *Una matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  es irreducible si y sólo si  $G(A)$  es fuertemente conexo.*

**Definición 11** *Sea  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  la matriz dinámica de un sistema compartimental. Si  $G(A)$  es fuertemente conexo diremos que  $A$  es una matriz compartimental fuertemente conexas.*

**Teorema 7** *Sea  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  una matriz dinámica de un sistema compartimental fuertemente conexo, entonces la matriz  $A$  es irreducible.*

**Demostración.** Es una consecuencia de la definición de matriz compartimental fuertemente conexas y del Teorema 6. ■

**Teorema 8** (Cobelli y Romanin-Jacur [44]). *Un sistema compartimental no disjunto es controlable si y sólo si es fuertemente conexo.*

**Teorema 9** *La matriz dinámica  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  de un sistema compartimental es una matriz esencialmente no negativa.*

**Demostración.** Por definición de sistema compartimental  $a_{ij} \geq 0, \forall i \neq j$ . Además, existe  $\delta > 0$  suficientemente grande, por ejemplo,  $\delta > \max_{i=1, \dots, n} \{ |a_{ii}| \}$ , tal que  $(\delta I + A) > 0$ . ■

**Teorema 10** (Berman y Plemmons [48]). *Sea  $A$  una matriz esencialmente no negativa, es decir, existe  $\delta$  suficientemente grande tal que  $(\delta I + A) \geq 0$ . Entonces, para todo  $t \geq 0$  se tiene que*

$$e^{At} = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{A^k t^k}{k!} \geq 0$$

*Además,  $e^{At} \gg 0$  para todo  $t > 0$ , si y sólo si,  $A$  es irreducible.*

**Teorema 11** *Sea  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  la matriz dinámica de un sistema compartimental. Entonces  $(e^{At})x \geq 0$  para todo  $t \geq 0$  y todo  $x \geq 0$ .*

**Demostración.** Por el Teorema 9 la matriz  $A$  es esencialmente no negativa y por el Teorema 10,  $\forall t \geq 0$  se tienen que  $e^{At} \geq 0$ , en consecuencia  $\forall x \in \mathbb{R}_+^n$ , tiene que  $(e^{At})x \geq 0$ . Además, por hipótesis de sistema compartimental fuertemente conexo la matriz  $A$  es irreducible, en este caso  $(e^{At})x \gg 0$ , para todo  $t > 0$  y todo  $x \gg 0$ . ■

**Corolario 1** *Todo sistema compartimental definido por la ecuación (1.13) y las restricciones (i)-(iv) de la página 49 es un sistema dinámico continuo positivo de control.*

**Demostración.** Para todo vector de control  $u(t) \geq 0$  y toda condición inicial no negativa  $x(t_0) \geq 0$  se tiene que la solución del sistema (1.13) es no

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

negativa, es decir,

$$x(t) = e^{At}x(t_0) + \int_{t_0}^t e^{A(t-\tau)}Bu(\tau)d\tau \geq 0$$

para todo  $t \geq t_0$ . ■

**Teorema 12** (Hearon [54]). *Sea  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  una matriz dinámica de un sistema compartimental. Entonces  $A$  no tiene valores propios imaginarios puros y la parte real de todo valor propio es negativa.*

**Teorema 13** (Hearon [54]). *Sea  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  una matriz dinámica de un sistema compartimental e irreducible; (a) entonces  $A$  es singular si y sólo si la suma de todos los componentes de las filas es cero; (b) existe un valor propio simple máximo  $\lambda_{\max} \leq 0$  y su correspondiente vector propio es positivo  $x \geq 0$ .*

#### 1.3.3 Sistemas lineales positivos discretos de control

Los sistemas de control discretos positivos e invariantes en el tiempo están representados por un sistema de ecuaciones en diferencias dado por

$$x(k+1) = Fx(k) + Su(k) \tag{1.14}$$

donde  $k \in \mathbb{Z}_+$ ,  $F \in \mathbb{R}^{n \times n}$ ,  $S \in \mathbb{R}^{n \times m}$  y  $u(k) \in \mathbb{R}^m$  con  $F \geq 0$ ,  $S \geq 0$  y  $u(k) \geq 0$ . En consecuencia, en un sistema positivo si  $x(0) \geq 0$ , entonces  $x(k)$  es no negativo  $\forall k \in \mathbb{Z}_+$ .

Así, es obvio que las respuestas libres del sistema, asociadas con estados iniciales no negativos, son también no negativas para todos los instantes de tiempo. Antes de seguir, introduciremos algunas notaciones y definiciones propias de la teoría de matrices no negativas y de sistemas positivos discretos las cuales pueden ser encontradas con detalles en el trabajo de Valcher [55].

Sea  $\mathbb{R}_+$  el conjunto de los números reales no negativos, el sistema discreto positivo (1.14) con  $F \in \mathbb{R}_+^{n \times n}$  y  $S \in \mathbb{R}_+^{n \times m}$  es denotado por el par de matrices  $(F, S)$ . Desde que  $F \geq 0$  y  $S \geq 0$  será adoptada la notación  $(F, S) \geq 0$ . Las restricciones de positividad para los estados y para las variables de control motivan la introducción de las definiciones de controlabilidad, alcanzabilidad y controlabilidad nula.

Solamente las salidas y las entradas de un sistema son medibles. Los estados son, en general, no accesibles a menos que algunos de ellos son también salidas. Por consiguiente, en esta situación, no sería posible establecer una estrategia de control basada en los valores alcanzados por las variables de estado. De este hecho es necesario generar una estimación de los vectores de estado por el uso de medidas de las entradas y de las salidas. Esto es solamente posible cuando el sistema es *alcanzable*.

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

**Definición 12** El sistema positivo (1.14), o equivalentemente el par de matrices  $(F, S) \geq 0$  se dice;

(a) controlable, si para cualquier par de estados no negativos  $x_0$  y  $x_f$  existe un  $k \in \mathbb{N}$  y una secuencia de controles no negativos  $u(t) \geq 0$ ,  $t = 0, \dots, k-1$ , tal que el sistema se transfiere del estado inicial  $x_0$  en  $t = 0$  al estado  $x_f$  en un tiempo finito,  $t = k$ ;

(b) alcanzable, si para cualquier estado no negativo  $x_f$  existe un  $k \in \mathbb{N}$  y una secuencia de controles no negativos  $u(t) \geq 0$ ,  $t = 0, \dots, k-1$ , tal que el estado del sistema se transfiere desde el origen en  $t = 0$  al estado  $x_f$  en un tiempo finito,  $t = k$ ;

(c) controlable a cero, si para cualquier estado no negativo  $x_0$  existe  $k \in \mathbb{N}$  y una secuencia no negativa de controles  $u(t) \geq 0$ ,  $t = 0, \dots, k-1$ , tal que el estado del sistema se transfiere desde  $x(0) = x_0$  al origen en un tiempo finito,  $t = k$ .

**Definición 13** La matriz de alcanzabilidad en el tiempo  $k$  del sistema  $(F, S)$  es la matriz  $\mathfrak{R}_k(F, S) = [F \mid FS \mid \dots \mid F^{k-1}S]$  mientras que el conjunto de alcanzabilidad  $R_k(F, S)$  en el tiempo  $k$  es el conjunto de todos los estados no negativos que pueden ser alcanzados en  $k$  pasos por una secuencia finita de controles no negativos.

De esta forma está claro que

$$R_k(F, S) = \left\{ x_f \in \mathbb{R}_+^n : x_f = \sum_{i=0}^{k-1} F^i S u(k-1-i), u(k-1-i) \in \mathbb{R}_+^m \right\}$$

y por consiguiente  $R_k(F, S)$  es un cono convexo cerrado (ver Berman y Plemmons [48]) generado por las columnas de  $\mathfrak{R}_k(F, S)$ .

Es obvio que  $R_{k+1}(F, S)$  contiene  $R_k(F, S)$  para todo  $k \in \mathbb{N}$ . Como en Coxson y Shapiro [56] se define  $R_\infty(F, S)$  como el conjunto de todos los estados que son alcanzados en un tiempo finito por controles no negativos, es decir,

$$R_\infty(F, S) = \bigcup_{k=1}^{\infty} R_k(F, S)$$

Así, la alcanzabilidad de un par no negativo  $(F, S)$  equivale a la condición  $R_\infty(F, S) = \mathbb{R}_+^n$ .

Es fácil comprobar que en sistemas positivos controlabilidad implica alcanzabilidad y controlabilidad a cero, dado que estas dos propiedades representan casos particulares de controlabilidad. Por otro lado, es fácil comprender que alcanzabilidad y controlabilidad nula juntas implican controlabilidad, así tenemos que *el par  $(F, S)$  es controlable si y sólo si es alcanzable y controlable a cero* (ver Valcher [55]).

Vale la pena notar que para sistemas positivos alcanzabilidad y controlabilidad no son equivalentes como en sistemas continuos sin restricción de no negatividad. Está probado que la propiedad de alcanzabilidad para sistemas

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

del tipo  $(F, S) \geq 0$  corresponde (ver Coxson y Shapiro [56]) a la existencia en  $\mathbb{R}^n$  de una submatriz monomial. Donde una *matriz monomial* se define como la matriz que puede ser escrita como el producto de una matriz diagonal no singular por una matriz de permutación. En consecuencia, una matriz monomial tiene una y sólo una componente distinto de cero en cada línea o columna.

**Definición 14** El par  $(F, S) \geq 0$  se dice;

(a) *esencialmente controlable*, si para todo  $x_0 \geq 0$  y  $x_f > 0$  existe  $k \in \mathbb{N}$  y una secuencia de controles no negativos  $u(t) \geq 0$ , que transfiere el estado del sistema de  $x_0$  en  $t = 0$  a  $x_f$  en un tiempo posiblemente no finito;

(b) *esencialmente alcanzable*, si para cualquier estado positivo  $x_f > 0$  existe  $k \in \mathbb{N}$  y una secuencia no negativa de controles  $u(t) \geq 0$ , que transfiere el estado del sistema desde el origen en  $t = 0$  a  $x_f$  en un tiempo posiblemente no finito;

(c) *asintóticamente controlable a cero*, si para cualquier estado no negativo  $x_0$  existe alguna, posiblemente infinita, secuencia de controles  $u(t) \geq 0$ ,  $t \in \mathbb{N}$ , que transfiere el estado del sistema de  $x_0$  hasta el origen.

Esencialmente alcanzable corresponde a asumir que

$$R_\infty \supseteq \{x_f \in \mathbb{R}_+^n : x_f > 0\}$$

y que la clausura de  $R_\infty$ ,  $\text{cl}(R_\infty)$ , coincide con  $\mathbb{R}_+^n$ . De este modo,  $(F, S)$  es esencialmente controlable si y sólo si  $F$  es asintóticamente estable y  $\text{cl}(R_\infty) = \mathbb{R}_+^n$  (ver Coxson y Shapiro [56]).

**Teorema 14** *El par de matrices  $(F, S) \geq 0$  de un sistema positivo es esencialmente controlable si y sólo si  $(F, S)$  es asintóticamente controlable a cero y esencialmente alcanzable.*

Como se ha observado previamente, un par no negativo  $(F, S)$  es alcanzable si y sólo si la matriz de alcanzabilidad en el tiempo  $n$ ,  $\mathfrak{R}_n(F, S)$ , tiene una  $n \times n$  submatriz monomial. Esto equivale a decir que para  $i = 1, \dots, n$  existe  $v_i \in \{1, \dots, m\}$  y  $k_i \in \{0, \dots, n - 1\}$  tal que

$$F^{k_i} h_{v_i} = \alpha_i e_i, \quad \exists \alpha_i > 0 \quad (1.15)$$

donde  $h_{v_i}$  es la  $v_i$ -ésima columna de  $S$ . Si la ecuación (1.15) es válida para  $k_i = 0$ , significa que una de las columnas de  $S$  es un vector  $i$ -monomial. Si  $k_i > 0$ , en cambio, de  $\alpha_i e_i = F^{k_i} h_{v_i} = F(F^{k_i-1} h_{v_i})$  se sigue que  $F$  tiene al menos una columna que es un vector  $i$ -monomial. La condición de alcanzabilidad dada por la ecuación (1.15) tiene que ser válida para todo  $i$ . En consecuencia, todo vector monomial que no es una columna de  $S$  tiene que ser una columna de  $F$ , así se tiene el siguiente resultado.

**Teorema 15** *Si  $(F, S) \geq 0$  es alcanzable entonces la matriz  $[F|S]$  tiene una  $n \times n$  submatriz monomial.*

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

Como consecuencia del Teorema 15, si tomamos  $F \gg 0$ , una matriz estrictamente positiva, y la matriz  $S = \int_0^1 F d\tau$ , se cumplirá que la matriz  $[F|S]$  no poseerá una submatriz monomial, ya que  $S$  resultará estrictamente positiva como una consecuencia de la monotonía de la función integral y por lo tanto el par  $(F, S)$  no es alcanzable.

Como consecuencia inmediata del Teorema 15, cuando ninguna de las columnas de  $F$  es un vector monomial, en particular, cuando  $F$  es estrictamente positiva, el par  $(F, S)$  es alcanzable si y sólo si  $S$  tiene una  $n \times n$  submatriz monomial.

#### 1.3.4 Discretización de un sistema continuo de control

Recordemos que la definición de exponencial de una matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  está definida por la suma infinita de potencias  $\sum_{k=0}^{+\infty} \frac{A^k t^k}{k!}$ .

**Teorema 16** (Horn y Johnson [57]). *Sea  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$ , entonces la serie  $\sum_{k=0}^{+\infty} a_k A^k$  converge si y sólo si existe una norma matricial  $\|\cdot\|$  sobre  $\mathbb{R}^{n \times n}$  tal que la serie numérica  $\sum_{k=0}^{+\infty} |a_k| \|A\|^k$  converge.*

**Corolario 2** *Una matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  es no singular si existe una norma matricial  $\|\cdot\|$  tal que  $\|I - A\| < 1$ . Si esta condición es satisfecha entonces  $A^{-1} = \sum_{k=0}^{+\infty} (I - A)^k$ .*

**Corolario 3** (Horn y Johnson [57]). Sea  $A = [a_{ij}] \in \mathbb{R}^{n \times n}$ . Supongase que  $|a_{ii}| > \sum_{j=1, j \neq i}^n |a_{ij}|$  para todo  $i = 1, \dots, n$ . Entonces  $A$  es no singular.

**Teorema 17** (Horn y Johnson [57]). Sea  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$ . Entonces la serie  $e^A = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{A^k t^k}{k!}$  siempre converge para cualquier matriz  $A$  y cualquier  $t \in \mathbb{R}$ .

Debido a que la serie infinita  $\sum_{k=0}^{+\infty} \frac{A^k t^k}{k!}$  siempre converge, la serie se puede derivar término por término para obtener  $\frac{d(e^{At})}{dt} = Ae^{At}$ . Además, la matriz exponencial tiene la propiedad de que  $e^{A(t+s)} = e^{At}e^{As}$ . En particular, si  $s = -t$ , entonces  $e^{At}e^{-At} = e^{-At}e^{At} = e^{A(t-t)} = I$ . Por lo tanto, la inversa de  $e^{At}$  es  $e^{-At}$ . En consecuencia,  $e^{At}$  es siempre no singular. Es importante apuntar que  $e^{(A+B)t} = e^{At}e^{Bt}$ , si  $AB = BA$  y que  $e^{(A+B)t} \neq e^{At}e^{Bt}$ , si  $AB \neq BA$ .

A continuación se obtendrá la solución de la ecuación en tiempo continuo

$$\dot{x}(t) = Ax(t) + Bu(t) \quad (1.16)$$

donde  $x = x(t)$  y  $u = u(t)$  son, respectivamente, vectores de estado y de control de  $n$  componentes y  $A$ , y  $B$  son  $n \times n$  matrices constantes. Sabemos que, para todo  $t \geq 0$ , la solución del sistema definido por la ecuación matricial (1.16) se escribe en la forma

$$x(t) = e^{At}x(0) + \int_0^t e^{A(t-\tau)}Bu(\tau)d\tau \quad (1.17)$$

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

Ahora se presentará un procedimiento para la discretización de ecuaciones en el espacio de estados en tiempo continuo. Se supone que el vector de entrada  $u = u(t)$  cambia sólo en instantes de muestreo uniformemente espaciados. Obsérvese que la operación de muestreo aquí es ficticia. Se deducirá una ecuación de estado en tiempo discreto y una ecuación de salida que den como resultado los valores exactos en  $t = kT$ , donde  $T$  es el período de muestreo y  $k \in \mathbb{Z}_+$ .

Considerese la ecuación de estado en tiempo continuo definida por la ecuación matricial (1.16). En el siguiente análisis, con el objetivo de simplificar la presentación, se utilizará la notación  $kT$  y  $(k+1)T$  en vez de  $k$  y  $k+1$ . La representación en tiempo discreto de la ecuación matricial (1.16) tomará la forma

$$x((k+1)T) = F(T)x(kT) + S(T)u(kT) \quad (1.18)$$

Obsérvese que las matrices  $F$  y  $S$  dependen del período de muestreo  $T$ . Una vez fijo el período de muestreo  $F$  y  $S$  son constantes.

Para determinar  $F(T)$  y  $S(T)$ , se utiliza la ecuación solución (1.17). Se supone que la entrada  $u = u(t)$  es muestreada y alimentada a un *retenedor* o a un *mantenedor de orden cero* (MOC), es decir, por una función polinomial escalonada de grado cero  $h = h(t)$  tal que  $h(kT + \tau) = x(kT)$  donde  $k \in \mathbb{Z}_+$  y  $0 \leq \tau < T$  (ver Ogata [58]).

La retención o el mantenimiento de datos es un proceso de generación de una información en tiempo continuo  $h(t)$  a partir de una secuencia de observaciones en tiempo discreto  $x(kT)$ . Un proceso de retención convierte la información muestreada en una información en tiempo continuo, que reproduce aproximadamente la información suministrada al muestreador. La información  $h(t)$  durante el intervalo de tiempo  $[kT, (k+1)T]$  se puede aproximar mediante un polinomio en  $\tau$  como sigue

$$h(kT + \tau) = a_n \tau^n + a_{n-1} \tau^{n-1} + \dots + a_1 \tau + a_0 \quad (1.19)$$

donde  $0 \leq \tau < T$ . Observe que la información  $h(kT)$  debe ser igual a  $x(kT)$ , es decir,

$$h(kT) = x(kT)$$

Por lo tanto, la ecuación (1.19) se puede escribir como sigue

$$h(kT + \tau) = a_n \tau^n + a_{n-1} \tau^{n-1} + \dots + a_1 \tau + x(kT) \quad (1.20)$$

Si el proceso de retención de datos es un extrapolador polinomial de  $n$ -ésimo orden, se conoce como un mantenedor de  $n$ -ésimo orden. De este modo, si  $n = 1$ , se denomina mantenedor de primer orden.

El mantenedor de datos más sencillo se obtiene cuando  $n = 0$  en la ecuación (1.20), esto es, cuando

$$h(kT + \tau) = x(kT)$$

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

donde  $0 \leq \tau < T$  y  $k \in \mathbb{Z}_+$ . Dicho mantenedor de datos se conoce como mantenedor de orden cero (MOC), o retenedor, o generador de la información en escalera. La salida del mantenedor de orden cero es una función escalonada. Así, la operación o el proceso que transforma las informaciones en tiempo continuo en datos en tiempo discreto se denomina *muestreo* o *discretización*.

De esta forma todos los componentes de  $u = u(t)$  son constantes en el intervalo entre dos instantes de muestreo consecutivos, es decir

$$u(t) = u(kT), \text{ para } kT \leq t < (k+1)T \quad (1.21)$$

En vista de que

$$x((k+1)T) = e^{A(k+1)T} x(0) + e^{A(k+1)T} \int_0^{(k+1)T} e^{-A\tau} B u(\tau) d\tau \quad (1.22)$$

y

$$x(kT) = e^{AkT} x(0) + e^{AkT} \int_0^{kT} e^{-A\tau} B u(\tau) d\tau \quad (1.23)$$

al multiplicar la ecuación (1.23) por  $e^{AT}$  y sustraerla de la ecuación (1.22) nos da que

$$x((k+1)T) = e^{AT} x(kT) + e^{A(k+1)T} \int_{kT}^{(k+1)T} e^{-A\tau} B u(\tau) d\tau$$

Dado que la ecuación (1.21)  $u(t) = u(kT)$  para  $kT \leq t < (k+1)T$ , se puede sustituir  $u(\tau) = u(kT) = \text{constante}$  en esta última ecuación. Por lo

tanto podemos escribir

$$\begin{aligned}
 x((k+1)T) &= e^{AT}x(kT) + e^{AT} \int_0^T e^{-A\tau} Bu(kT) dt = \\
 &e^{AT}x(kT) + \int_0^T e^{A\lambda} Bu(kT) d\lambda
 \end{aligned}
 \tag{1.24}$$

donde  $\lambda = T - \tau$ .

Si se definen

$$F(T) = e^{AT} \tag{1.25}$$

y

$$S(T) = \left( \int_0^T e^{A\lambda} d\lambda \right) B \tag{1.26}$$

entonces la ecuación (1.24) se convierte en

$$x((k+1)T) = F(T)x(kT) + S(T)u(kT) \tag{1.27}$$

que es la ecuación (1.18). Entonces, las ecuaciones (1.25) y (1.26) dan las matrices deseadas  $F(T)$  y  $S(T)$ .

Si la matriz  $A$  es no singular, entonces  $S(T)$  dada por la ecuación (1.26) se puede simplificar a

$$S(T) = \left( \int_0^T e^{A\lambda} d\lambda \right) B = (e^{AT} - I)A^{-1}B$$

En general, para convertir la ecuación de un sistema en tiempo continuo en una ecuación de un sistema en tiempo discreto, es necesario algún tipo

### 1.3 Sistemas lineales positivos

---

de aproximación. Es importante apuntar que la ecuación (1.27) no incluye ninguna aproximación, siempre que el vector de entrada  $u = u(t)$  sea constante entre dos instantes de muestreo consecutivos cualesquiera, tal y como se supuso en la deducción.

**Teorema 18** Sean  $A$  la matriz dinámica,  $B \geq 0$  la matriz de mando y  $u \geq 0$  el vector de control de un sistema compartimental. El sistema discreto  $(F(\mathcal{T}), S(\mathcal{T}))$  obtenido al discretizar el sistema compartimental continuo original es un sistema positivo, es decir, los componentes de las matrices  $F(\mathcal{T})$  y  $S(\mathcal{T})$  son no negativos.

**Demostración.** Por el Teorema 9 la matriz  $A$  es esencialmente no negativa y por el Teorema 10 se tiene que  $F(\mathcal{T}) = e^{A\mathcal{T}} \geq 0$ . De la monotonía de la función integral tenemos que  $\left(\int_0^{\mathcal{T}} e^{A\lambda} d\lambda\right) \geq 0$ . Dado que  $B \geq 0$ , por hipótesis y por la definición de sistema compartimental, tenemos que  $S(\mathcal{T}) = \left(\int_0^{\mathcal{T}} e^{A\lambda} d\lambda\right) B \geq 0$ . En consecuencia  $(F(\mathcal{T}), S(\mathcal{T})) \geq 0$ . ■

Además, se puede probar que si el sistema compartimental es fuertemente conexo las matrices  $F$  y  $S$  son estrictamente positivas.

**Corolario 4** Sea  $A$  la matriz dinámica de un sistema compartimental fuertemente conexo, entonces la matriz  $F(\mathcal{T}) = e^{A\mathcal{T}}$  es estrictamente positiva. Además, si  $B$  no tiene columna nulas, entonces la matriz definida por

$S(\mathcal{T}) = \left( \int_0^{\mathcal{T}} e^{A\lambda} d\lambda \right) B$  es estrictamente positiva. De este modo el par  $(F(\mathcal{T}), S(\mathcal{T}))$  es estrictamente positivo.

**Demostración.** Por el Teorema 7 la matriz  $A$  es irreducible y el Teorema 10 asegura que la exponencial de una matriz irreducible es estrictamente positiva. Además, sabemos que debido a la monotonía de la función integral la matriz  $S(\mathcal{T})$  es también estrictamente positiva. ■

**Corolario 5** *El sistema discreto positivo de un sistema compartimental fuertemente conexo definido por el par  $(F(\mathcal{T}), S(\mathcal{T}))$  es no alcanzable.*

## 1.4 Estabilidad de sistemas de control

El comportamiento de las salidas de un sistema de control está caracterizado por las respuestas a las excitaciones internas y a los impulsos (controles) externos. Uno de los principios básicos del diseño de sistemas de control es la estabilidad. Varias definiciones de estabilidad son usadas, cada una de ellas apropiada a aplicaciones diferentes. El objetivo de la teoría de estabilidad es obtener informaciones acerca del comportamiento del sistema de control sin resolver las ecuaciones que los describen. La teoría de estabilidad puede ser aplicada a una gran variedad de disciplinas tales como ingeniería,

## 1.4 Estabilidad de sistemas de control

---

matemática, física, biología, ecología y economía.

Una característica deseable es que un sistema de control sea estable. En la teoría de estabilidad de Lyapunov el sistema dinámico está definido como

$$\dot{x}(t) = g(t, x(t)) \quad (1.28)$$

donde  $x \in \mathbb{R}^n$  es el vector de estados y  $g(t, x(t))$  es un vector cuyos  $n$  componentes son funciones de  $x_1, \dots, x_n$  y de  $t$ .

Supongamos que el sistema de la ecuación (1.28) tiene una solución única, que empieza en la condición inicial dada. La solución de la ecuación (1.28) se denota como  $\Phi(t, x_0, t_0)$  donde  $x_0 = x(t_0)$  y  $t$  es el tiempo observado. Por lo tanto,  $\Phi(t_0, x_0, t_0) = x_0$ .

**Definición 15** En el sistema de la ecuación (1.28), un estado  $x_e$ , donde

$$g(t, x_e) = 0 \quad (1.29)$$

para todo  $t$  se llama estado de equilibrio del sistema (1.28). Si el sistema es lineal e invariante en el tiempo, esto es, si  $g(t, x(t)) = Ax(t)$ , entonces sólo existirá un estado de equilibrio si  $A$  es no singular, y un número infinito de estados de equilibrio si  $A$  es singular.

La determinación de los estados de equilibrio no involucran la solución de la ecuación diferencial definido por el sistema sino sólo la solución de la ecuación (1.29).

A continuación, una región esférica de radio  $r$ , alrededor de un estado de equilibrio  $x_e$  se denotará como  $\|x - x_e\| \leq r$  donde  $\|x - x_e\|$  es la norma euclidiana del espacio de los estados y se define como

$$\|x - x_e\| = \sum_{i=1}^n [(x_i - x_{ie})^2]^{1/2}$$

**Definición 16** (Ogata [58]). *Sea  $S(\delta)$  el conjunto formado por todos los puntos tales que  $\|x - x_e\| \leq \delta$  e hagamos que  $S(\epsilon)$  sea todos los puntos tales que  $\|\Phi(t, x_0, t_0) - x_e\| \leq \epsilon$ , para todo  $t \geq t_0$ . Se dice que un estado de equilibrio  $x_e$  del sistema de la ecuación (1.28) es estable en el sentido de Lyapunov si, para cada  $S(\epsilon)$  existe  $S(\delta)$  tal que las trayectorias que se inicien en  $S(\delta)$  no salgan de  $S(\epsilon)$  al aumentar  $t$  de forma indefinida.*

El número real  $\delta$  depende de  $\epsilon$  y, en general, también depende de  $t_0$ . Si  $\delta$  no depende de  $t_0$ , se dice que el estado de equilibrio es *uniformemente estable*.

**Definición 17** *Se dice que un estado de equilibrio  $x_e$  del sistema de ecuación (1.28) es asintóticamente estable si es estable en el sentido de Lyapunov y si cada solución que se inicie desde el interior de  $S(\delta)$  converge, sin salir de  $S(\epsilon)$  hacia  $x_e$  conforme  $t$  se incrementa en forma indefinida.*

Dado que la estabilidad asintótica es un concepto local, el hecho de establecer la estabilidad asintótica no necesariamente significa que el sistema

## 1.4 Estabilidad de sistemas de control

---

operará de manera estable. Por lo general, es necesario algún conocimiento del tamaño de la región más grande de estabilidad asintótica, esta región se conoce como dominio de atracción. Es en esa parte del espacio de estado que se origina las trayectorias asintóticamente estables. En otras palabras, cualquier trayectoria que se origine en el dominio de atracción es asintóticamente estable.

Si la estabilidad asintótica es válida para todos los estados a partir de donde se originan todas las trayectorias, se dice que el estado de equilibrio es *globalmente asintóticamente estable*. Esto es, el estado de equilibrio  $x_e$  del sistema dado por la ecuación (1.28) se dice globalmente asintóticamente estable si es estable y cada solución converge a  $x_e$  conforme  $t$  se incrementa en forma indefinida. Está claro que una condición suficiente para la estabilidad asintótica global es que exista sólo un estado de equilibrio en todo el espacio de estados.

Para sistemas lineales invariantes en el tiempo existen muchos métodos de investigación de la estabilidad asintótica. Considérese el sistema autónomo en tiempo continuo descrito por la ecuación

$$\dot{x}(t) = Ax(t)$$

Una caracterización muy útil de estabilidad asintótica está dado por el teorema siguiente:

**Teorema 19** *Una condición necesaria y suficiente para la estabilidad asintótica del origen del sistema es que todos los valores propios de  $A$  tengan parte real negativa, o que los ceros del polinomio característico definido por*

$$\det(\lambda I - A) = \lambda^n + p_1 \lambda^{n-1} + \dots + p_{n-1} \lambda + p_n$$

*tengan parte real negativa.*

Decir que la matriz  $A$  tiene valores propios con parte real negativa es equivalente a decir que el polinomio definido por  $\phi(\lambda) = \det(\lambda I - A)$  es estrictamente de Hurwitz o que la matriz  $A$  es una matriz de Hurwitz (ver D'Azzo [59]).

Un test que puede ser usado para saber si  $A$  es o no una matriz de Hurwitz, sin computar sus valores propios, está resumido en el teorema siguiente.

**Teorema 20** *Dado una matriz  $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$  las tres condiciones son equivalentes;*

- (1) *todos los valores propios de la matriz  $A$  tienen parte real negativa;*
- (2) *para alguna matriz simétrica positiva definida  $Q$  la ecuación*

$$A^T P + P A = -Q \tag{1.30}$$

*tiene solución única  $P$  y además esta solución es simétrica y definida positiva;*

- (3) *para toda matriz simétrica definida positiva  $Q$  la ecuación (1.30) tiene una única solución para  $P$  y esta solución es definida positiva.*

## 1.4 Estabilidad de sistemas de control

---

Usando el Teorema 20, el test procede de esta forma; dada una matriz  $A$ , seleccione una matriz simétrica definida positiva arbitraria  $Q$  y resuelva la ecuación (1.30), conocida como ecuación de Lyapunov, para  $P$ . Si una solución única para  $P$  no puede ser encontrada o si la solución única  $P$  no es definida positiva entonces la matriz  $A$  no es una matriz de Hurwitz; si existe una única matriz  $P$  satisfaciendo la ecuación (1.30) y esta matriz es definida positiva entonces la matriz  $A$  es una matriz de Hurwitz. El test también añade una información adicional: si la ecuación (1.30) tiene una solución única para  $P$  entonces el número de valores propios negativos de la matriz  $P$  es igual al número de valores propios de la matriz  $A$  teniendo parte real positiva.

De igual manera, para un sistema autónomo en tiempo discreto representado por la ecuación  $x(k+1) = Fx(k)$  una condición necesaria y suficiente que se puede enunciar para la estabilidad asintótica del origen es que todos los valores propios de  $F$  tengan módulo menor que la unidad, o que los ceros del polinomio

$$\det(zI - F) = z^n + q_1 z^{n-1} + \dots + q_{n-1} z + q_n$$

característico de la matriz  $F$  del sistema discreto se encuentren en el interior del círculo unitario centrado en el origen del plano  $z$ . Sin embargo, encontrar los valores propios puede ser difícil, en el caso de sistemas de orden superior o cuando algunos de los coeficientes del polinomio característico no

son numéricos.

De la estabilidad de un sistema en tiempo discreto obtenido al discretizar un sistema en tiempo continuo se puede decir que si el sistema se describe en términos de ecuaciones en el espacio de estado, la estabilidad asintótica de un estado de equilibrio de un sistema en tiempo discreto obtenido al discretizar un sistema en tiempo continuo, equivale a la del sistema en tiempo continuo original. A continuación damos esta demostración.

**Teorema 21** *Considere un sistema homogéneo en tiempo continuo definido por  $\dot{x}(t) = Ax(t)$  y el sistema correspondiente en tiempo discreto definido por  $x((k+1)T) = Fx(kT)$  donde  $F = e^{AT}$ . Si el sistema en tiempo continuo es asintóticamente estable entonces el sistema discreto correspondiente es asintóticamente estable.*

**Demostración.** Si todos los valores propios de la matriz  $A$  tienen parte real negativa, entonces  $\|F^n\| \rightarrow 0$ , cuando  $n \rightarrow +\infty$  y el sistema discretizado también es asintóticamente estable. Esto se debe a que, si  $\lambda_i$  son los valores propios de  $A$ , entonces  $e^{\lambda_i T}$  son los valores propios de  $F$ . Además,  $|e^{\lambda_i T}| = \frac{1}{e^{-\text{Re}(\lambda_i T)}} < 1$  si y sólo si  $\text{Re}(\lambda_i T) < 0$ . ■

El Teorema de Perron-Frobenius dice que el valor propio dominante de la matriz  $F \geq 0$  es real y no negativo. Este valor propio, el valor propio Perron-Frobenius denotado por  $\lambda_f$  y el hecho de que el sistema  $(F, S) \geq 0$  es estable

## 1.4 Estabilidad de sistemas de control

---

si y sólo si  $|e^{\lambda_i T}| < 1$  implica que  $\lambda_j < 1$ . De este modo, el valor propio dominante de una matriz positiva de un sistema compartimental discretizado es menor que la unidad.

## *Capítulo 2*

# *Conceptos fundamentales para los modelos de fugacidad*

### **2.1 Introducción**

Existen numerosos casos en que seres humanos y otros organismos han sido afectados por emisiones de sustancias químicas biológicamente activas. En particular, los compuestos químicos persistentes están sujetos a su acumulación en la biota, pudiendo moverse por rutas del ambiente hasta alcanzar organismos superiores como plantas, aves, peces o mamíferos. El destino ambiental de compuestos químicos está controlado por las propiedades físicas o químicas inherentes al compuesto como la solubilidad en el agua, la presión de

## 2.1 Introducción

---

vapor o la reactividad y por las características físicas, químicas y biológicas del ambiente en el cual el compuesto es descargado como la temperatura, los flujos de aire, agua y sólidos o por el contenido de materia orgánica o inorgánica.

Las sustancias, como los plaguicidas, que son usadas principalmente por la agricultura, pueden causar efectos no deseables en seres humanos o al ambiente. Uno de los principales objetivos de la agricultura moderna es la eliminación completa o la reducción progresiva de tales compuestos como fuentes de contaminación ambiental o alimentaria. Para alcanzar este objetivo, los agricultores, los ganaderos, los investigadores y los órganos reguladores necesitan de métodos que permitan estimar el riesgo del uso de estos compuestos. En el trabajo de Hoyo [3] podemos encontrar una recopilación actualizada acerca de los factores que deben ser considerados en la investigación del riesgo ambiental de los plaguicidas y como puede ser cuantificado este riesgo.

En este capítulo se presentan procedimientos estimativos, basados en la teoría termodinámica de la *fugacidad* y descritos por modelos matemáticos compartimentales, para evaluar y prever la distribución ambiental de los compuestos químicos.

La distribución espacial de la concentración de una sustancia, en un compartimento o una fase de un ecosistema, varía con el tiempo como consecuencia de múltiples factores; siendo muy difícil evaluar con precisión la

concentración que se alcanzará en determinado lugar en un momento dado. En consecuencia, es muy importante definir y determinar las limitaciones, objetivos y alcances de los modelos matemáticos de simulación o evaluación del comportamiento ambiental de los compuestos químicos. El ambiente real es muy complejo y solamente una pequeña parte de él, tal como un estanque o un charco de un río, pueden ser adecuadamente modelados. Con modelos muy complejos es difícil obtener resultados satisfactorios para efectos de legislación ambiental, dado que pueden requerir esfuerzos considerables en la recolección de los datos necesarios y pueden presentar serias dificultades en sus mecanismos de cálculo.

Mientras que las propiedades de un compartimento ambiental varían de un lugar a otro, las propiedades de los compuestos químicos son universales. De este hecho, en un primer paso, debemos seleccionar algunos factores ambientales y aplicar nuestro análisis a un ambiente hipotético.

Según Mackay [34], Baughman y Lassiter en 1978 fueron los primeros en utilizar el concepto de modelo de evaluación. Los modelos de evaluación no pretenden realizar una simulación real del ambiente; sino que el objetivo general de éstos es determinar un patrón de comportamiento para una sustancia, a partir de informaciones seleccionadas sobre las características del ambiente y del compuesto. Un buen ejemplo de este método puede encontrarse en el trabajo de Yenigün y Sohtorink [60], en que se usa un modelo de evaluación para simular la distribución ambiental de 20 plaguicidas en un

## 2.2 Algunos conceptos de la termodinámica

---

ecosistema hipotético de seis compartimentos.

La credibilidad de los resultados basados en modelos de evaluación, es reforzada probando que estos pueden ser aplicados con éxito en experimentos en microcosmos o en ambientes muy bien controlados. Los modelos de evaluación son particularmente indicados en la predicción del comportamiento de nuevos compuestos químicos, dado que su comportamiento ambiental todavía es desconocido.

## 2.2 Algunos conceptos de la termodinámica

Aunque el trabajo que presentamos en esta memoria tenga una orientación claramente matemática, los modelos conceptuales que hemos desarrollado se basan en el concepto termodinámico de *fugacidad* y para comprender estos modelos y su desarrollo matemático es imprescindible hacer referencia a las definiciones y principios básicos de la termodinámica y a las relaciones que esta ciencia establece entre las llamadas *funciones de estado*. Por ello, aunque los conceptos fundamentales que expondremos a continuación pueden encontrarse en muchos manuales de Química, Física, Química-Física o de Termodinámica, hemos elaborado una breve revisión de algunos conceptos, cuyo recuerdo consideramos imprescindible para una lectura fluida de esta memoria y evitar al lector la molestia de tener que consultar dichos manuales, en el caso de que los tuviera algo olvidados.

Gran parte de los conceptos, notaciones y definiciones propias de la termodinámica que presentamos a continuación se han tomado de los libros de Weber y DiGiano [61], Mahan [62], Glasstone [63], Glasstone [64] y Saad [65].

*La termodinámica es una ciencia axiomática que estudia las interacciones energéticas existentes entre los sistemas materiales. Describe los estados y cambios de estado de los sistemas físicos y, en consecuencia, abarca el estudio de ciertas variables físicas y sus relaciones mutuas. Además, el objetivo fundamental de la termodinámica es proporcionar una descripción de un sistema material que permita determinar la naturaleza y la magnitud de las variaciones, en el estado del sistema, cuando este es sometido a cambios espontáneos hasta alcanzar el equilibrio. Este objetivo supone, implícitamente, que existen propiedades medibles que pueden ser utilizadas adecuadamente para describir el estado del sistema y que éste está envuelto por una frontera que lo separa de su entorno.*

El estado de equilibrio de un sistema termodinámico, en un momento determinado, viene definido por característica observables denominadas *variables de estado, coordenadas termodinámicas, parámetros de estado o simplemente propiedades*. Las propiedades son sólo funciones del estado del sistema; por lo tanto, no dependen de la historia del sistema o del proceso que dio lugar a dicho estado. La magnitud del cambio en una propiedad viene fijada únicamente por los estados inicial y final.

## 2.2 Algunos conceptos de la termodinámica

---

Las propiedades que definen el estado de un sistema pueden ser clasificadas en dos categorías, las *extensivas* y las *intensivas*. Las propiedades extensivas dependen de la masa, magnitud o tamaño del sistema; en cambio las propiedades intensivas son independientes de la masa, magnitud o tamaño del sistema. Una propiedad intensiva puede definirse en un punto, ya que tiene un valor finito cuando el tamaño del sistema que rodea el punto se aproxima a cero. Las propiedades extensivas típicas son la energía, la entropía, el volumen y el número de moles de los componentes del sistema; en cambio la temperatura, presión, densidad, fracción molar y la concentración son ejemplos de propiedades intensivas. El cociente de dos propiedades extensivas de un sistema homogéneo puede definir una propiedad intensiva. La masa por unidad de volumen, por ejemplo, es una propiedad intensiva.

Las propiedades extensivas de un sistema pueden expresarse como función de otras propiedades extensivas, por ejemplo, el volumen  $V$  de un sistema puede expresarse como  $V = V(U, S, \{n_i\})$ , donde  $U$  es la energía interna,  $S$  la entropía y  $\{n_i\}$  es el conjunto de moles de cada compuesto  $i$  del sistema. Cuando se considera necesario, se pueden realizar transformaciones convenientes para reemplazar algunas variables extensivas por un conjunto de variables intensivas. Por ejemplo, el volumen puede expresarse por  $V = V(P, T, \{n_i\})$ ; esta relación es de gran utilidad, dado que la presión  $P$  y la temperatura  $T$  son variables más fácilmente medibles que la energía interna  $U$  y la entropía  $S$ .

Los cambios de estado en un sistema, pueden deberse a procesos que ocurren en el interior del sistema o a procesos que suponen un intercambio de masa o energía con su entorno. Cuando un proceso ha finalizado, si es posible restablecer tanto el sistema como su entorno a su estado original, el proceso se clasifica como *reversible*; en caso contrario el proceso es *irreversible*. Todos los procesos naturales con interacciones caloríficas que ocurre espontáneamente son irreversibles. Para que un proceso de transferencia calorífica sea reversible los cambios de temperatura deben ser infinitesimales en magnitud.

### 2.2.1 Leyes fundamentales de la termodinámica

Los principios clásicos de la termodinámica están estructurados sobre cuatro leyes fundamentales. La llamada ley cero de la termodinámica establece que *no puede existir flujo de calor entre los constituyentes de un sistema que se encuentren a la misma temperatura*. Este principio suele enunciarse también afirmando que *cuando dos sistemas están a igual temperatura que un tercero, están a igual temperatura entre sí*. La primera ley de la termodinámica establece el principio de conservación de la energía por el cual *la energía ni se crea ni se destruye, solamente se transforma*. La segunda ley de la termodinámica introduce el concepto de entropía, planteando que *solo una parte de la energía calorífica disponible puede transformarse en energía mecánica*. La entropía puede considerarse como una medida del desorden de un sistema.

## 2.2 Algunos conceptos de la termodinámica

---

Así, aunque la energía total de un sistema aislado permanece constante mientras una forma de energía se transforma en otra, la entropía del sistema puede permanecer constante o aumentar; se mantendrá constante si el cambio se produce en forma reversible y aumentará si el cambio se produce en forma irreversible. La tercera ley de la termodinámica establece un patrón de referencia para la evaluación de las variaciones de entropía; definiendo, como estado de entropía cero de un elemento, la forma cristalina perfecta de ese elemento a temperatura de  $0^{\circ}K$ . Este principio también puede enunciarse en la forma siguiente: *toda sustancia tiene una entropía positiva finita, pero a la temperatura de cero grados absolutos, su entropía puede ser cero, y así sucede en el caso de una sustancia cristalina perfecta.*

### 2.2.2 Relaciones termodinámicas fundamentales

Las cinco funciones termodinámicas fundamentales, que caracterizan un sistema, son:  $H$  la entalpía,  $G$  la energía libre de Gibbs,  $A$  la energía libre de Helmholtz,  $U$  la energía interna y  $S$  la entropía.

Se denomina *función de estado* a las propiedades del sistema que dependen solo de las variables de estado, es decir, los cambios ocurridos son independientes de la trayectoria recorrida para pasar de un estado a otro. Las funciones de estado son útiles para evaluar el calor o la energía asociados a procesos ambientales más o menos complejos. Las cinco funciones estado

## Conceptos fundamentales para los modelos de fugacidad

---

fundamentales de la termodinámica están relacionadas por las ecuaciones

$$H = U + PV \quad (2.1)$$

$$G = H - TS \quad (2.2)$$

$$A = U - TS \quad (2.3)$$

donde  $V$  es el volumen,  $P$  la presión y  $T$  la temperatura.

Tanto el volumen como las cinco funciones estado antes mencionadas son variables extensivas, por depender directa o indirectamente de la magnitud del sistema.

Los productos  $PV$  y  $TS$  se denominan frecuentemente *función trabajo* y *función ganancia de entropía*, respectivamente. Además, si tenemos cambios *isotérmicos* e *isobáricos* podemos combinar las ecuaciones (2.1) y (2.2) y diferenciar para obtener la ecuación

$$dU = TdS - PdV \quad (2.4)$$

La ecuación (2.4) refleja el axioma resultante de la combinación de la primera y la segunda ley de la termodinámica, que suele expresarse en los siguientes términos: *el cambio neto de un sistema que varía de un estado a otro viene dado por la diferencia entre la entropía ganada y el trabajo proporcionado por el sistema.*

Las variaciones en las otras funciones características con respecto a variaciones en las variables intensivas de presión y temperatura pueden ser

## 2.2 Algunos conceptos de la termodinámica

---

descritas de forma similar a partir de las ecuaciones (2.1)-(2.4) obteniéndose las expresiones

$$dH = TdS + VdP \quad (2.5)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.6)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (2.7)$$

Las relaciones entre las funciones estado son útiles para evaluar las variaciones de calor o energía asociadas con las transformaciones del sistema desde un estado a otro. Debido a que se obtienen a partir de las funciones estado, los valores de  $dH$ ,  $dG$  y  $dA$  no dependen de la trayectoria recorrida por el sistema para transformarse de un estado a otro. De esta forma, estas derivadas sirven para cuantificar y definir un estado inicial de referencia denominado *estado estándar*. La necesidad de definir un estado estándar de referencia para las funciones estado es inherente en cualquier aplicación práctica del concepto de energía (ver Weber y DiGiano [61]).

### 2.2.3 Gas ideal

Para establecer diversas relaciones termodinámicas se utiliza, a menudo, el concepto de gas ideal, por lo que nos ha parecido imprescindible recordar aquí la definición de este concepto. Un gas ideal es una sustancia hipotética que obedece las Leyes de Boyle, Gay-Lussac y Charles. Algunos gases reales,

como por ejemplo, el helio, hidrógeno, oxígeno o nitrógeno, a presiones bajas y temperaturas elevadas siguen estas leyes muy estrechamente.

Robert Boyle, en 1662, observó que, cuando la temperatura de una cierta masa de un gas se mantenía constante, el producto de la presión por su volumen era constante. La Ley de Boyle se expresa como  $PV = \phi(T)$ , donde  $P$  es la presión absoluta,  $V$  es el volumen,  $T$  es la temperatura absoluta y  $\phi = \phi(T)$  es una función de la temperatura.

Charles, en 1787, alrededor de un siglo después que Boyle, observó que a presión constante el volumen de una masa dada de un gas era proporcional a su temperatura absoluta, es decir,  $V = T\varphi(P)$  siendo  $\varphi = \varphi(P)$  una función de la presión.

En 1802, Gay-Lussac formuló que a presión constante el *coeficiente de dilatación volumétrico* es constante para todos los gases reales o ideales. La variación del volumen de cualquier gas con la temperatura a presión constante viene dada por

$$V_T = V_0(1 + \beta T)$$

donde  $V_T$  es el volumen ocupado por el gas a la temperatura  $T$ ,  $V_0$  es el volumen ocupado a una cierta temperatura de referencia y  $\beta$  es el coeficiente de dilatación volumétrica. El valor de  $\beta$  varía ligeramente para los diferentes gases, pero tiene el mismo valor para todos ellos a temperaturas muy bajas. En un gas ideal se supone que no existen interacciones entre las moléculas.

## 2.2 Algunos conceptos de la termodinámica

---

### 2.2.4 Potencial químico, actividad y concentración

La función estado denominada energía libre de Gibbs, o simplemente *energía libre*, proporciona un medio adecuado para evaluar, en determinadas condiciones, el sentido en que transcurrirá una reacción química, si la reacción química está en su estado de equilibrio o la espontaneidad de una reacción. Así, como hemos visto anteriormente la variación en la energía libre está relacionada con la presión y la temperatura en la siguiente forma

$$dG = -SdT + VdP$$

Si la variación  $dG$ , en la energía libre del sistema, se realiza a una temperatura constante  $dT = 0$  la relación anterior se reduce a

$$dG = VdP \quad (2.8)$$

A partir de las leyes de los gases ideales, se deduce (ver Saad [65]) que la ecuación de estado para un gas ideal puede escribirse en la forma

$$PV = nRT \quad (2.9)$$

donde  $P$  es la presión,  $V$  el volumen del sistema,  $n$  el número de moles del gas,  $\mathcal{R} = 8.314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. En consecuencia, considerando las ecuaciones (2.8) y (2.9) se obtiene que

$$\left[ \frac{dG}{n} \right]_T = d\mu = \frac{\mathcal{R}T}{P} dP = \mathcal{R}T d(\ln P) \quad (2.10)$$

donde  $dG/n$  es la *energía molar libre o potencial químico*,  $\mu$ , de un gas ideal. De esta forma, la presión  $P$  es una medida intensiva de la energía libre asociada a cada *mol* del gas ideal.  $P$  puede ser considerado como una tendencia de escape del gas hacia fuera del volumen en que éste está retenido.

El concepto de *estado estándar* proporciona un punto de referencia para cuantificar los cambios de un sistema desde un estado a otro. El estado estándar para  $[dG/n]_T$  en términos de  $P$  viene definido por

$$\left[ \frac{dG^\circ}{n} \right]_T = d\mu^\circ = \mathcal{R}T d(\ln P^\circ) \quad (2.11)$$

Las condiciones específicas para el estado estándar de un gas ideal son de  $1 \text{ atm} = 9.8717 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  de presión a una temperatura de  $298^\circ \text{K} = 25^\circ \text{C}$ .

Las ecuaciones (2.10) y (2.11) fueron desarrolladas incorporando la *ecuación de estado del gas ideal* a la expresión correspondiente a los cambios en la energía libre bajo condiciones isotérmicas; en consecuencia sólo es válida para los gases ideales.

## 2.3 La fugacidad

*La fugacidad es un concepto termodinámico introducido en 1901 por G. N. Lewis [36] con el fin de explicar las desviaciones del comportamiento de los gases reales respecto al de los gases ideales, en el estudio de la energía libre*

### 2.3 La fugacidad

---

*correspondiente a un proceso de expansión, isotérmico, reversible e infinitesimal.* Además, la fugacidad describe la tendencia o potencial de escape de una gas real desde una fase o compartimento y, de esta forma, la fugacidad es un parámetro termodinámico que evalúa la diferencia termodinámica entre un gas real y un gas ideal.

El uso del concepto de fugacidad, en los modelos de evaluación del comportamiento ambiental de los compuestos químicos, tiene tres ventajas que son útiles en los cálculos del balance de masa realizados en dichos modelos. En primer lugar, la fugacidad está relacionada logarítmicamente con el potencial químico y directamente relacionada con la concentración. En segundo lugar, la fugacidad de un gas ideal es aproximadamente igual a su presión parcial de vapor y, dado que los gases reales se comportan como gases ideales a presiones suficientemente bajas, los valores de fugacidad pueden ser calculados a partir de los datos de la presión de vapor. En tercer lugar, mientras el potencial químico se expresa en unidades de energía, la fugacidad se expresa en unidades de presión y de esta forma puede calcularse fácilmente mediante modelos de evaluación compartimental.

Dado que diferentes sustancias tienen diferentes condiciones físicas en diferentes estados, las ecuaciones (2.10) y (2.11) no son útiles para los compuestos reales en condiciones ambientales normales; por lo que, para poder aplicar estas expresiones a gases y condiciones normales se ha introducido el parámetro denominado *fugacidad*.

Así, la *fugacidad de un gas ideal puro es, por definición, igual a su presión*  $P$  y tiene un valor estándar de  $f^\circ = 1 \text{ atm}$ . Por otra parte, la relación entre la fugacidad  $f$  y el potencial químico  $\mu$  está dada por

$$d\mu = \mathcal{R}T d(\ln f)$$

donde

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1$$

De esta forma, a medida que disminuye la presión de un gas real, su comportamiento se aproxima al de un gas ideal. Con lo cual podemos asumir que la fugacidad de un gas real es igual a su presión, cuando esta es muy baja. Por otra parte, se han desarrollado diversos métodos para determinar la fugacidad de un gas real o ideal a presiones a las que no se comportan como un gas ideal.

Dado que la unidad internacionalmente admitida actualmente para la medida de la presión es el pascal, la unidad de medida de la fugacidad también es el pascal ( $\text{Pa}$ ).

La fugacidad de una sustancia es una variable intensiva relacionada con el potencial químico, independientemente de la fase en que se encuentre. Este parámetro puede ser usado tanto para caracterizar cambios de estado de una sustancia en una fase como entre fases. Por ejemplo, en un proceso isotérmico en que la presión de un gas aumenta desde un valor  $P_1$  hasta un valor  $P_2$ , suficiente para licuar el gas, existe un cambio finito ( $\Delta$ ) en la fugacidad desde

### 2.3 La fugacidad

---

el valor  $f_1$  hasta el valor  $f_2$ , de forma que

$$\Delta\mu = \frac{\Delta G}{n} = \frac{1}{n} [G(T_1, P_2) - G(T_1, P_1)] = \mathcal{R}T \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (2.12)$$

Esta propiedad de la fugacidad permite su aplicación al análisis termodinámico de sistemas que comprenden más de una fase y son caracterizados por el movimiento de sustancias entre fases, lo cual es muy frecuente en los sistemas ambientales.

En el estudio termodinámico de las mezclas de gases es necesario utilizar nuevamente el concepto de *potencial químico*, en lugar de la energía libre tal como se utiliza en el caso de un gas ideal aislado. Así, considerando un sistema formado por una mezcla de gases ideales, en la que la variación de la presión total solamente se debe a un cambio del constituyente  $i$  de la mezcla, manteniéndose constante la presión parcial de todos los demás, la variación del potencial químico de este constituyente en la mezcla, en función de la variación de su presión parcial, puede representarse con la siguiente ecuación

$$\mu_i = \mu_i^0 + \mathcal{R}T \ln p_i$$

De lo que se deduce que, en una mezcla de gases ideales, el potencial químico de cualquier constituyente viene determinado por su presión parcial en la mezcla.

En principio, esta relación es aplicable a la mezcla de gases ideales, pero no a la mezcla de gases reales; si embargo, podemos utilizar el concepto de

## Conceptos fundamentales para los modelos de fugacidad

---

fugacidad para transformar la ecuación anterior en otra aplicable a los gases reales, de forma que para un constituyente de una mezcla de gases no ideales, a temperatura constante podemos escribir la expresión

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \mathcal{R}T \ln f_i$$

Comparando esta última ecuación con la equivalente para el caso de los gases ideales, se llega a la conclusión de que la fugacidad de un gas ideal en una mezcla es igual a su presión parcial y, en general, se asume que son iguales para todas las presiones mientras no sean excesivamente altas.

En el caso de gases reales, se toma como estado estándar o referencia un sistema a presión total muy baja, de forma que el

$$\lim_{P_T \rightarrow 0} \frac{f_i}{p_i} = 1$$

donde  $P_T$  es la presión total de la mezcla; es decir, *la fugacidad de cualquier gas en una mezcla de gases es igual a su presión parcial cuando la presión total es muy baja.*

En el caso concreto de que no se produzca variación de volumen al mezclar los gases a temperatura constante y a todas las presiones, el volumen molar parcial de cada uno de los gases debe ser exactamente igual a su volumen molar; a partir de lo cual, G. N. Lewis y M. Randall en 1923 establecieron la siguiente regla: *la fugacidad de un gas en una mezcla será igual al producto de su fracción molar en la mezcla por su fugacidad en estado puro*

## 2.3 La fugacidad

---

a la presión total de la mezcla. Por todo ello, las mezclas de gases que se forman sin variación de volumen se suelen considerar mezclas ideales aunque sus componentes no sean gases ideales. Esta regla de Lewis y Randall se suele aplicar incluso en los casos en que la mezcla de gases va acompañada de una variación de volumen, ya que proporciona una vía muy sencilla para determinar la fugacidad de una mezcla de gases con suficiente aproximación y las determinaciones más exactas que se han realizado de la fugacidad de las mezclas de gases han demostrado su validez incluso a presiones de hasta 100 atm para una serie de gases muy comunes.

Por otra parte, como la presión parcial de un gas ideal está relacionada con su concentración en la mezcla por la expresión  $p_i = RT C_i$ , resulta que

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln C_i$$

Además, la fugacidad de un constituyente en una mezcla líquida se puede expresar en función de la fugacidad de su vapor en equilibrio en la mezcla. Como el potencial químico de un compuesto debe ser el mismo en todas las fases en equilibrio, a temperatura constante las fugacidades serán iguales, siempre que se considere el mismo estado estándar de referencia, es decir, vapor a presión muy bajas. Si las presiones de vapor no son demasiado elevadas, se pondrá considerar que el vapor tiene un comportamiento ideal y la fugacidad de cualquier constituyente de una mezcla es igual a su presión de vapor parcial en equilibrio con la mezcla. Esta aproximación se considera

válida, generalmente, para presiones de vapor del orden de una atmósfera o inferiores. Finalmente, cabe señalar que los conceptos aplicados a las mezcla líquidas son generalizables a las disoluciones líquidas o sólidas.

Suponiendo que tenemos un gas ideal puro, hemos definido la relación entre la fugacidad  $f$  y su función equivalente, la presión  $P$ . Si el gas considerado es real y se encuentra a una presión  $P_i$  en una mezcla con otros gases reales, teniendo todos a la vez una presión total  $P_T$ , su fugacidad viene dada por su contribución en la fracción molar en la mezcla, es decir, por su presión parcial,  $p_i = P_i/P_T$ , de forma que

$$d\mu_i = \mathcal{R}T d(\ln p_i) = \mathcal{R}T d(\ln f_i)$$

También es posible establecer relaciones entre la fugacidad,  $f$ , y su función equivalente,  $P$ , para sólidos puros o líquidos; así como para mezclas de sustancias químicas en diferentes fases. Estas relaciones llegan a ser obvias si se expande el concepto de fugacidad como una medida de la tendencia de una sustancia escapar de la fase gaseosa y de este modo cuantificar la presión  $P$ .

La ecuación (2.12) es válida tanto para sustancias puras que pasan de una fase a otra, como también para el movimiento de un componente de una mezcla desde una fase hacia una mezcla en otra fase diferente.

Para que dos sistemas estén en equilibrio, con respecto a un componente dado, la diferencia en el potencial químico de ese componente en los dos

### 2.3 La fugacidad

---

sistemas debe ser cero. Aquí la distinción entre igualdad de potencial químico y de concentración es muy importante. Cuando las concentraciones de una sustancia química, en dos o más fases contiguas, alcanzan el equilibrio, ello se debe a que los potenciales químicos de esa sustancia en ambas fases se han igualado, no a que sus concentraciones sean iguales en las dos fases. Para aclarar esta idea podemos recordar el reparto de una sustancia orgánica lipofílica entre una fase acuosa y una fase orgánica no miscible, como el octanol, tras su agitación en un embudo de separación; en el equilibrio, las concentraciones en el agua y en la fase orgánica son diferentes y el cociente entre ambas concentraciones recibe el nombre de coeficiente de partición entre el octanol y el agua, representado normalmente como  $k_{ow}$ .

Todos los sólidos y líquidos tienen una presión de vapor a una temperatura determinada. Aunque en algunos casos pueda ser extraordinariamente baja, incluso para los compuestos no volátiles, existe una presión a la que el sólido o líquido se encuentra en equilibrio con su vapor a temperatura constante. Cuando el sistema esté en equilibrio, la energía libre molar del sólido o líquido deberá ser la misma que la del vapor y la fugacidad del sólido o líquido será igual a la del vapor con el que está en equilibrio. Por lo tanto, si la presión del vapor de un sólido o líquido no es demasiado elevada, su fugacidad será igual a su presión de vapor. Si la presión de vapor es suficientemente elevada para que la desviación del comportamiento ideal sea apreciable, su fugacidad puede calcularse, en la forma expuesta por Glasstone (ver Glasstone [63])

mediante la ecuación  $f = P^2V/nRT$ .

### 2.3.1 Actividad química y fugacidad en disoluciones

En general, es difícil trabajar directamente con el potencial químico cuando un sistema consiste en dos o más fases, porque los potenciales químicos están siempre definidos diferentemente en las distintas fases y sus estados estándar tienen diferente referencia en cada fase. De esta forma, se requieren relaciones análogas a las ecuaciones (2.10) para expresar el potencial químico en las fases distintas de la gaseosa.

La relación análoga a la fase gaseosa para el compuesto  $i$  en una solución acuosa viene dada por

$$\left[ \frac{dG_i}{n_i} \right]_T = d\mu_i = \mathcal{R}T d(\ln a_i) = \mathcal{R}T d(\alpha_i C_i)$$

donde  $\alpha_i$ , es la medida de una variable intensiva denominada *actividad química*, la cual está relacionada con la concentración química  $C_i$ , por el coeficiente de actividad  $\alpha_i$ . La concentración de un compuesto en una disolución es una expresión de la masa total de ese compuesto por unidad de volumen de la disolución.

El coeficiente de actividad esencialmente ajusta la concentración, para tener en cuenta el hecho de que la reactividad de una sustancia suele ser algo menor de la que podría ser si toda masa química fuera capaz de participar

### 2.3 La fugacidad

---

totalmente en una reacción particular. Coeficientes de actividad menores que la unidad pueden encontrarse en las mezclas de diferentes compuestos químicos.

Las interacciones entre átomos individuales, iones o moléculas de una sustancia y los de otras sustancias pueden atenuar el potencial químico de cada compuesto en la mezcla. El valor de esta atenuación depende de las condiciones específicas del sistema, incluida la concentración del componente considerado. Así, el coeficiente de actividad  $\alpha_i$  de una sustancia en una mezcla es generalmente menor que la unidad. Para sistemas acuosos diluidos se suele aceptar que  $\alpha_i = 1$  y usar los términos actividad y concentración indiferentemente en los cálculos termodinámicos. Para altas concentraciones el coeficiente de actividad puede ser mayor que un,  $\alpha_i > 1$ .

Debido a la relación logarítmica entre el potencial químico y la presión o la concentración, pequeños cambios en  $P_i$  o  $C_i$  no son reflejados como cambios significativos de  $\mu_i$ . Por este motivo el potencial químico no es particularmente útil para caracterizar cambios químicos energéticos en sistemas ambientales.

La presión de vapor,  $P_v$ , es una medida intuitiva de la tendencia de escape de una sustancia y puede ser utilizada como una medida cuantitativa alternativa al potencial químico, cuando el vapor se comporta como un gas perfecto. Toda sustancia tiene una presión de vapor a una temperatura finita

y muchas sustancias pueden vaporizarse si la presión disminuye suficientemente; si, además, la presión total disminuye por debajo de este valor, el vapor de una sustancia se aproxima al comportamiento de un gas ideal.

Por esto, podemos admitir como valor suficientemente aproximado de la fugacidad el correspondiente a la presión de vapor de una sustancia, cuando de hecho el vapor se comporte como un gas ideal. Esto lógicamente lleva a la extensión del concepto de fugacidad de un gas a fases no gaseosas.

Las disoluciones diluidas proporcionan un caso interesante para el estudio de la calidad del agua en sistemas ambientales. Por disolución diluida entendemos aquella en que la concentración del soluto es tan baja que sus moléculas están completamente rodeadas por moléculas del disolvente; en este caso, el compuesto está distribuido uniformemente por toda la disolución. Para una disolución diluida, la fugacidad del soluto es proporcional a su fracción molar en la disolución.

### **2.3.2 Distribución de los compuestos químicos entre las fases de los sistemas ambientales**

En esta memoria, un sistema ambiental compartimental es definido como una zona del ambiente, constituida por secciones contiguas homogéneas denominadas compartimentos o fases, en las que se realizan procesos dinámicos. Ejemplos de compartimentos ambientales son la atmósfera, el suelo, el agua

### 2.3 La fugacidad

---

de un lago, las plantas, el sedimento del fondo de un lago y el conjunto de los organismos vivos.

Una fase o compartimento puede ser continúa, como el agua, o estar constituida por numerosas partículas que no están en contacto, pero son similares en sus propiedades y juntas constituyen una fase; un buen ejemplo de este último tipo de compartimento son las plantas acuáticas o terrestres. Algunas fases están en contacto o son contiguas, lo que permite que una sustancia química pueda ser transferida entre ellas, mientras que otros no están en contacto y entonces la transferencia directa de los compuestos químicos entre ellas es imposible. Algunas fases son accesibles para un compuesto químico en un corto periodo de tiempo, como el agua superficial; pero otras son accesibles más lentamente, como las capas profundas del suelo.

La barrera imaginaria que rodea un sistema ambiental compartimental se denomina frontera del sistema. El entorno es todo lo que se encuentra fuera del sistema. Un sistema ambiental compartimental es abierto cuando la masa de una sustancia se traslada del sistema a su entorno o viceversa. Mientras que, en un sistema cerrado, la masa de una sustancia química ni penetra en el sistema si está fuera, ni lo abandona si se encuentra en el interior del sistema.

Los compuestos químicos liberados en sistemas ambientales compartimentales pueden alcanzar diferentes concentraciones en las distintas fases cuando

alcanzan el equilibrio. Las concentraciones en cada fase, en teoría, deben ser cuantificadas en términos de los parámetros termodinámicos presentados previamente. La partición en equilibrio de una sustancia entre el aire y el agua es un ejemplo en el que el cociente entre las concentraciones en cada fase puede expresarse por la *constante de Henry*. Más adelante definiremos los términos constante de Henry y coeficiente de partición.

Otro coeficiente empleado para describir la partición de un compuesto entre un compartimento de naturaleza biótica y un compartimento de naturaleza abiótica es el factor de bioconcentración. Así, para cada soluto, puede definirse un coeficiente de partición para cada par de compartimentos ambientales. Aunque estos coeficientes son útiles, es conveniente y más práctico expresar la distribución en términos de variables fundamentales que controlan la distribución de las concentraciones.

Como hemos visto, Gibbs demostró que el equilibrio en la distribución de un soluto entre dos fases se produce cuando los potenciales químicos del soluto son iguales en las dos fases. En el estudio del fenómeno de partición puede aplicarse un criterio más conveniente de equilibrio entre fases que el potencial químico; a saber, la fugacidad.

Para la reglamentación ambiental y de la salud pública es imprescindible disponer de informaciones adecuadas sobre la evolución y el destino de los compuestos químicos contaminantes, que pueden ser obtenidas mediante mo-

### 2.3 La fugacidad

---

delos de simulación o de evaluación; modelos que tienen un valor inestimable, siendo difícil concebir como una regulación institucional podría ser efectiva en la ausencia de tal método de investigación.

Como ya afirmamos en esta memoria, los cálculos de los modelos son meramente un punto de partida en que los datos disponibles son sistemáticamente procesados, frecuentemente en ordenadores, por el uso de ecuaciones procedentes de leyes de gran valor físico o químico. Por ejemplo, la demostración de Gibbs de que *el equilibrio difusivo de una sustancia entre dos compartimentos ocurre cuando los potenciales químicos en cada uno de los compartimentos son iguales*, es uno de los principios fundamentales frecuentemente usados en la modelización de la dinámica de compuestos químicos en sistemas compartimentales. El equilibrio difusivo de Gibbs es un tema ampliamente estudiado en los textos sobre termodinámica, por ejemplo, Reid [66].

Para facilitar la comprensión de los modelos y parámetros que presentaremos a continuación, consideremos el ejemplo dado por Mackay [34], en el que el benceno se difunde desde el agua hacia el aire, hasta alcanzar el equilibrio entre estos dos compartimentos. El concepto básico es que si iniciamos con cierta concentración de benceno en el agua y ninguna en el aire, la energía libre de Gibbs del sistema va disminuyendo a medida que el benceno emigra del agua hacia el aire, porque el aumento en la energía libre asociada con el crecimiento de la concentración de benceno en aire es menor que la disminución asociada con la energía necesaria para eliminar el benceno del agua.

Este proceso es espontáneo e irreversible. El benceno continuará difundiendo desde el agua hacia el aire hasta alcanzar un punto en el cual el aumento de la energía libre de Gibbs en el aire es exactamente igualada a su disminución en el agua. En este punto, el sistema se acerca y finalmente permanece en equilibrio.

Igualmente, si el sistema empezara con una alta concentración de benceno en el aire se acercaría exactamente al mismo punto de equilibrio. Cuando se alcance el equilibrio, el benceno tendrá diferentes concentraciones en el agua y el aire. Por tanto el sistema va evolucionando hasta alcanzar un valor mínimo para la energía libre de Gibbs  $G$ , de forma que la derivada de  $G$  con respecto a los moles de benceno, que es el potencial químico del benceno  $\mu_b$ , sea igual en ambos los compartimentos aire y agua.

Además, el principio subyacente del equilibrio termodinámico entre compartimentos, es que el establecimiento del estado de equilibrio es determinado por la igualdad en potenciales químicos. La difusión siempre ocurrirá en el sentido del mayor hacia el menor valor de potencial químico. Así, es posible usar el potencial químico como un criterio de equilibrio para deducción de la dirección del flujo de masa, de la misma forma como usamos la temperatura en cálculos de transferencia de calor.

Desgraciadamente, el potencial químico está logarítmicamente relacionado con la concentración, es decir, cuando doblamos una concentración no

## 2.4 Capacidad calorífica y capacidad de fugacidad

doblamos el potencial químico. Además, una complicación añadida es que el potencial químico no puede ser medido absolutamente. De este modo G. N. Lewis introdujo el concepto de fugacidad. Como ya sabemos, la fugacidad describe la tendencia de escape de una sustancia de un compartimento, es equivalente a la presión de un gas y está logarítmicamente relacionada con el potencial químico y, al menos para pequeños valores, la fugacidad está linealmente relacionada con la concentración.

De esta forma pueden establecerse valores absolutos de fugacidad; porque a bajas presiones la fugacidad y la presión de un gas son iguales. Entonces podemos cambiar el criterio de equilibrio entre el potencial químico por el criterio de equilibrio entre fugacidades. Así, cuando el benceno emigra del agua hacia el aire, el sistema tiende a establecer una fugacidad igual en ambos compartimentos, para que la tendencia de escape o la presión parcial alcancen valores iguales.

## **2.4 Capacidad calorífica y capacidad de fugacidad**

Al igual que una reacción se desarrolla en el sentido que minimice el potencial químico, hasta alcanzar el equilibrio, sin que en ese momento sean iguales las concentraciones de las distintas sustancias reaccionantes o de sus productos;

el flujo de calor entre dos compartimentos tiene lugar disminuyendo la diferencia entre sus temperaturas, hasta que se alcanza el equilibrio igualando las temperaturas de los dos compartimentos, aunque en ese momento sean distintas las *concentraciones de calor*, en  $\text{calorias}\cdot\text{m}^{-3}$  o en  $\text{julios}\cdot\text{m}^{-3}$ , de ambos compartimentos.

Así como la *capacidad calorífica volumétrica* es el coeficiente de la relación lineal entre la concentración de calor y la temperatura; la *capacidad de fugacidad* es el coeficiente de la relación lineal entre la concentración de un compuesto y el valor de la fugacidad de ese compuesto, es decir,

$$C = Zf \quad (2.13)$$

donde  $C$  es la concentración en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ , la constante de proporcionalidad  $Z$  es denominada de capacidad de fugacidad en  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$  y  $f$  es la fugacidad dada en unidades de pascal ( $\text{Pa}$ ).

Para comprender la analogía entre la capacidad calorífica volumétrica y la capacidad de fugacidad, es conveniente revisar algunos conceptos relacionados con la capacidad calorífica volumétrica.

En primer lugar debemos recordar que diversos experimentos ponen de manifiesto que la energía calorífica absorbida o cedida por un objeto es proporcional a su masa  $M$ , y a la variación de su temperatura  $\Delta T$ , durante el proceso de calentamiento o enfriamiento, dependiendo además de la compo-

## 2.4 Capacidad calorífica y capacidad de fugacidad

---

sición química del objeto. Por tanto

$$\Delta Q = c_e M \Delta T$$

donde  $c_e$  es el *calor específico*. Teniendo en cuenta que 1 *caloría* = 4.18 *julios*, el calor específico puede expresarse en unidades de *calorías*· $g^{-1}$ · $^{\circ}C^{-1}$  o en *julios*· $Kg^{-1}$ · $^{\circ}K^{-1}$ .

El producto de la masa de un objeto por su calor específico, se denomina *capacidad calorífica*,  $C_e$ , del objeto y representa la cantidad de calor necesaria para aumentar su temperatura  $1^{\circ}C$ . Sus unidades serán entonces dadas por *calorías*· $^{\circ}C^{-1}$  o en *julios*· $^{\circ}K^{-1}$ . De esta forma podemos escribir la expresión que relaciona la variación de calor con la temperatura y la capacidad calorífica, es decir,  $\Delta Q = C_e \Delta T$ . Análogamente, la capacidad calorífica de un sistema se define como la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura  $1^{\circ}C$ .

A su vez, el calor absorbido o cedido por  $1mol$  de un compuesto será dado por  $\Delta Q = c_{cm} M \Delta T$ , donde  $M$  es el peso molecular. En consecuencia, la capacidad calorífica molar o *calor molar* será dada por la expresión

$$c_{cm} = \Delta Q / M \Delta T$$

donde  $c_{cm}$  se expresará en *julios*· $mol^{-1}$ · $^{\circ}K$ .

Así mismo, el *contenido calorífico* de una fase o compartimento de un sistema será  $Q = C_c T$ , siendo  $C_c$  la capacidad calorífica de la fase o compartimento considerado.

Para estudiar la fugacidad de un compuesto en una fase o compartimento de un sistema, Mackay [34] ha definido la *concentración de calor* de una fase o compartimento como su contenido calorífico por unidad de volumen.

De esta definición deducimos que  $Q/V = C_c T/V = C_{cv} T$  donde  $C_{cv}$  es la capacidad calorífica volumétrica definida como cociente entre la capacidad calorífica de una fase o compartimento y su volumen. Los valores de concentración de calor se expresan en  $\text{julios}\cdot\text{m}^{-3}$  y la capacidad calorífica volumétrica se expresa en  $\text{julios}\cdot\text{m}^{-3}\cdot^\circ\text{K}^{-1}$ .

Llegado este punto, podemos comparar la relación existente entre la *concentración calorífica* y la temperatura con la relación existente entre concentración de un compuesto en una fase o compartimento y su fugacidad;

$$C_c \left[ \frac{\text{julios}}{\text{m}^3} \right] = C_{cv} \left[ \frac{\text{julios}}{\text{m}^3\cdot^\circ\text{K}} \right] T [^\circ\text{K}]$$

$$C \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] = Z \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3\cdot\text{Pa}} \right] f [\text{Pa}]$$

donde  $C$  es la concentración molar de un compuesto en una fase.

Como hemos visto, la capacidad de fugacidad se expresa en unidades de  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$  y la capacidad calorífica volumétrica se expresa en unidades de  $\text{julios}\cdot\text{m}^{-3}\cdot^\circ\text{K}^{-1}$ . Por tanto, existe una gran analogía entre capacidad calorífica volumétrica ( $C_{cv}$ ) y la capacidad de fugacidad ( $Z$ ).

La capacidad calorífica volumétrica, expresada en  $\text{julios}\cdot\text{m}^{-3}\cdot^\circ\text{K}^{-1}$ , ha

## 2.4 Capacidad calorífica y capacidad de fugacidad

---

sido tradicionalmente mucho menos utilizada que el calor específico o capacidad calorífica específica expresada en  $\text{julios}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{K}^{-1}$ , debido a que la medida de pesos es más fácil y generalmente más exacta que la medida de volúmenes que además varían durante el proceso de calentamiento o enfriamiento, mientras la masa permanece constante.

Debemos destacar aquí que nos hemos extendido en el desarrollo de este apartado dedicado a la capacidad calorífica porque en el libro de Mackay ([34]; pág. 88) este induce a confusión entre capacidad calorífica y calor específico y, además, tanto Mackay [34] como Weber y Di Giano [61] utilizan la letra Q para representar la capacidad calorífica, cuando en la mayoría de los libros de termodinámica dicha letra se reserva para representar el calor, lo cual también puede inducir a confusiones.

Una situación análoga al equilibrio del potencial químico se encuentra en la definición de equilibrio térmico. El equilibrio térmico entre dos compartimentos existe cuando ambos tienen temperaturas iguales, aunque sus respectivas concentraciones de calor sean diferentes. Como el potencial químico, el calor es una forma de energía y, por tanto, una propiedad extensiva de un sistema.

La capacidad calorífica volumétrica es esencialmente la energía térmica adquirida o liberada por unidad de volumen del compartimento y por unidad de cambio de temperatura. Al igual que la capacidad calorífica volumétrica es

## Conceptos fundamentales para los modelos de fugacidad

---

el coeficiente de relación lineal entre la concentración de calor y la temperatura; la capacidad de fugacidad es el coeficiente de relación entre concentración de un compuesto y el valor de la fugacidad de ese compuesto.

Así como la energía interna se acumula en los compartimentos con alta capacidad calorífica, los compuestos químicos se acumulan en compartimentos con alta capacidad de fugacidad. Por ejemplo, una barra de cobre suspendida en el aire, en un sistema cerrado, acumula mayor proporción del calor disponible en el sistema por unidad de su volumen que el aire del mismo sistema. Por analogía, puede comprenderse que los compuestos químicos orgánicos hidrófobicos emigren desde las fases acuosas a las fases lipídicas, en las cuales tienen mayor capacidad de fugacidad; acumulándose, por tanto, en los compartimentos con mayor contenido en lípidos.

La distribución de una pequeña cantidad de una sustancia entre dos compartimentos, representados por los índices  $i$  y  $j$ , respectivamente, bajo presión y temperatura constante, produce un cociente constante entre las concentraciones en los dos compartimentos, que recibe el nombre de *coeficiente de partición*. El equilibrio de esta distribución se alcanza cuando las fugacidades en los dos compartimentos son iguales, es decir,

$$f_i = f_j \quad (2.14)$$

De la relación (2.13), se deduce que  $C_i = f_i Z_i$  y  $C_j = f_j Z_j$ , donde  $C_i$ ,  $C_j$ ,  $f_i$ ,  $f_j$ ,  $Z_i$  y  $Z_j$  son las concentraciones, fugacidades y capacidades de

## 2.4 Capacidad calorífica y capacidad de fugacidad

---

fugacidad de un compuesto en los compartimentos  $i$  y  $j$ , respectivamente.

De la igualdad en la ecuación (2.14) y de la linealidad entre la concentración y la capacidad de fugacidad en la ecuación (2.13) se deduce que, cuando se alcanza el equilibrio

$$k_{ij} = \frac{C_i}{C_j} = \frac{Z_i}{Z_j} \quad (2.15)$$

donde  $k_{ij}$  es definido como el coeficiente de partición del compuesto entre los dos compartimentos y es calculado como el cociente entre las concentraciones de la sustancia en cada uno de los compartimentos, es decir,  $k_{ij} = C_i/C_j$ . Dado que en este caso las concentraciones se expresan en las mismas unidades, el cociente (2.15) determina el valor de  $k_{ij}$  como un número sin unidades. Además, el coeficiente de partición es igual al cociente entre las capacidades de fugacidad que controlan la distribución de la sustancia entre los dos compartimentos.

La capacidad de fugacidad es función del compuesto químico, del compartimento y es equiparable a una solubilidad o afinidad de un compuesto por un compartimento. En consecuencia, los compuestos tienden alcanzaren altas concentraciones en compartimentos con mayores valores de capacidad de fugacidad. *Un valor cero par la capacidad de fugacidad de un compartimento para un compuesto determinado implica que el compuesto es totalmente insoluble en este compartimento.* Por lo tanto, para determinar la distribución de una sustancia entre compartimentos es necesario caracterizar y cuantificar

las respectivas capacidades de fugacidad para los diferentes compartimentos para cada compuesto químico.

La capacidad de fugacidad  $Z_i$  de un compuesto químico en un compartimento  $i$  depende de la naturaleza del compartimento y de las características químicas del compuesto, incluida su afinidad por el compartimento.

En el aire la fugacidad de un compuesto es igual a su presión parcial, la cual se expresa en función de su concentración en el aire  $C_a$  y por la ecuación del gas ideal dada por

$$f_a = C_a \mathcal{R}T$$

donde  $\mathcal{R}$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta del aire en  $K$ . En consecuencia, la capacidad de fugacidad del aire está dada por

$$Z_a = 1/\mathcal{R}T$$

La fugacidad de una sustancia disuelta en el agua es aproximadamente equivalente a su presión parcial de vapor la cual es proporcional a su concentración en el agua, es decir,

$$f_w = HC_w$$

donde  $H$  es la constante de Henry del compuesto. De este modo, la capacidad de fugacidad del agua para un determinado compuesto está dada por

$$Z_w = 1/H$$

## 2.4 Capacidad calorífica y capacidad de fugacidad

---

La ley de Henry se emplea para describir el grado de solubilidad de un gas en un líquido. Al disolver una sustancia química en agua existe una pequeña porción de esa sustancia en estado gaseoso en el aire inmediatamente superior a la superficie del agua. En una situación de equilibrio, a medida que las moléculas del gas son incorporadas al agua, un número equivalente de moléculas de la sustancia química abandona el estado líquido para transformarse en vapor.

La constante de Henry, también denominada como constante de la ley de Henry de un compuesto, expresada en  $Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ , puede definirse como

$$H = \frac{(P_v \cdot M_m)}{Sol}$$

donde  $P_v$  es la presión parcial de vapor del compuesto en  $Pa$ ;  $M_m$  es su masa molecular en  $g \cdot mol^{-1}$  y  $Sol$  es la solubilidad del compuesto en el agua en  $g \cdot m^{-3}$ . En consecuencia, la capacidad de fugacidad del agua puede ser determinada por

$$Z_w = \frac{Sol}{(P_v \cdot M_m)}$$

Para la concentración  $C_s$  de un compuesto adsorbido en el suelo, o en partículas de suelo en suspensión en el agua, o en el sedimento del fondo de un lago, río o un sitio inundado, se puede usar el coeficiente de adsorción  $k_d$ , en  $m^3 \cdot kg^{-1}$ , la concentración del compuesto en el agua  $C_w$  y la densidad  $\rho_s$  del compartimento correspondiente (suelo, sedimento del fondo o partículas de suelo en suspensión en el agua) en  $kg \cdot m^{-3}$  de forma que  $C_s = \rho_s k_d C_w$ .

En equilibrio, la fugacidad del compuesto en el agua  $f_w$  es igual a la fugacidad del compuesto adsorbido  $f_s$ ; es decir,  $f_s = HC_w$ . Además,  $f_s$  puede ser calculado como

$$f_s = (H/\rho_s k_d)C_s$$

En consecuencia, la capacidad de fugacidad  $Z_s$  del compuesto en el suelo, sedimento del fondo o de partículas de suelo en suspensión en el agua es dado por

$$Z_s = k_d \rho_s / H = k_d \rho_s Z_w$$

La adsorción puede ser definida como un fenómeno de naturaleza física o química por el que las moléculas de un compuesto, que inciden sobre un compartimento, quedan retenidas sobre la superficie del mismo produciendo un aumento de su concentración relativa en la superficie del compartimento. Las fuerzas que controlan la adsorción pueden actuar por atracción eléctrica, afinidad química específica de las moléculas por el compartimento adsorbente, fuerzas de Van der Waals (fuerzas débiles de atracción que actúan entre las moléculas) o fuerzas de naturaleza hidrofóbica de los compuestos orgánicos.

La solubilidad de un compuesto apolar está empíricamente relacionada con el coeficiente de partición entre el carbono orgánico y el agua  $k_{oc}$  por la expresión (ver Kenaga [67])

$$\log_{10}(k_{oc}) = 3.64 - 0.55 \log_{10}(Sol)$$

## 2.4 Capacidad calorífica y capacidad de fugacidad

---

Esta relación puede ser usada para determinar el valor del *coeficiente de adsorción*  $k_d$ , en una *isotérmica de adsorción lineal*, donde

$$k_d = \frac{oc \cdot k_{oc}}{100}$$

y *oc* es el *contenido volumétrico de carbono orgánico* en el suelo, sedimento del fondo o partículas de suelo en suspensión en el agua (ver Lynman et al. [68]).

Para el compartimento constituido por un aerosol térreo; es decir, para las partículas de suelo en suspensión en aire, se puede deducir que la capacidad de fugacidad de un compuesto en este compartimento  $Z_{as}$  viene dada por

$$Z_{as} = k_{qa}/RT = k_{qa}Z_a,$$

donde  $k_{qa}$  es el coeficiente de partición entre el aerosol y el aire.

Para los compartimentos de naturaleza biótica correspondiente a organismos residentes en el agua, como el zooplancton, el fitoplancton, las plantas acuáticas, los peces, las aves o los mamíferos acuáticos, la capacidad de fugacidad  $Z_b$  de un compuesto en estos compartimentos puede ser deducida como  $Z_b = \rho_b k_{bf}/H = \rho_b k_{bf}Z_w$ , donde  $k_{bf}$  en  $m^3 \cdot kg^{-1}$  es el factor de bioconcentración del compuesto en el compartimento correspondiente. El factor de bioconcentración está definido, o puede ser determinado, por  $k_{bf} = C_b/C_w$ , donde  $C_b$  y  $C_w$  indican las concentraciones en equilibrio en la biota y en el agua, respectivamente.

El factor de bioconcentración  $k_{bf}$  de muchos compuestos ha sido ampliamente estudiado en diversos sistemas acuáticos (ver Neely et al. [69], Veith et al. [70], Hawker y Connel [71]), con el objetivo de encontrar una correlación entre éste y el coeficiente de partición entre el octanol y el agua  $k_{ow}$ . Se ha comprobado experimentalmente que una correlación adecuada es

$$\log_{10} k_{bf} = 0.898 \log_{10} k_{ow} - 1.315$$

donde el coeficiente de partición de un compuesto entre el octanol y el agua  $k_{ow}$  es definido como el cociente entre la concentración del compuesto en el octanol y la concentración del compuesto en el agua, en un sistema cerrado y equilibrado. El  $k_{ow}$  es, en principio, un parámetro sin dimensiones; pero, se origina de un cociente entre dos concentraciones, debiéndose expresar ambas en  $mol \cdot m^{-3}$ . Si el volumen del octanol y del agua son iguales, un valor de  $k_{ow} = 10$  significaría que de 11 partes del compuesto considerado, 10 se disuelven en el octanol y 1 en el agua. Así, el valor de  $k_{ow}$  es una medida indirecta de los coeficientes de partición del compuesto para cada compartimento de naturaleza biótica residente en el agua. En consecuencia, el valor de  $k_{ow}$  es un buen indicador de la hidrofobia de un compuesto (ver Mackay [34]).

Del mismo modo que en los compartimentos de naturaleza biótica residentes en el agua, la capacidad de fugacidad  $Z_{ob}$  de compartimentos de naturaleza biótica de sistemas terrestres (mamíferos, plantas, aves, insectos,

## 2.5 La difusión y la transferencia

---

etc.) es el producto entre el factor de bioconcentración en el aire  $k_{bfa}$ , la densidad del compartimento  $\rho_{ab}$  y la capacidad de fugacidad del aire  $Z_a$  como describe la ecuación  $Z_{ab} = k_{bfa}\rho_{ab}Z_a$ .

Es muy importante observar que *la capacidad de fugacidad de un compartimento para un determinado compuesto viene siempre expresada como el producto de la capacidad de fugacidad del aire o del agua por un coeficiente de partición correspondiente y un término de corrección definido por la densidad del compartimento* (ver Bacci [9]). En consecuencia, todas las capacidades de fugacidad dependen o de la capacidad de fugacidad del aire o de la capacidad de fugacidad del agua.

## 2.5 La difusión y la transferencia

Consideremos el proceso de transferencia de benceno desde el agua, compartimento  $i$ , al octanol, compartimento  $j$ , y supongamos que inicialmente tenemos una disolución acuosa conteniendo  $1 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  de benceno y añadimos un volumen igual de octanol puro, al tiempo que agitamos la mezcla. Dado que el benceno tiene un coeficiente de partición entre el octanol y el agua de  $k_{ow} = 135$ , el benceno difundirá desde el agua hacia el octanol, hasta que su concentración en el octanol alcance un valor de 135 veces el valor de la concentración residual en el agua. Pero dado que el benceno tiene una solubilidad en agua  $1780 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$  ó  $22.8 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  y una presión de vapor de

12700 Pa, este ejemplo puede ser interpretado diciendo que inicialmente la fugacidad del benceno en el agua era de 557 Pa y en el octanol era cero. Al añadir el octanol, el benceno pasó desde el agua hacia el octanol hasta que la fugacidad alcanzó un valor común de 4.1 Pa. En esta fugacidad común el cociente  $C_j/C_i$  entre la concentración del benceno en el octanol  $C_j$  y la concentración del benceno en el agua  $C_i$  es igual al cociente  $Z_j/Z_i$  entre la capacidad de fugacidad del octanol y la capacidad de fugacidad en el agua  $k_{ji} = k_{ow}$ . Mas generalmente, la difusión siempre ocurrirá desde el compartimento de mayor fugacidad hacia el compartimento de menor fugacidad, inicialmente la fugacidad del benceno en el agua  $f_i$  era mayor que la fugacidad del benceno en el octanol  $f_j$ .

Genéricamente, podemos escribir una ecuación que describe la transferencia por difusión de un compuesto entre los compartimentos  $i$  y  $j$  por

$$N = d_{ij}(f_i - f_j) \quad (2.16)$$

donde  $d_{ij}$  es definido como el coeficiente de transferencia entre los compartimentos  $i$  y  $j$  y  $N$  es el flujo líquido del compuesto entre los compartimentos dado en  $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La ecuación (2.16), además de predecir correctamente la dirección y sentido de la transferencia describe exactamente la propiedad de que al igualarse las fugacidades  $f_i$  y  $f_j$  cesa el flujo de transferencia del compuesto entre las dos fases o compartimentos. Para dos compartimentos cualesquiera,  $i$  y  $j$ ,

## 2.5 La difusión y la transferencia

---

la diferencia ( $f_i - f_j$ ) es positiva o negativa dependiendo de la dirección del flujo de transferencia determinada por los valores relativos de  $f_i$  y  $f_j$ .

En realidad cuando las fugacidades son iguales, como en el ejemplo del benceno, todavía existe una transferencia activa de moléculas de benceno entre el octanol y el agua, ya que se trata de un equilibrio dinámico en que las moléculas de una fase pasan a la otra y viceversa, manteniéndose constante las concentraciones respectivas. En el equilibrio, la velocidad de difusión de benceno desde el agua hacia el octanol  $d_{ij}f_i$  se iguala a la velocidad de difusión del benceno desde el octanol hacia el agua  $d_{ji}f_j$ ; es decir, la tendencia al escape del benceno es igual para los dos compartimentos.

Antes de describir las ecuaciones para el proceso de transferencia de compuestos entre compartimentos, es importante establecer las expresiones para la difusión dentro de un compartimento y extender este concepto para una situación compleja que comprenda la transferencia de compuestos entre compartimentos.

Considérese un sistema cerrado con dos gases diferentes, mantenidos a la misma presión y temperatura, que inicialmente están separados por una pared. Si eliminamos la pared de separación, se produce un proceso de mezcla de los dos gases y al cabo de cierto tiempo la mezcla constituye un sistema homogéneo. El proceso por el que se homogeneizó las concentraciones de los gases en el sistema es conocido como *difusión molecular* o *difusión causada*

por un gradiente de concentración (ver Bird [72]).

A continuación desarrollaremos las expresiones matemáticas apropiadas para este proceso e introduciremos un parámetro denominado *difusividad* o *coeficiente de difusión*, el cual tiene unidades de  $m^2 \cdot \text{min}^{-1}$ , para caracterizar este proceso. La difusividad aparece como una constante de proporcionalidad en la expresión de la primera Ley de Fick para difusión, a saber,

$$N = D \frac{dC}{dx}$$

donde  $N$  es el flujo del compuesto en  $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $C$  es la concentración del compuesto en el compartimento, por ejemplo, el benceno en el agua, y  $x$  es la distancia en  $m$  de la dirección de la difusión. El valor  $\frac{dC}{dx}$  es el gradiente de concentración y está caracterizado por el grado de heterogeneidad de la solución.

En los textos de Hines y Maddox [73], Bird et al. [72], Reid y Sherwood [75] y Lyman et al. [68] se pueden encontrar métodos adecuados para calcular la difusividad de algunas sustancias cuando estos valores no estén disponibles o sean difíciles de determinar en laboratorio. La teoría cinética de los gases es el punto de partida para obtener relaciones empíricas que permiten el cálculo del coeficiente de difusión en sistemas en los que un gas está difundiendo en el aire.

Una de las expresiones empíricas más usadas para estimar la difusividad

## 2.5 La difusión y la transferencia

de una compuesto en el aire viene dada por la fórmula (ver [68])

$$D_{c,a} = \frac{10^{-3} T^{1.75} \sqrt{M_{c,a}}}{p(V_c^{1/3} + V_a^{1/3})^2} \quad (2.17)$$

En la ecuación (2.17),  $T$  es la temperatura en  $K$ ,  $p$  es la presión en  $atm$ ,  $V_c$  es el volumen molar del compuesto,  $V_a = 20.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  es el volumen molar del aire y  $M_{c,a}$  es función de la masa molar del compuesto en el aire definida por

$$M_{c,a} = \frac{m_c + m_a}{m_c m_a}$$

donde  $m_c$  es la masa molar del compuesto y  $m_a = 28.97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  es la masa molar del aire.

Para la difusión de un compuesto en el agua usamos la relación de Wilke-Chang (ver [74]). Esta relación empírica es

$$D_{c,w} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi_w W_m)^{0.5} T}{\mu_w V_c^{0.6}} \quad (2.18)$$

donde  $\phi_w$  es un término de asociación para el disolvente (2.6 para el agua; 1.9 para el metanol; 1.5 para el etanol y 1.0 para el benceno, éter o heptano),  $W_m$  es el peso molecular del agua,  $\mu_w$  es la viscosidad en *centipoise*,  $T$  es la temperatura absoluta y  $V_c$  es el volumen molar del compuesto. Este coeficiente de difusividad varía con la fuerza iónica y con la concentración del soluto, que puede cambiar con la viscosidad de la solución.

Para la difusión de un compuesto en el suelo no saturado, debemos modificar la ecuación (2.17) por el hecho de que el movimiento de aire en la

matriz del suelo está influenciado por las propiedades del suelo. Una relación frecuentemente usada es la propuesta por Millington y Quirk [76] dada por

$$D_{e,s} = \frac{a^{10/3} D_{e,a}}{\varphi^2} \quad (2.19)$$

donde  $a$  es la porción de huecos del suelo ocupados por aire o el contenido volumétrico de aire del suelo,  $\varphi$  es la porosidad total de suelo y  $D_{e,a}$  es la difusividad del compuesto en el aire.

La distribución de un compuesto químico orgánico en un ambiente acuático depende de su capacidad de adsorción por las partículas del suelo en suspensión, el sedimento del fondo y la bioconcentración en organismos acuáticos. Como resultado de los estudios sobre la cinética de los compuestos químicos no polares en ambiente acuático Wu and Gschwend [77] interpretaron este fenómeno como un modelo de difusión intrapartícula con retardo.

Las partículas que constituyen los sedimentos se considera que son agregados esféricos porosos de granos finos en el que los compuestos químicos pueden estar adsorbidos macroscópicamente o microscópicamente, o son adsorbidos por la materia orgánica natural de la matriz sólida o están libremente disueltos en el agua de los poros existentes entre las partículas. La penetración por difusividad de compuestos hidrofóbicos en el interior o en el exterior de tales partículas es retardada por el coeficiente de partición entre los poros y los sólidos adyacentes. Así, según Wu and Gschwend [78] la difusividad específica de un compuesto en el interior de las partículas de sedimento viene

## 2.5 La difusión y la transferencia

---

definida por

$$D_{c,s} = \frac{D_{c,w}\varphi^2}{(1-\varphi)\rho_s k_d + \varphi} \quad (2.20)$$

donde todos los términos han sido definidos anteriormente en las ecuaciones (2.18) y (2.19). El denominador de la ecuación (2.20) refleja el retardo en el transporte difusivo molecular debido a la partición local en micro escala. El término  $\varphi^2$  en el numerador representa la reducción de la difusividad efectiva debida a la tortuosidad que impide el flujo natural de la difusión.

Tanto en esta monografía, como en el trabajo de Zitko y McLeese [79], se usa la siguiente estrategia para calcular el coeficiente de transferencia entre dos compartimentos. Sean  $f_i$  y  $f_j$ , respectivamente, las fugacidades en los compartimentos  $i$  y  $j$ ,  $S_{ij}$ , el área de contacto entre el compartimento  $i$  y el compartimento  $j$  y  $f_s$  la fugacidad en  $S_{ij}$ . La tasa de flujo de sustancia  $N$  en  $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  viene dada por

$$N = L_i(f_s - f_i) \quad (2.21)$$

o equivalentemente por

$$N = L_j(f_j - f_s) \quad (2.22)$$

donde  $L_i$  y  $L_j$  son tasas constantes de transporte en  $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ .

Eliminando  $f_s$  en (2.21) y en (2.22) se tiene

$$N = \frac{L_i L_j}{(L_i + L_j)} (f_j - f_i)$$

y el coeficiente de transferencia  $d_{ij}$ , en  $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ , viene dado por

$$d_{ij} = S_{ij} \frac{L_i L_j}{(L_i + L_j)} \quad (2.23)$$

De acuerdo con la primera ley de Fick, el valor de  $L_i$  está relacionado con el coeficiente de difusividad en la frontera entre los compartimentos por la relación

$$N = D_{c,i} \frac{dC_i}{dx} \quad (2.24)$$

donde  $D_{c,i}$  es el coeficiente de difusividad del compuesto en el compartimento  $i$ . Introduciendo la fugacidad en la ecuación (2.24) tenemos que

$$N = D_{c,i} Z_i \frac{df_i}{dx} \quad (2.25)$$

Supongamos que  $df_i = f_s - f_i$  y que  $dx \cong \delta$  (la *micro anchura* de la distancia entre los compartimentos o la 'anchura' de  $S$ ), entonces de las ecuaciones (2.21) y (2.25) tenemos que

$$L_i = \frac{D_{c,i} Z_i}{\delta} \quad (2.26)$$

De esta forma, las ecuaciones (2.23) y (2.26) producen la expresión

$$d_{ij} = S_{ij} \frac{D_{c,i} D_{c,j} Z_i Z_j}{\delta (D_{c,i} Z_i + D_{c,j} Z_j)} \quad (2.27)$$

En consecuencia, el coeficiente de transferencia entre un compartimento  $i$  y un compartimento  $j$  puede ser calculado a partir de los coeficientes de difusión del compuesto en cada uno de los compartimentos, de las capacidades

## 2.6 La degradación y la vida media

---

de fugacidad de los respectivos compartimentos, del área y de la 'anchura' de la superficie de contacto entre los compartimentos.

El coeficiente de difusión puede ser estimado, con una precisión razonable, para la difusión en el aire, agua, sedimento o suelo; pero, es muy difícil determinarlo en material en suspensión en el aire o agua y en compartimentos de naturaleza biótica. Semejantemente, existen problemas en la estimación de la 'anchura' de la superficie de difusión (ver [79]).

## 2.6 La degradación y la vida media

Según Mackay [34], al hablar de *degradación* o *reacciones de degradación* nos referimos a los procesos que alteran la naturaleza química de un compuesto en un compartimento. Entre estos procesos están la hidrólisis, fotólisis, oxidación, reducción y biodegradación. Para que podamos calcular la constante de velocidad de degradación  $k_r^i$  de un compuesto en un compartimento  $i$ , en unidades de  $\text{min}^{-1}$ , se supone que las reacciones de degradación siguen una cinética de primer orden, en la que diferentes procesos de degradación suceden al mismo tiempo, de este modo

$$k_r^i = k_{\text{hyd}}^i + k_{\text{fot}}^i + k_{\text{oxi}}^i + k_{\text{red}}^i + k_{\text{bio}}^i$$

donde  $k_{\text{hyd}}^i$ ,  $k_{\text{fot}}^i$ ,  $k_{\text{oxi}}^i$ ,  $k_{\text{red}}^i$  y  $k_{\text{bio}}^i$  son las constantes cinéticas de primer orden para la hidrólisis, fotólisis, oxidación, reducción y biodegradación en el

compartimento  $i$ , respectivamente. Debido a la no especificidad del proceso de transformación que altera la naturaleza química de un compuesto, el parámetro  $k_r^i$  o *constante de velocidad de desaparición*, se define frecuentemente como *velocidad de desaparición aparente*.

De este modo, el proceso de degradación de un compuesto en un compartimento  $i$ , se supone que es un proceso de primer orden en el que la reacción viene definida, en cada compartimento, por  $k_r^i V_i Z_i$ , donde  $V_i$  es el volumen del compartimento  $i$ .

La *vida media de un compuesto en un compartimento  $i$* ,  $t_{1/2}^i$ , en *min*, en una cinética de degradación, que se supone que es de primer orden, se estima por

$$t_{1/2}^i = \frac{\ln 2}{k_r^i}$$

donde  $k_r^i$  es el coeficiente de desaparición aparente del compuesto en el compartimento  $i$ . Así, si un compuesto químico se degrada en el suelo en un 50% de su concentración en 1 día,  $t_{1/2}^s = 1440 \text{ min}$  en el suelo, su constante de velocidad de degradación en el suelo es  $k_r^s = 4.81 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , o si un compuesto químico está degradándose en un compartimento con una constante de velocidad de  $1.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , el tiempo necesario para reducir a la mitad su concentración en este compartimento es de  $416 \text{ min}$ .

### 2.7 El tiempo de residencia y la advección

El tiempo de residencia  $t_r^i$  de un compuesto en el compartimento  $i$ , en *min*, puede ser definido por

$$t_r^i = \frac{1}{k_r^i} \quad (2.28)$$

El transporte por *advección*, de un compuesto en un compartimento, es el movimiento del compuesto en la misma dirección y sentido que el flujo del medio en que se encuentra disperso como resultado directo del movimiento del fluido en el compartimento en el que el compuesto está contenido. Así, el proceso de advección, en un compartimento  $i$ , se introduce en los modelos de fugacidad como un proceso de primer orden con una velocidad constante, definida como la suma algebraica entre el flujo de entrada  $G_i C_{B_i}$  y un flujo de salida  $G_i C_i$  y expresado en términos de fugacidad por  $G_i Z_i f_i$ , donde  $G_i$  es el flujo de materia, en  $m^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , que entra en el compartimento  $i$  con una concentración  $C_{B_i}$  y que sale de este compartimento con una concentración  $C_i$ . El flujo  $G_i$  puede ser aproximadamente estimado por el cociente entre el volumen del compartimento  $V_i$  y el tiempo de residencia  $t_r^i$ , es decir,

$$G_i = \frac{V_i}{t_r^i}$$

En general, los compartimentos donde podemos encontrar advección son: el aire, por acción del viento; el agua, por la posible corriente de un río o por un flujo cualquiera y el suelo, por escorrentía superficial o erosión.

## ***Capítulo 3***

# ***Modelos de fugacidad mediante sistemas dinámicos de control***

### **3.1 Introducción**

Los modelos matemáticos de evaluación basados en la teoría termodinámica de fugacidad se plantea frecuentemente por un sistema lineal de ecuaciones algebraicas, si el sistema está en estado estacionario, o un sistema lineal de ecuaciones en derivadas ordinarias cuando se refiere a un estado transitorio. Como ambos sistemas de ecuaciones siempre describen el balance total de

### 3.1 Introducción

---

masa de una sustancia química, en un ecosistema constituido por compartimentos; cuando se asume que todas las fugacidades son iguales y constantes en todos los compartimentos, el reparto de la masa total del compuesto es evaluada directamente y este caso corresponde al bien conocido *modelo de fugacidad nivel I*, o al *modelo de fugacidad nivel II* si añadimos reacciones y advecciones. El *modelo de fugacidad nivel III* supone que la fugacidad de la sustancia en los compartimentos está en estado de equilibrio estacionario y que cada valor de fugacidad puede ser diferente (no equilibrada), las cuales son determinadas por un sistema lineal de ecuaciones algebraicas mientras existen reacciones, advecciones, emisiones y transferencia de sustancia entre los compartimentos en estado estacionario. Además, cuando el sistema se supone en estado no estacionario, existe otro modelo que describe el balance de masa de una sustancia en el ambiente, el cual permite observar la dinámica de distribución de la sustancia cuando las emisiones varían con el tiempo y determinar el tiempo en el cual el sistema alcanza el equilibrio. Este último modelo, conocido como *modelo de fugacidad nivel IV*, usualmente es descrito por un sistema de ecuaciones en derivadas ordinarias. Esta clasificación en niveles de sofisticación o complejidad de los modelos de evaluación por fugacidad es debida a los trabajos de Mackay y Paterson [31] y Mackay y Paterson [32].

En este capítulo introduciremos los modelos clásicos de evaluación por fugacidad de nivel I, II, III y IV. Además, presentaremos una propuesta de

dos nuevos modelos de fugacidad del tipo nivel IV para un ecosistema constituido por  $n$  compartimentos donde las fugacidades cambian con el tiempo en respuesta a  $m$  emisiones. En el primero de los dos modelos que presentaremos, las fugacidades y las emisiones a lo largo del tiempo son representadas, en un sistema dinámico de control, continuo, lineal e invariante que describe el balance total de masa, por variables de estado y por el vector de control, respectivamente. En el segundo modelo se añadirá la suposición de que las temperaturas de los compartimentos cambian periódicamente con el tiempo lo que implica que las variables que corresponden a las capacidades de fugacidades y a las transferencias del compuesto entre compartimentos en la matriz dinámica del sistema sean ahora funciones periódicas del tiempo, en consecuencia, el segundo modelo será representado por un sistema dinámico de control, continuo, lineal, variable y periódico.

### **3.2 Modelo de fugacidad nivel I**

El modelo de fugacidad de nivel I describe una situación en la que una cantidad fija de un compuesto químico es introducida en un ecosistema de  $n$  compartimentos, donde se supone que la fugacidad está en un estado de equilibrio estable. El modelo de fugacidad nivel I está diseñado para un estado en que todas las fugacidades sean iguales y constantes en todos los compartimentos y las capacidades de fugacidad  $Z_i$  de los compartimentos son conocidas. En

### 3.2 Modelo de fugacidad nivel I

---

estas condiciones, pueden calcularse las concentraciones de los compuestos en cada compartimento del ecosistema o puede determinarse directamente la distribución final de la masa del compuesto mediante un sistema lineal de ecuaciones. Si cada compartimento  $i$ , en equilibrio, tiene un volumen  $V_i$ , la concentración en cada compartimento  $C_i$  es igual a  $f_i Z_i = f Z_i$ , donde  $f$  es la fugacidad predominante de equilibrio. La cantidad de material en cada compartimento  $M_i$  será  $C_i V_i$  o  $f Z_i V_i$  y la cantidad total

$$M_T = f \sum_{i=1}^n Z_i V_i$$

Suponiendo que la cantidad total  $M_T$  del compuesto es conocida, la fugacidad puede calcularse por

$$f = \frac{M_T}{\sum_{i=1}^n Z_i V_i}$$

En consecuencia, los valores individuales de  $C_i$  y  $M_i$  pueden ser estimados por  $C_i = f Z_i$  y  $M_i = C_i V_i$ , respectivamente y el porcentaje de reparto de la masa total del compuesto en el compartimento  $i$ ,  $P_i$ , puede calcularse por la ecuación

$$P_i = \frac{Z_i V_i}{\sum_{i=1}^n Z_i V_i} 100\%$$

De esta forma, los valores de  $P_i$  revelan el compartimento donde se encuentra la mayor proporción del compuesto químico.

Está claro que estos cálculos dan diferentes tipos de informaciones, por ejemplo, el compartimento donde se produce la mayor acumulación del compuesto considerado o donde su concentración es más alta.

### 3.3 Modelo de fugacidad nivel II

Cuando añadimos, al modelo de fugacidad de nivel I, parámetros correspondientes a reacciones y a advecciones, planteamos un modelo de fugacidad de nivel II. Suponiendo que las reacciones posibles son las correspondientes a hidrólisis, fotólisis, oxidación, reducción y biodegradación y suponiendo que todas las reacciones se producen con tasas constantes,  $k_r^i$ , en un procesos de primer orden y expresadas en dimensiones de unidades recíprocas al tiempo entonces, la tasa total de reacción de transformación o desaparición es el producto de  $k_r^i$  por la concentración  $C_i$ . De este modo, la desaparición total en un compartimento puede ser añadida como un flujo de concentración hacia fuera del ecosistema por la ecuación

$$C_i k_r^i = (k_{hyd}^i + k_{fot}^i + k_{oxi}^i + k_{red}^i + k_{bio}^i) C_i$$

donde  $k_r^i$  es la tasa constante total de desaparición de primer orden para la sustancia considerada en el compartimento  $i$ . Las reacciones son equilibradas por la emisión total  $E$ , en moles, de forma que en el estado de equilibrio

### 3.3 Modelo de fugacidad nivel II

---

estable se tiene

$$E = k_r^1 V_1 C_1 + k_r^2 V_2 C_2 + \dots + k_r^n V_n C_n \quad (3.1)$$

Si suponemos que la fugacidad está en equilibrio y que viene dada por  $f$ , el valor de  $C_i$  puede ser cambiado por  $Z_i f$  y

$$E = f \sum_{i=1}^n V_i Z_i k_r^i$$

En consecuencia, la fugacidad viene dada por

$$f = \frac{E}{\sum_{i=1}^n V_i Z_i k_r^i}$$

Las concentraciones individuales en los compartimentos  $C_i$  pueden ser evaluadas por  $f Z_i$  y las tasas de reacción por  $C_i k_r^i$ , o bien como por  $V_i C_i k_r^i$ . Con el modelo de fugacidad de nivel II es posible calcular una persistencia ambiental o un *tiempo de residencia ambiental medio* del compuesto en el ecosistema, como resultado de las reacciones. Dado que la cantidad total de la sustancia presente es  $\sum_{i=1}^n C_i V_i$  y dividiendo esta por  $E$  se tiene la media ponderada

$$\tau_R = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{E} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i V_i}{\sum_{i=1}^n k_r^i C_i V_i}$$

denominada de tiempo de persistencia ambiental medio.

De  $\tau_R$  podemos estimar la tasa total de eliminación, o disipación ambiental,  $\kappa_R$ , del compuesto en el ecosistema, definiendo

$$\kappa_R = \frac{\sum_{i=1}^n V_i C_i k_r^i}{\sum_{i=1}^n V_i C_i} = \frac{1}{\tau_R}$$

Al modelo de fugacidad nivel II se añade a cada compartimento  $i$  el concepto de advección como un proceso de primer orden con una tasa constante  $k_{adv}^i$  definida por el flujo de entrada y de salida,  $G_i$ , dividida por el volumen  $V_i$ , es decir,  $k_{adv}^i = G_i/V_i$ . Así, si hay un flujo de advección, la ecuación (3.1) toma una forma más compleja

$$E + \sum_{i=1}^n G_i C_{Bi} = E + \sum_{i=1}^n k_{adv}^i V_i C_{Bi} = \sum_{i=1}^n V_i C_i (k_r^i + k_{adv}^i)$$

En consecuencia, la fugacidad viene dada por

$$f = \frac{E + \sum_{i=1}^n G_i C_{Bi}}{\sum_{i=1}^n V_i Z_i (k_r^i + k_{adv}^i)}$$

donde  $C_{Bi}$  representa la concentración de entrada. Si  $C_{Bi}$  es igual a  $C_i$ , los términos correspondientes a la advección son cancelados.

El recíproco de  $k_{adv}^i$  es el *tiempo de residencia con respecto a la advección* definido por la ecuación (2.28) de la página 128.  $k_{adv}^i$  puede ser añadido a otras constantes de misma unidad.

### 3.3 Modelo de fugacidad nivel II

La tasa constante  $\kappa_A$  y el tiempo de residencia  $\tau_A$ , correspondientes al caso en que se produzcan solamente advecciones viene dada por

$$\kappa_A = \frac{\sum_{i=1}^n V_i C_i k_{adv}^i}{\sum_{i=1}^n V_i C_i} = \frac{1}{\tau_A}$$

$$\tau_A = \frac{\sum_{i=1}^n V_i C_i}{\sum_{i=1}^n V_i C_i k_{adv}^i}$$

Con las expresiones para la advección y reacción podemos definir un *tiempo de residencia total*  $\tau_0$  y un coeficiente total de reacción  $\kappa_0$  por

$$\tau_0 = \frac{M_T}{E + \sum_{i=1}^n G_i C_{Bi}} = \frac{\sum_{i=1}^n V_i C_i}{\sum_{i=1}^n (V_i C_i (k_{adv}^i + k_r^i))}$$

$$\kappa_0 = \frac{\sum_{i=1}^n (V_i C_i (k_{adv}^i + k_r^i))}{\sum_{i=1}^n V_i C_i}$$

El *tiempo de residencia total*, considerando las advecciones y reacciones, viene definido por

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{\tau_A + \tau_R}{\tau_A \tau_R}$$

En la bibliografía pueden encontrarse varios trabajos que usan los procedimientos descritos para los modelos de fugacidad de nivel I y II, entre estos podemos citar las publicaciones de Yenigün y Sohtorink [60]; Riederer [80]; McConnell et al. [81] y Tolls and McLachlan [82].

### 3.4 Modelo de fugacidad nivel III

El modelo de fugacidad de nivel III introduce los parámetros correspondientes a transferencias entre compartimentos y describe el sistema ambiental como un estado estacionario en el tiempo con distribución no equilibrada en el cual cada compartimento puede tener diferentes fugacidades y las emisiones pueden ser admitidas por más de un compartimento. En estado de equilibrio estacionario, las emisiones  $E_i = E_i(t)$  hacia al compartimento  $i$  se equilibran por reacciones y transferencias hacia fuera del compartimento  $i$ . De esta forma, el balance de masas se define por el sistema de ecuaciones

$$E_i = V_i C_i k_r^i + \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} (f_i - f_j), \quad i = 1, \dots, n \quad (3.2)$$

donde  $d_{ij}$  es el coeficiente de transferencia entre los compartimentos  $i$  y  $j$ ,  $k_r^i$  es la tasa de degradación aparente del compuesto considerado en el compartimento  $i$ . Así, si reemplazamos  $C_i$  por  $f_i Z_i$  en la ecuación (3.2) tenemos que

$$E_i = f_i \left( V_i Z_i k_r^i + \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} \right) - \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} f_j, \quad i = 1, \dots, n \quad (3.3)$$

Cuando se desee, pueden incluirse en la ecuación (3.3) del modelo de fugacidad de nivel III términos que representen la advección, adicionando los parámetros correspondientes a la advección de entrada  $G_i C_{B_i}$  y términos que representen la advección de salida  $G_i C_i = G_i Z_i f_i$ ; donde  $G_i$  es el flujo de entrada en  $m^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de la materia integrante del compartimento  $i$  y  $C_{B_i}$  es

### 3.4 Modelo de fugacidad nivel III

---

la concentración de entrada adsorbida por el compartimento  $i$  produciendo la siguiente ecuación

$$E_i + G_i C_{Bi} = f_i \left( V_i Z_i k_r^i + \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} \right) - \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} f_j, \quad i = 1, \dots, n \quad (3.4)$$

Las ecuaciones (3.3) o (3.4) constituyen un sistema lineal de ecuaciones algebraicas. Dado que en el modelo de nivel III existe parámetros representando transferencias entre compartimentos las fugacidades pueden tener diferentes valores, una para cada compartimento. De acuerdo con Mackay [38], es preferible el modelo de fugacidad de nivel III en muchos problemas de análisis ambiental en los que el objetivo es predecir concentraciones; en cambio, los modelos de fugacidad del nivel I y II son preferibles sólo como un punto de partida para posteriores análisis más completos. Por ejemplo, el *Dutch Priority Setting System for Existing Chemicals* de D. van de Meent y C. Toet (ver Mackay et al. [38]) es esencialmente un modelo de fugacidad de nivel III. El modelo CalTOX desarrollado por T. E. McKone en 1993 (ver Maddalena et al. [83]) es también un modelo de fugacidad de nivel III. Así mismo, el *State of Minnesota Air Toxics Indexing System* del trabajo de Pratt et al. [84] es un sistema conteniendo un modelo de fugacidad de nivel III. Una revisión detallada de los modelos de fugacidad del tipo III puede encontrarse en Cowan et al. [85]. Un interesante ejemplo del uso de un modelo de fugacidad de nivel III es el CHEMFRANCE [86], que utiliza dicho modelo a escala regional aplicándolo a todo el territorio de Francia.

### 3.5 Modelo de fugacidad nivel IV

El modelo de evaluación de nivel IV describe una situación en que la dinámica de distribución no está en estado de equilibrio estable. Concretamente, el modelo de fugacidad de nivel IV describe un sistema que responde a emisiones que cambian con el tiempo. De forma que es necesario expresar la fugacidad  $f_i$ , en cada compartimento  $i$ , como función del tiempo, para determinar  $f_i = f_i(t)$ . La distribución del compuesto en el nivel IV es dinámica, e incluye emisiones temporales, reacciones, transferencia del compuesto entre compartimentos y advecciones de entrada y de salida en cada compartimento. El modelo de fugacidad nivel IV es útil para determinar el tiempo requerido para que un compuesto se acumule a determinada concentración en diferentes compartimentos, después de cerradas unas emisiones de un valor conocido y subsecuentemente el tiempo requerido para que un determinado compartimento recupere bajos valores de concentración cuando las emisiones no son continuas o son reducidas. Extender el nivel III hasta el nivel IV, es reemplazar el sistema lineal de ecuaciones algebraicas correspondiente al balance de masas del nivel III, por ecuaciones en derivadas lineales ordinarias para el balance de masas.

Para establecer las ecuaciones del modelo de fugacidad de nivel IV, se supone un incremento finito  $\Delta f_i$  en la fugacidad del compuesto en el compartimento  $i$ , en el intervalo de tiempo  $\Delta t$ , en condiciones tales que la tempe-

### 3.5 Modelo de fugacidad nivel IV

ratura, el volumen y la capacidad de fugacidad  $Z_i$  se mantienen constantes. La ecuación en diferencias para el balance de masas, en un compartimento  $i$ , entre dos instantes consecutivos que determinan  $\Delta t$ , puede expresarse por la identidad

$$V_i \frac{\Delta C_i}{\Delta t} = E_i + G_i C_{Bi} - G_i C_i - k_r^i V_i C_i - \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} (f_i - f_j), \quad i = 1, \dots, n \quad (3.5)$$

Los términos que incluyen  $d_{ij}$  pueden ser negativos o positivos dependiendo de la dirección dominante de la transferencia que es determinada por los valores relativos de  $f_i$  y  $f_j$ . Reemplazando los términos  $\Delta C_i$  y  $C_i$  por  $Z_i \Delta f_i$  y  $Z_i f_i$ , respectivamente, y despejando la ecuación (3.5) se obtiene la siguiente expresión para la variación correspondiente al balance de masas, ocurrida en el intervalo de tiempo  $\Delta t$ , en diferencia finita definida por

$$V_i Z_i \frac{\Delta f_i}{\Delta t} = E_i + G_i C_{Bi} - G_i Z_i f_i - k_r^i V_i Z_i f_i - \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} (f_i - f_j), \quad i = 1, \dots, n \quad (3.6)$$

En consecuencia, cuando  $t$  es muy pequeño o cuando  $t \rightarrow 0$  la ecuación (3.6) aproxima la tasa de variación de la fugacidad en el tiempo para cada compartimento  $i$  y define el sistema de ecuaciones en derivadas ordinarias

$$V_i Z_i \frac{df_i}{dt} = E_i + G_i C_{Bi} - G_i Z_i f_i - k_r^i V_i Z_i f_i - \sum_{j=1, j \neq i}^n d_{ij} (f_i - f_j), \quad i = 1, \dots, n \quad (3.7)$$

La ecuación (3.7) describe una situación no estacionaria de la dinámica de la fugacidad de un compuesto en  $n$  compartimentos. En este caso, las

fugacidades son funciones del tiempo y pueden ser determinadas por un sistema de ecuaciones en derivadas ordinarias que describen el balance total de masa en un tiempo infinitesimal  $dt$ . En este balance, la capacidad de almacenamiento de una sustancia en un compartimento  $i$  está dado por el producto de su volumen  $V_i$  por su capacidad de fugacidad  $Z_i$ .

Los procesos biológicos, químicos y físicos de reacción, desaparición o degradación se suponen como un proceso de primer orden donde la tasa de reacción aparente es  $k_r^i$  en  $\text{min}^{-1}$  y el componente de reacción para cada compartimento  $i$  es  $k_r^i V_i Z_i$ .

Cuando existe un gradiente de fugacidad entre dos compartimentos  $i$  y  $j$  resulta un flujo de sustancia en la dirección de este gradiente. El flujo de sustancia es el producto de la diferencia  $(f_i - f_j)$  por el coeficiente  $d_{ij}$  dado por la ecuación (2.27) de la página 125, entre los compartimentos  $i$  y  $j$ . El coeficiente de transferencia  $d_{ij}$  y  $d_{ji}$  son iguales y positivos. Las diferencias  $(f_i - f_j)$  son positivas o negativas dependiendo de la dirección de la transferencia determinada por los valores relativos de  $f_i$  y  $f_j$ .

La advección en el compartimento  $i$  puede ser introducido en el modelo descrito por las ecuaciones (3.7) como un proceso de primer orden. De hecho, la advección puede ser considerada como un flujo de tasa constante definida por la suma algebraica entre el flujo de entrada  $G_i C_{Bi}$  y el flujo de salida  $G_i C_i$  o en términos de fugacidad  $G_i Z_i f_i$ , donde  $G_i$  es el flujo de materia en

### 3.5 Modelo de fugacidad nivel IV

---

$m^3 \cdot \text{min}^{-1}$  entrando en el compartimento  $i$  con concentración  $C_{Bi}$  y dejando este compartimento con concentración  $C_i$ .

Las emisiones en el compartimento  $i$ , como función del tiempo en  $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ , son denotadas por  $E_i = E_i(t)$ . En esta memoria estamos suponiendo que no existe cualquier efecto de dilución, es decir, el volumen  $V_i$  de cada un de los compartimentos es constante.

Con el modelo de evaluación por fugacidad nivel IV se obtienen informaciones interesantes para interpretar el comportamiento dinámico de los compuestos que son emitidos continuamente hacia el ambiente. Los compartimentos de baja accesibilidad o de gran volumen y lenta reactividad, experimentan un lento establecimiento de la concentración máxima; pero, cuando se alcanza un determinado valor de la concentración este puede persistir durante un largo período, en comparación con otros compartimentos. Por ejemplo, cuando el aumento de la concentración de un compuesto en el sedimento es lento, el compuesto se disipa también lentamente.

Así, inspeccionando los compartimentos del ambiente hipotético con el que estamos simulando la distribución del compuesto por el modelo de fugacidad de nivel IV, a veces podemos observar diferentes tasas de distribución. Los modelos de este tipo nos pueden ayudar a detectar, prever y advertir sobre la posibilidad de situaciones indeseables de las que podríamos darnos cuenta demasiado tarde y crear un problema de contaminación a largo plazo

(ver Paterson y Mackay [87]).

### 3.6 Fugacidad mediante un sistema dinámico de control

Sea  $n$  el número total de compartimentos de un sistema ambiental donde deseamos calcular la distribución de un compuesto químico por la fugacidad no estacionaria descrita por el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias dada por las ecuaciones (3.7). Observemos que, dado un compartimento  $i$  y un compartimento  $j$ , existen las siguientes posibilidades excluyentes para la transferencia de sustancia entre estos compartimentos; (a) si hay un área de contacto entre el compartimento  $i$  y el compartimento  $j$ , en este caso, existe un gradiente positivo mientras el equilibrio de fugacidades no sea establecido entre estos dos compartimentos; (b) no hay un área de contacto entre el compartimento  $i$  y el compartimento  $j$ , en consecuencia, no existe la posibilidad de transferencia directa de sustancia entre estos dos compartimentos. Estas dos posibilidades son fundamentales en el análisis del modelo de fugacidad por un sistema dinámico de control que presentaremos en seguida.

Sea  $J_i = \{j \in \mathbb{N} : \text{el conjunto de índices } i \neq j \text{ de compartimentos en los cuales existe una área de contacto con el compartimento } i\}$ .

De esta forma el sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias dado por

### 3.6 Fugacidad mediante un sistema dinámico de control

la ecuación (3.7) puede ahora ser reemplazado por

$$\frac{df_i}{dt} = - \left( \frac{G_i Z_i + k_r^i V_i Z_i + \sum_{j \in J_i} d_{ij}}{V_i Z_i} \right) f_i + \sum_{j \in J_i} \frac{d_{ji}}{V_i Z_i} f_j + \frac{E_i + G_i C_{Bi}}{V_i Z_i} \quad (3.8)$$

donde  $f_i = f_i(t)$ , con  $f_i(0) = 0$ , para todo  $i = 1, 2, \dots, n$ .

El sistema expresado por la ecuación (3.8) puede ser escrito como el siguiente sistema de control en tiempo continuo

$$\begin{aligned} \dot{f}(t) &= Af(t) + Bu(t) \\ C(t) &= Zf(t) \end{aligned} \quad (3.9)$$

donde  $\dot{f} = \dot{f}(t)$  es el vector derivada de la fugacidad de componentes

$$\begin{aligned} [ \dot{f}_i ] &= \frac{df_i}{dt} \\ A = [a_{ij}] &= \begin{cases} - \left( \frac{G_i Z_i + k_r^i V_i Z_i + \sum_{j \in J_i} d_{ij}}{V_i Z_i} \right) & \text{si } j = i \\ \frac{d_{ji}}{V_i Z_i} & \text{si } j \in J_i \\ 0 & \text{si } j \notin J_i \end{cases} \end{aligned}$$

es la matriz dinámica de orden  $n \times n$ ,  $f = f(t)$  es el vector de estado representando la fugacidad de componentes  $[f_i] = f_i(t)$ ,  $B = I_n$  es la matriz identidad de orden  $n \times n$ ,  $u = u(t)$  es el vector de control de componentes

$$[u_i] = \frac{(E_i + G_i C_{Bi})}{V_i Z_i}$$

$C = C(t)$  es el vector de concentraciones de componentes  $[C_i] = C_i(t)$  y  $Z$  es la matriz diagonal de capacidad de fugacidad dada por

$$Z = \text{diag}\{Z_1, Z_2, \dots, Z_n\}$$

**Ejemplo 2** Para un ecosistema simple hipotético constituido por aire ( $i = 1$ ), agua ( $i = 2$ ) y sedimento del fondo de una parcela ( $i = 3$ ) representado por la Figura 3.1, el sistema de ecuaciones (3.8) en este caso particular está determinado por el sistema de ecuaciones lineales en derivadas ordinarias dadas por

$$\frac{df_1}{dt} = - \left( \frac{G_1 Z_1 + k_r^1 V_1 Z_1 + d_{12}}{V_1 Z_1} \right) f_1 + \frac{d_{21}}{V_1 Z_1} f_2 + \frac{E_1 + G_1 C_{B1}}{V_1 Z_1}$$

$$\frac{df_2}{dt} = - \left( \frac{G_2 Z_2 + k_r^2 V_2 Z_2 + d_{21} + d_{23}}{V_2 Z_2} \right) f_2 + \frac{d_{12} f_1 + d_{32} f_3}{V_2 Z_2} + \frac{E_2 + G_2 C_{B2}}{V_2 Z_2}$$

$$\frac{df_3}{dt} = - \left( \frac{G_3 Z_3 + k_r^3 V_3 Z_3 + d_{32}}{V_3 Z_3} \right) f_3 + \frac{d_{23}}{V_3 Z_3} f_2 + \frac{E_3 + G_3 C_{B3}}{V_3 Z_3}$$

con condiciones iniciales dadas por  $f_i(0) = 0, \forall i \in \{1, 2, 3\}$ .

El sistema de este ejemplo también puede ser representado por el sistema dinámico continuo de control (3.9) donde las matrices  $A$ ,  $I_3$  y  $Z$  son,

### 3.6 Fugacidad mediante un sistema dinámico de control

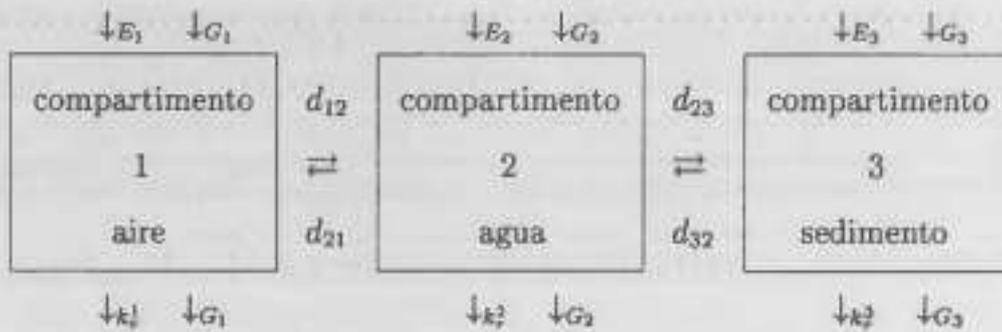


Figura 3.1: Representación gráfica de la emisión, transferencia, degradación y advección de una sustancia en, y entre, los compartimentos aire, agua y sedimento.

respectivamente,

$$A = \begin{bmatrix} \frac{-(G_1 Z_1 + k_1^d V_1 Z_1 + d_{12})}{V_1 Z_1} & \frac{d_{21}}{V_1 Z_1} & 0 \\ \frac{d_{12}}{V_2 Z_2} & \frac{-(G_2 Z_2 + k_2^d V_2 Z_2 + d_{21} + d_{23})}{V_2 Z_2} & \frac{d_{32}}{V_2 Z_2} \\ 0 & \frac{d_{32}}{V_3 Z_3} & \frac{-(G_3 Z_3 + k_3^d V_3 Z_3 + d_{32})}{V_3 Z_3} \end{bmatrix},$$

$$I_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ y } Z = \begin{bmatrix} Z_1 & 0 & 0 \\ 0 & Z_2 & 0 \\ 0 & 0 & Z_3 \end{bmatrix}$$

Los vectores  $\dot{f} = \dot{f}(t)$ ,  $f = f(t)$ ,  $u = u(t)$  y  $C=C(t)$  son dados, respectivamente, por

$$\dot{f} = \begin{bmatrix} \frac{df_1}{dt} & \frac{df_2}{dt} & \frac{df_3}{dt} \end{bmatrix}^T, \quad f(t) = [f_1(t) \quad f_2(t) \quad f_3(t)]^T,$$

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

$$C(t) = [Z_1 f_1(t) \quad Z_2 f_2(t) \quad Z_3 f_3(t)]^T$$

En este ejemplo,  $J_1 = \{2\}$ ,  $J_2 = \{1, 3\}$  y  $J_3 = \{2\}$ .

### 3.6.1 Análisis del modelo

**Teorema 22** *El modelo de fugacidad nivel IV mediante un sistema dinámico continuo de control descrito por la ecuación (3.9) es; (a) un sistema compartimental y su matriz dinámica  $A$  es una matriz esencialmente no negativa; (b) un sistema dinámico continuo positivo.*

**Demostración.** (a) es debido al hecho de que los componentes de las matrices dinámica  $A$  y de mando  $B = I_n$  satisfacen las restricciones (i)-(iv) de la página 43 y de esta forma vale el Teorema 9 de la página 56; (b) es una consecuencia inmediata de (a) y del Corolario 1 de la página 57. ■

**Teorema 23** *Sea  $A$  la matriz dinámica del modelo de fugacidad descrito por las ecuaciones (3.9). Entonces  $-A$  es positivamente estable, es decir, todos sus valores propios tienen parte real positiva. En consecuencia,  $A$  es asintóticamente estable.*

### 3.6 Fugacidad mediante un sistema dinámico de control

**Demostración.** Primero, por definición del modelo nivel IV mediante un sistema dinámico de control (ecuación 3.9) todos los parámetros  $d_{ij}$  son positivos. Además, obsérvese que

$$|a_{ii}| = \left| \frac{G_i Z_i + k_r^i V_i Z_i + \sum_{j \in J_i} d_{ij}}{V_i Z_i} \right| = \sum_{j \in J_i} \left| \frac{d_{ij}}{V_i Z_i} \right| + \left| \frac{G_i Z_i + k_r^i V_i Z_i}{V_i Z_i} \right| >$$

$$\sum_{j \in J_i} \left| \frac{d_{ij}}{V_i Z_i} \right| = \sum_{i \neq j} |a_{ij}|$$

entonces  $-A$  es estricta diagonal dominante. Dado que  $-A$  tiene componentes positivos en la diagonal, entonces el disco de Gerschgorin está en el semiplano correspondiente a la parte real positiva. De esta propiedad deducimos que los valores propios de  $-A$  tienen parte real positiva y en consecuencia  $-A$  es positivamente estable y por lo tanto  $A$  es no singular. Además,  $A$  tiene valores propios con parte real negativa y de esta forma es asintóticamente estable. ■

Como un caso particular de las ecuaciones (1.1) y (1.2) de la página 29, el sistema dinámico dado por la ecuación (3.9) admite la siguiente solución integral en el intervalo  $[0, t]$

$$f(t) = e^{At} f(0) + \int_0^t e^{A(t-\tau)} B u(\tau) d\tau \quad (3.10)$$

Sea  $m$  el número de emisiones y  $\mathcal{T}$  el intervalo de tiempo entre cada emisión. La discretización de la ecuación (3.10), por el método definido por las

ecuaciones (1.25), (1.26) y (1.27) de la página 69, produce el sistema discreto

$$\begin{aligned} f((k+1)\mathcal{T}) &= F(\mathcal{T})f(k\mathcal{T}) + S(\mathcal{T})u(k\mathcal{T}) \\ C((k+1)\mathcal{T}) &= Zf((k+1)\mathcal{T}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

donde  $F(\mathcal{T}) = e^{A\mathcal{T}}$ ,  $S(\mathcal{T}) = \int_0^{\mathcal{T}} e^{A\lambda} d\lambda$ ,  $\lambda = \mathcal{T} - t$  y  $k \in \mathbb{Z}_+$ .

Obsérvese que las matrices  $F$  y  $S$  dependen de  $\mathcal{T}$ . Una vez fijado el intervalo de tiempo entre cada emisión el valor de  $\mathcal{T}$  y de las matrices  $F$  y  $S$  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,  $u(t) = u(k\mathcal{T})$ , para  $k \in \mathbb{Z}_+$  y  $k\mathcal{T} \leq t < (k+1)\mathcal{T}$ .

Así, si son conocidas para los tiempos correspondientes a los valores de  $k = 0, 1, \dots, (m-1)$  las emisiones  $E_i(k\mathcal{T})$  para cada compartimento  $i$  y consecuentemente la secuencia de vectores  $u(k\mathcal{T})$  entonces, es posible calcular las fugacidades y las respectivas concentraciones en estos tiempos para cada uno de los  $i$ -ésimos compartimentos usando la ecuación (3.11).

Notemos que  $u(t) = 0$  para todo  $t \geq m\mathcal{T}$  y que el sistema (3.11) está determinado por

$$\begin{aligned} f((k+1)\mathcal{T}) &= F(\mathcal{T})f(k\mathcal{T}) \\ C((k+1)\mathcal{T}) &= Zf((k+1)\mathcal{T}) \end{aligned} \quad (3.12)$$

### 3.6 Fugacidad mediante un sistema dinámico de control

---

para todo  $k > m$ .

**Teorema 24** *El sistema discreto de control definido por el par  $(F(\mathcal{T}), S(\mathcal{T}))$  de la ecuación (3.11) es; (a) un sistema positivo, es decir,  $F(\mathcal{T})$  y  $S(\mathcal{T})$  son no negativos y (b) asintóticamente estable.*

**Demostración.** El apartado (a) es una consecuencia directa del Teorema 18 de la página 70. Ya que el sistema continuo de control original definido por la ecuación (3.9) es un sistema asintóticamente estable. Por el Teorema 21 de la página 77 se garantiza el apartado (b). ■

#### 3.6.2 Algoritmo para el tiempo de asentamiento

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 aproximadamente nulas después de cerradas las emisiones del compuesto. Este tiempo es llamado *tiempo de asentamiento*, denotado por  $t_a$  y calculado por el algoritmo presentado a continuación, cuya convergencia está garantizada por el resultado de que el modelo de fugacidad definido como un sistema dinámico de control, continuo o discretizado, son asintóticamente estables.

El conocimiento de la estabilidad del sistema descrito por la ecuación

(3.11) y del tiempo necesario para que el sistema presente valores de fugacidad aproximadamente 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 (3.11) cuando son conocidos los  $m$ -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.

**Algoritmo 1**

Inicio

Calcular las matrices  $F(T)$  y  $S(T)$  por  $[F, S] := c2d(A, I_n, T)$ ;

Para  $k = 0$  hasta  $(m - 1)$  calcular

$f((k + 1)T) := F(T)f(kT) + S(T)u(kT)$ ;

Para  $k \geq m$  calcular

$f(kT) := F(T)f((k - 1)T)$  hasta que  $\|f(kT)\| < tol$ ;

Para  $i := 1$  hasta  $n$  y  $0 \leq k \leq k_{max}$  calcular  $C_i(kT) := Z_i f_i(kT)$ ;

Fin.

El primer valor de  $k = k_{max}$  para el cual la desigualdad del Algoritmo 1 sea satisfecha determina el *tiempo de asentamiento*  $t_a = k_{max}T$ , con el valor

### 3.6 Fugacidad mediante un sistema dinámico de control

prefijado de tolerancia  $tol$ .

El cálculo de las matrices  $F$  y  $S$ , cuando son conocidas las matrices dinámicas  $A$  y de mando  $B$ , puede ser realizado por el paquete científico matemático MATLAB<sup>®</sup>, el cual calcula la exponencial de una matriz mediante aproximaciones de Padé por la función *expm* usando el comando  $[F, S] := c2d(A, B, T)$ .

El tiempo de residencia medio (ver Clark [74]) de un compuesto en el compartimento  $i$ ,  $\bar{t}_{(res,i)}$ , se puede calcular cuando son conocidas las concentraciones  $C_i = C_i(t)$  de cada compartimento  $i$ , calculadas por la relación  $C_i(kT) = Z_i f_i(kT)$ , usándose la expresión

$$\bar{t}_{(res,i)} = \sum_{k=0}^{k_{max}-1} \left[ \frac{(2k+1)T}{2} \right] \left[ \frac{g_i(Tk) + g_i(T(k+1))}{2} \right] \quad (3.13)$$

donde  $g_i = g_i(t)$  es la función de densidad discreta para la concentración del compuesto en el compartimento  $i$  definida por

$$g_i(kT) = \frac{C_i(kT)}{s_i}$$

con

$$s_i = \sum_{k=0}^{k_{max}-1} \left[ \frac{C_i((k+1)T) + C_i(kT)}{2} \right]$$

### 3.6.3 Algoritmo para el tiempo de disipación

Por la ecuación (3.12) y para cada compartimento  $i$  es posible computar el instante de tiempo para el cual los valores de concentración son reducidos a  $p\%$  del valor de la concentración en el instante de cerrada las emisiones del compuesto en el compartimento  $i$ . Este tiempo es llamado *tiempo de disipación* del compuesto en el compartimento  $i$  y denotado por  $t_{d=p\%}^i$  y calculado por el algoritmo que sigue

#### Algoritmo 2

Inicio

Calcular las matrices  $F(T)$  y  $S(T)$  por  $[F, S] := c2d(A, I_n, T)$ ;

Para  $k = 0$  hasta  $(m - 1)$  calcular

$$f((k + 1)T) := F(T)f(kT) + S(T)u(kT);$$

Para  $k \geq m$  calcular  $f((k + 1)T) := F(T)f(kT)$ ;

Para cada  $i = 1$  hasta  $n$  y  $k \geq m$  calcular

$$C_i(kT) := Z_i f_i(kT) \text{ hasta que } C_i(kT) \leq \left( \frac{(100 - p\%)}{100} C_i((m - 1)T) \right);$$

Fin.

Para cada  $i$ , el primer valor de  $k$  para el cual la desigualdad del Algoritmo 2 es satisfecha determina el *tiempo de disipación* en el nivel  $p\%$ , es decir,  $t_{d=p\%}^i = kT$  para el compartimento  $i$ .

#### 3.6.4 Ilustraciones del modelo de fugacidad mediante un sistema de control

Hemos seleccionado el insecticida *fenitrothion* para ilustrar nuestro modelo. El *fenitrothion* es un insecticida frecuentemente usado en cultivos y en protección de bosques.

Además, hemos considerado el Ejemplo 2 de la página 145 constituido por los compartimentos aire, agua y sedimento con volúmenes de  $1.0 \times 10^6$ ,  $1.0 \times 10^4$  y  $1.5 \times 10^3 \text{ m}^3$ , respectivamente. La densidad y el contenido volumétrico del carbono en el sedimento son  $1.5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  y 4%, respectivamente. En este sistema ambiental hipotético, aplicamos por el aire 1 mol del insecticida *fenitrothion* durante 60 min, es decir,  $E_1 = 1/60$  y  $E_2 = E_3 = 0$  para todo  $k = 0, 1, \dots, 59$ .

De acuerdo con Zitko y McLeese [79], la velocidad constante de degradación del *fenitrothion* en aire, agua y sedimento son, respectivamente,  $4.76 \times 10^{-4}$ ,  $3.8 \times 10^{-4}$  y  $2.85 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ . La constante de Henry para el *fenitrothion* (ver Yenigün y Sohtorink [60]), a la temperatura constante de  $25^\circ$ , es  $6.65 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ .

El coeficiente de adsorción,  $k_d$  para esta sustancia en el sedimento es de  $27 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Los valores de  $\mathcal{T}$  y de  $tol$  en el Algoritmo 1 son de 1 min y  $1.0 \times 10^{-11} \text{ Pa}$ , respectivamente. La salida de sustancia del sistema por flujo de advección de aire, agua y sedimento de fondo son de  $6.87 \times 10^2$ , 5.49 y

$p\%$	5	25	50	75	95
$t_d^1$	73	131	231	401	800
$t_d^2$	2675	2924	3351	4080	5781
$t_d^3$	86144	89832	94937	104432	126480

**Tabla 3.1:** Tiempo de disipación ( $t_d^i$ ), en minutos, para cada compartimento con respecto a  $p\%$  de la concentración inicial.

$6.20 \times 10^{-2} m^3 \cdot min^{-1}$ , respectivamente.

Con estos datos deseamos estimar durante y después de cerradas las emisiones, los valores de concentración y de fugacidad del fenitrotion en el aire, agua y sedimento y entonces determinar el tiempo necesario para estabilizar la fugacidad, es decir, el tiempo de asentamiento. En este ejemplo el aire es el único compartimento que está recibiendo emisión.

La Tabla 3.1 presenta valores de *tiempo de disipación* para la concentración del fenitrotion en los tres compartimentos estimados por el Algoritmo 2, para los valores de 5, 25, 50, 75 y 95%. De esta tabla se puede observar, por ejemplo, que después de  $800 \text{ min}$  el fenitrotion fue disipado 95% de la concentración inicial en el aire, pero el mismo valor para el sedimento es alcanzado alrededor de los  $126.480 \text{ min}$ . En consecuencia, el Algoritmo 2 indica el compartimento donde el compuesto tiene la más lenta disipación y de este modo sugiere un procedimiento para estimar el riesgo ambiental de

### 3.6 Fugacidad mediante un sistema dinámico de control

---

este compuesto.

Las Figuras 3.2 y 3.3 muestran, respectivamente, la evolución de la fugacidad y de la concentración del fenitrothion simuladas por el Algoritmo 1. Terminada las emisiones en los 60 *min* iniciales observamos que las fugacidades en todos los compartimentos disminuyen exponencialmente sus valores hasta que alcanzan niveles de estabilidad en los  $1.02 \times 10^5$  *min*. Este es el *tiempo de asentamiento*.

El *tiempo de residencia medio* del fenitrothion en los compartimentos aire, agua y sedimento en esta simulación y calculados por la ecuación (3.13) de la página 152 es de 4 horas en el aire, 2 días en el agua y 23 días en el sedimento.

De la Figura 3.3 podemos observar que la concentración del fenitrothion en aire disminuye abruptamente, en el agua disminuye lentamente, pero es en el sedimento donde la fugacidad alcanza su valor máximo en el tiempo. El declive de estas tres curvas pueden ser explicadas por las condiciones de este experimento y por las propiedades del fenitrothion. Como éste es aplicado solamente en el aire en consecuencia hay una transferencia desde este compartimento hacia el agua y finalmente hacia el sedimento. Además, la su acumulación en el sedimento está, muy probablemente, relacionada con sus propiedades físicas y químicas.

En efecto, podemos observar en Paraíba et al. [94] como las características físicas y químicas de un compuesto influyen en su distribución en el ambien-

te. De este trabajo tomamos el insecticida *triclorfon* como ejemplo cuyas propiedades físicas y químicas necesarias para evaluar su comportamiento en el sistema ambiental hipotético del Ejemplo 2 por el modelo dado por las ecuaciones (3.9) son las siguientes; el triclorfon tiene masa molar de  $257.44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , solubilidad en el agua de  $1.54 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , presión de vapor de  $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , coeficiente de partición entre el carbono orgánico y el agua equivalente a 20 partes de carbono orgánico para una parte de agua, coeficiente de transferencia entre el aire y el agua de  $1.25 \text{ mol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$  y constantes de desaparición en el aire, agua y sedimento es de  $1.90 \times 10^{-4}$ ,  $1.90 \times 10^{-4}$  y de  $1.90 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

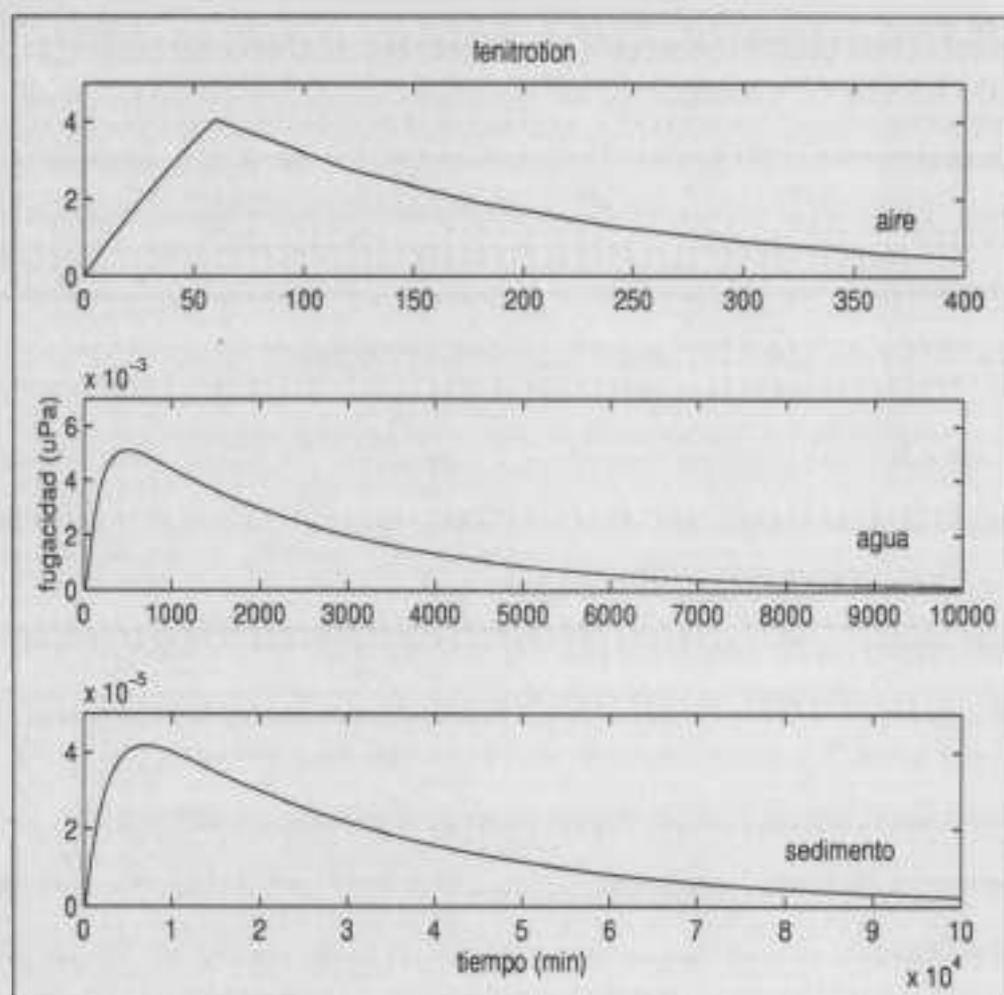
Con estos datos, considerando las mismas características ambientales del Ejemplo 2, aplicando  $1 \text{ mol}$  durante  $60 \text{ min}$  de triclorfon, como hicimos en la simulación del fenitrothion, y usando el Algoritmo 1 podemos observar el comportamiento de este compuesto en este sistema hipotético.

La Figura 3.4 presenta la evolución de la concentración del triclorfon en los tres compartimentos considerados, como función del tiempo, donde observamos que este compuesto tiene una mayor concentración en el agua. Probablemente esto es una consecuencia de la alta solubilidad del triclorfon en el agua, además del valor de su coeficiente de transferencia entre el agua y el sedimento.

El tiempo de residencia medio del triclorfon en los compartimentos aire,

### 3.6 Fugacidad mediante un sistema dinámico de control

agua y sedimento en esta simulación y calculados por la ecuación (3.13) de la página 152 es de 46 minutos en el aire, 43 horas en el agua y 68 horas en el sedimento.



**Figura 3.2:** Simulación por el Algoritmo 1 de la fugacidad del fenitroton en aire, agua y sedimento antes y después de cerrada las emisiones en el aire.

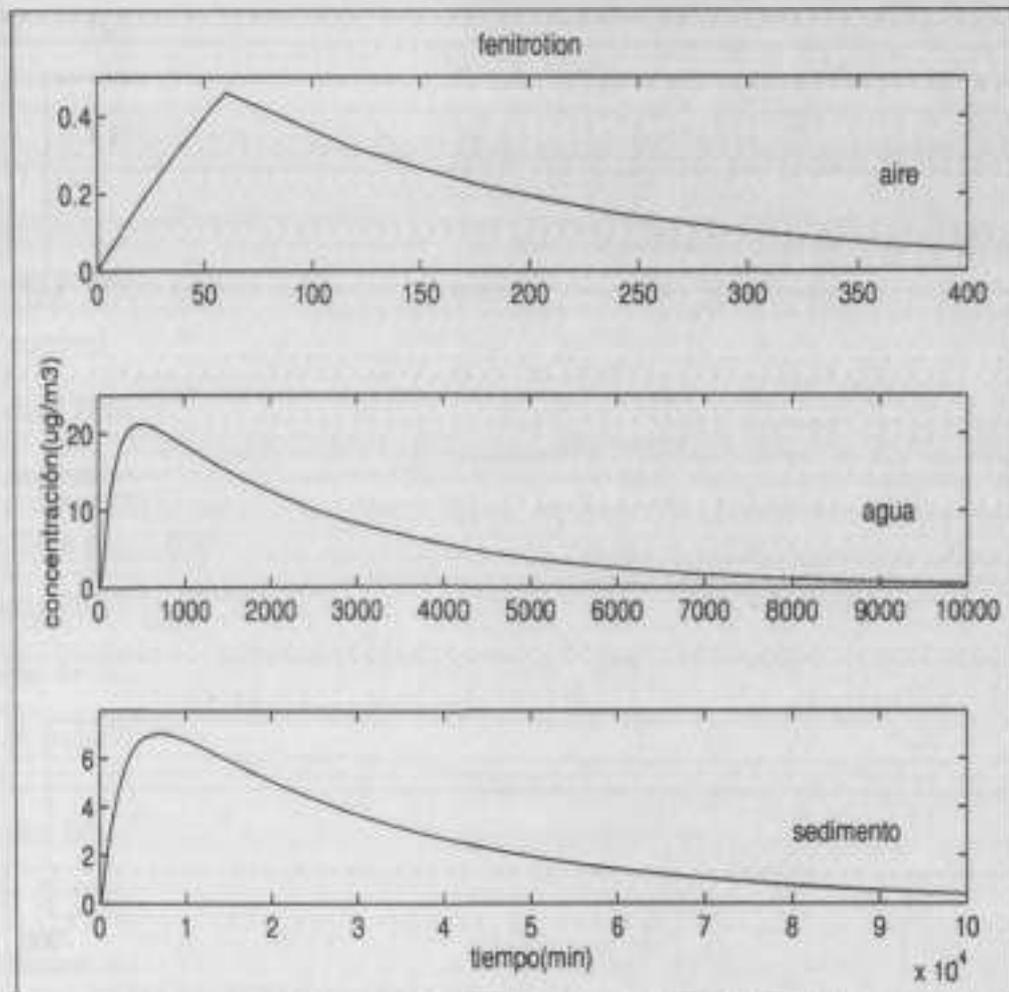


Figura 3.3: Simulación por el Algoritmo 1 de la concentración del fenitroton en aire, agua y sedimento antes y después de cerrada las emisiones en el aire.

### 3.6 Fugacidad mediante un sistema dinámico de control

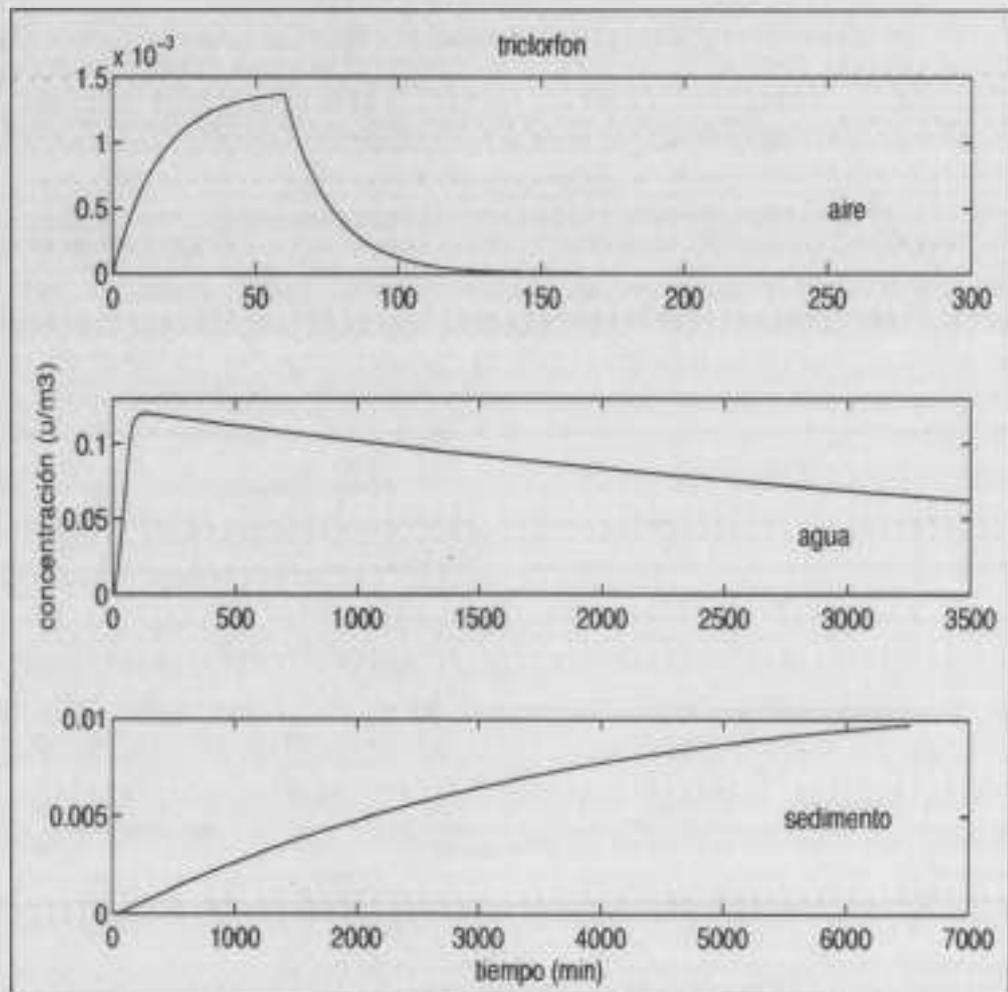


Figura 3.4: Simulación por el Algoritmo 1 de la concentración del triclorfon en aire, agua y sedimento antes y después de cerrada las emisiones en el aire.

### 3.7 Modelo de fugacidad por un sistema periódico de control

En esta sección presentaremos una variación del sistema dinámico continuo de control descrito por las ecuaciones (3.9) de la página 144. Este nuevo modelo consistirá de un sistema dinámico continuo y periódico dependiente de la temperatura. El objetivo de este modelo es simular los efectos de los cambios periódico de la temperatura de los compartimentos en la distribución dinámica de compuestos químicos. En estos sistemas dinámicos las capacidades de fugacidad de los compartimentos y los coeficientes de transferencia en el balance total de masa son dependientes de la temperatura.

En Bru et al. [89] y en la sección 3.6 de esta memoria se describe un modelo de fugacidad no estacionario del nivel IV modelado mediante un sistema dinámico de control. La utilidad de modelos de fugacidad dependientes de la temperatura está discutida en Mackay y Wania [90], donde el efecto de la condensación del aire en la superficie del globo a bajas temperaturas, en la fugacidad de un compuesto, son ilustrados por cálculos de un modelo de fugacidad genérico y simplificado.

En el trabajo de Bru et al. [89] los cambios de la temperatura y sus efectos en los parámetros de transferencia y de la capacidad de fugacidad no son considerados. No obstante, estos cambios pueden producir importantes

### 3.7 Modelo de fugacidad por un sistema periódico de control

---

variaciones en los valores de la capacidad de fugacidad y de la fugacidad y, en consecuencia, en la concentración.

De acuerdo con Mackay y Wania [91], grandes cambios de temperatura pueden llevar a procesos de destilación en el cual compuestos químicos se evaporan de regiones cálidas, condensando y acumulando en regiones frías. Diferentes compuestos químicos pueden estar sujetos a estos procesos en diferentes grados conduciendo su distribución no uniforme a lo largo de gradientes de temperatura.

A partir de éstas consideraciones, presentaremos un modelo de fugacidad del tipo nivel IV añadiendo cambios periódicos de temperatura en el sistema compartimental constituido por  $n$  compartimentos donde las fugacidades cambian con respecto al tiempo en respuesta a  $m$  emisiones del compuesto y  $\eta$  cambios de temperatura. Éstos procesos físicos y químicos son modelados por un sistema dinámico periódico de control que describen el balance total de masa del compuesto en los compartimentos.

#### 3.7.1 Matriz dinámica dependiente de la temperatura

En esta sección mostramos como los parámetros de la matriz dinámica  $A$  del modelo dado por las ecuaciones (3.9) varían con la temperatura ocasionando que el modelo sea un sistema dinámico continuo dependiente de la temperatura. Para tal propósito es necesario presentar una ecuación termodinámica

que relaciona la energía libre con la constante de equilibrio de Henry.

La energía libre de un sistema y las constantes de equilibrio que definen la distribución de un compuesto químico son funciones de la entalpía. En efecto, la conexión entre la energía libre y la entalpía está establecida explícitamente por la ecuación (2.2) de la página 87. Mientras que, la entalpía y la constante de equilibrio están relacionadas por la ecuación

$$dG_r = -\mathcal{R}T \ln K \quad (3.14)$$

dond  $G_r$  es la energía libre de referencia y  $K$  representa la constante de equilibrio. Los detalles sobre el desarrollo de la ecuación (3.14) pueden ser encontrados en Weber y DiGiano [61]. La entalpía es una variable extensiva y sujeta a los mismos tratamientos algebraicos que están sujetos la energía libre. Se pueden establecer varias relaciones entre la entalpía, la energía libre y las constantes de equilibrio.

En efecto, considerando la presión constante y diferenciando con respecto a la temperatura la relación para la energía libre de Gibbs dada por la ecuación (2.6) de la página 88 tenemos que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (3.15)$$

Integrar la ecuación (3.15) requiere el conocimiento de la relación funcional de  $S$  con la temperatura  $T$ . De la ecuación (2.2) sabemos que

$$S = -\frac{G - H}{T}$$

### 3.7 Modelo de fugacidad por un sistema periódico de control

En consecuencia, podemos escribir  $dG_r$  como

$$\left(\frac{\partial(dG_r)}{\partial T}\right)_P = -dS_r = \frac{dG_r - dH_r}{T} \quad (3.16)$$

La ecuación (3.16) es conocida como *ecuación de Gibbs y Helmholtz*. Esta ecuación permite determinar  $dH_r$  a partir de  $dG_r$ . Además, la relación

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dG_r}{T}\right) = \frac{1}{T} \frac{\partial(dG_r)}{\partial T} + \frac{dG_r}{T^2} \quad (3.17)$$

es siempre verdadera cuando la presión es constante.

El primer término del lado derecho de la ecuación (3.17) puede ser reemplazado por la ecuación (3.16) produciendo la siguiente versión alternativa de la ecuación de Gibbs y Helmholtz

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{dG_r}{T}\right)\right]_P = -\frac{dH_r}{T^2} \quad (3.18)$$

Como consecuencia de la identidad  $\partial \left(\int \frac{dT}{T^2}\right) = -\partial(1/T)$  la ecuación (3.18) es escrita como

$$\left[\frac{\partial(dG_r/T)}{\partial(1/T)}\right]_P = dH_r \quad (3.19)$$

La *ecuación de van't Hoff*, la cual expresa la dependencia entre la constante de equilibrio con la temperatura, es consecuencia directa de las ecuaciones (3.19) y (3.14) por el reemplazo de  $\frac{dG_r}{T}$  por  $-\mathcal{R} \ln K$  con lo cual se obtiene

$$\left(\frac{d \ln K}{d(1/T)}\right)_P = -\frac{dH_r}{\mathcal{R}} \quad (3.20)$$

o de forma similar

$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_P = \frac{dH_r}{\mathcal{R}T^2} \quad (3.21)$$

Usar la ecuación (3.20) en una regresión lineal entre los valores conocidos de  $\ln K$  y de  $T^{-1}$  produce una ecuación lineal con pendiente  $-\frac{dH_r}{\mathcal{R}}$ . Dado que los cálculos de la regresión lineal envuelven valores conocidos apenas en un conjunto discreto de puntos, la notación en derivada es reemplazada por la notación en diferencias finita y de esta forma escribimos el coeficiente angular por  $\frac{\Delta H_r}{\mathcal{R}}$  en lugar de  $\frac{dH_r}{\mathcal{R}}$ . El valor de  $\Delta H_r$  es conocido como entalpía.

Si  $dH_r \approx \Delta H_r$  es asumido constante en el intervalo de temperatura  $[T_r, T]$ , la ecuación (3.21) puede ser integrada entre  $T_r$  y  $T$  resultando la ecuación

$$\ln \frac{K}{K_r} = \frac{\Delta H_r}{\mathcal{R}} \left( \frac{T - T_r}{T_r T} \right) \quad (3.22)$$

donde  $K_r$  y  $T_r$  son las constantes de equilibrio y la temperatura de referencia, respectivamente.

De esta forma, el concepto de entalpía se puede usar en los cálculos de constantes de equilibrio en temperaturas determinadas cuando se conoce bien una constante de equilibrio, su temperatura y la entalpía molar de referencia.

Es importante observar que la ecuación (3.22) relaciona la entalpía con el logaritmo del cociente entre dos constante de equilibrio. Como un caso particular, podemos aplicar esta ecuación en cálculos de constantes de equilibrio de Henry.

### 3.7 Modelo de fugacidad por un sistema periódico de control

Como en los modelos dinámicos de fugacidad es necesario conocer las capacidades de fugacidad  $Z_i$  de todos los compartimentos  $i$  y como la capacidad de fugacidad del aire está definida por  $Z_a = \frac{1}{RT}$ , se tiene que la capacidad de fugacidad del aire depende de la temperatura.

En el agua la capacidad de fugacidad es definida por

$$Z_w(T) = \frac{1}{H(T)}$$

donde  $H(T)$  es la constante de Henry a la temperatura  $T$ , en consecuencia la capacidad de fugacidad del agua es dependiente de la temperatura.

La constante de Henry es una constante de equilibrio, entonces podemos escribir la ecuación (3.22) como

$$\ln \frac{H(T)}{H(T_r)} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{T - T_r}{T_r T} \right) \quad (3.23)$$

donde  $H(T)$  es la constante de Henry en la temperatura  $T$  y  $\Delta H_{\text{vap}}$  es la entalpía molar de vaporización dada en  $\text{julio} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Es importante recordar, como fué discutido por Mackay [34], que para algunos tipos de compuestos químicos tales como los plaguicidas orgánicos, la capacidad de fugacidad a una determinada temperatura es expresado como función de la capacidad de fugacidad del aire o del agua.

De las discusiones de arriba, podemos notar que la capacidad de fugacidad es funcionalmente dependiente de la capacidad de fugacidad del aire o del agua que a su vez son dependientes de la temperatura. De esta forma,

podríamos siempre estimar las variaciones de la capacidad de fugacidad de otros compartimentos como función de la temperatura conociendo su relación con la capacidad de fugacidad de aire o del agua.

En un modelo de fugacidad no estacionario con temperatura variable, el balance total de masa de un compuesto se puede determinar por un sistema de ecuaciones diferenciales donde la capacidad de almacenar un compuesto en su interior en cada instante de tiempo es el producto de su volumen por su capacidad de fugacidad, es decir,  $V_i Z_i(T)$ .

Como los coeficientes de transferencia descritos por la ecuación (2.27) de la página 125 dependen de la difusividad y de la capacidad de fugacidad y estas dependen de la temperatura podemos escribir que  $d_{ij} = d_{ij}(T)$ , en consecuencia la transferencia es dependiente de la temperatura. De esta forma, los coeficientes de la matriz dinámica  $A$  del sistema definido por las ecuaciones (3.9) son todos dependientes de la temperatura.

### **3.8 Modelo de fugacidad periódico con la temperatura**

Con el objetivo de construir las ecuaciones del balance de masa recordamos que para dos compartimentos adyacente  $i$  y  $j$  cualesquiera existirá un gradiente de fugacidad no nulo siempre cuando el equilibrio entre las fugacidades

### 3.8 Modelo de fugacidad periódico con la temperatura

no sean alcanzados.

Supongamos que para un intervalo de tiempo  $I$  en el cual deseamos simular la distribución del compuesto químico la temperatura es una función periódica de período  $\omega \in I$ , es decir,  $T_{x+\omega} = T_x$ . Adicionalmente, estamos suponiendo que  $T_x$  son conocidas para un número finito de valores  $\eta \in \mathbb{N}$  y que  $T_X = \{T_{x_l} : x_l \in I, T_{x_l+\omega} = T_{x_l}, l = 1, 2, \dots, \eta\}$  es el conjunto de todas las temperaturas conocidas.

Entonces para cada temperatura  $T$  y cada instante de tiempo  $t$  el balance total de masa viene dado por el sistema de ecuaciones diferenciales

$$\frac{df_i}{dt} = - \left( \frac{k_r^i V_i Z_i(T) f_i + \sum_{j \in J_i} d_{ij}(T) f_j}{V_i Z_i(T)} \right) + \sum_{j \in J_i} \frac{d_{ji}(T)}{V_i Z_i(T)} f_j + \frac{E_i(t)}{V_i Z_i(T)} \quad (3.24)$$

donde  $f_i = f_i(t)$  para todo  $i = 1, 2, \dots, n$ .

Notese que la ecuación (3.24) es la misma que la ecuación (3.8) de la página 144 donde no consideramos, por simple comodidad, la advección y que los valores de  $Z_i$  y  $d_{ij}$  son ahora dependientes de la temperatura.

De esta forma, las concentraciones en cada compartimento  $i$  son calculadas por la relación  $C_i(t) = Z_i(T) f_i(t)$  como función del tiempo desde, que sean conocidas las fugacidades  $f_i = f_i(t)$ .

El sistema expresado por la ecuación (3.24) puede ser escrito como el

siguiente sistema dinámico continuo de control

$$\begin{aligned} \dot{f}(t) &= A(T)f(t) + Bu(t) \\ C(t) &= Z(T)f(t) \end{aligned} \tag{3.25}$$

donde la matriz dinámica  $A$  está definida por

$$A(T) = [a_{ij}] = \begin{cases} - \left( \frac{k_r^i V_i Z_i(T) + \sum_{j \in J_i} d_{ij}(T)}{V_i Z_i(T)} \right) & \text{si } j = i \\ \frac{d_{ki}(T)}{V_i Z_i(T)} & \text{si } j \in J_i \\ 0 & \text{si } j \notin J_i \end{cases}$$

Además,  $\dot{f} = \dot{f}(t)$  es vector derivada de la fugacidad de componentes  $[f_i] = \frac{df_i}{dt}$ ,  $f = f(t)$  es vector de estados de componentes  $[f_i] = f_i(t)$ ,  $B = I_n$  es la matriz identidad de orden  $n$ ,  $u = u(t)$  es el vector de control de componentes  $[u_i(t)] = \frac{E_i(t)}{V_i Z_i(T)}$ ,  $C$  es el vector de concentraciones de componentes  $[C_i] = Z_i(T)f_i(t)$  y  $Z(T)$  es la matriz diagonal de orden  $n$  cuyas componentes de la diagonal  $[Z_i] = Z_i(T)$  representan la capacidad de fugacidad del  $i$ -ésimo compartimento en la temperatura  $T$ .

#### 3.8.1 Discretización y análisis del modelo de fugacidad periódico

En esta sección estudiaremos las propiedades del modelo de fugacidad mediante un sistema dinámico continuo y periódico de control descrito por la ecuación (3.25). Presentaremos un modelo discreto alternativo obtenido al discretizar el sistema continuo original; en seguida estudiaremos la positividad de este modelo; presentaremos un test útil en la investigación de su estabilidad y ilustraremos el modelo periódico simulando el herbicida *molinato* cuando es aplicado al sistema compartimental hipotético del Ejemplo 2 de la página 145 donde habrá cambios periódicos de cuatro temperaturas conocidas a lo largo del día.

Sea  $T \in T_X$  una temperatura fijada. La ecuación (3.25) como un caso particular de la ecuación (3.9) de la página 144 admite la siguiente solución integral en el intervalo  $[0, t]$

$$f(t) = e^{A(T)t} f(0) + \int_0^t e^{A(T)(t-\tau)} I_n u(\tau) d\tau \quad (3.26)$$

Discretizando la ecuación (3.26) como hicimos para la ecuación (3.9) y considerando que el valor del incremento entre dos instantes de emisiones es de una unidad de tiempo, es decir,  $T = 1$  tenemos que

$$\begin{aligned} f(k+1) &= F_T f(k) + S_T u(k) \\ C(k+1) &= f(k+1) Z(T) \end{aligned} \quad (3.27)$$

donde  $k \in \mathbb{Z}_+$ ,  $F_T = e^{A(T)}$ ,  $S_T = \int_0^1 e^{A(T)\lambda} d\lambda$  y  $\lambda = 1 - t$ .

Para cada  $T_{x_i} \in T_X$  tenemos  $\eta$  sistemas de ecuaciones del tipo (3.27), uno para cada temperatura  $T_{x_i} \in T_X$ , es decir,  $\eta$  sistemas dados por

$$\begin{aligned} f(k+1) &= F_i f(k) + S_i u(k) \\ C(k+1) &= Z_i f(k+1) \end{aligned} \tag{3.28}$$

donde  $k \in \mathbb{Z}_+$ ,  $f, C$  y  $u \in \mathbb{R}^n$ ,  $F_i = F_{T_{x_i}}$ ,  $S_i = S_{T_{x_i}}$  y  $Z_i = Z(T_{x_i})$  son matrices periódicas de periodo  $\omega$  y de orden  $n \times n$ .

Del estudio de los sistemas periódicos es conocido que las propiedades de estos sistemas son investigadas usándose las matrices de monodromía  $\prod_{i=1}^{\eta} F_i$  y  $\prod_{i=1}^{\eta} S_i$  (ver Bru y Hernández, [92]).

**Teorema 25** *El sistema discreto de control (3.28) es un sistema positivo, es decir, los componentes de las matrices  $\prod_{i=1}^{\eta} F_i$  y  $\prod_{i=1}^{\eta} S_i$  son no negativas.*

**Demostración.** Es consecuencia inmediata de la no negatividad de las matrices periódicas  $F_i$  y  $S_i$ . ■

En consecuencia, las fugacidades y las concentraciones son no negativas. Entonces, la solución del sistema periódico es no negativa siempre cuando que los controles  $u = u(k)$  y las condiciones iniciales  $f(0)$  son no negativas.

### 3.8 Modelo de fugacidad periódico con la temperatura

El estudio de la estabilidad de sistemas dinámicos periódicos discretos de control están reducidos a asegurar que el radio espectral de la matriz de monodromía  $\prod_{l=1}^{\eta} F_l$  es menor que uno, es decir,  $\rho\left(\prod_{l=1}^{\eta} F_l\right) < 1$ . Esto no es fácil de probar, ya que la matriz  $\prod_{l=1}^{\eta} F_l$  es un producto de  $\eta$  matrices. No obstante, sabemos que cada matriz  $F_l$  tiene un radio espectral menor que la unidad (ver Bru et al. [89]).

Denotamos por  $\rho(\cdot)$  al radio espectral de una matriz cuadrada de orden  $n$  y por

$$\left(\frac{y_p}{y_q}\right)_{\max} = \max \left\{ \left(\frac{y_{p,i}}{y_{q,i}}\right), i = 1, 2, \dots, n \right\}$$

donde  $p \neq q = 1, 2, \dots, \eta$  y  $y_p$  es el vector propio de la matriz  $F_l$  de componentes  $y_{p,i}$  asociado con el valor propio  $\rho(F_l)$ , es decir,  $F_l y_p = \rho(F_l) y_p$ .

**Teorema 26** (Bru et al. [93]). *Sean  $F_l$ ,  $l$  matrices no negativas. Entonces*

$$\rho\left(\prod_{l=1}^{\eta} F_l\right) \leq \left(\frac{y_1}{y_2}\right)_{\max} \left(\frac{y_2}{y_3}\right)_{\max} \dots \left(\frac{y_{\eta-1}}{y_{\eta}}\right)_{\max} \left(\frac{y_{\eta}}{y_1}\right)_{\max} \prod_{l=1}^{\eta} \rho(F_l) \quad (3.29)$$

Con estos resultados se puede averiguar si o no el sistema discreto periódico es estable al verificar si el radio espectral de la matriz  $\prod_{l=1}^{\eta} F_l$  es menor que uno usando la desigualdad (3.29) del Teorema 26.

### 3.8.2 Ilustraciones del modelo de fugacidad mediante un sistema de control periódico

Cosideremos el ejemplo presentado en Parafba et al. [94] donde es seleccionado el herbicida *molitano* para ilustrar el modelo de fugacidad dinámico, discreto y periódico dado por las ecuaciones del sistema (3.28) en el sistema compartimental del ejemplo 2 de la página 145 el cual consiste de aire, agua y sedimento, cuyas características son descritas en aquello ejemplo.

En esta simulación el período de tiempo,  $\mathcal{T}$ , es de un día y la temperatura cambia a cada seis horas,  $\eta = 4$ . Las temperaturas son de 278, 273, 298 y 288K° en las 0:00, 06:00, 12:00, 18:00 y 24:00 horas, respectivamente. La temperatura de referencia en la ecuación (3.23) es de 278K° y la constante de Henry para esta temperatura es de  $9.7 \times 10^{-2} Pa \cdot m^3 \cdot mol^{-1}$ .

De acuerdo con Staudinger y Roberts [95] la entalpía molar de vaporización del molinato es de  $3.024 \times 10^3 julios \cdot mol^{-1}$ .

El coeficiente de adsorción para esta sustancia en el sedimento es de  $35.2 \times 10^{-3} m^3 \cdot kg^{-1}$ . La masa molar del molinato y del aire son de 183.3 y 28.97 g·mol<sup>-1</sup>, respectivamente. El volumen molar del molinato es de 224.5 cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>.

Según Carrasco et al. [96], la tasa constante de degradación del molinato en el aire, agua y sedimento, calculada por su vida media para cada compar-

### 3.8 Modelo de fugacidad periódico con la temperatura

timiento, son de  $2.4 \times 10^{-4}$ ,  $6.8 \times 10^{-5}$  y  $6.8 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

En este sistema compartimental apliquemos el herbicida molinato por el aire según las recomendaciones agronómicas por hectárea de  $18 \text{ mol}$  durante el intervalo de tiempo de 120 minutos empezando a las 12 : 00 horas del primero día de la simulación. De este modo,  $E_1(k) = 18/120$  y  $E_2(k) = E_3(k) = 0$  para  $k = 0, 1, 2, \dots, 119$  minutos.

El próximo paso de la simulación es generar las matrices  $F_l = F(T_{x_l})$  y  $S_l = S(T_{x_l})$  para todo valor de  $l \in \{1, 2, 3, 4\}$ . Con estos datos, es solamente necesario especificar las matrices  $A_l = A(T_{x_l})$  y usar el comando  $[F_l, S_l] = c2d(A_l, I_3, 1)$  del programa matemático MATLAB® para calcular las matrices  $F_l = F(T_{x_l})$  y  $S_l = S(T_{x_l})$  para cada valor de  $l \in \{1, 2, 3, 4\}$ . En consecuencia, las matrices  $F_l = F(T_{x_l})$ , para cada temperatura en cada hora son dadas por

$$F_{27.8_{00.00h}} = \begin{bmatrix} 6.6088 \times 10^{-1} & 3.3888 \times 10^{-1} & 3.3618 \times 10^{-5} \\ 5.4156 \times 10^{-4} & 9.9920 \times 10^{-1} & 1.8552 \times 10^{-4} \\ 5.0913 \times 10^{-9} & 1.7581 \times 10^{-5} & 9.9998 \times 10^{-1} \end{bmatrix}$$

$$F_{27.3_{06.00h}} = \begin{bmatrix} 6.5617 \times 10^{-1} & 3.4359 \times 10^{-1} & 3.4075 \times 10^{-5} \\ 4.5814 \times 10^{-4} & 9.9929 \times 10^{-1} & 1.8527 \times 10^{-4} \\ 4.3058 \times 10^{-9} & 1.7557 \times 10^{-5} & 9.9998 \times 10^{-1} \end{bmatrix}$$

$$F_{298,12.00k} = \begin{bmatrix} 6.9396 \times 10^{-1} & 3.0580 \times 10^{-1} & 3.0263 \times 10^{-5} \\ 9.4608 \times 10^{-4} & 9.9880 \times 10^{-1} & 1.8642 \times 10^{-4} \\ 8.8727 \times 10^{-9} & 1.7667 \times 10^{-5} & 9.9998 \times 10^{-1} \end{bmatrix}$$

$$F_{288,18.00k} = \begin{bmatrix} 6.7482 \times 10^{-1} & 3.2494 \times 10^{-1} & 3.2216 \times 10^{-5} \\ 7.3128 \times 10^{-4} & 9.9901 \times 10^{-1} & 1.8599 \times 10^{-4} \\ 6.8710 \times 10^{-9} & 1.7625 \times 10^{-5} & 9.9998 \times 10^{-1} \end{bmatrix}$$

En este ejemplo los componentes de las matrices  $F_i = F(T_{z_i})$  cambian muy poco como consecuencia de los cambios de temperatura, no obstante los componentes de las matrices respectivas  $Z_i = Z(T_{z_i})$  cambian de forma significativa. El efecto de la temperatura en las matrices  $Z_i$  se puede observar calculando las concentraciones al largo del tiempo. Para cada temperatura y cada hora las matrices diagonales  $Z_i$  son, respectivamente

$$Z_{278,00.00k} = \begin{bmatrix} 4.3266 \times 10^{-4} & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 1.8048 \times 10 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 9.5228 \times 10^2 \end{bmatrix}$$

$$Z_{273,06.00k} = \begin{bmatrix} 4.0458 \times 10^{-4} & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 2.2028 \times 10 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 1.1622 \times 10^3 \end{bmatrix}$$

### 3.8 Modelo de fugacidad periódico con la temperatura

$$Z_{298,19,00h} = \begin{bmatrix} 4.1764 \times 10^{-4} & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.8697 \times 10 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 4.5889 \times 10^2 \end{bmatrix}$$

$$Z_{288,18,00h} = \begin{bmatrix} 4.1764 \times 10^{-4} & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 1.2371 \times 10 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 6.5273 \times 10^3 \end{bmatrix}$$

Podemos observar que  $\left(\prod_{i=1}^4 F_i\right) = 0.9999557 < 1$ . En consecuencia, podemos afirmar que la simulación del molinato en este sistema compartimental con el modelo de fugacidad periódico es asintóticamente estable. Esta estabilidad asegura que al largo del tiempo las fugacidades tienden a un punto de equilibrio en todos los compartimentos.

Las Figuras 3.5 y 3.6 ilustran, respectivamente, la evolución de la fugacidad y de la concentración del molinato como resultado de la simulación por el modelo descrito por las ecuaciones (3.28). En esta simulación el *tiempo de asentamiento*, es decir, el tiempo requerido para que los valores de fugacidad asiente en un valor alrededor de un valor de equilibrio es de 16,000 minutos (11 días).

Cerrada las emisiones a los 120 minutos iniciales observamos por la Figura 3.5 que las fugacidades disminuyen uniformemente en los compartimentos

aire y agua y aumenta en el sedimento hasta acercarse de los valores de la fugacidad en el aire y el agua. El valor de la fugacidad de equilibrio determinado por el modelo a los 16,000 minutos está alrededor de  $10^{-5} \mu Pa$ . El tiempo de residencia medio del molinato en los compartimentos aire, agua y sedimento en esta simulación y calculados por la ecuación (3.13) de la página 152 es de 60 horas en el aire, 74 horas en el agua y 153 horas en el sedimento.

En Figura 3.6 podemos observar que las concentraciones del molinato cambian periódicamente en el agua y en el sedimento. En el aire la concentración disminuye abruptamente después de cerrada las emisiones. En el agua la concentración del molinato disminuye más lentamente y es en el sedimento donde las concentraciones alcanzan valores máximos. En el agua y en el sedimento podemos observar mejor el comportamiento periódico de las concentraciones. Este comportamiento del molinato, en esta simulación, es consecuencia de los cambios periódicos de la temperatura en los valores de la capacidad de fugacidad del agua y del sedimento como se observa en los componentes de las matrices  $Z_i = Z(T_{z_i})$ .

Las condiciones de la simulación y las propiedades químicas del molinato explican el descenso de las curvas de concentración en el aire y en el agua. Además, la acumulación del molinato en el sedimento está asociado con el coeficiente de adsorción de este herbicida en el sedimento con un 4% de carbono orgánico. El compuesto es aplicado solamente en el aire y debido a

### 3.8 Modelo de fugacidad periódico con la temperatura

los coeficientes de transferencia y a los valores de la capacidades de fugacidad del agua y del sedimento el molinato es transferido periódicamente desde el aire hasta el sedimento.

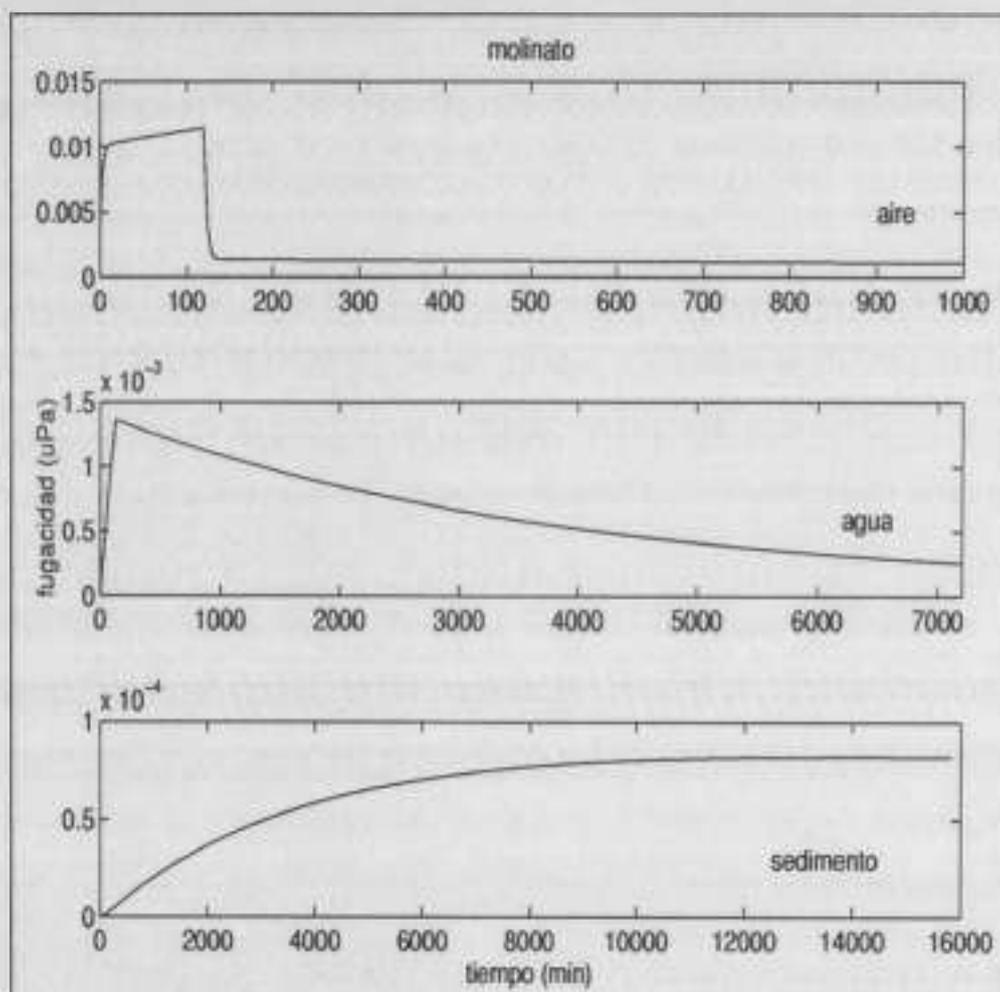
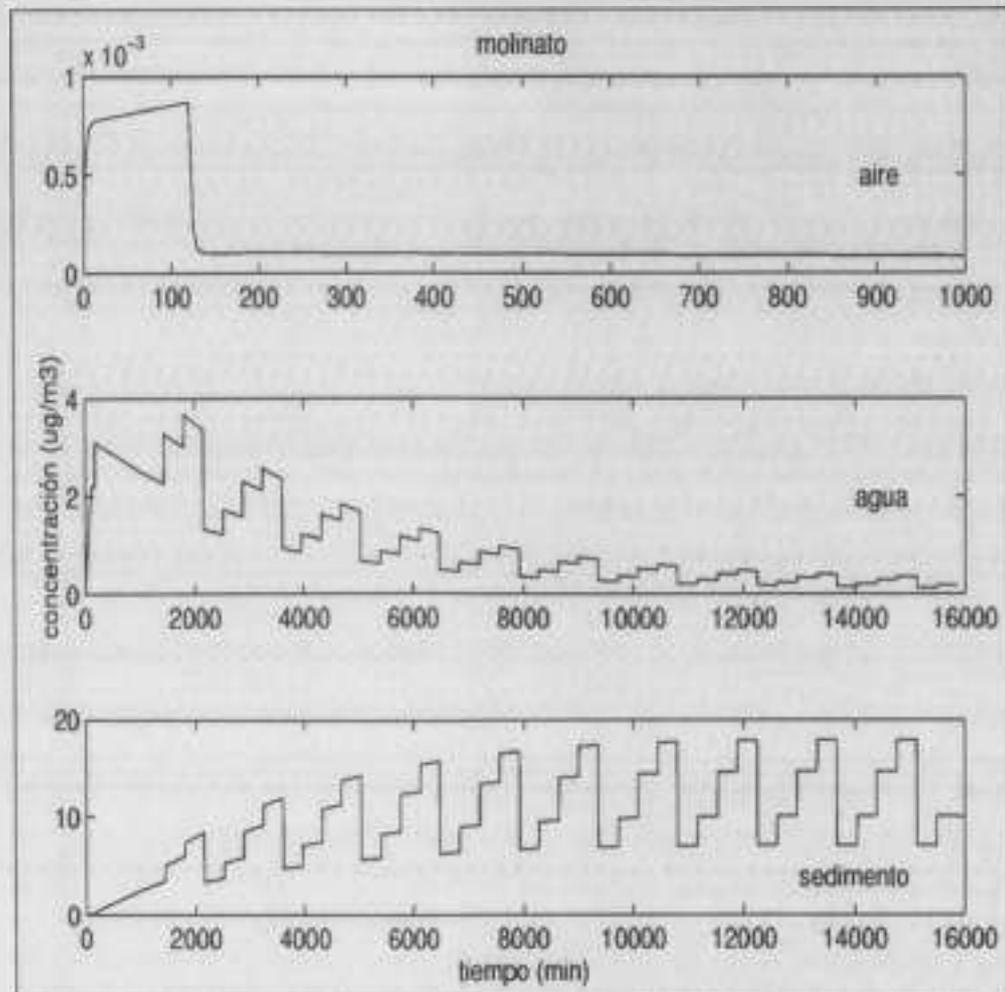


Figura 3.5: Simulación de la fugacidad del herbicida molinato en los compartimentos aire, agua y sedimento antes y después de cerrada las emisiones en el aire.



**Figura 3.6:** Simulación de la concentración del herbicida molinato en los compartimentos aire, agua y sedimento antes y después de cerrada las emisiones en el aire.



## *Conclusiones y líneas futuras*

Como conclusión general del trabajo realizado podemos señalar que hemos desarrollado un modelo basado en el concepto de fugacidad en el que hemos modelizado la fugacidad no estacionaria mediante dos sistemas dinámicos de control. El primer modelo es siempre aplicable en condiciones no estacionarias donde no hay cambios periódicos de temperatura en los distintos compartimentos del ecosistema. El segundo modelo se aplica también en condiciones no estacionarias; pero, añadimos la suposición, más real, de que hay cambios periódicos de temperatura en los compartimentos.

En el trabajo realizado, mostramos como estos cambios afectan a la matriz dinámica del modelo como consecuencia de la influencia de la temperatura en la capacidad de fugacidad de un compartimento para un determinado compuesto y probamos que los sistemas continuos y discretos son positivos y estables, lo que confiere un importante grado de seguridad para un analista en lo que concierne a la coherencia entre el problema estudiado y el modelo

propuesto.

Además, hemos demostrado la validez de los modelos y de los métodos numéricos de resolución presentando tres ejemplos de la simulación de la distribución no estacionaria de un compuesto, por los dos sistemas dinámicos discretos de control propuestos, mediante el cálculo del balance de masa por la fugacidad en un ecosistema sencillo y hipotético constituido por aire, agua y sedimento.

Cada uno de los ejemplos contienen los datos del compuesto y del ecosistema que son necesarios para que se usen los modelos propuestos en esta memoria a fin de simular la distribución no estacionaria de una aplicación o de la emisión continuada de un plaguicida o de un compuesto químico orgánico cualquiera, pero que posea una determinada presión de vapor.

Aunque las temperaturas utilizadas en la simulación de nuestro ejemplo son las mismas para todos los compartimentos, el interesado puede usar el modelo periódico cuando las temperaturas son periódicas pero distintas en cada momento para cada uno de los compartimentos, por ejemplo, la temperatura del agua a una determinada hora puede no ser exactamente la temperatura del aire.

Nuestro interés en investigar el comportamiento de los compuestos químicos, mediante la fugacidad y los sistemas dinámicos de control, no acaban en esta memoria; seguiremos trabajando con los modelos aquí presentados con el ob-

jetivo de adaptarlos al estudio del comportamiento ambiental de otros tipos de compuestos. Para las sales, por ejemplo, puede emplearse un concepto similar al de fugacidad, denominado de equivalencia, que podemos utilizar para desarrollar un nuevo modelo compartimental como un sistema dinámico de control lo cual servirá para establecer la distribución dinámica de las sales, como los nitratos, dado que estos compuestos constituyen un gran problema de salud pública y ambiental. Este modelo también puede utilizarse para estudiar la distribución de iones metálicos pesados de alta toxicidad.

Uno de los problemas de los modelos de fugacidad nivel I, II, III, IV y de los modelos de fugacidad mediante sistemas dinámicos de control es que los volúmenes de los compartimentos deben elegirse con antelación. Pero, puede surgir la necesidad de modelar la distribución no estacionaria de un compuesto químico cuando hay diluciones; es decir, cuando el volumen de uno o más compartimentos cambian con el tiempo como, por ejemplo, el cauce de un río. El planteamiento de este nuevo modelo puede necesitar del estudio de sistemas dinámicos discretos positivos en dos dimensiones.

Además, se puede estudiar también el problema que consiste en determinar los componentes de la matriz dinámica a partir de un conjunto mínimo de datos de concentraciones del compuesto en el ecosistema en estudio; es decir, dado un ecosistema y sus compartimentos, determinar el número mínimo de observaciones que son necesarias para determinar los componentes de la matriz dinámica a partir de dichas observaciones, en la literatura de siste-

mas dinámicos de control este problema es conocido como el problema de la identificación de parámetros.

Los modelos compartimentales sugieren una gran variedad de aplicaciones. En particular pensamos investigar el uso de esta clase especial de modelos en el estudio de la lixiviación de un compuesto en el suelo no saturado; pero, para ello, pensamos en combinar un modelo de flujo no estacionario de agua con un modelo compartimental donde los compartimentos son capas no saturadas del suelo y la advección es descrita por la ecuación de flujo de agua. Además, la discretización usada en esta memoria sugiere una solución numérica para el problema de determinar el tiempo de residencia de radioisótopos que se desplazan en un suelo y son descrito por modelos compartimentales.

Hemos publicado el modelo de fugacidad mediante un sistema dinámico de control en la revista *Applied Mathematical Modelling* [89] y la aplicación del dicho modelo a la simulación de la distribución de tres insecticidas en un ecosistema constituido de aire, agua y sedimento en la revista *Chemosphere* [88]. Además, hemos sometido para su publicación el modelo de fugacidad periódico con la temperatura a la revista *Environmetrics* [94].

## *Bibliografía*

- [1] G. R. CONWAY, Sustainability in agricultural development: trades-off with productivity, stability and equitability. 11th Annual AFSR/E Symposium, Michigan, Oct. 5-10, 1991.
- [2] R. L. CARSON, *Primavera Silenciosa*. Editorial Grijalbo, Barcelona, 1980.
- [3] HAYO M. G. VAN DER WERF, Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 60:81-96, 1996.
- [4] D. PIMENTEL, Amounts of pesticides reaching target pest: environmental impacts and ethics. *J. Agric. Environ. Ethics*, 8:17-29, 1995.
- [5] D. J. SEVERN Y G. BALLARD, Risk/benefit and regulations. En *Pesticides in the Soil Environment*. Book Series No. 2, Soil Science Society of America, Madison, WI, 467-491, 1990.

## Bibliografía

---

- [6] H. J. B. EMANS, M. A. BEEK Y J. B. H. J. LINDERS, Evaluation system for pesticides (ESPE) 1. Agricultural pesticides. Rep. No. 679101004, National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM), Bilthoven, Netherlands, 1992.
- [7] J. B. H. J. LINDERS Y R. LUTTTIK, Uniform system for the evaluation of substances, V. ESPE, Risk Assessment for Pesticides. *Chemosphere*, 31:3237-3247.
- [8] J. A. MULLINS, R. F. CARSEL, J. E. SCARBROUGH Y A. M. IVERY, PRZM-2: A Model for Predicting Pesticides Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones: User Manual for Realease 2.0, Environmental Protection Agency, Environ. Res. Lab., Athens, GA. Reprt No. EPA/600/R-93/046, 1995.
- [9] E. BACCI, *Ecotoxicology of Organic Contaminants*. Lewis Publishers, Boca Raton, Fl, 1994.
- [10] C. M. HIMEL, H. LOATS Y G. W. BAILEY, Pesticide Sources to the Soil and Principles of Spray Physics. En *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Eds. H. H. Cheng, G. W. Bailey, R. E. Green y W. F. Spencer, Soil Society of America, Inc. Madison, WI, 1990.

## Bibliografía

---

- [11] D. DECOURSEY, Editor of the Proceedings International Symposium on Water Quality Modeling of Agricultural Nonpoint Source. Logan, Utha, June 20, 1998. En T. C. BARFIELD, C. T. HAAN Y D. E. STORM, *Why Model ?*. Proceeding of the CREAMS/GLEAMS Symposium, Athens, Georgia, September, 27-29, 1989.
- [12] C. T. BARFIELD, C. T. HAAN Y D. E. STORM, *Why Model ?*. Proceeding of the CREAMS/GLEAMS Symposium, Athens, Georgia, September, 27-29, 1989.
- [13] H. H. CHENG, *Pesticides in the Soil Environmental: Processes, Impacts, and Modeling*. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1990.
- [14] R. J. WAGENET Y P. S. C. RAO, Modeling Pesticide Fate in Soils. En H. H. CHENG, *Pesticides in the Soil Environmental: Processes, Impacts, and Modeling*. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1990.
- [15] D. R. WAUCHOPE Y M. J. DUFFEY, Symposium: Role of Modeling Regulatory Affairs. Weed Science Society of America, February 4, *Weed Tech.*, 6:669-759, 1991.
- [16] P. L. ZUBKOFF, *Simulation Modeling for Integrating Environmental Fate Data with Environmental Assessment for Pesticides*, Capítulo 28

## Bibliografía

---

- de *Agrochemical Environmental Fate: State of the Art*. Eds. Marguerite L. Leng, Elizabeth M. K. Leovey, Paul L. Zubkoff, Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 1995.
- [17] L. D. MEYER, Y W. H. WISCHMEIER, Mathematical simulation of the process of soil erosion by water. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, 12(6):754-758, 1969.
- [18] W. H. WISCHMEIER Y W. H. SMITH, Predicting Rainfal Erosion Losses: a guide to conservation planning. USDA, Handbook No. 537, 1978.
- [19] L. LANE, WEEP model. Paper presented at Quebec City meeting, 1989. En T. C. BARFIELD, C. T. HAAN Y D. E. STORM, *Why Model ?*. Proceeding of the CREAMS/GLEAMS Symposium, Athens, Georgia, September, 27-29, 1989.
- [20] W. KNISEL, CREAMS: a field-scale model for chemicals, runoff, and erosion from agricultural management systems. USDA Conservation Research Report No. 26, 1980.
- [21] J. P. VILLENEUVE, O. BANTON, P. LAFRANCE Y P. G. C. CAMPBELL, En W. VAN DUIJVENBOODEN Y H. G. WAEGENINGH, *Vulnerability of Soil and Graoundwater to Pollutants*, Proceedings and Information No. 38. Eds. TNO Committee on Hydrological Research: Hague, Netherlands, 1987.

## Bibliografía

---

- [22] M. BONAZOUNTAS Y J. WAGNER, SESOIL: A Seasonal Soil Compartment Model, Office of Toxic Substances, U. S. EPA, Washington, DC, 1981.
- [23] P. M. TILLOTSON, D. D. FONTAINE, E. J. MARTIN, D. A. LASKOWSKI Y G. J. MCRAE, Probabilistic Groundwater Exposure Assessment Using GRASP: a geographically based risk analysis system for pesticide. En *Agrochemical Environmental Fate: State of the Art*. Eds. M. L. Leng, E. M. K. Leovey y P. L. Zubkoff. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 1995.
- [24] L. ALLER, T. BENNET, J. H. PETTY Y G. HACKETT, DRASTIC: a standardized system for evaluating groundwater pollution potential using hydrogeologic settings. USEPA 600/2-85-018. U. S. Gov. Print. Office, Washington, DC, 1987.
- [25] D. L. NOFZINGER AND A. G. HORNSBY, CMLS94, Chemical Movement in Layred soil: User's Manual, Release 2. Division of Agricultural and Natural Resources, Oklahoma State University, 1994.
- [26] T. C. HANN, D. L. NOFZINGER Y M. GREGORY, An agricultural chemical evaluation and management system. *J. Agric. Eng. Res.*, 56:301-312, 1993.

## Bibliografía

---

- [27] C. W. RICHARDSON Y D. A. WRIGHT, WGEN: a model for generating daily weather variables. USDA, Agricultural Research Service, ARS-8, 1984.
- [28] D. I. GUSTAFSON, New advances in predicting pesticides fate and transport. En A. COPIN, G. HOUINS, L. PUSSEMIER Y J. F. SALEMBIER, Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects. European Study Service, Rixensart, Belgium, 1994.
- [29] EPPO, Decision-making scheme for the environmental risk assessment of plant protection products, Capítulo 3. Soil. EPPO Bull., 23:27-49, 1993.
- [30] J. BEAR, *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Dover Publications, Inc., New York, 1988.
- [31] D. MACKAY Y S. PATERSON, Calculating fugacity. *Environ. Sci. Technol.*, 15:1006-1014, 1981.
- [32] D. MACKAY Y S. PATERSON, Fugacity revisited. *Environ. Sci. Technol.*, 16:654A-660A, 1982.
- [33] J. GUINÉE Y R. HEIJUNGS, A proposal for the classification of toxic substances with the framework of life cycle assesement of products. *Chemosphere*, 26(10):1925-1944, 1993.

## Bibliografía

---

- [34] D. MACKAY, *Multimedia Environmental Models: the fugacity approach*. Lewis Publishers, Ann Arbor, MI, 1991.
- [35] THE MATHWORKS, INC., *Matlab: edición de estudiante, versión 4*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992.
- [36] G. N. LEWIS, The law of physico-chemical change. *Proc. Amer. Acad. Sci.*, 34:49, 1901.
- [37] R. KÜHNE, C. BREITKOPF Y G. SCHÜÜRMAN, Error propagation in fugacity level III models in the case of uncertain physicochemical compound properties, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(10):2067-2069, 1997.
- [38] D. MACKAY, A. D. GUARDO, S. PATERSON, G. KICSI Y C. E. COWAN, Assessing the fate of a new and existing chemicals: a five-stage process. *Environ. Toxicol. and Chem.*, 15(9):1618-1626, 1996.
- [39] REPORT OF THE OECD WORKSHOP ON THE APPLICATION OF SIMPLE MODELS FOR ENVIRONMENTAL EXPOSURE ASSESSMENT. Environment Monographs 69, Paris, 1993.
- [40] EUROPEAN CENTER FOR ECOTOXICOLOGY AND TOXICOLOGY OF CHEMICALS. Estimating environmental concentrations of chemicals using fate and exposure models. Technical Report 50, Brussels, 1992.

## Bibliografía

---

- [41] A. O. BATURONE, *Control por Computador: descripción interna y diseño óptimo*. Boixareu Editores, Barcelona, 1991.
- [42] K. OGATA, *Ingeniería de Control Moderna*. Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A., Mexico, 1993.
- [43] G. L. ATKINS, *Multicompartment models for biological systems*. Methuen Ed., London, 1969.
- [44] C. COBELLI Y G. ROMANIN-JACUR, Structural identifiability of strongly connected biological compartmental systems. *Med. and Biol. Eng.*, 13:831-838, 1975.
- [45] C. COBELLI Y G. ROMANIN-JACUR, Controllability, observability and structural identifiability of multi input and multi output biological compartmental systems. *IEEE Trans. Biomedical Engineering*, BME-23:93-100, 1976.
- [46] H. MAEDA, S. KODAMA Y F. KAJIYA, Compartmental system analysis: realization of a class of linear systems with physical constraints. *IEEE Trans. on Circuits and Systems*, CAS-24(1):8-14, 1977.
- [47] C. COBELLI Y J. DiSTEFANO III, Parameter and structural identifiability concepts and ambiguities: a critical review and analysis. *J. Am. Physi. Soc.*, 239:7-24, 1980.

## Bibliografía

---

- [48] A. BERMAN Y R. J. PLEMMONS, *Nonnegative Matrices in the Mathematical Sciences. Classics in Applied Mathematics*, SIAM, Philadelphia, 1994.
- [49] D. G. LUENBERGER, *Introduction to Dynamic Systems*. John Wiley, New York, NY, 1979.
- [50] B. D. O. ANDERSON, New developments in the theory of positive systems. *Progr. Systems Control Theory*, 22:17-36, 1997.
- [51] Y. OHTA, H. MAEDA Y S. KODAMA, Reachability, observability, and realizability of continuous-time positive systems. *SIAM J. Control and Optimization*, 22:171-180, 1984.
- [52] L. FARINA, Necessary conditions for positive realizability of continuous-time linear systems. *Systems and Control Letters*, 25:121-124, 1995.
- [53] J. M. ORTEGA *Matrix Theory: a second course*. Plenum Press, New York, 1989.
- [54] J. Z. HEARON, Theorems on linear systems. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 108:36-67, 1963.
- [55] M. E. VALCHER, Controllability and reachability criteria for discrete time positive systems. *Int. J. Control*, 65(3):511-536, 1996.

## Bibliografía

---

- [56] P. G. COXSON Y H. SHAPIRO, Positive input reachability and controllability of positive systems. *Linear Algebra and its App.*, 94:35-53, 1987.
- [57] R. A. HORN Y C. R. JOHNSON, *Matrix Analysis*. Cambridge University Press, 1985.
- [58] K. OGATA, *Sistemas de Control en Tiempo Discreto*. Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A., Mexico, 1996.
- [59] J. J. D'AZZO Y C. H. HOUPIS, *Linear System Analysis and Design*. MacGraw-Hill International, 1981.
- [60] O. YENIGÜN Y D. SOHTORINK, Calculations with the level II fugacity model for selected organophorus insecticides. *Water, Air and Soil Pollution*, 84:175-185, 1985.
- [61] W. J. WEBER JR Y F. A. DIGIANO, *Process Dynamics in Environmental Systems*. John Wiley and Sons, Inc, New York, 1996.
- [62] B. M. Mahan y J. Myers, *Química: curso universitario*. Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.
- [63] S. GLASSTONE, *Termodinámica para Químicos*. Ed. Aguilar, Madrid, 1970.
- [64] S. GLASSTONE, *Tratado de Química Física*. Ed. Aguilar, Madrid, 1957.

## Bibliografía

---

- [65] M. A. SAAD, *Termodinámica: teoría y aplicaciones técnicas*. Ediciones Urano, Bilbao, 1974.
- [66] R. C. REID, J. M. PRAUSNITZ Y T. K. SHERWOOD, *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, New York, 1987.
- [67] E. E. KENAGA, Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 4:26-38, 1980.
- [68] W. J. LYMAN, W. F. REEHL AND H. D. ROSENBLATT, *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, American Chemical Society, Washington, DC, 1982.
- [69] W. B. NEELY, D. R. BRANSON G. E. BLAU, The use of the partition coefficient to measure the bioconcentration potential of organic chemicals in fish. *Environ. Sci. Technol.*, 8:1113-1115, 1974.
- [70] G. D. VEITH, D. L. DEFoe Y B. V. BERGSTEDT, Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish. *J. Fish. Res. Board Ca.*, 36:1040-1048, 1979.
- [71] D. W. HAWKER Y D. W. CONNELL, Bioconcentration of lipophilic compounds by some aquatic organisms. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 11:184-189, 1986.

## Bibliografía

---

- [72] B. R. BIRD, W. E. STEWART Y E. N. LIGHTFOOT *Fenómenos de Transporte*. Reverté, Barcelona, 1980.
- [73] A. L. HINES Y R. N. MADDOX, *Mass Transfer: fundamentals and applications*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1985.
- [74] M. M. CLARK, *Transport Modeling for Environmental Engineers and Scientists*. Jhon Wiley and Sons, New York, 1996.
- [75] C. R. REID Y K. T. SHERWOOD, *The Properties of Gases and Liquids: Their estimation and correlation*. McGraw-Hill, New York, 1987.
- [76] W. A. JURY, W. R. GARDNER Y W. H. GARDNER, *Soil Physics*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1991.
- [77] S. WU Y P. M. GSCHWEND, Numerical of sorption kinetics of organic compounds to soil and sediment particles. *Water Resour. Res.*, 24(8):1373-1383, 1988.
- [78] S. WU Y P. M. GSCHWEND, Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediment and soils. *Environ. Sci. Technol.*, 20:717-725, 1986.
- [79] V. ZITKO Y D. W. MCLEESE, Evaluation of Hazards of Pesticides Used in Forest Spraying to the Aquatic Environment. Canadian Technical Report of Fisheries Aquatic Sciences, Government of Canada, 1980.

## Bibliografía

---

- [80] M. RIEDERER, Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage-atmosphere system: discussion of a fugacity based model. *Environ. Sci. Technol.*, 24:829-837, 1990.
- [81] L. L. MCCONNELL, E. NELSON, C. P. RICE, J. E. BAKER, W. E. JOHNSON, J. A. HARMAN Y K. BIALEK, Chlorpyrifos in the air and surface water of chesapeake bay: predictions of atmospheric deposition fluxes. *Environ. Sci. Technol.*, 31:1390-1398, 1997.
- [82] J. TOLLS Y M. S. MCLACHLAN, Partitioning of semivolatile organic compounds between air and *Lolium multiflorum* (Welsh Ray Grass). *Environ. Sci. Technol.*, 28:159-166, 1994.
- [83] R. L. MADDALENA, T. E. MCKONE, D. W. LAYTON Y D. P. H. HSIEH, Comparison of multi-media transport and transformation models: regional fugacity model vs. CalTOX. *Chemosphere*, 30(5):869-889, 1995.
- [84] G. C. PRATT, P. E. GERBEC, S. K. LIVINGSTON, F. OLIAEI, G. L. BOLLWEG, S. PATERSON Y D. MACKAY, A indexing system for comparing toxic air pollutants based upon their potential environmental impacts. *Chemosphere*, 27:1359-1379, 1993.
- [85] C. E. COWAN, D. MACKAY, T. C. J. FEIJTEL, D. VAN DE MEENT, A. DI GUARDO, J. DAVIES Y N. MACKAY, *The multimedia fate model:*

## Bibliografía

---

- a vital tool for predicting the fate of chemicals*. SETAC, Pensacola, FL, 1995.
- [86] J. DEVILLERS Y S. BIENSTEIN, CHEMFRANCE: A regional level III fugacity model applied to France. *Chemosphere*, 30(3): 457-476, 1995.
- [87] S. PATERSON Y D. MACKAY, The fugacity concept in environmental modelling. In *The Handbook of Environmental Chemistry*. Ed. O. Hutzinger, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985.
- [88] L. C. PARÁIBA, J. M. CARRASCO Y R. BRU, Level IV fugacity model by continuous time control system. *Chemosphere*, 38(8):1763-1775, 1999.
- [89] R. BRU, J. M. CARRASCO Y L. C. PARÁIBA, Unsteady state fugacity model by a dynamic control system. *Applied Mathematical Modelling* 22:485-494, 1998.
- [90] F. WANIA Y D. MACKAY, A global distribution model for persistent organic chemicals. *the Science of the Total Environment*, 160/161:211-232, 1995.
- [91] F. WANIA Y D. MACKAY, Transport of contaminants to the Arctic: partitioning, processes and models. *the Science of the Total Environment*, 160/161:25-38, 1995.

## Bibliografía

---

- [92] R. BRU Y V. HERNÁNDEZ, Structural properties of discrete-time linear positive periodic systems. *Linear Algebra and its App.*, 121:171-183, 1989.
- [93] R. BRU, J. J. CLIMENT Y C. R. JOHNSON, On the Perron eigenvalue of a block cocyclic pair of nonnegative matrices. *Linear Algebra and its App.*, 236:231-243, 1996.
- [94] L. C. PARAÍBA, R. BRU Y J. M. CARRASCO, Fugacity model by a temperature periodical control system. *Environmetrics*. (En revisión por la citada revista).
- [95] J. STAUDINGER Y P. V. ROBERTS, A critical review of Henry's law constants for environmental applications. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 26:305-397, 1996.
- [96] J. M. CARRASCO, C. SABATER, J. L. ALONSO, J. GONZALEZ, S. BOTELLA, I. AMOROS, M. J. IBAÑEZ, H. BOIRA Y J. FERRER, Molinate decontamination processes in effluent water from rice fields. *the Science of the Total Environment*, 123/124:219-232, 1992.





EMBRAPA

427

FICHA DO LIVRO

AUTOR

PARAÍBA, Lourival Costa

TÍTULO: Modelización de la fugacidad mediante sistemas dinámicos discretos. Tesis Doctoral.

DEVOLVER EM

NOME DO LEITOR

EMBRAPA

AINFO / CNPMA

EMBRAPA  
AINFO / CNPMA

