

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA**

**Posgrado en Química**



**Casa abierta al tiempo**

**“REDUCCIÓN DE UN MODELO ATMOSFÉRICO PARA LA ZONA  
METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO”**

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR

FÍS. MARCO ANTONIO MORA RAMÍREZ

COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS

México, D. F.

Primavera de 2011



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA**

**Posgrado en Química**



**Casa abierta al tiempo**

**“REDUCCIÓN DE UN MODELO ATMOSFÉRICO PARA LA ZONA  
METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO”**

TESIS DOCTORAL PRESENTADA POR

FÍS. MARCO ANTONIO MORA RAMÍREZ

COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
EN DOCTOR EN CIENCIAS

JURADO CALIFICADOR

DR. AGUSTÍN GARCÍA REYNOSO

PRESIDENTE

DRA. ROSA MARÍA VELASCO BELMONT

VOCAL Y DIRECTOR

DR. LUIS GERARDO RUÍZ SUAREZ

SECRETARIO

México, D. F.

Marzo de 2011



Tesis sustentada por  
Fís. Marco Antonio Mora Ramírez  
como requisito parcial para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias.

Aceptada por el

---

Dra. Rosa María Velasco Belmont  
Vocal y Director

---

Dr. Agustín García Reynoso  
Presidente

---

Dr. Luis Gerardo Ruíz Suarez  
Secretario

---

Dr  
Jefe del Departamento

11 de Marzo de 2011



Sean estas palabras de agradecimiento dedicadas a las personas que de forma desinteresada me brindaron su apoyo y colaboración en formas diversas durante mis estudios de posgrado. Quiero primeramente agradecer, a mis padres, por su ayuda y consejos en todo momento. A Gaby, por escuchar una y otra vez, el planteamiento de problemas de carácter atmosférico. También a la Dra. Rosa María Velasco Belmont por sus asesorías y comentarios a lo largo de este proyecto. Y por último, al Dr. Epaminondas Mastorakos, del departamento de ingeniería química de la Universidad de Cambridge, UK, cuya colaboración se ve reflejada en algunas secciones de esta tesis.

*dum spiro sperum*  
... *While I breath I hope.*





# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. La atmósfera . . . . .	1
1.1.1. La química de los gases en la troposfera . . . . .	2
1.2. El estudio de la atmósfera . . . . .	10
1.2.1. Mecanismos químicos de reacción . . . . .	13
1.3. Motivación . . . . .	15
<b>2. El mecanismo CB05 para la ZMVM</b>	<b>17</b>
2.1. Antecedentes . . . . .	17
2.2. El mecanismo CB05 . . . . .	19
2.2.1. Tasas fotolíticas . . . . .	26
2.2.2. Tasas termoquímicas . . . . .	28
<b>3. Marco teórico</b>	<b>39</b>
3.1. El método CSP . . . . .	39
3.2. Ejemplo 1. Mecanismo Hipotético . . . . .	51
3.3. Ejemplo 2. La formación del HBr . . . . .	53
<b>4. Resultados</b>	<b>65</b>
4.1. El criterio de los tiempos de vida . . . . .	65
4.2. Apuntadores locales e integrados . . . . .	68
4.3. Solución numérica del mecanismo reducido. . . . .	72
4.4. Reacciones más rápidas, índice de importancia y participación . . . . .	82
<b>5. Conclusiones y perspectivas</b>	<b>87</b>
<b>A. Anexo 1</b>	<b>89</b>
A.1. Ecuaciones diferenciales del mecanismo CB05 . . . . .	89
<b>Bibliografía</b>	<b>101</b>



# Índice de Tablas

1.1. Proporciones y concentraciones típicas de algunos gases en la atmósfera. Datos de 2001-2003 <a href="http://www.atmosphere.mpg.html">http:// www.atmosphere.mpg.html</a> . . . . .	3
2.1. Versiones del mecanismo Carbon Bond. La última versión actualizada es el CB05 . . . . .	18
2.2. Especies en el mecanismo CB05. Las especies marcadas con (*), representan las nuevas especies incluidas en CB05 no contempladas en CBIV, éstas especies permiten incluir la química de terpenos (TERP), aldehídos mayores (ALD2, ALDX), y alcanos simples (ETHA, CH <sub>4</sub> ) . . . . .	19
2.3. Reacciones en el mecanismo CB05 . . . . .	19
2.4. Se muestran el número de especies y reacciones en el mecanismo CB05; especies orgánicas, inorgánicas, las reacciones fotoquímicas y termoquímicas. . . . .	24
2.5. En el mecanismo CB05 intervienen ( $i = 1, \dots, 23$ ) reacciones de tipo fotoquímico. Las tasas fotolíticas, $j_i$ , dependen del tipo y cantidad de radiación disponible. Las secciones eficaces de absorción y eficiencia cuántica se interpolan en cada caso a partir de bases de datos del programa (a) SAPRC99 [1] y (b) IUPAC2005 [2], ver detalles en la tabla 2.3. . . . .	27
2.6. Correlaciones para las tasas fotolíticas obtenidas del mecanismo CBIV [3] . . . . .	28
2.7. Constantes de rapidez de reacción en el mecanismo CB05 para las 5, 12 y 19 hrs. Las unidades son $ppm^{-n}$ y $min^{-1}$ . . . . .	36
2.8. Concentraciones iniciales [ppm] con VOC/NOx=0.56 para el mecanismo CB05. . . . .	37
3.1. Tasas y concentraciones iniciales para el mecanismo hipotético . . . . .	52
3.2. Constantes de rapidez de reacción del mecanismo para la formación del HBr. Los datos fueron obtenidos de NIST Chemical Kinetics Database, 2000 . . . . .	55
3.3. Las tasas de rapidez de reacción se reescalan con la constante $k_1$ a T=600K. . . . .	56
3.4. Condiciones iniciales para el mecanismo HBr. Unidades: $molec/cm^3$ . . . . .	56
3.5. Muestra las especies ordenadas con base en el valor de los apuntadores integrados, $\bar{D}(n)$ . Para el caso de $M = 1$ el candidato para aplicar la aproximación de estado estacionario es el H·, mientras que para el caso $M = 2$ la especies H· y Br· son los candidatos a especies estacionarias. . . . .	61
4.1. Variación del orden de magnitud de los tiempos de vida, $\tau [min]$ , para las especies en el mecanismo CB05. . . . .	68
4.2. Magnitud de los apuntadores locales en el mecanismo CB05. Los datos reportados consideran $M = 11$ aproximaciones estacionarias. . . . .	70
4.3. Apuntadores integrados $\bar{D}(n)$ del mecanismo CB05. . . . .	70

4.4. Las reacciones que se encargan de destruir las primeras $M=6$ especies estacionarias se muestran ordenadas de acuerdo al índice de reacción, $H_k^m$ . De izquierda a derecha, las primeras contribuyen en mayor medida a que las especies estacionarias correspondientes lleguen al equilibrio. . . . .	82
4.5. Reacciones más importantes para cada uno de los modos de reacción rápidos $M=6$ , considerando $\varepsilon_p < 10^{-5}$ . . . . .	86
A.1. Sistema de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias para el mecanismo CB05 . . . . .	90

# Índice de figuras

1.1. Capas de la Atmósfera . . . . .	2
1.2. Representación esquemática del camino de formación del ozono, en ausencia (izquierda) y presencia de VOC (derecha) respectivamente. . . . .	4
1.3. Dos caminos de reacción para un hidrocarburo aromático, p-Xyleno, cuando reacciona con OH. . . . .	8
1.4. Representación esquemática de los distintos módulos que componen un modelo matemático. . . . .	11
2.1. Tasas fotolíticas promedio en CB05 bajo condiciones de la ZMVM. . . . .	28
2.2. Variación diurna de las tasas fotolíticas del $O_3$ y $NO_3$ . . . . .	29
2.3. Variación de las tasas fotolíticas de las especies $NO$ , $NO_2$ , $O_3$ , $O$ y $O_1D$ , considerando condiciones de radiación de la ZMVM. . . . .	30
2.4. Variación de las tasas fotolíticas de las especies $OH$ , $HO_2$ , $H_2O_2$ , $NO_3$ y $N_2O_5$ , considerando condiciones de radiación de la ZMVM. . . . .	31
2.5. Variación de las tasas fotolíticas de las especies $HONO$ , $HNO_3$ , $PNA$ , $CO$ y $FORM$ , considerando condiciones de radiación de la ZMVM. . . . .	32
2.6. Variación de las tasas fotolíticas de las especies $ALD_2$ , $C_2O_3$ , $PAN$ , $ALDX$ y $CXO_3$ , considerando condiciones de radiación de la ZMVM. . . . .	33
2.7. Perfil de temperatura en la Zona Metropolitana del valle de México, para julio de 2006. Promedio horario de las 15 estaciones de la REDMET . . . . .	34
2.8. Tasas promedio de cada una de las reacciones en CB05 bajo condiciones de la ZMVM. . . . .	35
2.9. Velocidades de reacción promedio para las reacciones del mecanismo CB05. Considerando condiciones de la ZMVM. . . . .	38
3.1. Muestra el algoritmo en bloques para identificar las especies estacionarias en un primer paso y posteriormente construir un mecanismo reducido. . . . .	48
3.2. Muestra las soluciones numéricas de las especies del mecanismo hipotético. Las concentraciones cambian de manera suave. En los primeros segundos se incrementa la concentración del Z a costa de una disminución en la concentración de las otras dos especies. . . . .	53
3.3. Variación de la concentración de la especie X durante el período de simulación, 5-19 hrs. después de media noche. (a) La figura de arriba muestra la comparación para la especie X de la solución numérica del mecanismo original y el mecanismo reducido. (b) El error relativo porcentual entre ambas soluciones numéricas, a saber la del mecanismo original (hipotético) y la del mecanismo reducido con $M = 1$ aproximaciones estacionarias. . . . .	54

3.4.	Diagrama esquemático que muestra las diferentes etapas del mecanismo de reacción para la formación del HBr. Las especies Br y H son intermediarios. . . . .	55
3.5.	Se muestra la solución numérica del mecanismo de reacción para la formación del HBr. Vemos que la concentración de HBr aumenta, mientras que la concentración de las especies $H_2$ y $Br_2$ disminuye. Los intermediarios siempre se encuentran en una proporción baja respecto a las demás especies . . . . .	58
3.6.	Tiempos de vida como función del tiempo para cada una de las especies. . . . .	60
3.7.	Ordenes de magnitud de los tiempos de vida de las especies. En este caso $y_1, y_2, y_3, y_4$ y $y_5$ , corresponden a las concentraciones de Br, $Br_2$ , HBr, H y $H_2$ respectivamente. . . . .	60
3.8.	Se muestra una comparación de las soluciones numéricas del mecanismo completo (triángulo) y el mecanismo reducido (cuadro) para las especies (a) Br y (b) $Br_2$ . Se considera una sola aproximación de estado estacionario, $M = 2$ . . . . .	62
3.9.	Se muestra una comparación de las soluciones numéricas del mecanismo completo (triángulo) y el mecanismo reducido (cuadro) para las especies (a) HBr y (b) H. Se considera una sola aproximación de estado estacionario, $M = 2$ . . . . .	63
3.10.	Se muestra una comparación de las soluciones numéricas del mecanismo completo (triángulo) y el mecanismo reducido (cuadro) para la especie $H_2$ . Se considera una sola aproximación de estado estacionario, $M = 2$ . . . . .	64
4.1.	Variación de los tiempos de vida durante el período de simulación, 5-19 hrs. después de media noche. (a) Las especies $O_3$ (cuadro) y $NO_2$ (triángulo) muestran tiempos de vida similares durante el período de simulación. (b) La especie OH (triángulo) tiene un tiempo de vida pequeño durante toda la simulación . . . . .	66
4.2.	Variación de los tiempos de vida durante el período de simulación, 5-19 hrs. después de media noche. (a) La especie $HO_2$ tiene un valor intermedio de tiempo de vida durante el período de simulación. (b) Muestra la variación del tiempo de vida para la especie $SO_2$ . Este representa el más grande de los tiempos de vida de todas las especies. . . . .	67
4.3.	Apuntadores locales para algunas especies en el mecanismo CB05. Se han considerado once especies estacionarias, $M = 11$ . . . . .	69
4.4.	Se compara la solución numérica del mecanismo reducido contra la solución numérica del mecanismo original. Se consideraron tres aproximaciones, $M=6, M=11$ y $M=16$ , especies estacionarias. La $x$ corresponde a la solución numérica del mecanismo completo y el triángulo, cuadrado y círculo corresponden a $M=6, M=11$ y $M=16$ respectivamente. Se muestran las concentraciones de las especies (a) NO y (b) $NO_2$ . . . . .	73
4.5.	Se compara la solución numérica del mecanismo reducido contra la solución numérica del mecanismo original. Se consideraron tres aproximaciones, $M=6, M=11$ y $M=16$ , especies estacionarias. La $x$ corresponde a la solución numérica del mecanismo completo y el triángulo, cuadrado y círculo corresponden a $M=6, M=11$ y $M=16$ respectivamente. Se muestran las concentraciones de las especies (a) $O_3$ y (b) OH . . . . .	74
4.6.	Se compara la solución numérica del mecanismo reducido contra la solución numérica del mecanismo original. Se consideraron tres aproximaciones, $M=6, M=11$ y $M=16$ , especies estacionarias. La $x$ corresponde a la solución numérica del mecanismo completo y el triángulo, cuadrado y círculo corresponden a $M=6, M=11$ y $M=16$ respectivamente. Se muestran las concentraciones de las especies (a) $HO_2$ and (b) $SO_2$ . . . . .	75
4.7.	Error porcentual en la solución numérica de la especie NO. Considerando tres aproximaciones: (a) $M=06$ , (b) $M=11$ and (c) $M=16$ . . . . .	76

4.8. Error porcentual en la solución numérica de la especie $\text{NO}_2$ . Considerando tres aproximaciones: (a) $M=06$ , (b) $M=11$ and (c) $M=16$ . . . . .	77
4.9. Error porcentual en la solución numérica de la especie $\text{O}_3$ . Considerando tres aproximaciones: (a) $M=06$ , (b) $M=11$ and (c) $M=16$ . . . . .	78
4.10. Error porcentual en la solución numérica de la especie $\text{OH}$ . Considerando tres aproximaciones: (a) $M=06$ , (b) $M=11$ and (c) $M=16$ . . . . .	79
4.11. Error porcentual en la solución numérica de la especie $\text{HO}_2$ . Considerando tres aproximaciones: (a) $M=06$ , (b) $M=11$ and (c) $M=16$ . . . . .	80
4.12. Error porcentual en la solución numérica de la especie $\text{SO}_2$ . Considerando tres aproximaciones: (a) $M=06$ , (b) $M=11$ and (c) $M=16$ . . . . .	81
4.13. Esquema de los elementos del índice de importancia. Los puntos hacia el rojo representan la participación de la reacción correspondiente en la producción de alguna especie para el mecanismo reducido. . . . .	84
4.14. Índice de participación considerando $M = 6$ modos rápidos . . . . .	85





# Resumen

El interés principal de este trabajo de investigación se centra en el desarrollo de una herramienta de utilidad para reducir la complejidad de mecanismos químicos que actualmente se utilizan en algunos modelos de calidad del aire. Primero, mostramos un estudio de dos métodos que nos permiten clasificar las especies de acuerdo a la velocidad que tienen para reaccionar en el mecanismo bajo un conjunto de condiciones de operación. El primer método es conocido como tiempos de vida y el segundo como el método CSP (computational singular perturbation). Ambos métodos permiten cierta simplificación del mecanismo de reacción. En particular en este trabajo hemos considerado al mecanismo de reacción Carbon Bond, o simplemente CB05, en un modelo de caja fotoquímica, con ciertos parámetros que pretenden representar condiciones de la Zona Metropolitana del Valle de México. Esto significa introducir el perfil de temperatura y las condiciones fotolíticas en las tasas de rapidez de reacción del mecanismo en ambas aproximaciones. Comparamos ambos criterios y observamos que el método CSP constituye un criterio robusto para seleccionar especies estacionarias por medio de los apuntadores integrados. Nuestros resultados muestran que no obstante que el mecanismo CB05 es per se un mecanismo agrupado, es posible obtener un mecanismo con un menor número de especies y reacciones que logra reproducir con buena precisión las concentraciones de las especies en el intervalo de simulación. Por último, la información que provee el método CSP permite construir los índices de reacción, importancia y participación. Estos índices sugieren algún grado de reducción posterior, que permite mejorar la eficiencia computacional (y explorar la construcción de un mecanismo reducido global). Así mismo, pensamos que es posible utilizar esta técnica para modelar escenarios atmosféricos reales, reduciendo el número de especies y reacciones en los mecanismos de reacción atmosférica, haciendo posible contar con mecanismos de un tamaño manejable que permitan dar predicciones confiables.



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. La atmósfera

El estudio de la química atmosférica como disciplina científica se remonta al siglo XVIII cuando el objetivo era identificar los componentes químicos de la atmósfera, nitrógeno, oxígeno, agua, dióxido de carbono, y gases nobles. A finales del siglo XIX y principios del XX la atención se enfocó en las especies trazadoras (trazadores), que están presentes en cantidades muy pequeñas ( $1\mu\text{mol/mol}$ ), aproximadamente el 1% del volumen total de la atmósfera. Éstas juegan un papel preponderante en fenómenos como: el smog fotoquímico, deposición ácida, destrucción de ozono estratosférico, y cambio climático.

La atmósfera terrestre se caracteriza por variaciones de la temperatura y la presión con la altura. De hecho, la variación del perfil de temperatura promedio con la altura es la base para distinguir las capas en que se divide la atmósfera, ver Fig.1.1.

- Troposfera. Es la capa más baja de la atmósfera, y comienza desde la superficie de la tierra hasta la tropopausa que está de 10 a 15 km de altura dependiendo de la latitud y la época del año, se caracteriza por una disminución de la temperatura con la altura.
- Estratosfera. Se extiende desde la tropopausa hasta la estratopausa (aprox. 45 a 55 km altitud); la temperatura aumenta con la altura.
- Mesosfera. A partir de la estratopausa hasta la mesopausa (aprox. 80 a 90 km de altura); la temperatura disminuye con la altura.
- Termosfera. La región arriba de la mesopausa; se caracteriza por altas temperaturas que son consecuencia de la absorción de radiación por parte del  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ .
- Exosfera. Corresponde a la región más externa de la atmósfera ( $> 500\text{km}$  de altura), donde las moléculas de gas con suficiente energía pueden escapar del campo gravitacional terrestre.

La troposfera es la capa atmosférica más delgada, pero a pesar de ello contiene alrededor del 80% del total de la masa atmosférica y casi todo el vapor de agua que se encuentra en la atmósfera. En la troposfera, la temperatura decrece casi linealmente con la altura, para aire seco tenemos un decremento aproximado de  $9.7\text{ K km}^{-1}$ . En la troposfera pueden distinguirse dos capas que se caracterizan por comportamientos diferentes a lo largo del día. A partir de la superficie terrestre se extiende la “capa límite planetaria” que tiene una altura aproximada de 200 m por la noche y llega hasta 2000-2500 m durante el día, obviamente su evolución temporal depende de la latitud, longitud, época del año

y de numerosos factores tanto locales como regionales. Después de la capa límite planetaria está la troposfera libre hasta la altura de la mesopausa. La atmósfera esta compuesta principalmente por las

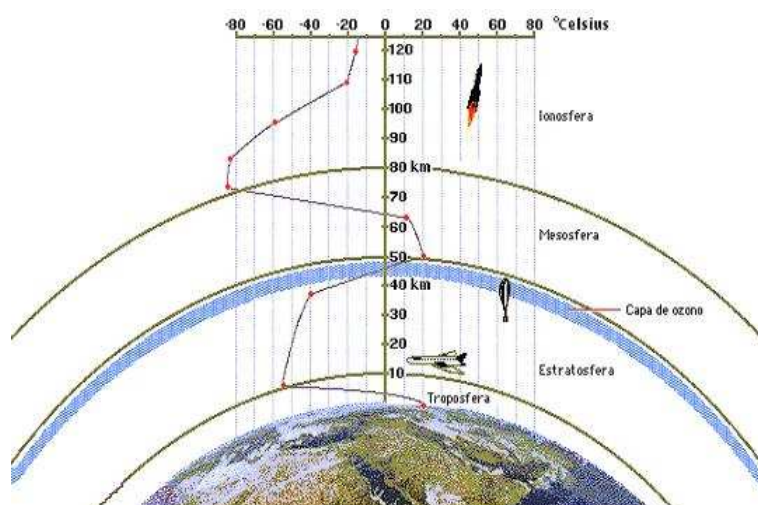


Figura 1.1: Capas de la Atmósfera

moléculas de nitrógeno y oxígeno. El nitrógeno molecular representa el 78% y el oxígeno el 21%. El resto lo conforman gases inertes como el argón, neon. El vapor de agua está presente en las regiones bajas de la atmósfera, con concentraciones que varían desde las cercanas a cero en las zonas áridas y frías hasta el 4% en volumen, en atmósferas húmedas saturadas. En la Tabla.1.1 se presenta un resumen de las composiciones de las especies más importantes de la troposfera. Las concentraciones de las especies más abundantes permanecen casi constantes en el tiempo. Las especies que se encuentran en forma minoritaria en la troposfera cobran mayor relevancia que las especies más abundantes. Tal es el caso de especies como el dióxido de carbono y ozono cuyas concentraciones aunque pequeñas cambian considerablemente en el tiempo. Existen otras especies químicas (radicales libres) que dominan la química troposférica y existen también en cantidades pequeñas, típicamente en el intervalo de  $10^6$ - $10^7$   $molec/cm^3$ .

### 1.1.1. La química de los gases en la troposfera

Ahora, es de especial interés introducir al lector con las diversas reacciones que ocurren en la troposfera. La troposfera se comporta como un gran reactor químico; las especies en fase gaseosa reaccionan bajo la influencia de la radiación solar para generar distintas especies. La química troposférica involucra la oxidación de moléculas orgánicas en presencia de óxidos de nitrógeno y bajo la acción de la radiación solar. Estas transformaciones pueden ser precursoras de la formación de ozono. En distintas regiones de la troposfera, el óxido de nitrógeno (NO), el dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ) y el ozono ( $O_3$ ) están acoplados por medio de las reacciones:



Tabla 1.1: Proporciones y concentraciones típicas de algunos gases en la atmósfera. Datos de 2001-2003 [http:// www.atmosphere.mpg.html](http://www.atmosphere.mpg.html)

Nombre	fórmula	razón de mezclado
nitrógeno	N <sub>2</sub>	78.08 %
oxígeno	O <sub>2</sub>	20.95 %
argon	Ar	0.93 %
vapor de agua	H <sub>2</sub> O	0.1-4 % = 1000 – 40000 ppm
dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	372 ppm
monóxido de carbono	CO	50 – 200 ppb
metano	CH <sub>4</sub>	1.7-1.8 ppm
hidrógeno	H <sub>2</sub>	0.5 ppm (480-540 ppb)
ozono	O <sub>3</sub>	10-100 ppb promedio troposfera: 34 ppb
radical hidroxil	OH	< 0.01-1 ppt
dióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>	1-10 ppb
óxido de nitrógeno	NO	0.1-2 ppb
óxido nitroso	N <sub>2</sub> O	320 ppb
nitrato	NO <sub>3</sub>	5-450 ppt
ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	0.1-50 ppb
amoníaco	NH <sub>3</sub>	< 0.02-100 ppb
dióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	1 ppm (región contaminada)
formaldehído	HCHO	0.5-75 ppb
ácido fórmico	HCOOH	< 20 ppb
acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	0.1-5 ppb
isopreno	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	< 1-50 ppb

En este conjunto de reacciones, la reacción de fotólisis del NO<sub>2</sub>, ec.(1.2), se lleva a cabo para longitudes de onda de menores de 420nm. En la reacción del oxígeno con oxígeno molecular, descrita por la ec.(1.3), *M* representa un tercer cuerpo que remueve energía para estabilizar la formación de ozono, éste puede ser por ejemplo el O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>.

A partir de este conjunto de reacciones ecs.(1.2-1.1) la rapidez de producción neta del dióxido de nitrógeno, NO<sub>2</sub>, se puede expresar como,

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}][\text{O}_3] - j[\text{NO}_2], \quad (1.4)$$

donde *k*<sub>1</sub> y *j* corresponden a las tasas de reacción, ecuaciones (1.1) y (1.2) respectivamente.

Si suponemos que las velocidades de producción y destrucción del dióxido de nitrógeno son semejantes, implica que NO<sub>2</sub> es prácticamente constante (muy cercano al estado estacionario) y por lo tanto la ecuación (1.4) se simplifica,

$$[\text{O}_3] = \frac{j[\text{NO}_2]}{k_1[\text{NO}]} \quad (1.5)$$

Esta relación se conoce como relación foto estacionaria [4], y es útil para un análisis en la troposfera. Sin embargo, en condiciones de una atmósfera urbana, se puede emplear solamente cuando las concentraciones de gases orgánicos sean bajas, debido a que los radicales orgánicos representan fuentes

de  $\text{NO}_2$  que no se incluyeron en la cinética del  $\text{NO}_2$ , dada por la ec.(1.4). De esta forma, si se tienen grandes fuentes de radicales orgánicos, como puede ser el caso de una mañana en un área urbana, la aproximación foto estacionaria, ec(1.5) deja de tener validez.

El conjunto de reacciones, ecs.(1.1-1.3) tiene la posibilidad de convertir  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$ , ver esquema del lado izquierdo en la figura.1.2, ahí se muestra, como el  $\text{NO}$  reacciona con  $\text{O}_3$  para producir  $\text{NO}_2$  y oxígeno molecular, en una etapa posterior el dióxido de nitrógeno,  $\text{NO}_2$  puede descomponerse por efecto de la radiación con longitud de onda menor que  $400\text{nm}$ , para producir  $\text{NO}$  y  $\text{O}$ . Este último puede reaccionar en presencia de  $\text{O}_2$  (previamente formado) y un tercer cuerpo (M), para producir  $\text{O}_3$ , ec.(1.3). Así mismo, parte del  $\text{NO}$  puede volver a reaccionar con  $\text{O}_3$  para comenzar nuevamente el ciclo. Sin embargo, este mismo ciclo se ve modificado en presencia de compuestos orgánicos voláti-

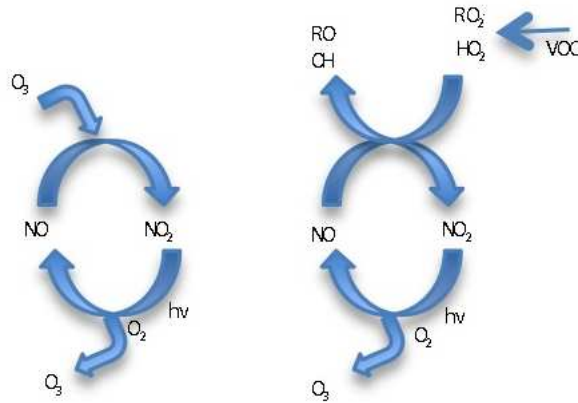
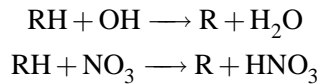


Figura 1.2: Representación esquemática del camino de formación del ozono, en ausencia (izquierda) y presencia de VOC (derecha) respectivamente.

les, o VOC por sus siglas en ingles. Primero, los compuestos orgánicos volátiles (alcanos) pueden reaccionar con otras moléculas, en mayor medida (90%) con  $\text{OH}$  y también con  $\text{NO}_3$



posteriormente los radicales alquil  $\text{R}$  reaccionan con el las moléculas de oxígeno para formar radicales peroxi,



esta reacción es sumamente rápida y además el oxígeno molecular se encuentra de manera abundante en la troposfera, con lo que se producen los radicales peroxi,  $\text{RO}_2$ , que aparecen en la parte superior derecha, de la figura 1.2. A su vez, los radicales peroxi formados pueden reaccionar con varias especies,  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{ROOH} + \text{O}_2$  y también con  $\text{NO}$



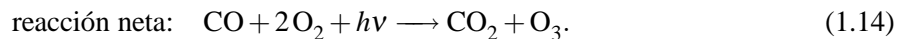
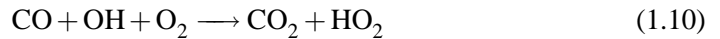
produciendo  $\text{NO}_2$  que nuevamente en presencia de radiación ( $\lambda < 400\text{nm}$ ) se rompe como se comentó previamente.

Por otra parte, la química del *monóxido de carbono* exhibe ciertos elementos típicos de la acción del radical  $\text{OH}$ ; formación del radical hidropérido y la conversión de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ . La fotólisis del

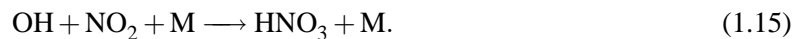
ozono produce un estado excitado del átomo de oxígeno,  $O(^1D)$ , que más tarde reacciona con vapor de agua para producir los radicales hidroxilo.



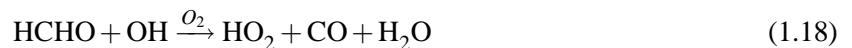
La oxidación del CO en presencia del radical hidroxilo puede resumirse como:



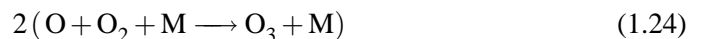
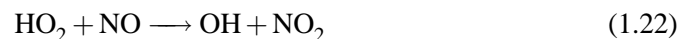
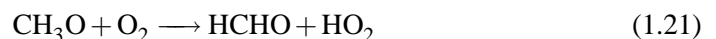
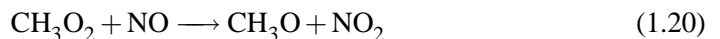
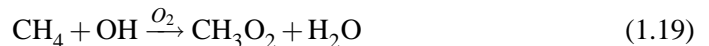
Este conjunto de reacciones representa la oxidación catalítica del CO para formar  $CO_2$ , dado que en este ciclo las especies OH y  $HO_2$  no se consumen. Este ciclo ocurre hasta que una de las moléculas es removida por alguna otra reacción, generalmente el radical OH se agota cuando reacciona con  $NO_2$  para producir ácido nítrico,



Las reacciones principales para el *formaldehído* se pueden esquematizar como,



El proceso de oxidación neto para el *metano*, conduce a la formación de ozono [5],



Los radicales juegan un papel muy importante en la química de la troposfera, reaccionan rápidamente con varias especies, debido a su estructura electrónica. Algunos de los radicales más importantes son: átomos de oxígeno (O), hidroxilo (OH), hidroperoxilo ( $HO_2$ ), peroxialquil ( $RXH_2$ ) y alcoxi (RO).

El *radical hidroxilo* OH es una de las especies más importantes en la troposfera, debido a su alta reactividad con otras moléculas y concentraciones relativas abundantes. De hecho, reacciona con casi todos los gases traza que hay en la troposfera. El OH se genera en ciclos catalíticos cuando reacciona con gases trazadores, esto permite mantener casi constante su concentración durante el día [6], aproximadamente  $10^6 \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-3}$ . En la atmósfera existen tres fuentes principales de radicales hidroxilo [7]:

- El ozono se disocia fotolíticamente a longitudes de onda menores de  $335\text{ nm}$ , para formar entre otras cosas átomos de oxígeno excitados,  $\text{O}(^1\text{D})$ , reacción 1.8. Posteriormente las reacciones con el  $\text{N}_2$  y/o  $\text{O}_2$  atenúan su excitación y producen  $\text{O}(^3\text{P})$ . De forma simultánea, una pequeña parte del  $\text{O}(^1\text{D})$  reacciona con vapor de agua para producir radicales OH:



- La reacción más importante del radical hidroperoxil ( $\text{HO}_2$ ) ocurre en presencia de NO, y también produce radicales OH.



- La disociación fotoquímica del ácido nitroso HONO. El ácido nitroso se fotoliza rápidamente, para longitudes de onda menores de  $400\text{ nm}$ , durante el día para producir radicales OH. El proceso de descomposición del HONO se atribuye principalmente a la disociación fotoquímica, por tal razón el HONO alcanza su mayor concentración durante la noche.



El radical hidroperoxil  $\text{HO}_2$  está esencialmente relacionado con la química del OH. La acción de los radicales hidroperoxil ocurre principalmente de noche, cuando las concentraciones de OH disminuyen debido a la ausencia de luz [8]. La fuente más importante de  $\text{HO}_2$ , en una troposfera limpia, corresponde a la reacción de átomos de hidrógeno con oxígeno molecular. Durante un ciclo diurno, los radicales hidroperoxil se forman a través de las reacciones:



Durante el día, una de las mayores fuentes de  $\text{HO}_2$  es el formaldehído. Las reacciones de algunos radicales alcoxi con  $\text{O}_2$  también generan  $\text{HO}_2$ :



El *peróxido de hidrógeno* es un producto fotoquímico precursor de Ox y sirve para atrapar los radicales HOx. La producción de esta especie se ve afectada por las concentraciones de ciertas especies, como NOx, CO y los hidrocarburos [9]. El peróxido de hidrógeno se forma a partir del radical hidroperoxil,



Por otra parte, la destrucción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  ocurre por medio de la reacción con OH y fotólisis:



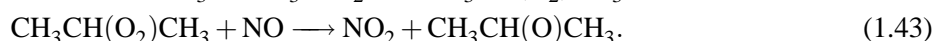
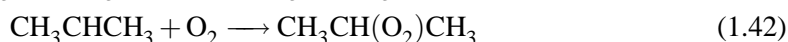


### La química de algunos compuestos orgánicos en la troposfera

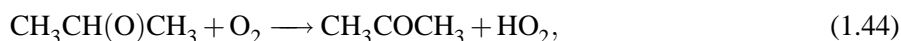
La química en la troposfera es bastante compleja, debido a la presencia de muchos compuestos orgánicos de distintos tipos (alcanos, alquenos, aromáticos, etc.) y la complejidad propia de estas especies.

Los *alcanos*, *alquenos* y *alquinos* constituyen la clase más importante de emisiones antropogénicas de hidrocarburos. Los alcanos reaccionan con radicales OH durante el día y con NO<sub>3</sub> durante la noche [10], este último proceso contribuye en menor medida, y es responsable de un poco menos del 10% de la destrucción neta de los alcanos. Las reacciones de alquenos y alquinos son similares a las reacciones de los alcanos, pero las velocidades de reacción de los alquenos con el radical OH son significativamente mayores que para el caso de los alcanos. Los alquenos son importantes en cuanto a la formación del ozono, ya que reaccionan con el radical hidroxilo, ozono, NO<sub>3</sub> y oxígeno atómico [11].

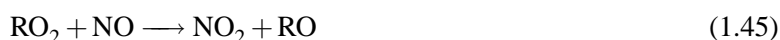
Las reacciones de los alcanos con el radical hidroxil se realizan por medio de la abstracción de un átomo de H de los enlaces C–H. Después, rápidamente el radical alquil resultante (R) reacciona, exclusivamente, con el oxígeno O<sub>2</sub> para producir un radical alquilperoxi (RO<sub>2</sub>). Por ejemplo, en el caso del propano,



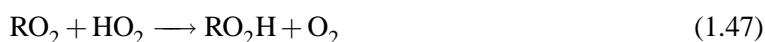
Los radicales alcoxi (RO) pueden reaccionar por descomposición unimolecular o con O<sub>2</sub>, para producir radicales HO<sub>2</sub>



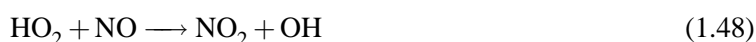
Como resultado se obtiene NO<sub>2</sub> y acetona (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) que se forman a partir de NO. Se puede considerar que el radical hidroxil puede regenerarse si consideramos que el radical hidroperoxil (HO<sub>2</sub>) reacciona con NO para producir NO<sub>2</sub> y OH. Existen dos caminos de reacción, bajo condiciones troposféricas, para los radicales alquil peroxi, cuando reaccionan con NO



y cuando reaccionan con los radicales HO<sub>2</sub>



Cuando hay concentraciones de [NO] > 30 ppt, la reacción con el NO representa el camino dominante para la formación de radicales RO<sub>2</sub>. La producción del radical alquilnitrato (RONO<sub>2</sub>) se incrementa con el número de átomos de carbono en RO<sub>2</sub>. Los radicales HO<sub>2</sub> se consumen principalmente a través de la reacción con el óxido de nitrógeno,



Los *compuestos aromáticos orgánicos*, son una clase muy importante de especies orgánicas asociadas principalmente con escenarios urbanos. En particular, los hidrocarburos monocíclicos aromáticos reaccionan solamente con el radical OH, para lo cual esencialmente existen dos caminos de reacción.

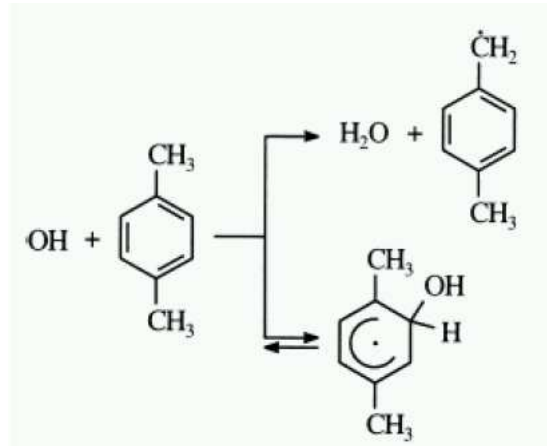


Figura 1.3: Dos caminos de reacción para un hidrocarburo aromático, p-Xileno, cuando reacciona con OH.

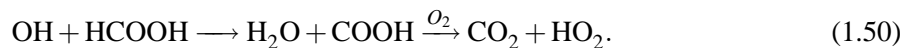
El primero corresponde a la abstracción del átomo H del grupo sustituyente alquil. Mientras que el segundo, corresponde a la adición del radical OH al anillo aromático, ver fig1.3. En la mayoría de los casos, la abstracción de un átomo de H conduce a la formación de aldehídos aromáticos, como el benzaldehído, con reacciones subsecuentes que llevan a la producción de peroxiacil nitratos PAN y nitrofenoles. Existen otras formas posibles de abstracción generando aductos [6].

Los *aldehídos* sufren fotólisis y reacciones con OH y radicales  $\text{NO}_3$ . Los dos primeros procesos representan las formas más importantes de destrucción de los aldehídos. La reacción del formaldehído y OH produce el radical formil (HCO), que posteriormente reacciona con  $\text{O}_2$  para formar  $\text{HO}_2$  y CO:

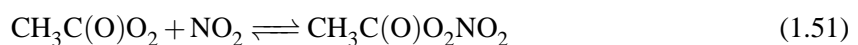


Para aldehídos mayores, el radical acil (RCO) rápidamente añade oxígeno para producir un radical peroxiacil (RC(O)OO). El radical peroxiacil puede reaccionar con NO o  $\text{NO}_2$ , contribuyendo a la formación de peroxyacyl nitratos. Se estima que del 80 al 90% del formaldehído en escenarios urbanos es resultado de la oxidación fotoquímica de otras especies orgánicas y solamente alrededor del 10 al 20% de emisiones directas.

Las *cetonas*, son consideradas como acetona y homólogos mayores. Los principales procesos de remoción corresponden a la fotólisis y reacciones con radicales OH. Con excepción de la acetona, los procesos de fotólisis contribuyen muy poco a la remoción de cetonas. Los productos principales de las reacciones con las cetonas son los aldehídos y precursores de PAN. Los ácidos carboxílicos, ácido fórmico y ácido acético, reaccionan con el radical OH a través de un complejo activado. Por ejemplo, para el caso del ácido fórmico,



El *peroxiacil nitrato* PAN es una especie muy importante considerando que puede servir como reservorio para el  $\text{NO}_x$  y radicales acetil peroxi. La especie PAN y sus análogos se forman durante la degradación de aldehídos, por la reacción de los radicales alquil y acil peroxi con  $\text{NO}_2$ . La especie PAN sirve como reservorio temporal del radical peroxi acetil y  $\text{NO}_2$  debido a una reacción reversible,

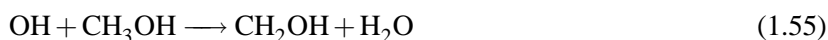


de esta forma se puede llegar a tener un tiempo de vida de 45 minutos para el PAN (a  $T=298K$ ).

La disociación fotoquímica de los aldehídos (RCHO) es la responsable de la formación de radicales, que después de una serie de reacciones finalmente promueven la formación del OH



En el caso de los *alcoholes*, siempre se ven acompañados por el ataque de los radicales OH. Por ejemplo, en el caso del metanol,



La primera reacción, representa aproximadamente el 85 % del total, a 298K. A su vez, los radicales  $CH_2OH$  y  $CH_3O$  reaccionan con  $O_2$  para formar formaldehído y  $HO_2$ , de manera que la reacción neta del metanol con OH puede representarse como,

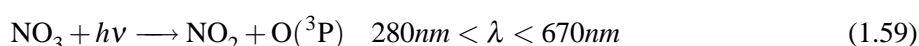


### Transformaciones químicas del NOx

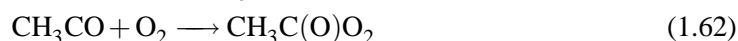
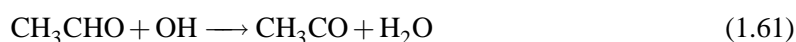
La mayor parte de NOx que se emite a la atmósfera tiene un origen antropogénico (procesos de combustión) y estas especies juegan un papel muy importante en la calidad del aire ya que en la troposfera el NO reacciona rápidamente con ozono para generar  $NO_2$ . Sin embargo, en presencia de radiación solar compite con otras reacciones químicas. El NO puede reaccionar también con el radical peroxi alquil ( $RO_2$ ) que se produce a través del ataque de los radicales hidroxil a algunos VOC o con el radical hidroperoxil. Bajo la acción de la luz solar, el dióxido de nitrógeno reacciona con OH para producir ácido nítrico.



Durante el día, el  $NO_3$  se fotoliza rápidamente por absorción de la luz solar ( $280 - 670nm$ ), de tal forma que en ciclos diurnos se tienen concentraciones muy bajas de  $NO_3$ .



En escenarios urbanos, con intensa actividad fotoquímica, el  $NO_2$  puede reaccionar con el radical peroxi acil [5],



la descomposición del peroxi acil nitrato depende de la temperatura, siendo una especie estable a bajas temperaturas. La especie PAN es probablemente la fuente más importante de nitrógeno en altas altitudes de la troposfera, donde las temperaturas son bajas. También puede suceder que esta especie descienda a capas inferiores y conforme lo hace se tiene la producción de  $NO_2$ , debido a que la temperatura aumenta.

Las diferencias clave entre la química diurna y nocturna se pueden resumir de la siguiente manera: (i) Ausencia de reacciones fotolíticas, y (ii) acumulación de radicales nitrato,  $\text{NO}_3$ , que rápidamente se fotolizan durante el día, y por lo tanto se miden concentraciones muy bajas de esta especie. En cambio, durante la noche, el proceso que ocurre es:



donde el  $\text{NO}_3$  puede ser reconvertido en  $\text{NO}_2$  o descompuesto por una reacción termoquímica:



Finalmente, el  $\text{N}_2\text{O}_5$  produce ácido nítrico en presencia de vapor de agua:



es importante resaltar que los óxidos de nitrógeno se convierten en ácido nítrico a través de reacciones que no involucran radicales  $\text{OH}\cdot$ .

## 1.2. El estudio de la atmósfera

Modelar la química atmosférica resulta una tarea complicada debido a la gran variedad de fenómenos que se presentan. Existen tres grandes rubros que ocurren de manera simultánea y complican enormemente el estudio de la troposfera. Estos son: La química, la dinámica y la transferencia radiativa. En ese sentido ya hemos señalado que en la atmósfera están presentes una gran cantidad de especies químicas, típicamente además del  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  encontramos Ar, CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,...etc., que aunque en cantidades muy pequeñas juegan un papel muy importante en una atmósfera contaminada. También intervienen especies provenientes de fuentes naturales y de origen antropogénico. Todas estas especies intervienen en mecanismos de reacción acoplados, como los señalados previamente, donde cada reacción se lleva a cabo con diferente rapidez. Por otro lado, también contamos con la presencia de la meteorología y el clima, que por ejemplo, en la troposfera y especialmente cerca de la superficie (capa límite atmosférica) donde se desarrolla un régimen turbulento, el transporte de las especies juega un papel preponderante. Y como último factor pero no menos importante, es necesario considerar que algunas reacciones ocurren a través de la intervención de radiación en intervalos de frecuencias específicas.

Los modelos fueron creados con el objetivo de entender las relaciones entre los distintos fenómenos que ocurren en la atmósfera. Los modelos sirven como herramientas para poder integrar el conocimiento de los procesos atmosféricos. Básicamente, podemos dividir a los modelos en dos tipos: Modelos físicos y matemáticos. En general, los modelos físicos se utilizan para simular procesos atmosféricos por medio de representaciones a escalas menores de ciertos sistemas. Un ejemplo de estos son los experimentos que se realizan de manera controlada en cámaras de gas (smog chambers), con objetivos y problemáticas asociadas [12]. Por otra parte, los modelos matemáticos pueden ser clasificados de manera general en dos tipos: (i) Los modelos basados en una descripción fundamental de los procesos físicos y químicos. (ii) Y los modelos basados en un análisis estadístico de los datos. En la figura 1.2, se muestran los diferentes módulos que componen un modelo matemático. Los tres módulos principales que componen un modelo matemático son, el transporte, emisión de especies

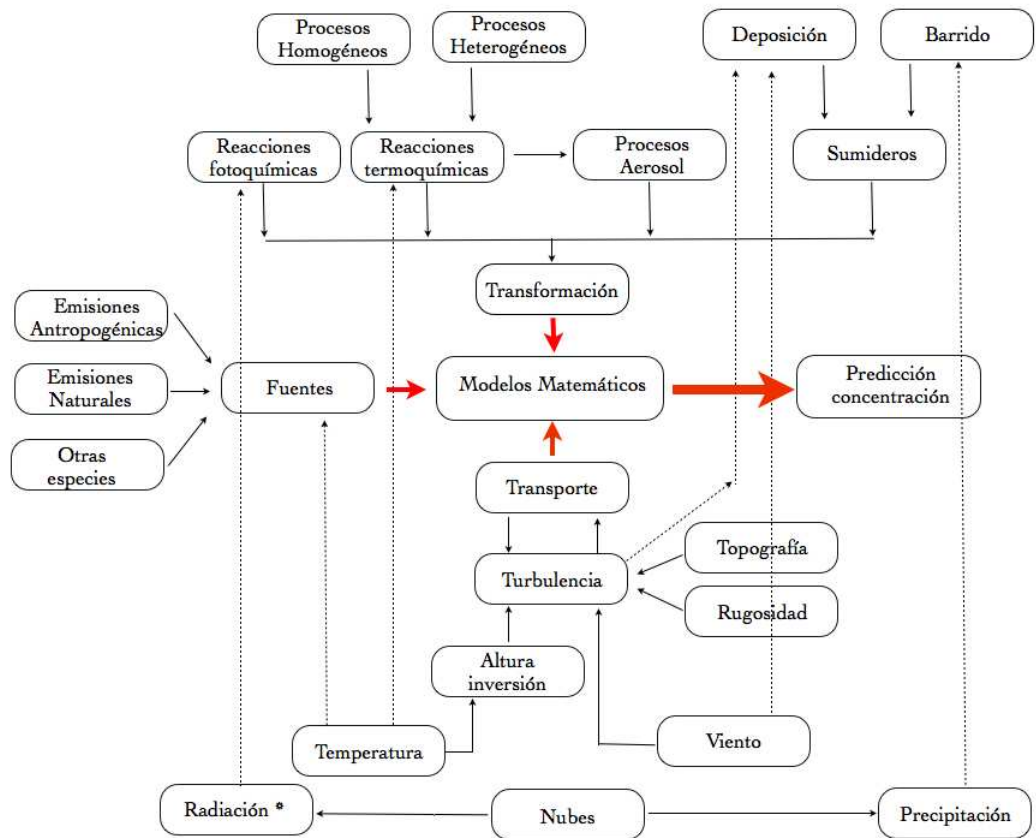


Figura 1.4: Representación esquemática de los distintos módulos que componen un modelo matemático.

(fuentes) y las transformaciones físico-químicas. Es importante mencionar que en algunos casos, el módulo químico es una pieza clave en el desempeño computacional. Existe una gran variedad de modelos matemáticos que han sido propuestos y utilizados. En general todos ellos, están dentro de una de las siguientes clasificaciones, o una combinación de ellas.

- **Modelo de caja fotoquímica (Euleriano).** Estos consideran la región atmosférica a estudiar como una caja donde las especies químicas están perfectamente mezcladas y únicamente se considera la interacción con la radiación, para dar lugar a las reacciones fotolíticas, el perfil de temperatura y presión se consideran también para dar lugar a las reacciones termoquímicas. En este tipo de modelos el arrastre y difusión de las especies dentro de la caja no se toma en cuenta. Si bien estos modelos parecerían muy limitados tienen la gran ventaja de permitir el estudio de la fotoquímica sin las complicaciones que implicaría el tener en cuenta el movimiento. Esto permite que estos modelos sean accesibles computacionalmente. La separación de efectos que se plantea en este tipo de modelos, se puede justificar notando que las reacciones generalmente ocurren en una escala de tiempos cortos comparados con los tiempos propios del arrastre (aún turbulento), de manera que en una parcela atmosférica las reacciones ocurren como en un sistema bien mezclado. Así, en los modelos de caja es posible estudiar mecanismos y probarlos en cámaras de gas (modelo físico) a fin de implementarlos posteriormente en modelos tridimensionales .
- **Modelos de Caja fotoquímica (Lagrangianos).** El modelo de caja (euleriano) descrito en el punto anterior, no considera ninguna variación espacial, debido a que se considera que las especies están bien mezcladas. Este inconveniente se puede suprimir si, se considera una caja con un volumen mucho menor, en comparación con el modelo de caja euleriano, que se mueve de acuerdo al perfil del campo de viento. Las dimensiones de la base de la caja pueden ser arbitrarias, mientras que en la vertical, la dimensión debe estar de acuerdo con la altura de la capa de mezclado. Este modelo simula la advección de una parcela de aire siguiendo una línea de corriente. La hipótesis fundamental en este modelo, consiste en despreocuparse de la dispersión en la horizontal, esto quiere decir que las especies en la caja no son removidas por disolverse o mezclarse con aire circundante. En los modelos de caja lagrangianos, se asume que un punto sigue una trayectoria, determinada por el patrón de viento.
- **Modelos de Trayectoria.** Estos modelos son el siguiente paso de los modelos de caja, esencialmente los modelos de trayectoria son modelos de caja que se “mueven”. Para utilizar estos modelos es necesario conocer el campo de viento para establecer la trayectoria de una parcela, después se calcula la química en todos los puntos de la trayectoria que sigue una parcela. Este tipo de modelos resultan muy útiles para determinar las propiedades químicas de las parcelas cuando alcanzan estaciones de monitoreo. Haciendo corridas a lo largo de muchas trayectorias es posible comenzar a tener una imagen tridimensional de la química de la atmósfera. Por ejemplo, para el caso de la ciudad de México se tiene el modelo Regional Atmospheric Modeling System (RAMS), <http://rams.atmos.colostate.edu/>.
- **Modelos Tridimensionales.** Consideran una malla tridimensional, donde la base de la malla está en una región del lugar a estudiar centrada en la latitud y longitud, mientras que en la vertical tenemos curvas de nivel de presión o temperatura. Cada celda se visualiza como una caja donde existe un flujo de aire. La desventaja de estos modelos es que no se pueden considerar mecanismos de reacción muy complejos debido a la cantidad gigantesca de puntos que se deben considerar para construir la malla tridimensional, haciendo necesario el uso de computadoras muy grandes. Por otra parte interesa la evolución temporal, situación que añade una dimensión adicional al problema.

### 1.2.1. Mecanismos químicos de reacción

Los mecanismos químicos forman parte esencial de los modelos matemáticos, cuyo objetivo primordial consiste en establecer estrategias que permitan mejorar la calidad del aire. Los mecanismos químicos corresponden a un conjunto de reacciones químicas, ver sección 1.1.1, típicamente en fase gaseosa. En la troposfera, acontecen un gran número de reacciones con distintas velocidades que modifican las concentraciones de las especies, adicionalmente muchas especies se emiten. Por esta razón, los mecanismos químicos contienen simplificaciones y aproximaciones. Los mecanismos químicos contienen hipótesis y extrapolaciones para representar los procesos que ocurren en la troposfera pero cuyos detalles son desconocidos. De esta manera, las personas que desarrollan los mecanismos pueden recurrir a diferentes aproximaciones.

Los mecanismos químicos, se utilizan desde la década de los setenta, [13, 14]. Desde aquel tiempo, ha habido un enorme avance en el conocimiento de los procesos fisicoquímicos que ocurren en la atmósfera. Sin embargo, en la actualidad persisten algunos problemas para desarrollar o construir mecanismos. Un punto importante es como representar las reacciones químicas de las cuales en muchos casos se desconoce información; algunos procesos importantes, como la oxidación de algunos compuestos volátiles orgánicos, VOC, son poco entendidos. Además, ¿cómo incorporar toda la química que está ocurriendo en la troposfera?. Un mecanismo que persiga este fin puede contener 4000 o más reacciones y varios miles de reactivos y productos, [15]. En contraste, esta especiación tan detallada es difícil de conseguir en la práctica. Adicionalmente, la eficiencia computacional puede representar un problema cuando se busca incluir este tipo de mecanismos químicos en algún modelo de calidad del aire.

Los mecanismos químicos pueden verse como un reflejo del estado del arte. Idealmente los mecanismos sirven como una conexión entre los modelos y los estudios de laboratorio, ésta es la finalidad de muchos de los mecanismos detallados o complejos. Sin embargo, en los modelos también se introduce algún grado de simplificación, por medio de generalizaciones intencionales, aproximaciones, omisiones o una interpretación inadecuada de algunos procesos que se desconocen. Podría decirse que “los modelos siempre son más simples que el mundo real”. Al mismo tiempo, los mecanismos químicos deben de ser evaluados. Es importante probar si el mecanismo es útil para responder preguntas cuando se introduce en un modelo de calidad del aire. Sin embargo, esto no significa que el mecanismo ha sido validado, dado que los modelos pueden dar respuestas correctas por razones equivocadas, tal vez debido a que los errores se compensan. Los mecanismos extensivos pueden dar predicciones incorrectas debido a errores u omisiones. Existen mecanismos que se evalúan en cámaras de gases (smog-chambers) bajo un cierto intervalo de condiciones de operación. Por otra parte, resulta problemático pretender utilizar estos mecanismos bajo condiciones distintas para las que fueron creados, y en este sentido son menos útiles. En el caso particular de algunos mecanismos, CB4, CB05 y SAPRC-99 (implementados principalmente en los Estados Unidos), se ha encontrado que arrojan diferentes resultados para el  $O_3$ , cuando se implementan en modelos regionales. Las mayores discrepancias ocurren en las grandes áreas urbanas donde el  $O_3$  es altamente sensible a cambios en los VOC. En términos de la estimación de la producción neta de  $O_3$  en áreas urbanas el mejor mecanismo es SAPRC-99, seguido por el CB05 y finalmente el mecanismo CB4. Cabe mencionar que, de estos tres mecanismos, CB4 fue el primero en desarrollarse, posteriormente SAPRC-99 y más recientemente CB05. Esto sugiere que los mecanismos tienden a ajustarse más adecuadamente conforme nuestro conocimiento avanza. Sin embargo, esto no exime a los nuevos mecanismos de poder caer en los mismos errores que mecanismos anteriores, si estos últimos están basados en el mismo conocimiento. Los tres mecanismos mencionados, sólo representan una porción del total de mecanismos considerados por la comunidad científica a nivel internacional. Los demás mecanismos presentan una problemática

muy similar. En nuestra opinión, el desarrollo y/o simplificación de mecanismos químicos para su implementación en modelos de calidad del aire, bajo ciertas condiciones, constituye un problema interesante. Desde este punto de vista, es de interés estudiar los mecanismos químicos y lograr algún grado de simplificación, de tal forma que se conserven ciertas características del mecanismo original que permitan seguir adecuadamente el comportamiento de ciertas especies de interés.

### Algunos mecanismos

En esta sección trataremos con algunos mecanismos químicos que se emplean actualmente, varios de ellos han sido desarrollados para distintas aplicaciones. La gran mayoría han sido resumidos en la literatura [16, 17] donde se muestran algunas comparaciones dentro de cámaras de gas. De manera breve, aquí se muestran algunos de los mecanismos que consideramos más importantes. Hacemos especial énfasis en señalar: (i) El tipo de aproximaciones que fueron utilizadas para su construcción, (ii) si las tasas de rapidez de reacción han sido actualizadas, (iii) los dominios en donde han sido evaluados y (iv) de alguna forma las evaluaciones del error.

El mecanismo CB4, [18] o Carbon Bond IV, es uno de los más importantes puesto que es ampliamente utilizado en modelos de regulación de calidad del aire. Sus tasas de rapidez y el mecanismo de reacción representan el estado del arte que se tenía en 1997. Las reacciones donde intervienen VOC son representadas de manera condensada, con el objetivo de predecir las concentraciones de  $O_3$  con alta eficiencia computacional, (Lumping approach). En 1989 fue evaluado en un gran número de experimentos en cámaras de gases [3, 19] y ha sido moderadamente exitoso en predecir las concentraciones de  $O_3$  en distintos escenarios. En el siguiente capítulo, se discutirá acerca de las modificaciones que ha sufrido el mecanismo CB4.

El mecanismo regional RACM [20] (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism), es una versión actualizada del mecanismo RADM2 [21] y se utiliza en el modelo Regional Acid Deposition (RADM) de la EPA. Sus tasas de rapidez de reacción representan el estado del arte de finales de los años ochentas. El RADM-2 es un mecanismo condensado, en el cual se representan reacciones de grupos de especies con reactividades similares. En particular, este mecanismo tiene la representación más detallada de las reacciones de  $NO_x$  y el radical peroxy. Este mecanismo ha sido evaluado ampliamente con datos de cámaras de gas [22] y reproduce razonablemente bien las concentraciones de  $O_3$  en mezclas complejas.

El mecanismo MCM (Master Chemical Mechanisms). se ha utilizado principalmente en Europa para investigación y en algunos casos con fines regulatorios. Más recientemente se ha utilizado en Estados Unidos. Cabe mencionar, que generalmente no se utiliza en modelos 3D debido a su gran tamaño. Existe también una versión simplificada, generada manualmente utilizando protocolos estándar, incluyendo métodos semi empíricos. Este mecanismo está disponible en el sitio web <http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>.

El mecanismo SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center). Este mecanismo ha sido adaptado para poder satisfacer principalmente dos necesidades. Por una parte existe una versión detallada de este mecanismo que pretende representar un gran número de especies, sus predicciones son comparadas con datos de cámaras de gas. En cambio, existe una versión reducida (Lumped) que puede ser incluida en los modelos de calidad del aire, dado que contiene un número menor de especies y reacciones. La formulación de la versión detallada es similar a la del mecanismo MCM.



### 1.3. Motivación

Como puede inferirse de la información que se ha mostrado en las secciones previas, el estudio de mecanismos fotoquímicos complejos es de gran relevancia en problemas de contaminación atmosférica, pero afronta diversas dificultades. Los mecanismos químicos deben incluirse en los distintos modelos de calidad del aire para entender la evolución temporal de las especies en la troposfera, y deben de mantener un balance entre la complejidad (número de especies y reacciones) y la eficiencia computacional. En el caso de incluirlos en los modelos 3D, la eficiencia en el módulo químico está comprometida con la complejidad del mecanismo por razones de ahorro de tiempo de cómputo; típicamente las ecuaciones cinéticas son rígidas, debido a la presencia de escalas de tiempo muy distintas en ordenes de magnitud, y como consecuencia, la simulación numérica puede consumir una parte importante del tiempo total de cómputo. No obstante que ha habido un gran avance en la computación, el efecto acumulado (retrasos temporales) por pequeño que este sea, puede representar una dificultad en el caso particular de los modelos 3D. Los modelos de caja fotoquímica en cambio, son inherentemente por su construcción mucho más eficientes, pero la problemática puede centrarse en que una especiación tan detallada representa una dificultad en la práctica, dado el gran número de parámetros que necesita ser determinado, información que no siempre se tiene. Por lo tanto, en este trabajo nuestros objetivos se centran en explorar herramientas, que permitan obtener mecanismos simplificados, pero que conserven las características esenciales de la cinética del mecanismo original. Estos mecanismos simplificados, contienen un menor número de especies y reacciones, y de ahora en adelante los denominaremos; mecanismos reducidos.

Las técnicas de reducción pueden ser clasificadas de manera general como, agrupamiento de especies (lumping), análisis de sensibilidad y análisis de escalas de tiempo. El mecanismo Cabon-Bond (CB4) [3] y RACM [20] son ejemplos de mecanismos que han sido simplificados utilizando la técnica “Lumping”, que agrupa especies con reactividades similares para formar un mecanismo con un menor número de especies. Otra técnica que permite reducir el número de especies y reacciones se basa en un análisis de sensibilidad [23] y/o parametrización de algunas especies en función de otras [24]. Finalmente, la técnica de análisis de escalas de tiempo [14, 25, 26] en combinación con la aproximación de especies cuasi estacionarias, QSSA, tiene gran potencial para reducir el esfuerzo computacional: reduciendo el número de variables que pudieran resolverse en las ecuaciones de la cinética y reduciendo la rigidez del sistema, la cual corresponde a uno de los factores que hacen costosa la simulación numérica. Estos factores no necesariamente se logran mediante las técnicas de lumping o análisis de sensibilidad.

En este trabajo se emplea la técnica llamada “Computational Singular Perturbation” (CSP), que pertenece a la familia de los métodos de análisis de escalas de tiempo, para identificar de manera sistemática las especies cuasi estacionarias. El método CSP se basa en una separación de las escalas de tiempo del término de producción neta del mecanismo correspondiente y permite construir mecanismos reducidos, con menor rigidez. La participación de cada una de las especies en las escalas lentas y rápidas del sistema se pueden identificar con el CSP, las especies que participan en las escalas rápidas, se consideran como especies cuasi estacionarias. El método CSP no es del todo nuevo, ha sido utilizado en diversos problemas de cinética [27], combustión [28, 26] y recientemente en química atmosférica [29]. Adicionalmente, la información que provee el método CSP permite analizar, exitosamente algunos mecanismos atmosféricos simples [30]. El éxito de este método depende de una selección adecuada de las especies estacionarias. Recientemente, en la referencia [31], se propone un método basado en CSP para la selección adecuada de las especies estacionarias, y al mismo tiempo muestra que la selección de las especies estacionarias es altamente no trivial. Hasta donde sabemos el método CSP no ha sido aplicado para analizar mecanismos químicos más realistas. En este trabajo

se utiliza el método CSP para estudiar el mecanismo Carbon-Bond (CB05) en escenarios típicos de la ZMVM (Zona metropolitana del valle de México), y crear un mecanismo reducido. Específicamente los objetivos de este trabajo fueron: (i) Establecer todos los parámetros cinéticos del mecanismo CB05 correspondientes a la zona metropolitana del valle de México, (ii) validar la selección adecuada de las especies cuasi estacionarias (iii) comparar el criterio de los tiempos de vida de las especies con el criterio de los apuntadores integrados que provee el método CSP, (iv) identificar sistemáticamente las especies estacionarias en CB05 bajo las condiciones para la ZMVM en un ciclo diurno y explorar la posibilidad de construir un mecanismo reducido, (v) validar el mecanismo reducido, considerando diferentes aproximaciones y escenarios. La estructura de esta tesis es la siguiente. En el capítulo 2, se muestra el mecanismo CB05, y se calculan todos los parámetros necesarios para poder resolver este mecanismo en un ciclo diurno. En el capítulo 3 se muestra el cálculo de los tiempos de vida de las especies para después comparar con el criterio de los apuntadores integrados que provee el método CSP. Además, se revisa y discute el método CSP, y se utilizan un par de problemas para mostrar el método. El capítulo 4 está dedicado a mostrar los resultados que se obtienen con el método CSP y comparar con el criterio de los tiempos de vida. De esta forma, se determinan las especies estacionarias. Finalmente en el capítulo 5 se discuten los resultados más importantes: los resultados para las distintas aproximaciones y el error introducido. Así mismo, se indican algunas perspectivas futuras.

## Capítulo 2

# El mecanismo CB05 para la ZMVM

### 2.1. Antecedentes

La EPA (Environmental Protection Agency) ha trabajado desde 1976 en el desarrollo de mecanismos fotoquímicos para implementarlos en modelos de calidad del aire. Estos mecanismos han sido modificados de acuerdo a las necesidades, el estado del arte y la capacidad de computo disponible. La primera versión del mecanismo Carbon-Bond, CBM-I, contaba con 35 reacciones y 20 especies, y se propuso con la finalidad de entender los caminos de formación de los NO<sub>x</sub>, pero sus resultados fueron muy limitados. Posteriormente en una segunda versión CBM-II, se hicieron algunas actualizaciones, se añadieron especies y reacciones: 65 especies y 27 reacciones. La tercera generación de este mecanismo (CB-III), se diseñó para simular distintos escenarios en experimentos de cámaras de gas y modelos de calidad del aire. En 1984 el mecanismo químico CB-III, se implementó en el modelo EKMA (Empirical Kinetics Modelling Approach), para poder estimar los efectos de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en la formación de ozono: para tales fines se consideraron 75 especies y 36 reacciones. En lo sucesivo la tendencia fue incluir en los mecanismos químicos mayor detalle cinético, tasas actualizadas y un mayor número de reacciones y especies, con el objetivo de lograr un seguimiento más preciso para un mayor número de especies. Esto sucedió en las versiones CBM-X y CBM-XR. Por otra parte, los recursos computacionales existentes en esa época, limitados en ciertas aplicaciones, sugerían utilizar un menor número de especies y reacciones, situación que motivó la creación de una nueva versión simplificada del mecanismo químico CBM-XR, llamada CBM-RR, que contempla 113 especies y 47 reacciones. Posteriormente en 1989, surge la versión CB-IV [3] que es una versión simplificada del mecanismo CBM-RR. La simplificación consiste en agrupar (Lumping technique) las especies con enlaces de carbono similares, [42]. Los átomos con enlaces sencillos entre los átomos de carbono se agrupan en una sola especie (PAR), los enlaces dobles relativamente reactivos (OLE), los enlaces dobles con menor reactividad química (ARO), grupos carbonil (CAR). Los enlaces PAR, por ejemplo, incluyen las moléculas parafínicas, olefinas, aromáticos y aldehídos. Los enlaces dobles se consideran en pares de átomos de carbono. Finalmente en 2005 se construyó la última versión de la serie Carbon-Bond llamada CB05, que consta de 156 reacciones y 51 especies. En la tabla 2.1 se muestran las diferentes versiones que han surgido de la serie de mecanismos químicos Carbon-Bond. En la siguiente sección se discutirá con mayor detalle acerca de este mecanismo químico.

Tabla 2.1: Versiones del mecanismo Carbon Bond. La última versión actualizada es el CB05

Versiones del mecanismo Carbon Bond			
Mecanismo	Descripción	Reac/esp	Referencia
CBM-I	Original	35/20	Whitten and Hogo [32] Whitten et al. [33]
CBM-II	Actualización y expansión	65/27	Whitten et al. [34]
CBM-III	Actualización y mejora en la química de aromáticos	75/36	Killus and Whitten [35]
CBM-X	Versión expandida adecuada para utilizarla en el modelo EKMA	146/67	Whitten et al. [36]
CBM-XR	La versión CBM-X con química de isoprenos para modelos regionales	170/78	Whitten et al. [37]
CBM-RR	Versión condensada de CBM-XR	113/47	Whitten et al. [37]
CB-IV	Actualización del CBM-IV del 86	81/33	Gery et al. [3]
CB05	última actualización de CB-IV	156/51	Yarwood et a. [38]

Tabla 2.2: Especies en el mecanismo CB05. Las especies marcadas con (\*), representan las nuevas especies incluidas en CB05 no contempladas en CBIV, éstas especies permiten incluir la química de terpenos (TERP), aldehídos mayores (ALD2, ALDX), y alcanos simples (ETHA, CH<sub>4</sub>)

Nombre de las especies para el CB05			
Nombre	Nombre	Nombre	Descripción
AACD	Acetic and higher carboxylic acids*	PACD	Peroxyacetic and higher peroxy-carboxylic acids*
ALD2	Acetaldehyde*	TERP	Terpene*
ALDX	Propionaldehyde and higher aldehydes*	MEPX	Methylhydroperoxide*
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Acetylperoxy radical	O <sub>3</sub>	Ozone
CH <sub>4</sub>	Methane	PAN	Peroxyacetyl nitrate
CO	Carbon monoxide	TO <sub>2</sub>	Toluene-hydroxyl radical adduct
CRES	Cresol and higher molecular weight phenols	MGLY	Methylglyoxal and other aromatic products
CRO	Methylphenoxy radical	OLE	Terminal olefin carbon bond (R-C=C)
CXO <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> and higher acylperoxy radicals*	ROOH	Higher organic peroxide*
ETH	Ethene	XYL	Xylene and other polyalkyl aromatics
ETHA	Ethane*	NO	Nitric Oxide
ETOH	Ethanol*	NTR	Organic Nitrate (RNO <sub>3</sub> )
FORM	Formaldehyde	O <sup>1</sup> (D)	Oxygen atom in the O <sup>1</sup> (D) electronic state
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hydrogen peroxide	SO <sub>2</sub>	Sulfur Dioxide
MEOH	Methanol*	XO <sub>2</sub>	NO to NO <sub>2</sub> conversion from alkylperoxy (RO <sub>2</sub> ) radical
HNO <sub>3</sub>	Nitric acid	ROR	Secondary alkoxy radical
HO <sub>2</sub>	Hydroperoxy radical	PANX	C <sub>3</sub> and higher acylperoxy radicals*
HONO	Nitrous acid	OH	Hydroxyl radical
IOLE	Internal olefin carbon bond (R-C=C-R)*	XO <sub>2</sub> N	NO to organic nitrate conversion from alkylperoxy (RO <sub>2</sub> ) radical
ISOP	Isoprene	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Dinitrogen pentoxide
FACD	Formic Acid*	ISPD	Isoprene product (lumped methacrolein, methyl vinyl ketone, etc.)
MEO <sub>2</sub>	Methylperoxy radical*	SULF	Sulfuric acid (gaseous)
NO <sub>2</sub>	Nitrogen dioxide	NO <sub>3</sub>	Nitrate radical
TOL	Toluene and other monoalkyl aromatics	OPEN	Aromatic ring opening product
PNA	Peroxy-nitric acid (HNO <sub>4</sub> )	PAR	Parafin carbon bond

## 2.2. El mecanismo CB05

El mecanismo CB05 contiene, un conjunto especies, reacciones inorgánicas, reacciones de las especies carbonadas, que deben incluirse en la mayoría de los sistemas troposféricos actuales. El proyecto CAMx (<http://www.camx.com/>) es un modelo de calidad del aire donde se incluye este mecanismo. Como ya se mencionó, el mecanismo CB05 corresponde a la última actualización de la serie Carbon-Bond, la parte principal contiene 51 especies (Tabla 2.2) y 156 reacciones (Tabla 2.3).

Tabla 2.3: Reacciones en el mecanismo CB05

Núm.	Reactivos	Productos	Parámetros	Ref.
1	NO <sub>2</sub>	NO + O	1.0 × <NO_SAPRC99	20
2	O + O <sub>2</sub> + M	O <sub>3</sub> + M	6.0E-34^-2.4	1
3	O <sub>3</sub> + NO	NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	3.0E-12 @ 1500	1
4	NO <sub>2</sub> + O	NO + O <sub>2</sub>	5.6E-12 @ -180	1
5	NO <sub>2</sub> + O	NO <sub>3</sub>	2.5E-31^-1.8 & 2.2E-11^-0.7	1
6	NO + O	NO <sub>2</sub>	9.0E-32^-1.5 & 3.0E-11	1
7	NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	1.2E-13 @ 2450	1
8	O <sub>3</sub>	O + O <sub>2</sub>	1.0 × <O3_O3P_IUPAC05>	2
9	O <sub>3</sub>	O <sup>1</sup> (D) + O <sub>2</sub>	1.0 × <O3_O1D_IUPAC05>	2
10	O <sup>1</sup> (D) + M	O + M	2.1E-11 @ -102	1
11	O <sup>1</sup> (D) + H <sub>2</sub> O	2 OH	2.20E-10	1

Continúa en la siguiente página

Tabla 2.3 – continuación de la página anterior

Núm.	Reactivos	Productos	Parámetros	Ref.
12	O <sub>3</sub> + OH	HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.7E-12 @ 940	1
13	O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	OH + 2 O <sub>2</sub>	1.0E-14 @ 490	1
14	NO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> + O	1.0 × <NO3NO2_SAPRC99>	20
15	NO <sub>3</sub>	NO + O <sub>2</sub>	1.0 × <NO3NO_SAPRC99>	20
16	NO <sub>3</sub> + NO	2 NO <sub>2</sub>	1.5E-11 @ -170	1
17	NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	NO + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	4.5E-14 @ 1260	1
18	NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.0E-30 <sup>^-4.4</sup> & 1.4E-12 <sup>^-0.7</sup>	1
19	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	2 HNO <sub>3</sub>	2.50E-22	2
20	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 2H <sub>2</sub> O	2 HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	1.80E-39	2
21	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	1.0E-03 <sup>^-3.5</sup> @ 11000 & 9.7E14 <sup>^0.1</sup> @ 11080 & 0.45 & 1.0	2
22	NO + NO + O <sub>2</sub>	2 NO <sub>2</sub>	3.3E-39 @ -530	2
23	NO + NO <sub>2</sub>	2 HONO	5.00E-40	3
	H <sub>2</sub> O			
24	NO + OH	HONO	7.0E-31 <sup>^-2.6</sup> & 3.6E-11 <sup>^-0.1</sup>	1
25	HONO	NO + OH	1.0 × <HONO_IUPAC05>	2
26	OH + HONO	NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1.8E-11 @ 390	1
27	2HONO	NO + NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1.00E-20	4
28	NO <sub>2</sub> + OH	HNO <sub>3</sub>	2.0E-30 <sup>^-3.0</sup> & 2.5E-11	1
29	OH + HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>	%2 2.4E-14 @ -460 & 2.7E-17 @ -2199 & 6.5E-34 @ -1335	1
30	HO <sub>2</sub> + NO	OH + NO <sub>2</sub>	3.5E-12 @ -250	1
31	HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	PNA	1.8E-31 <sup>^-3.2</sup> & 4.7E-12 & 0.6	2
32	PNA	HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	4.51E-5 @ 10650 & 4.8E15 @ 11170 & 0.6	2
33	OH + PNA	NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	1.3E-12 @ -380	1
34	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	%3 2.3E-13 @ -600 & 1.7E-33 @ -1000	1
35	2 HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	%3 3.22E-34 @ -2800 & 2.38E-54 @ -3200	1
36	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 OH	1.0 × <H2O2_SAPRC99>	20
37	OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2.9E-12 @ 160	1
38	O <sup>1</sup> (D) + H <sub>2</sub>	OH + HO <sub>2</sub>	1.10E-10	1
39	OH + H <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub>	5.5E-12 @ 2000	1
40	OH + O	HO <sub>2</sub>	2.2E-11 @ -120	1
41	OH + OH	O + H <sub>2</sub> O	4.2E-12 @ 240	1
42	OH + OH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.9E-31 <sup>^-1.0</sup> & 2.6E-11 <sup>^0</sup>	1
43	OH + HO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	4.8E-11 @ -250	1
44	HO <sub>2</sub> + O	OH + O <sub>2</sub>	3.0E-11 @ -200	1
45	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O	OH + HO <sub>2</sub>	1.4E-12 @ 2000	1
46	NO <sub>3</sub> + O	NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.0E-11	1
47	NO <sub>3</sub> + OH	HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	2.20E-11	1
48	NO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	3.50E-12	1
49	NO <sub>3</sub> + O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub> + 2 O <sub>2</sub>	1.00E-17	5
50	NO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub>	2 NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	8.5E-13 @ 2450	1
51	PNA	0.61 HO <sub>2</sub> + 0.61 NO <sub>2</sub> + 0.39 OH 0.39 NO <sub>3</sub>	1.0 × <HO2NO2_IUPAC05>	2
52	HNO <sub>3</sub>	OH + NO <sub>2</sub>	1.0 × <HNO3_IUPAC05>	2
53	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	1.0 × <N2O5_IUPAC05>	2
54	XO <sub>2</sub> + NO	NO <sub>2</sub> + OTHR	2.6E-12 @ -365	6
55	XO <sub>2</sub> N + NO	NTR	2.6E-12 @ -365	6
56	XO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	ROOH + O <sub>2</sub>	7.5E-13 @ -700	7
57	XO <sub>2</sub> N + HO <sub>2</sub>	ROOH + O <sub>2</sub>	7.5E-13 @ -700	7
58	XO <sub>2</sub> + XO <sub>2</sub>	OTHR	6.8E-14	8
59	XO <sub>2</sub> N + XO <sub>2</sub> N	OTHR	6.80E-14	8
60	XO <sub>2</sub> + XO <sub>2</sub> N	OTHR	6.8E-14	8
61	NTR + OH	HNO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> + 0.33 FORM + 0.33 ALD2 + 0.33 ALDX - 0.66PAR	5.9E-13 @ 360	9
62	NTR	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + 0.33 FORM +	1.0 × <NTR_IUPAC05>	28

Continúa en la siguiente página

Tabla 2.3 – continuación de la página anterior

Núm.	Reactivos	Productos	Parámetros	Ref.
63	ROOH + OH	0.33 ALD2 + 0.33 ALDX -0.66 PAR	3.01E-12 @ -190	1
64	ROOH	XO <sub>2</sub> + 0.50 ALD2 + 0.50 ALDX	1.0 × <COOH_SAPRC99>	20
65	OH + CO	OH + HO <sub>2</sub> + 0.50 ALD2 + 0.50 ALDX HO <sub>2</sub>	%3 1.44E-13 @ 0.0 & 3.43E-33 @ 0.0 2.45E-12 @ 1775	2
66	OH + CH <sub>4</sub>	MEO <sub>2</sub>	2.8E-12 @ -300	1
67	MEO <sub>2</sub> + NO	FORM + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	4.1E-13 @ -750	1
68	MEO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	MEPX	9.5E-14 @ -390	1
69	MEO <sub>2</sub> + MEO <sub>2</sub>	1.37 FORM + 0.74 HO <sub>2</sub> + 0.63 MEOH	3.8E-12 @ -200	1
70	MEPX + OH	0.70 MEO <sub>2</sub> + 0.30 XO <sub>2</sub> + 0.30 HO <sub>2</sub>	1.0 × <COOH_SAPRC99>	20
71	MEPX	FORM + HO <sub>2</sub> + OH	7.3E-12 @ 620	1
72	MEOH + OH	FORM + HO <sub>2</sub>	9.00E-12	1
73	FORM + OH	HO <sub>2</sub> + CO	1.0 × <HCHO_R_SAPRC99>	20
74	FORM	2 HO <sub>2</sub> + CO	1.0 × <HCHO_M_SAPRC99>	20
75	FORM	CO + H <sub>2</sub>	3.4E-11 @ 1600	1
76	FORM + O	OH + HO <sub>2</sub> + CO	5.8E-16	1
77	FORM + NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	9.7E-15 @ -625	2
78	FORM + HO <sub>2</sub>	OTHR	2.4E12 @ 7000	1
79	OTHR	FORM + HO <sub>2</sub>	5.6E-12	1
80	OTHR + NO	FACD + NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	5.6E-15 @ -2300	1
81	OTHR + HO <sub>2</sub>	MEPX	4.0E-13	1
82	FACD + OH	HO <sub>2</sub>	1.8E-11 @ 1100	1
83	ALD2 + O	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + OH	5.6E-12 @ -270	1
84	ALD2 + OH	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4E-12 @ 1900	1
85	ALD2 + NO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub>	1.0 × <CCHO_R_SAPRC99>	20
86	ALD2	MEO <sub>2</sub> + CO + HO <sub>2</sub>	8.1E-12 @ -270	1
87	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NO	MEO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	2.7E-28^-7.1 & 1.21E-11^-0.9 & 0.3	2
88	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	PAN	4.9E-3 @ 12100 & 5.4E16 @ 13830 & 0.3	2
89	PAN	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	1.0 × <PAN_IUPAC05>	2
90	PAN	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	4.3E-13 @ -1040	1
91	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	0.80 PACD + 0.20 AACD + 0.20 O <sub>3</sub>	2.0E-12 @ -500	1
92	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MEO <sub>2</sub>	0.90 MEO <sub>2</sub> + 0.90 HO <sub>2</sub> + FORM + 0.10 AACD	4.4E-12 @ -1070	2
93	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + XO <sub>2</sub>	0.90 MEO <sub>2</sub> + 0.10 AACD	2.9E-12 @ -500	1
94	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 MEO <sub>2</sub>	4.0E-13 @ -200	10
95	PACD + OH	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0 × <COOH_SAPRC99>	20
96	PACD	MEO <sub>2</sub> + OH	4.0E-13 @ -200	1
97	AACD + OH	MEO <sub>2</sub>	1.3E-11 @ 870	11
98	ALDX + O	CXO <sub>3</sub> + OH	5.1E-12 @ -405	2
99	ALDX + OH	CXO <sub>3</sub>	6.50E-15	2
100	ALDX + NO <sub>3</sub>	CXO <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub>	1.1 × <C2CHO_SAPRC99>	20
101	ALDX	MEO <sub>2</sub> + CO + HO <sub>2</sub>	6.7E-12 @ -340	2
102	CXO <sub>3</sub> + NO	ALD2 + NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + XO <sub>2</sub>	2.7E-28^-7.1 & 1.2E-11^-0.9 & 0.3	2
103	CXO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	PANX	4.9E-3 @ 12100 & 5.4E16 @ 13830 & 0.3	12
104	PANX	CXO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	1.0 × <PAN_IUPAC05>	2
105	PANX	CXO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	3.00E-13	14
106	PANX + OH	ALD2 + NO <sub>2</sub>	4.3E-13 @ -1040	15
107	CXO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	0.80 PACD + 0.20 AACD + 0.20 O <sub>3</sub>	2.0E-12 @ -500	16
108	CXO <sub>3</sub> + MEO <sub>2</sub>	0.90 ALD2 + 0.90 XO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + 0.10 AACD + 0.10 FORM	4.4E-13 @ -1070	1
109	CXO <sub>3</sub> + XO <sub>2</sub>	0.90 ALD2 + 0.10 AACD	2.9E-12 @ -500	1
110	CXO <sub>3</sub> + CXO <sub>3</sub>	2 ALD2 + 2 XO <sub>2</sub> + 2 HO <sub>2</sub>	2.9E-12 @ -500	1
111	CXO <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MEO <sub>2</sub> + XO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + ALD2	810E-13	17
112	PAR + OH	0.87 XO <sub>2</sub> + 0.13 XO <sub>2</sub> N + 0.11 HO <sub>2</sub> + 0.06 ALD2 - 0.11 PAR + 0.76 ROR + 0.05 ALDX	1.0E15 @ 8000	17
113	ROR	0.96 XO <sub>2</sub> + 0.60 ALD2 + 0.94 HO <sub>2</sub> -		

Continúa en la siguiente página

Tabla 2.3 – continuación de la página anterior

Núm.	Reactivos	Productos	Parámetros	Ref.
114	ROR	2.10 PAR + 0.04 XO <sub>2</sub> N + 0.02 ROR + 0.50 ALDX	1.6E+03	17
115	ROR + NO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub>	1.50E-11	17
116	O + OLE	NTR	1.0E-11 @ 280	18
117	OH + OLE	0.20 ALD2 + 0.30 ALDX + 0.30 HO <sub>2</sub> + 0.20 XO <sub>2</sub> + 0.20 CO + 0.20*FORM + 0.01 XO <sub>2</sub> N + 0.20 PAR + 0.10 OH	3.20E-11	22
118	O <sub>3</sub> + OLE	0.80 FORM + 0.33 ALD2 + 0.62 ALDX + 0.80 XO <sub>2</sub> + 0.95 HO <sub>2</sub> - 0.70 PAR	6.5E-15 @ 1900	22
119	NO <sub>3</sub> + OLE	0.18 ALD2 + 0.74 FORM + 0.32 ALDX + 0.22 XO <sub>2</sub> + 0.10OH + 0.33 CO + 0.44 HO <sub>2</sub> - PAR	7.0E-13 @ 2160	23
120	O + ETH	NO <sub>2</sub> + FORM + 0.91 XO <sub>2</sub> + 0.09 XO <sub>2</sub> N + 0.56 ALDX + 0.35 ALD2 - PAR	1.04E-11 @ 792	4
121	OH + ETH	FORM + 1.70 HO <sub>2</sub> + CO + 0.70 XO <sub>2</sub> + 0.30 OH	1.0E-28^-0.8 & 8.8E-12	1
122	O <sub>3</sub> + ETH	XO <sub>2</sub> + 1.56 FORM + 0.22 ALDX + HO <sub>2</sub>	1.2E-14 @ 2630	1
123	NO <sub>3</sub> + ETH	FORM + 0.63 CO + 0.13 HO <sub>2</sub> + 0.13 OH + 0.37 FADC	3.3E-12 @ 2880	2
124	IOLE + O	NO <sub>2</sub> + XO <sub>2</sub> + 2 FORM	2.3E-11	26
125	IOLE + OH	1.24 ALD2 + 0.66 ALDX + 0.10 HO <sub>2</sub> + 0.10 XO <sub>2</sub> + 0.10 CO + 0.10 PAR	1.0E-11 @ -550	26
126	IOLE + O <sub>3</sub>	1.30 ALD2 + 0.70 ALDX + HO <sub>2</sub> + XO <sub>2</sub>	8.4E-15 @ 1100	26
127	IOLE + NO <sub>3</sub>	0.65 ALD2 + 0.35 ALDX + 0.25 FORM + 0.25 CO + 0.50 O + 0.50 OH + 0.50 HO <sub>2</sub>	9.6E-13 @ 270	26
128	TOL + OH	1.18 ALD2 + 0.64 ALDX + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	1.8E-12 @ -355	24
129	TO <sub>2</sub> + NO	0.44 HO <sub>2</sub> + 0.08 XO <sub>2</sub> + 0.36 CRES + 0.56 TO <sub>2</sub>	8.10E-12	17
130	TO <sub>2</sub>	0.90 NO <sub>2</sub> + 0.90 HO <sub>2</sub> + 0.90 OPEN + 0.10 NTR	4.2	17
131	OH + CRES	CRES + HO <sub>2</sub>	4.10E-11	17
132	CRES + NO <sub>3</sub>	0.40 CRO + 0.60 XO <sub>2</sub> + 0.60 HO <sub>2</sub> + 0.30 OPEN	2.20E-11	17
133	CRO + NO <sub>2</sub>	CRO + HNO <sub>3</sub>	1.40E-11	17
134	CRO + HO <sub>2</sub>	NTR	5.50E-12	25
135	OPEN	CRES	9.0 × <HCHO_R_SAPRC99>	20
136	OPEN + OH	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	5.4E-17 @ 500	17
137	OPEN + O <sub>3</sub>	OTHER		
138	OH + XYL	0.03 ALDX + 0.62 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.70 FORM + 0.03 XO <sub>2</sub> + 0.69 CO + 0.08 OH + 0.76 HO <sub>2</sub> + 0.20 MGLY	1.7E-11 @ -116	17
139	OH + MGLY	0.70 HO <sub>2</sub> + 0.50 XO <sub>2</sub> + 0.20 CRES + 0.80 MGLY + 1.10 PAR + 0.30 TO <sub>2</sub>	1.7E-11	17
140	MGLY	XO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0 × <MGLY_IUPAC>	2
141	O + ISOP	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	3.60E-11	19
142	OH + ISOP	0.75 ISPD + 0.50 FORM + 0.25 XO <sub>2</sub> + 0.25 HO <sub>2</sub> + 0.25CXO <sub>3</sub> + 0.25 PAR	2.54E-11 @ -407.6	19
143	O <sub>3</sub> + ISOP	0.91 ISPD + 0.63 FORM + 0.99XO <sub>2</sub> + 0.91 HO <sub>2</sub> + 0.09 XO <sub>2</sub> N	7.86E-15 @ 1912	19
144	NO <sub>3</sub> + ISOP	0.65 ISPD + 0.60 FORM + 0.20 XO <sub>2</sub> + 0.07 HO <sub>2</sub> + 0.27 OH + 0.20 CXO <sub>3</sub> + 0.15 ALDX + 0.35 PAR + 0.07CO	3.06E-12 @ 448	19
145	OH + ISPD	0.20 ISPD + 0.80 NTR + XO <sub>2</sub> + 0.80 HO <sub>2</sub> + 0.20 NO <sub>2</sub> + 0.80 ALDX + 2.40 PAR	3.36E-11	19
146	O <sub>3</sub> + ISPD	1.57 PAR	7.10E-18	19
147	NO <sub>3</sub> + ISPD	0.11 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.15 FORM + 0.85 MGLY + 0.15 HO <sub>2</sub> + 0.27 OH + 0.06 XO <sub>2</sub> + 0.02 ALD2 + 0.36 PAR + 0.22 CO	1.00E-15	19

Continúa en la siguiente página



Tabla 2.3 – continuación de la página anterior

Núm.	Reactivos	Productos	Parámetros	Ref.
148	ISPD	0.93 HO <sub>2</sub> + 0.64 CO + 0.85 NTR + 0.08 CXO <sub>3</sub> + 0.08 XO <sub>2</sub> + 0.15 HNO <sub>3</sub> 0.33 CO + 0.07 ALD2 + 0.90 FORM + 0.83 PAR + 1.03 HO <sub>2</sub> + 0.70 XO <sub>2</sub> + 0.97 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0036 × <ACROLEIN_SAPRC99>	20
149	TERP + O	0.15 ALDX + 5.12 PAR	3.60E-11	20
150	TERP + OH	0.75 HO <sub>2</sub> + 1.25 XO <sub>2</sub> + 0.25 XO <sub>2</sub> N + 0.28 FORM + 1.66 PAR + 0.47 ALDX	150E-11 @ -449	20
151	TERP + O <sub>3</sub>	0.57 OH + 0.07 HO <sub>2</sub> + 0.76 XO <sub>2</sub> + 0.18 XO <sub>2</sub> N + 0.24 FORM + CO + 7.00 PAR + 0.21 ALDX + 0.39 CXO <sub>3</sub>	1.2E-15 @ 821	20
152	TERP + NO <sub>3</sub>	0.47 NO <sub>2</sub> + 0.28 HO <sub>2</sub> + 1.03 XO <sub>2</sub> + 0.25 XO <sub>2</sub> N + 0.47 ALDX + 0.53 NTR	3.7E-12 @ -175	20
153	SO <sub>2</sub> + OH	SULF + HO <sub>2</sub>	3.0E-31 ^ -3.3 & 1.5E-12	1
154	OH + ETOH	HO <sub>2</sub> + 0.90 ALD2 + 0.05 ALDX + 0.10 FORM + 0.10 XO <sub>2</sub>	6.9E-12 @ 230	1
155	OH + ETHA	0.99 ALD2 + 0.99 XO <sub>2</sub> + 0.01 XO <sub>2</sub> N + HO <sub>2</sub>	8.7E-12 @ 1070	1
156	NO <sub>2</sub> + ISOP	0.20 ISPD + 0.80 NTR + XO <sub>2</sub> + 0.80 HO <sub>2</sub> + 0.20 NO + 0.80 ALDX + 2.40 PAR	1.50E-19	19
Nomenclatura de las fórmulas				
Fórmula		Unidades: [molec · cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]		
A ^ B		A × (T/300) <sup>B</sup>		
A / < J_label >		A × j		
A @ E		A × exp(-E/T)		
A ^ B & E		A × (T/300) <sup>B</sup> × exp(-E/T)		
A <sup>0</sup> ^ B <sup>0</sup> @ E <sup>0</sup> & A <sup>∞</sup> B <sup>∞</sup> @ E <sup>∞</sup> & F & n		$\left[ \frac{k^0[M]}{1+k^0[M]/k^\infty} \right] F^G$		
%2 A <sup>0</sup> @ E <sup>0</sup> & A <sub>2</sub> @ E <sub>2</sub> & A <sub>3</sub> @ E <sub>3</sub>		$G = \left[ 1 + \left( \frac{\log(k^0[M]/k^\infty)}{n} \right)^{-2} \right]^{-1}$		
%3 A <sub>1</sub> @ E <sub>1</sub> & A <sub>2</sub> @ E <sub>2</sub>		$k^0 + \frac{k_2[M]}{1+k_3[M]/k_2}$ $k_1 + k_2[M]$		
Referencias para las fórmulas				
1.- Tasa de rapidez de reacción de NASA/JPL (2003)		2.- Tasa de rapidez de reacción de IUPAC (2005)		
3.- Kaiser and Wu (1977)		4.- Jeffries et al. (2002)		
5.- Hjorth (1992)		6.- Basado en NASA/JPL (2003) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + NO		
7.- Basado en NASA/JPL (2003) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>		8.- Basado en NASA/JPL (2003) C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>		
9.- Promedio basado en NASA/JPL (2003) CH <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		10.- Igual que AACD + OH		
11.- Herron (1988)		12.- Igual que para PAN		
13.- Promedio basado en el cociente NASA/JPL (2003) CH <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> y IUPAC (2005) PAN + OH		14.- NASA/JPL (2003) para CH <sub>3</sub> C(O)OO + HO <sub>2</sub>		
15.- NASA/JPL (2003) para CH <sub>3</sub> C(O)OO + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		16.- IUPAC (2005) para CH <sub>3</sub> C(O)OO		
17.- Gery et al. (1989)		18.- Cvetanovic (1987)		
19.- Atkinson y Carter (1994) (isopreno)		20.- SAPRC99		
21.- Consistente con IUPAC (2005) en el límite de presión alta para OH + propano.		22.- Consistente con IUPAC (2005) para O <sub>3</sub> + propano basado en Gery et al. (1989)		
23.- Canosa-Mas (1991)		24.- Constante de Le Bras (1997), productos Gery		
25.- Adelman (1999)		26.- Ligocki (2002)		
27.- Reacciones homogéneas en fase gas de N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		28.- Datos de fotólisis IUPAC (2005) para el isopropil nitrato		
27.- mediciones por Whaner, Mentel y Sohn (1998) y selección por IUPAC (2005).				

Dentro de los cambios que contiene esta última versión del mecanismo mecanismo carbon-bond (CB05) encontramos:

- Actualización de las tasas fotolíticas y termoquímicas basado en evaluaciones de (2003-2005) IUPAC y NASA [39, 40] .
- Un conjunto de reacciones inorgánicas extendido para condiciones urbanas de troposfera remota.

- Un conjunto de reacciones para reproducir el comportamiento del NOx durante varios días.
- Química explícita para el metano y etano.
- Incluye radical metil peroxi, metil hidroperóxido y ácido fórmico de manera explícita.
- Incluye peróxidos orgánicos agrupados y ácidos orgánicos.
- Olefinas (IOLE).
- Aldehídos mayores (ALDX) causantes de la formación de acetaldehído (ALD2).
- Peroxiacil nitrato (PANX) a partir de ALDX.
- Especies agrupadas tipo terpeno (TERP).
- Opcionalmente se puede extender para incluir la química que contiene cloro, y otros tóxicos.

Las reacciones del mecanismo químico CB05, tabla 2.3, se pueden clasificar en varios grupos que se explican brevemente: En general las reacciones 1 a 36 forman el grupo de las reacciones para tomar en cuenta la química inorgánica, las reacciones 37 a 50 la química de carbono, las reacciones 52-55 la química de parafinas, las reacciones 56-62 química de olefinas y eteno, las reacciones 63-74 anillos mono y multifuncionales como tolueno (TOL) y m-xileno (XYL), y finalmente la química de isopreno (ISOP) en las reacciones 75-78. En la tabla 2.4 se muestra una guía rápida de las especies y reacciones del mecanismo CB05.

Tabla 2.4: Se muestran el número de especies y reacciones en el mecanismo CB05; especies orgánicas, inorgánicas, las reacciones fotoquímicas y termoquímicas.

$$51 \text{ especies } \left\{ \begin{array}{l} 33 \text{ orgánicas} \\ 18 \text{ inorgánicas} \end{array} \right. \text{ y } 156 \text{ reacciones } \left\{ \begin{array}{l} 134 \text{ orgánicas} \\ 22 \text{ inorgánicas} \\ \text{ó} \\ 133 \text{ termoquímicas} \\ 23 \text{ fotoquímicas} \end{array} \right.$$

### El conjunto de reacciones inorgánicas

Las actualizaciones al mecanismo químico CBIV que conciernen a las reacciones inorgánicas se introducen al añadir 17 reacciones que toman en cuenta condiciones de temperatura, presión y ambiente en simulaciones anuales con escalas de regionales a continentales. A continuación comento brevemente acerca de las reacciones inorgánicas agregadas a CB05, estas observaciones se pueden seguir en la tabla 2.3.

- Las reacciones 38 a 39 de hidrógeno atómico son importantes en la producción neta de OH y HO<sub>2</sub>, en condiciones típicas de una troposfera alta y seca. Estas reacciones, adquieren relevancia si se desea estudiar el impacto que pudiera tener el uso del hidrógeno como un combustible alternativo.

- Las reacciones 40 a 45 involucran especies con hidrógeno y oxígeno atómico, y se añaden para considerar condiciones de una troposfera limpia, como en la troposfera alta. El considerar estas reacciones, representa una manera de conseguir una descripción más completa de la química del radical OH en la troposfera alta.
- Las reacciones 46 a 50 mejoran la química nocturna. El radical  $\text{NO}_3$  es una especie fundamental en la química nocturna. En el mecanismo químico CB05 se incorporan estas reacciones teniendo en cuenta que el  $\text{NO}_3$  es removido durante el día. También con ello se pretende mejorar el cálculo de las velocidades de destrucción para varios tipos de hidrocarburos (aldehídos, olefinas etc.) y para  $\text{NO}_x$  vía reacciones con  $\text{NO}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}_5$ .
- Las reacciones 51 a 53 y 61 a 62 mejoran la representación de  $\text{NO}_x$  en escalas de tiempo de varios días. Las reacciones 51 a 53 son importantes en condiciones de temperaturas bajas (como en la troposfera alta). Las reacciones 52, 61 y 62 contemplan ácido nítrico y nitratos orgánicos que son relevantes en la troposfera baja para simular ozono y química oxidante.

### Terpenos

Como parte de las actualizaciones se considera una nueva especie TERP para representar a los terpenos. La química de la especie TERP en el mecanismo CB05 está basada en el mecanismo SAPRC99 [1].

### Alcanos Simples

- Se considera una nueva especie de aldehído mayor (ALDX) basada en la química del propionaldehído.
- También se agregaron reacciones para tomar en cuenta la actividad del OH con metano ( $\text{CH}_4$ ) y etano (ETHA) situación que describe la química en atmósferas remotas. Así mismo, la formación de aerosoles secundarios está dominada por aromáticos y terpeno de origen biogénico. En CB05 se añadieron algunas reacciones de manera individual para satisfacer fines específicos: por ejemplo, la reacción 128, modelado de la producción de tolueno (TOL), la reacción 138 para el xileno (XYL) y las reacciones 149-152 para el terpeno (TERP).

### Productos oxigenados e intermediarios

En CBO5 se añadieron varias especies oxigenadas en conjunción con el metano. Los radicales metilperoxi están representados como la especie  $\text{MEO}_2$ , (en el pasado fueron representados por  $\text{XO}_2$ ). Este cambio permite una representación explícita de los productos de la reacción autocatalítica del metilperoxi (formaldehído y metanol) y la reacción entre metilperoxi y radicales hidroperoxilo (metil hidroperoxido). Con este cambio se espera mejorar la representación de los productos de peróxido que son importantes en la producción de sulfatos.

Adicionalmente se agregaron otros peróxidos orgánicos como productos de las reacciones de radicales peroxi. Los peróxidos orgánicos mayores (ROOH) fueron añadidos como productos de  $\text{XO}_2$  reaccionando con  $\text{HO}_2$  con química basada en reacciones de etil hidroperoxido. Se añadieron ácidos peroxicarboxílicos basados en los productos del ácido peroxiacético (PACD) como productos de las reacciones de peroxiacetil ( $\text{C}_2\text{O}_3$ ) y radicales peroxiacil mayores ( $\text{CXO}_3$ ) con  $\text{HO}_2$ .

Se añadieron dos ácidos carboxílicos como productos de las reacciones de los radicales peroxi. El ácido fórmico (FACD) se produce por las reacciones de HO<sub>2</sub> con formaldehído. Los ácidos carboxílicos mayores fueron agregados basándose en el ácido acético (AACD) como productos de las reacciones de peroxiacetil (C2O3) y radicales peroxiacil (CXO<sub>3</sub>) con HO<sub>2</sub>.

### Extensión del mecanismo con especies explícitas

En esta versión del mecanismo Carbon-Bond se desarrolló un complemento de especies y reacciones para varias especies orgánicas, con ello se intenta contemplar algunas de las especies consideradas como tóxicas y/o precursores de aerosoles orgánicos secundarios.

Se agregan de manera explícita compuestos traza que decaen con los oxidantes (OH, etc.) sin perturbar los niveles de estos. Esta aproximación hace a este conjunto de reacciones y especies totalmente independiente del mecanismo principal. Esto permite trabajar por separado el mecanismo principal. Por simplicidad, en este trabajo no hemos considerado ningún tipo de extensión al mecanismo CB05.

Por último, el mecanismo CB05 contiene diferentes componentes que requieren información acerca de la zona de estudio. En tal caso, se consideraron condiciones especiales para la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM). De hecho, la ZMVM representa un reto para los investigadores que desean modelarla, debido principalmente a su complejidad como mega ciudad [41], a su situación geográfica (19°N), y a las condiciones naturales de la región. Dicho sea de paso, la ZMVM cubre aproximadamente un área de 5000 km<sup>2</sup> a una altitud de 2240 m por encima del nivel del mar y está rodeada, al este, sur y oeste por montañas. En la siguiente sección de este capítulo, se abordarán algunos detalles necesarios para especificar las componentes que requiere el mecanismo CB05 en nuestro modelo de caja fotoquímica, a saber; las condiciones o concentraciones iniciales, las condiciones termodinámicas y de radiación, para finalmente proceder al cálculo de las tasas fotolíticas y termoquímicas.

#### 2.2.1. Tasas fotolíticas

La producción fotoquímica de especies es un proceso clave en la formación de contaminantes, dióxido de nitrógeno, NO<sub>2</sub>, formaldehído, FORM y ácido nitroso, HONO entre otros. En el mecanismo químico CB05, existen varias reacciones que son fotolíticas y ellas contribuyen, en distintas proporciones, a la destrucción de algunas especies, ver tabla 2.5. En escenarios urbanos es difícil medir directamente las velocidades con que este tipo de reacciones ocurren. Aquí se discute acerca de un método teórico [42] para determinar la variación diurna de las tasas fotoquímicas. Para una especie A su descomposición fotoquímica se escribe comúnmente como,



con velocidad de reacción hacia adelante dada por,

$$V = -\frac{dA}{dt} = j[A] \quad (2.2)$$

La tasa fotolítica de reacción,  $j$  de cualquier especie presente en la atmósfera en pequeñas concentraciones se puede calcular a través de la siguiente expresión,

$$j(i) = \int_0^{\infty} \sigma[\lambda] \phi[\lambda] I[\lambda, N(t), x] d\lambda \quad (2.3)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación (cm),  $\sigma$  la sección transversal de absorción de las especies (cm<sup>2</sup> molec<sup>-1</sup>) a temperatura  $T$  (Kelvin), en este caso la temperatura solamente es función del tiempo,  $t$ ,  $\phi$  es la eficiencia cuántica de la reacción y finalmente  $I$  es el flujo actínico

Tabla 2.5: En el mecanismo CB05 intervienen ( $i = 1, \dots, 23$ ) reacciones de tipo fotoquímico. Las tasas fotolíticas,  $j_i$ , dependen del tipo y cantidad de radiación disponible. Las secciones eficaces de absorción y eficiencia cuántica se interpolan en cada caso a partir de bases de datos del programa (a) SAPRC99 [1] y (b) IUPAC2005 [2], ver detalles en la tabla 2.3.

Reacción	Especie	Ref.	Reacción	Especie	Ref.
$R_1 = j_1$	NO <sub>2</sub>	b	$R_{71} = j_{13}$	MEPX	b
$R_8 = j_2$	O <sub>3</sub>	b	$R_{74} = j_{14}$	FORM	b
$R_9 = j_3$	O <sub>3</sub>	b	$R_{75} = j_{15}$	FORM	b
$R_{14} = j_4$	NO <sub>3</sub>	b	$R_{86} = j_{16}$	ALD <sub>2</sub>	b
$R_{15} = j_5$	NO <sub>3</sub>	b	$R_{90} = j_{17}$	PAN	a
$R_{25} = j_6$	HONO	a	$R_{96} = j_{18}$	PACD	b
$R_{36} = j_7$	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	b	$R_{101} = j_{19}$	ALDX	b
$R_{51} = j_8$	PNA	a	$R_{105} = j_{20}$	PANX	a
$R_{52} = j_9$	HNO <sub>3</sub>	a	$R_{135} = j_{21}$	OPEN	b
$R_{53} = j_{10}$	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	a	$R_{140} = j_{22}$	MGLY	a
$R_{62} = j_{11}$	NTR	a	$R_{148} = j_{23}$	ISPD	b
$R_{64} = j_{12}$	ROOH	b			

( $fotones\ cm^{-2}\ s^{-1}$ ) del estado correspondiente,  $N$ , en la posición,  $x$ .  $N$  especifica la variación temporal de aquellas variables que afectan la transmisión y absorción de radiación solar en la atmósfera. Dado un valor para la longitud de onda, la eficiencia cuántica y la sección eficaz de absorción están determinadas, y en este caso el valor de la tasa fotolítica depende principalmente de la variación del flujo actínico.

En la práctica la integral 2.3 puede aproximarse por una suma sobre intervalos de longitud de onda,

$$j(i) = \sum_j \bar{\sigma}_i[\lambda_j, T] \bar{\phi}_i[\lambda_j, T] \bar{I}[\lambda_j, T] \Delta\lambda_j, \quad (2.4)$$

donde la barra superior denota el promedio sobre la longitud de onda en el intervalo  $\Delta\lambda_j$  centrado en  $\lambda_j$ , el tamaño de  $\Delta\lambda_j$  normalmente se selecciona de acuerdo a la resolución disponible en el flujo actínico,  $I[\lambda]$ . Típicamente se considera un tamaño  $\Delta\lambda_j$  de  $5nm$  para longitudes de onda de  $290$  a  $400nm$ , y de  $10nm$  para longitudes mayores de  $400nm$ . Cabe mencionar que los valores de  $\phi$  y  $\sigma$  no necesariamente están disponibles en esos intervalos, de manera que es necesario hacer una interpolación, por tal razón se hicieron las correspondientes interpolaciones a partir de tablas [10], considerando condiciones propias de la ZMVM, se consideró un espectro de longitud de onda de  $290$  a  $700nm$ , una latitud de  $19^\circ N$ , un intervalo de tiempo de las  $5$  a  $19$  horas, con datos de flujo actínico para el mes de julio del 2006 [6].

Las tasas se calcularon con base en los datos de IUPAC [2] y otra parte correspondiente a datos fotoquímicos del código SAPRC99 [1] consistentemente con lo que se muestra en la últimas dos columnas de la tabla 2.3. En la figura 2.1 se muestran valores promedio de las tasas fotolíticas, en este caso el valor promedio de las tasas fotolíticas del NO<sub>3</sub> ocupan el máximo en esta figura, estos dos puntos corresponden a las reacciones 14 y 15 del mecanismo CB05. Este resultado es consistente con la descripción de la química troposférica del NO<sub>3</sub>, sección 1.1.1; donde se describe que la mayor parte del NO<sub>3</sub> se destruye por medio de reacciones fotolíticas y por lo tanto durante el día se tienen concentraciones muy bajas de esta especie. En el caso del O<sub>3</sub>, su tasa fotolítica tiene valores inter-

medios, respecto al resto de las tasas fotolíticas. En las figuras 2.2 se muestra la variación diurna las tasas fotolíticas, para el  $O_3$  y  $NO_3$ , invariablemente para el resto de las especies el máximo ocurre alrededor de las 12:30 horas (tiempo local GMT-6), cuando la cantidad de radiación es máxima, esto significa que a esta hora las reacciones fotoquímicas tienen su mayor desempeño para contribuir a la destrucción fotolítica de ciertas especies. Es importante señalar que los resultados obtenidos, algunos mostrados en las gráficas 2.2, son consistentes con las correlaciones analíticas entre las tasas fotolíticas basadas en la tasa fotolítica de la especie  $j_{NO_2}$  obtenidas para el mecanismo CBIV en 1989 [3], estas correlaciones se muestran en la tabla 2.6.

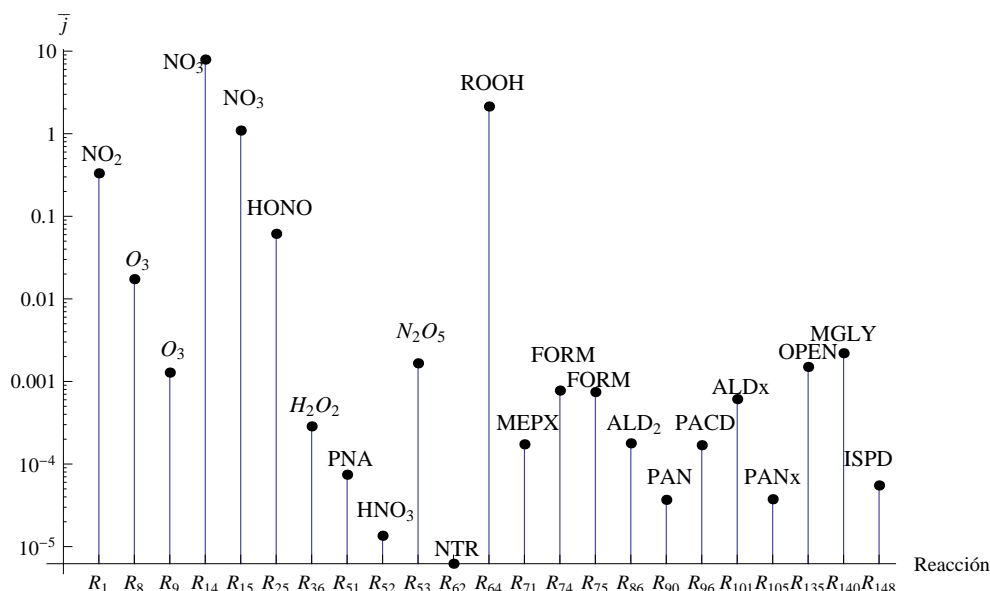


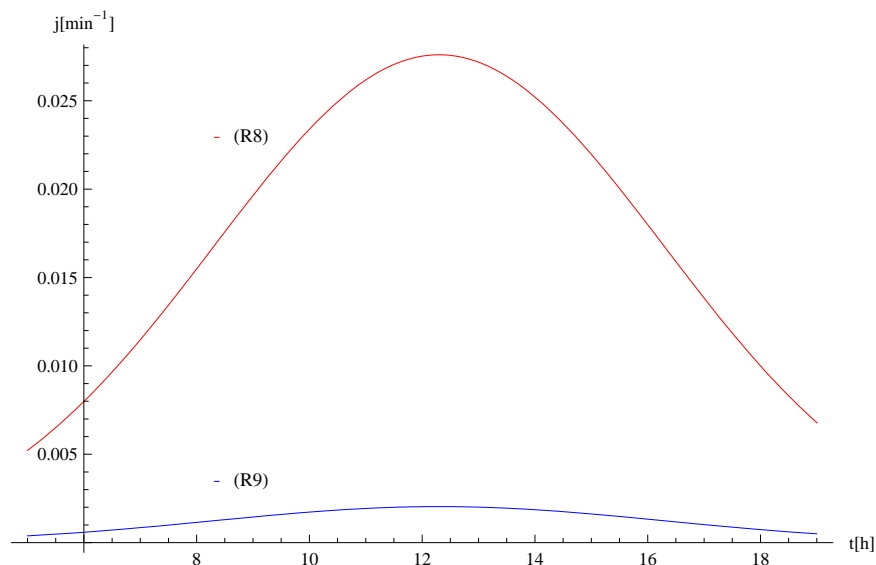
Figura 2.1: Tasas fotolíticas promedio en CB05 bajo condiciones de la ZMVM.

Tabla 2.6: Correlaciones para las tasas fotolíticas obtenidas del mecanismo CBIV [3]

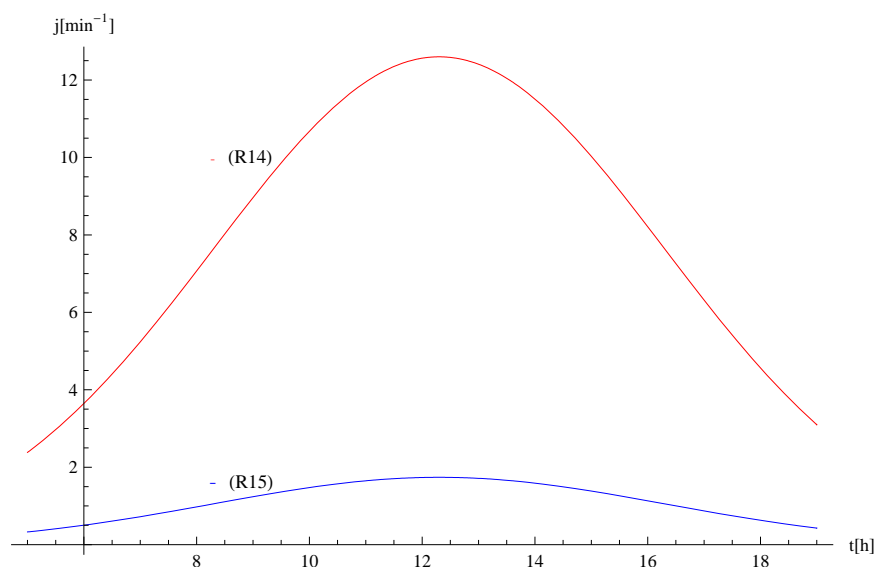
$j_{HONO} =$	$0.197(\pm 0.069) \times j_{NO_2}$	$(R_{25})$
$j_{O(^3P)} =$	$0.053(\pm 0.012) \times j_{NO_2}$	$(R_8)$
$j_{NO_3} =$	$33.9(\pm 9.9) \times j_{NO_2}$	$(R_{14} \text{ y } R_{15})$
$j_{H_2O_2} =$	$8.33(\pm 4.09) \times 10^{-4} j_{NO_2}$	$(R_{36})$
$j_{OPEN} =$	$2.95 \times 10^{-2} j_{NO_3}$	$(R_{135})$

### 2.2.2. Tasas termoquímicas

La temperatura, es un parámetro que debe incluirse en cualquier mecanismo químico. Por lo tanto, se realizó un ajuste de datos de temperatura; se llevó a cabo un promedio mensual sobre todas las estaciones de monitoreo que conforman la red automática de monitoreo REDMET (<http://www.sma.df.gob.mx/simat/pnredme>). Con los datos de temperatura para el mes de julio de 2006 se construyó un perfil de temperatura del mes entero promediando cada hora sobre las 15 estaciones. El perfil muestra el máximo de temperatura  $23^\circ C$  alrededor de las 15 horas. Ver figura 2.7.



(a) Tasa fotolítica para la especie  $\text{O}_3$ . Debida a las reacciones ocho y nueve del mecanismo CB05.



(b) Tasa fotolítica para la especie  $\text{NO}_3$ . Debida a las reacciones catorce y quince del mecanismo CB05.

Figura 2.2: En ambos casos (a) y (b) se tiene el máximo alrededor del medio día. El caso particular de la especie  $\text{NO}_3$  su destrucción fotoquímica es la más grande de todas las tasas fotoquímicas y se debe a la reacción 14 en CB05

Finalmente, se realizó un ajuste de un polinomio de grado cuatro para incluir la variación de la temperatura en las tasas termoquímicas del mecanismo CB05.

Las tasas termoquímicas en CB05, se calcularon siguiendo diversas referencias, principalmente las del subcomité de evaluación de datos cinéticos de gases, IUPAC [2] y el reporte “Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies evaluation” de la NASA (<http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>). En la tabla 2.3 se muestra un resumen de las referencias y los parámetros necesarios para el cálculo de las tasas correspondientes. Ahora mostraremos algunos ejemplos para ilustrar el procedimiento que

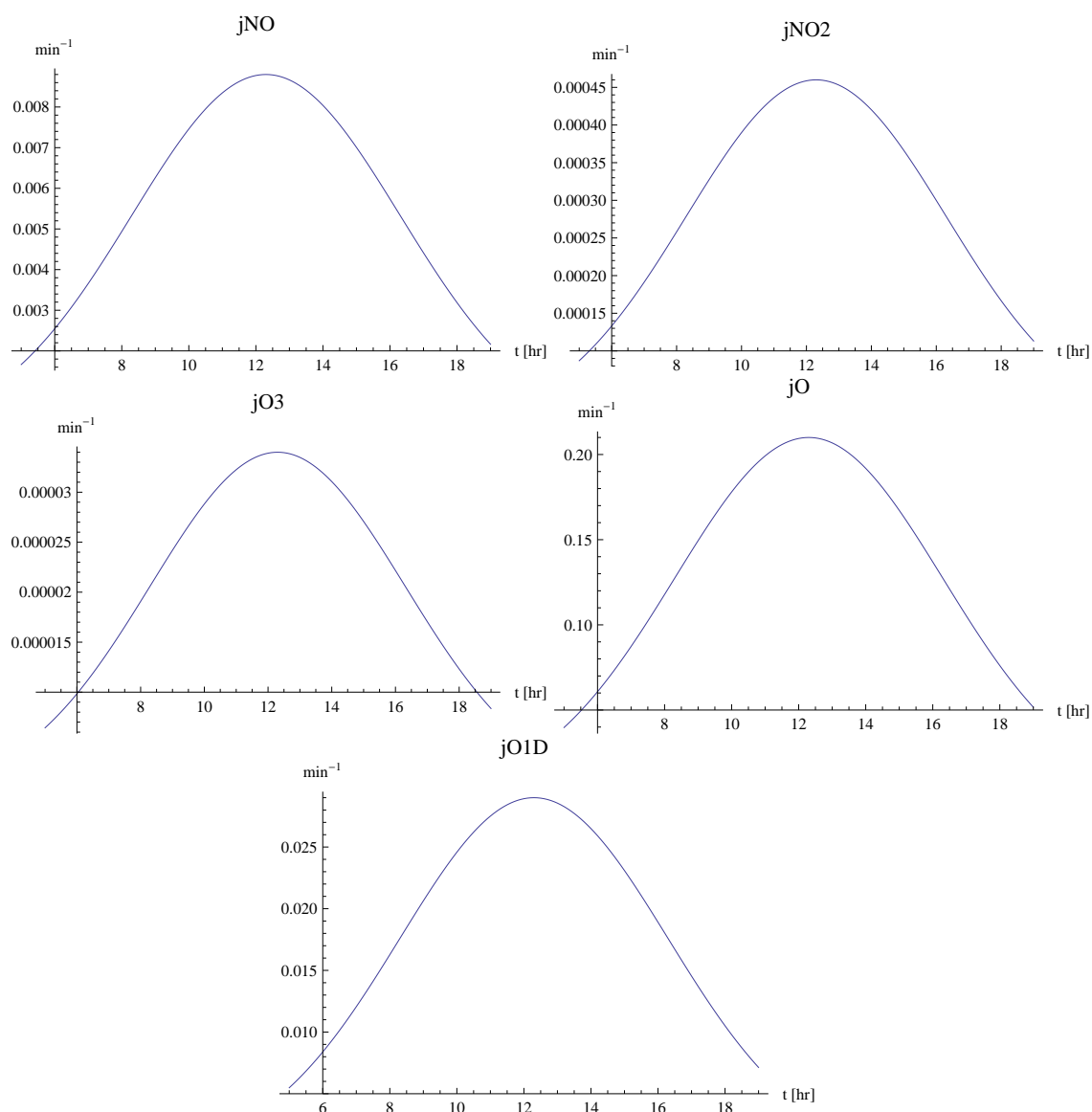


Figura 2.3: Variación de las tasas fotolíticas de las especies NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O y O<sub>1</sub>D, considerando condiciones de radiación de la ZMVM.

implica el cálculo de las tasas termoquímicas del mecanismo CB05, se hace especial énfasis en ello considerando que para cada reacción existe cuando menos una referencia, que documenta el cálculo de la tasa correspondiente. Para este mecanismo químico, las tasas de reacción se calculan en algunos casos con expresiones empíricas, teóricas o a través de datos resultado de experimentos diversos.

- Como primer ejemplo, consideramos la segunda reacción del mecanismo químico CB05,



esta reacción figura en el segundo renglón de la tabla 2.3, y corresponde al tipo de reacción donde interviene la presión a través de un tercer cuerpo,  $M$ , que permite estabilizar la formación del producto, O<sub>3</sub>. El cálculo de esta tasa se puede seguir a partir de la primer referencia que



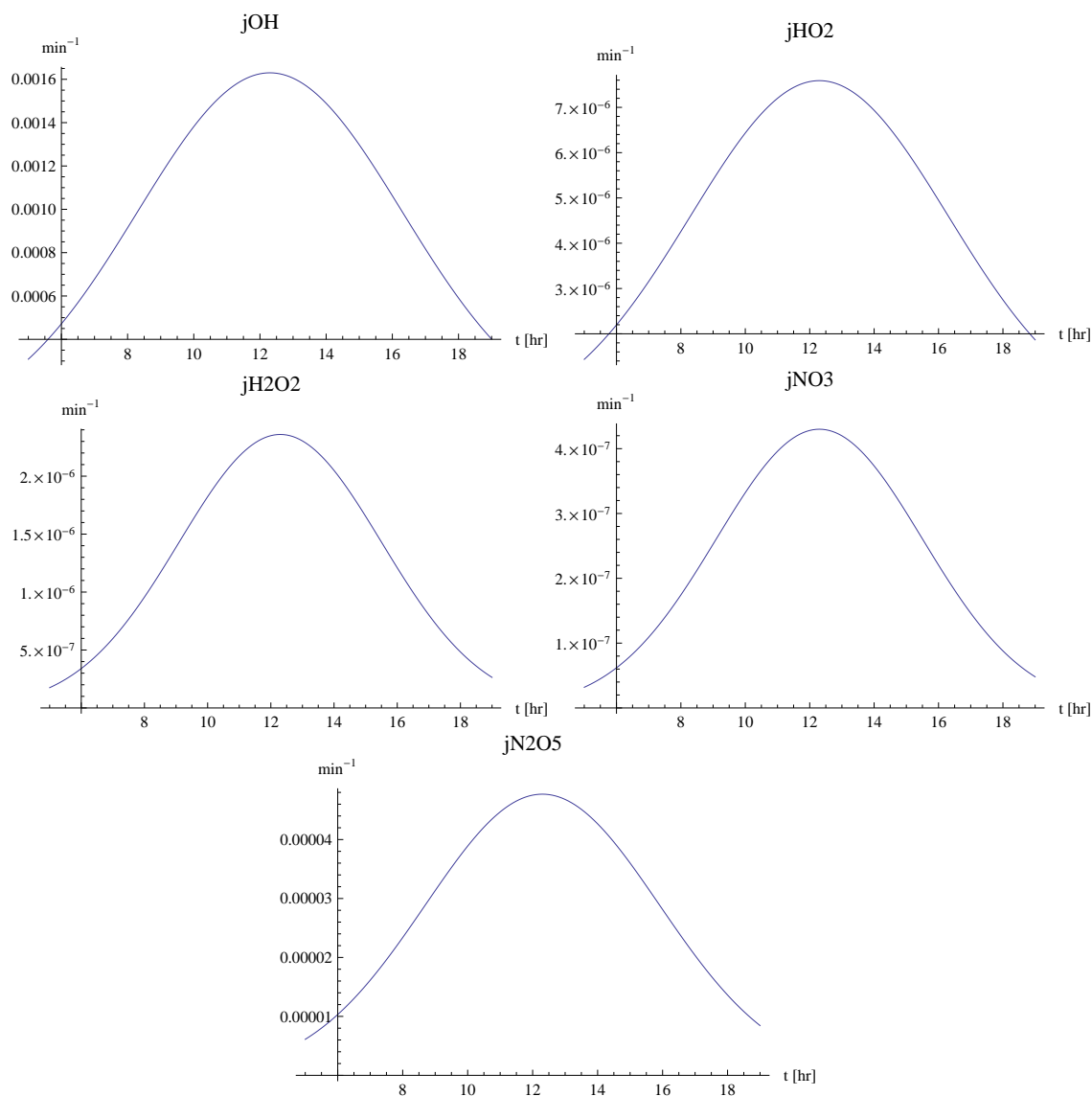


Figura 2.4: Variación de las tasas fotolíticas de las especies OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, considerando condiciones de radiación de la ZMVM.

aparece al final de la tabla 2.3. Así mismo, ahí se muestra que para este tipo de reacciones de tercer orden (termoleculares), se tienen dos regímenes. El primero es el regimen de presiones bajas, donde las constantes termoquímicas son representadas por una expresión tipo Arrhenius,

$$k_0(T) = k_0^{300} \left( \frac{T}{300} \right)^{-n}, \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}, \quad (2.6)$$

donde el aire (N<sub>2</sub>) ha sido considerado como el tercer cuerpo. Cuando las especies que intervienen en esta reacción se encuentran en el regimen de altas presiones, entonces la tasa termoquímica puede expresarse como,

$$k_\infty = k_\infty^{300} \left( \frac{T}{300} \right)^{-m}, \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}. \quad (2.7)$$

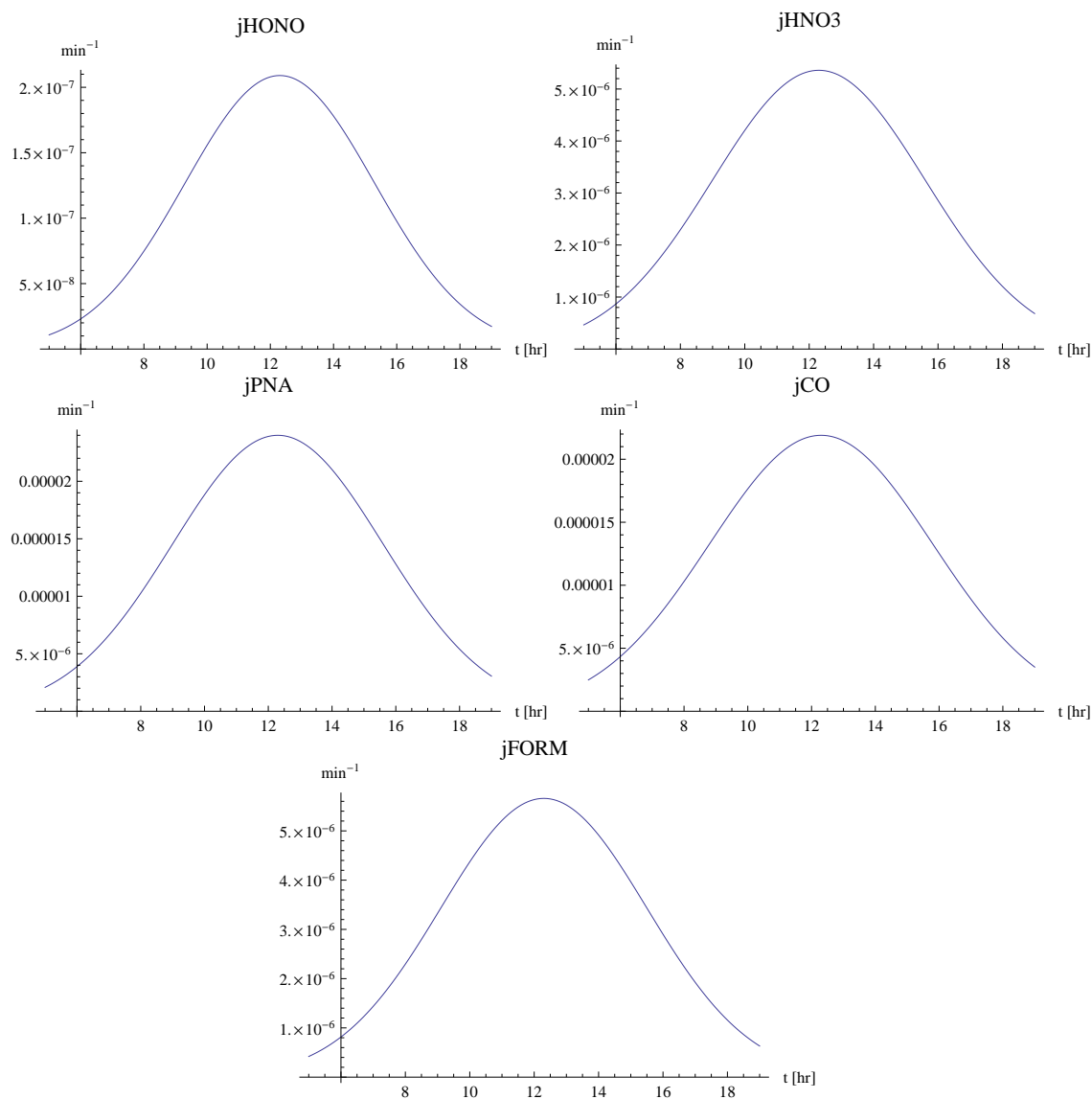


Figura 2.5: Variación de las tasas fotolíticas de las especies HONO, HNO<sub>3</sub>, PNA, CO y FORM, considerando condiciones de radiación de la ZMVM.

También es posible obtener una fórmula que permite considerar esta reacción como una reacción de segundo orden, en este caso hay que tomar en cuenta la variación con la altura de la concentración del tercer cuerpo (N<sub>2</sub>):

$$k_f([M], T) = \left( \frac{k_0(T)[M]}{1 + \frac{k_0(T)[M]}{k_\infty(T)}} \right) 0.6 \left[ 1 + \left( \log_{10} \left( \frac{k_0(T)[M]}{k_\infty(T)} \right) \right)^2 \right]^{-1}. \quad (2.8)$$

cabe mencionar que la forma de esta última expresión se aplica en general para todas las reacciones donde participa un tercer cuerpo, pero los parámetros son exclusivos de esta reacción. Por su elevación la ZMVM se caracteriza dentro del régimen de bajas presiones, por lo tanto el cálculo de la tasa termoquímica de la reacción 2, se efectuó a partir de la ecuación 2.6, considerando  $k_0^{300} = 6.0 \times 10^{-34}$  y  $n = 2.4$ , estos parámetros se pueden obtener de manera rápida a partir

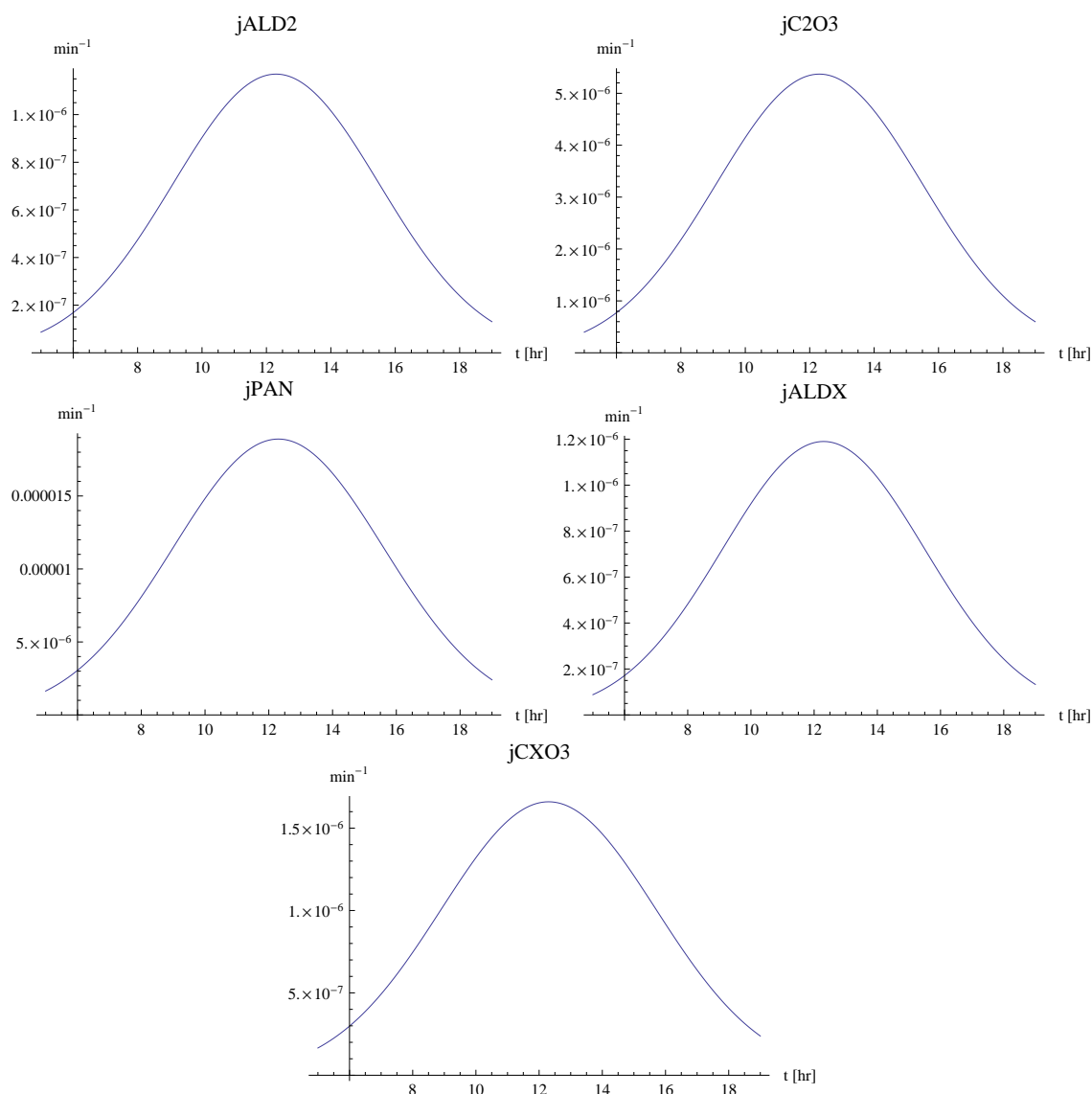


Figura 2.6: Variación de las tasas fotolíticas de las especies ALD<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PAN, ALDX y CXO<sub>3</sub>, considerando condiciones de radiación de la ZMVM.

de la columna de parámetros de la tabla 2.3 e introducirlos en la fórmula correspondiente que se lee al final de dicha tabla.

- La reacción 22 del mecanismo CB05 involucra la participación de un tercer cuerpo y es gobernada también por dos regímenes de presiones.



Sin embargo, la notación para esta reacción es ligeramente diferente a la del ejemplo anterior, esta se puede apreciar en la cuarta columna de la tabla 2.3. El cambio consiste en exhibir al mismo tiempo la estructura de los dos regímenes de presiones (separados por “&”) e información relacionada con el experimento realizado para medir la tasa en cuestión, ver ec.(2.10).

$$A^0 \wedge B^0 @ E^0 \& A^\infty \wedge B^\infty @ E^\infty \& F \& n \quad (2.10)$$

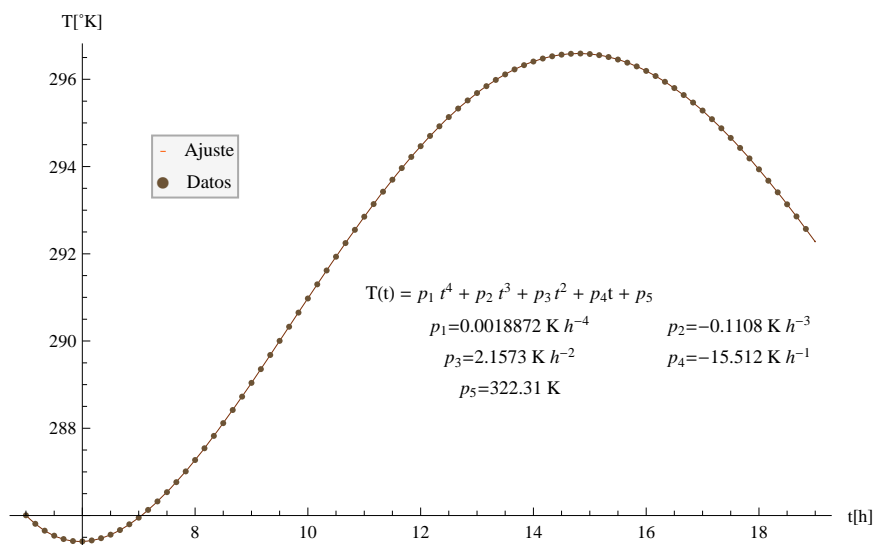


Figura 2.7: Perfil de temperatura en la Zona Metropolitana del valle de México, para julio de 2006. Promedio horario de las 15 estaciones de la REDMET

Más claramente, el primer bloque de información ( $A^0 \wedge B^0 @ E^0$ ) corresponde a la notación para llenar la fórmula correspondiente al régimen de bajas presiones, dado en este caso por referencias de IUPAC 2005,

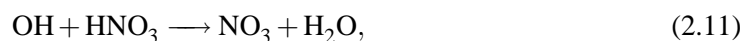
Régimen de bajas presiones y temperatura (253-384 K)	
$k_0/cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$	Referencia
Tasa	
$1.3 \times 10^{-3} (T/300)^{-3.5} Exp(-11000/T) [NO_2]$	Cantrell et al. 1993

Mientras que para el régimen de altas presiones, su expresión esta dada por ( $A^\infty \wedge B^\infty @ E^\infty$ ), y se llena de la siguiente forma finalmente se pueden apreciar un par de parámetros más,  $F$

Régimen de altas presiones y temperatura (200-300 K)	
$k_\infty/cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$	Referencia
Tasa	
$9.7 \times 10^{14} (T/300)^{0.1} Exp(-11080/T)$	Cantrell et al. 1993

y  $n$  (también separados por “&”), en este caso expresan algunas características del tipo de experimento donde se realizaron la mediciones. En este trabajo se considero el régimen de bajas presiones para calcular esta tasa.

- La reacción 29 del mecanismo CB05 es



y de acuerdo con el esquema para el calculo esta tasa, mostrado en la tabla 2.3,

$$\%2 \quad 2.4E-14@-460\&2.7E-17@-2199\&6.5E-34@-1335, \quad (2.12)$$

existen tres formulas que combinadas dan como resultado la tasa química correspondiente, referencia NASA/JPL(2003). La expresión final para la tasa de esta reacción, se basa en una serie de estudios considerando intervalos de temperatura (200-350 K) y presión (20-500 torr). La dependencia con la presión se incorpora al tomar en cuenta los regímenes de altas ( $k_3$  y  $k_2$ ) y bajas presiones ( $k_0$ ).

$$k([M], T) = k_0 + \frac{k_3[M]}{1 + \frac{k_3[M]}{k_2}} \quad (2.13)$$

donde

$$\begin{aligned} k_0 &= 2.4 \times 10^{-14} \text{Exp}(460/T) \\ k_2 &= 2.7 \times 10^{-17} \text{Exp}(2190/T) \\ k_3 &= 6.5 \times 10^{-34} \text{Exp}(1335/T). \end{aligned} \quad (2.14)$$

Los datos y la estructura se pueden obtener de manera rápida a partir de la tabla 2.3. Los ejemplos mostrados ilustran de alguna manera el tipo de procedimientos que se siguen para calcular algunas tasas de reacción, vale la pena mencionar nuevamente que para cada reacción, existen un conjunto de datos que deben ser introducidos en alguna formula en particular, de esta forma se hizo el calculo de las 156 tasas de reacción involucradas en el mecanismo CB05. Este cálculo, muestra que los valores promedio de las tasas del mecanismo CB05 presentan una variación en ordenes de magnitud, que va desde  $10^{-11}$ - $10^6$ . Este hecho, típicamente se presenta en los mecanismos de reacción atmosféricos y en buena medida es causante de la rigidez matemática de las ecuaciones cinéticas. En la figura 2.8 se observan, en ordenes de magnitud, los valores promedio de las tasas, para cada una de las reacciones en CB05. En la tabla 2.7 se muestran las tasas de rapidez de reacción del mecanismo CB05, calculadas a las 5:00, 12:00 y 19:00 horas con la temperatura promedio correspondiente.

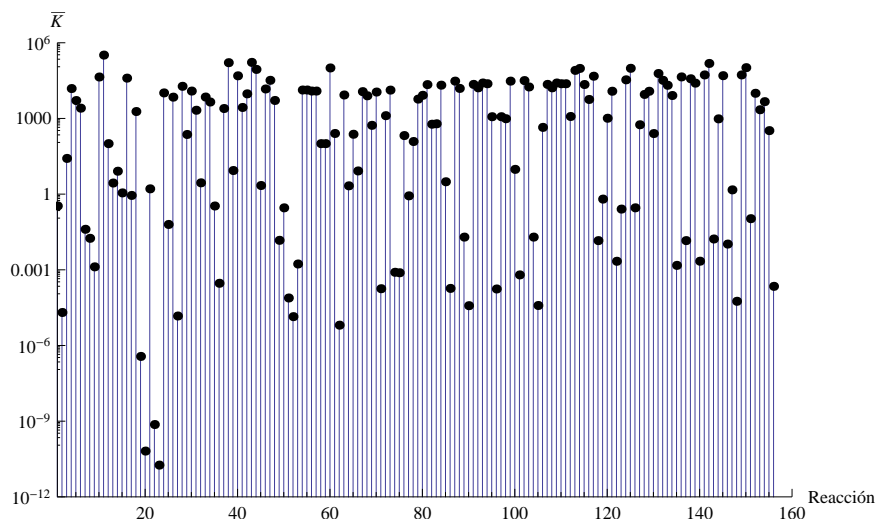


Figura 2.8: Tasas promedio de cada una de las reacciones en CB05 bajo condiciones de la ZMVM.

Tabla 2.7: Constantes de rapidez de reacción en el mecanismo CB05 para las 5, 12 y 19 hrs. Las unidades son ppm y min

Reacción	k(t= 5 hrs)	k(t= 12 hrs)	k(t= 19hrs)	Reacción	k(t= 5 hrs)	k(t= 12 hrs)	k(t= 19hrs)
	12.85°C	21.32°C	19.13°C		12.85°C	21.32°C	19.13°C
1	$9,99 \times 10^{-2}$	$5,27 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-1}$	21	$6,64 \times 10^{-1}$	1.99	1.5
2	$2,21 \times 10^{-5}$	$1,96 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-5}$	22	$7,64 \times 10^{-10}$	$7,25 \times 10^{-10}$	$7,35 \times 10^{-10}$
3	$2,34 \times 10^1$	$2,72 \times 10^1$	$2,61 \times 10^1$	23	$1,82 \times 10^{-11}$	$1,82 \times 10^{-11}$	$1,82 \times 10^{-11}$
4	$1,55 \times 10^4$	$1,52 \times 10^4$	$1,53 \times 10^4$	24	$1,09 \times 10^4$	$1. \times 10^4$	$1,02 \times 10^4$
5	$5,38 \times 10^3$	$5,02 \times 10^3$	$5,11 \times 10^3$	25	$1,85 \times 10^{-2}$	$9,75 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$
6	$2,66 \times 10^3$	$2,51 \times 10^3$	$2,55 \times 10^3$	26	$6,79 \times 10^3$	$7,07 \times 10^3$	$7. \times 10^3$
7	$3,37 \times 10^{-2}$	$4,31 \times 10^{-2}$	$4,05 \times 10^{-2}$	27	$1,48 \times 10^{-5}$	$1,48 \times 10^{-5}$	$1,48 \times 10^{-5}$
8	$5,22 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-2}$	$6,79 \times 10^{-3}$	28	$1,98 \times 10^4$	$1,84 \times 10^4$	$1,87 \times 10^4$
9	$3,86 \times 10^{-4}$	$2,03 \times 10^{-3}$	$5,02 \times 10^{-4}$	29	$2,48 \times 10^2$	$2,25 \times 10^2$	$2,3 \times 10^2$
10	$4,43 \times 10^4$	$4,38 \times 10^4$	$4,39 \times 10^4$	30	$1,24 \times 10^4$	$1,21 \times 10^4$	$1,22 \times 10^4$
11	$3,25 \times 10^5$	$3,25 \times 10^5$	$3,25 \times 10^5$	31	$2,23 \times 10^3$	$2,07 \times 10^3$	$2,11 \times 10^3$
12	$9,38 \times 10^1$	$1,03 \times 10^2$	$1,01 \times 10^2$	32	1.23	3.41	2.63
13	2.66	2.8	2.76	33	$7,25 \times 10^3$	$6,97 \times 10^3$	$7,04 \times 10^3$
14	2.38	$1,26 \times 10^1$	3.1	34	$4,86 \times 10^3$	$4,33 \times 10^3$	$4,45 \times 10^3$
15	$3,29 \times 10^{-1}$	1.74	$4,28 \times 10^{-1}$	35	$4,91 \times 10^{-1}$	$2,74 \times 10^{-1}$	$3,18 \times 10^{-1}$
16	$4,01 \times 10^4$	$3,94 \times 10^4$	$3,96 \times 10^4$	36	$8,61 \times 10^{-5}$	$4,54 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-4}$
17	$8,11 \times 10^{-1}$	$9,2 \times 10^{-1}$	$8,91 \times 10^{-1}$	37	$2,45 \times 10^3$	$2,49 \times 10^3$	$2,48 \times 10^3$
18	$1,91 \times 10^3$	$1,87 \times 10^3$	$1,88 \times 10^3$	38	$1,62 \times 10^5$	$1,62 \times 10^5$	$1,62 \times 10^5$
19	$3,69 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-7}$	39	7.46	9.11	8.66
20	$6,54 \times 10^{-11}$	$6,54 \times 10^{-11}$	$6,54 \times 10^{-11}$	40	$4,94 \times 10^4$	$4,88 \times 10^4$	$4,9 \times 10^4$
61	$2,47 \times 10^2$	$2,56 \times 10^2$	$2,54 \times 10^2$	81	$2,57 \times 10^4$	$2,04 \times 10^4$	$2,16 \times 10^4$
62	$6,49 \times 10^{-7}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$1,04 \times 10^{-6}$	82	$5,9 \times 10^2$	$5,9 \times 10^2$	$5,9 \times 10^2$
63	$8,63 \times 10^3$	$8,47 \times 10^3$	$8,51 \times 10^3$	83	$5,68 \times 10^2$	$6,34 \times 10^2$	$6,16 \times 10^2$
64	2.14	2.14	2.14	84	$2,12 \times 10^4$	$2,07 \times 10^4$	$2,08 \times 10^4$
65	$2,36 \times 10^2$	$2,36 \times 10^2$	$2,36 \times 10^2$	85	2.69	3.26	3.1
66	7.29	8.72	8.33	86	$2,52 \times 10^{-5}$	$3,38 \times 10^{-4}$	$3,79 \times 10^{-5}$
67	$1,18 \times 10^4$	$1,14 \times 10^4$	$1,15 \times 10^4$	87	$3,07 \times 10^4$	$2,99 \times 10^4$	$3,01 \times 10^4$
68	$8,33 \times 10^3$	$7,73 \times 10^3$	$7,88 \times 10^3$	88	$1,55 \times 10^4$	$1,55 \times 10^4$	$1,55 \times 10^4$
69	$5,48 \times 10^2$	$5,27 \times 10^2$	$5,32 \times 10^2$	89	$1,98 \times 10^{-2}$	$1,98 \times 10^{-2}$	$1,98 \times 10^{-2}$
70	$1,13 \times 10^4$	$1,11 \times 10^4$	$1,11 \times 10^4$	90	$5,2 \times 10^{-6}$	$6,99 \times 10^{-5}$	$7,84 \times 10^{-6}$
71	$2,78 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$4,09 \times 10^{-5}$	91	$2,41 \times 10^4$	$2,17 \times 10^4$	$2,23 \times 10^4$
72	$1,23 \times 10^3$	$1,31 \times 10^3$	$1,29 \times 10^3$	92	$1,7 \times 10^4$	$1,61 \times 10^4$	$1,63 \times 10^4$
73	$1,33 \times 10^4$	$1,33 \times 10^4$	$1,33 \times 10^4$	93	$2,74 \times 10^4$	$2,46 \times 10^4$	$2,53 \times 10^4$
74	$1,25 \times 10^{-4}$	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-4}$	94	$2,46 \times 10^4$	$2,34 \times 10^4$	$2,37 \times 10^4$
75	$1,49 \times 10^{-4}$	$1,31 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-4}$	95	$1,19 \times 10^3$	$1,16 \times 10^3$	$1,17 \times 10^3$
76	$1,87 \times 10^2$	$2,19 \times 10^2$	$2,1 \times 10^2$	96	$2,39 \times 10^{-5}$	$3,21 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-5}$
77	$8,56 \times 10^{-1}$	$8,56 \times 10^{-1}$	$8,56 \times 10^{-1}$	97	$1,19 \times 10^3$	$1,16 \times 10^3$	$1,17 \times 10^3$
78	$1,27 \times 10^2$	$1,2 \times 10^2$	$1,21 \times 10^2$	98	$9,16 \times 10^2$	$1. \times 10^3$	$9,78 \times 10^2$
79	$3,38 \times 10^3$	$6,83 \times 10^3$	$5,72 \times 10^3$	99	$3,1 \times 10^4$	$2,98 \times 10^4$	$3,01 \times 10^4$
80	$8,27 \times 10^3$	$8,27 \times 10^3$	$8,27 \times 10^3$	100	9.59	9.59	9.59
121	$1,2 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	141	$5,31 \times 10^4$	$5,31 \times 10^4$	$5,31 \times 10^4$
122	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-3}$	$2,19 \times 10^{-3}$	142	$1,56 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	$1,51 \times 10^5$
123	$2,06 \times 10^{-1}$	$2,75 \times 10^{-1}$	$2,56 \times 10^{-1}$	143	$1,45 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-2}$
124	$3,39 \times 10^4$	$3,39 \times 10^4$	$3,39 \times 10^4$	144	$9,34 \times 10^2$	$9,77 \times 10^2$	$9,66 \times 10^2$
125	$1,01 \times 10^5$	$9,56 \times 10^4$	$9,69 \times 10^4$	145	$4,96 \times 10^4$	$4,96 \times 10^4$	$4,96 \times 10^4$
126	$2,65 \times 10^{-1}$	$2,96 \times 10^{-1}$	$2,88 \times 10^{-1}$	146	$1,05 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-2}$
127	$5,51 \times 10^2$	$5,66 \times 10^2$	$5,63 \times 10^2$	147	1.48	1.48	1.48
128	$9,19 \times 10^3$	$8,87 \times 10^3$	$8,95 \times 10^3$	148	$9,94 \times 10^{-6}$	$9,92 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-5}$
129	$1,2 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	149	$5,31 \times 10^4$	$5,31 \times 10^4$	$5,31 \times 10^4$
130	$2,52 \times 10^2$	$2,52 \times 10^2$	$2,52 \times 10^2$	150	$1,06 \times 10^5$	$1,02 \times 10^5$	$1,03 \times 10^5$
131	$6,05 \times 10^4$	$6,05 \times 10^4$	$6,05 \times 10^4$	151	$1. \times 10^{-1}$	$1,09 \times 10^{-1}$	$1,07 \times 10^{-1}$
132	$3,25 \times 10^4$	$3,25 \times 10^4$	$3,25 \times 10^4$	152	$1,01 \times 10^4$	$9,89 \times 10^3$	$9,94 \times 10^3$
133	$2,07 \times 10^4$	$2,07 \times 10^4$	$2,07 \times 10^4$	153	$2,21 \times 10^3$	$2,21 \times 10^3$	$2,21 \times 10^3$
134	$8,12 \times 10^3$	$8,12 \times 10^3$	$8,12 \times 10^3$	154	$4,56 \times 10^3$	$4,66 \times 10^3$	$4,64 \times 10^3$
135	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	155	$3,05 \times 10^2$	$3,39 \times 10^2$	$3,3 \times 10^2$
136	$4,43 \times 10^4$	$4,43 \times 10^4$	$4,43 \times 10^4$	156	$2,21 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^{-4}$
137	$1,39 \times 10^{-2}$	$1,46 \times 10^{-2}$	$1,44 \times 10^{-2}$				

### Solución de referencia

Las concentraciones de las especies del mecanismo CB05, representan el último conjunto de datos por determinar. Aquí hemos decidido considerar un conjunto de concentraciones iniciales que mantienen la proporción de VOC/NO<sub>x</sub>=0.56, estas concentraciones emulan en nuestro modelo de caja fotoquímica, las concentraciones típicas de un escenario urbano para la ZMVM, tabla 2.8. Posteriormente, añadiendo el conjunto de parámetros descritos previamente; temperatura y presión, se calculan las tasas del mecanismo, se calculan las velocidades de reacción y se construye la solución de referencia, esta contiene todas la concentraciones de las especies en cada paso temporal, y se obtiene mediante la solución numérica del conjunto de ecuaciones diferenciales del mecanismo CB05, dadas de manera explícita en la tabla A.1 del anexo A. Más adelante en este trabajo, veremos que la solución de referencia es un elemento indispensable para la técnica CSP. Por ultimo, los mecanismo químicos de reacción de la troposfera típicamente presentan una amplia gama de escalas en las concentraciones de las especies así como en las velocidades de reacción, en el caso del mecanismo CB05, sujeto a condiciones de la ZMVM, esto ocurre también, ver tabla 2.8 y figura 2.9.

Tabla 2.8: Concentraciones iniciales [ppm] con VOC/NO<sub>x</sub>=0.56 para el mecanismo CB05.

1	NO	$4.6 \times 10^{-2}$	26	CH <sub>4</sub>	$6.7 \times 10^{-3}$
2	NO <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-2}$	27	MEO <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-20}$
3	O <sub>3</sub>	$1.9 \times 10^{-2}$	28	MEOH	$1.0 \times 10^{-20}$
4	O	$1.0 \times 10^{-10}$	29	MEPX	$1.0 \times 10^{-20}$
5	O <sub>1</sub> D	$1.0 \times 10^{-10}$	30	FACD	$1.0 \times 10^{-20}$
6	OH	$1.2 \times 10^{-3}$	31	ETHA	$1.0 \times 10^{-20}$
7	HO <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-3}$	32	ROOH	$1.0 \times 10^{-20}$
8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$1.8 \times 10^{-3}$	33	AACD	$1.0 \times 10^{-20}$
9	NO <sub>3</sub>	$1.0 \times 10^{-10}$	34	PACD	$1.0 \times 10^{-20}$
10	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$1.2 \times 10^{-3}$	35	PAR	$1.2 \times 10^{-2}$
11	HONO	$1.0 \times 10^{-20}$	36	ROR	$1.0 \times 10^{-20}$
12	HNO <sub>3</sub>	$2.1 \times 10^{-3}$	37	ETH	$1.4 \times 10^{-2}$
13	PNA	$1.0 \times 10^{-20}$	38	OLE	$1.3 \times 10^{-2}$
14	CO	$6.8 \times 10^{-1}$	39	IOLE	$8.9 \times 10^0$
15	FORM	$9.4 \times 10^{-3}$	40	ISOP	$1.0 \times 10^{-20}$
16	ALD <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-2}$	41	ISPD	$1.0 \times 10^{-20}$
17	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$5.9 \times 10^{-2}$	42	TERP	$1.0 \times 10^{-20}$
18	PAN	$4.7 \times 10^{-3}$	43	TOL	$6.1 \times 10^{-3}$
19	ALDX	$1.4 \times 10^{-20}$	44	XYL	$7.9 \times 10^{-3}$
20	CXO <sub>3</sub>	$9.0 \times 10^{-20}$	45	CRES	$2.8 \times 10^{-4}$
21	PANX	$8.0 \times 10^{-20}$	46	TO <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-20}$
22	XO <sub>2</sub>	$7.6 \times 10^{-4}$	47	OPEN	$1.0 \times 10^{-20}$
23	XO <sub>2</sub> N	$1.1 \times 10^{-3}$	48	CRO	$1.0 \times 10^{-20}$
24	NTR	$1.0 \times 10^{-20}$	49	MGLY	$3.3 \times 10^{-3}$
25	ETOH	$1.0 \times 10^{-20}$	50	SO <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-20}$

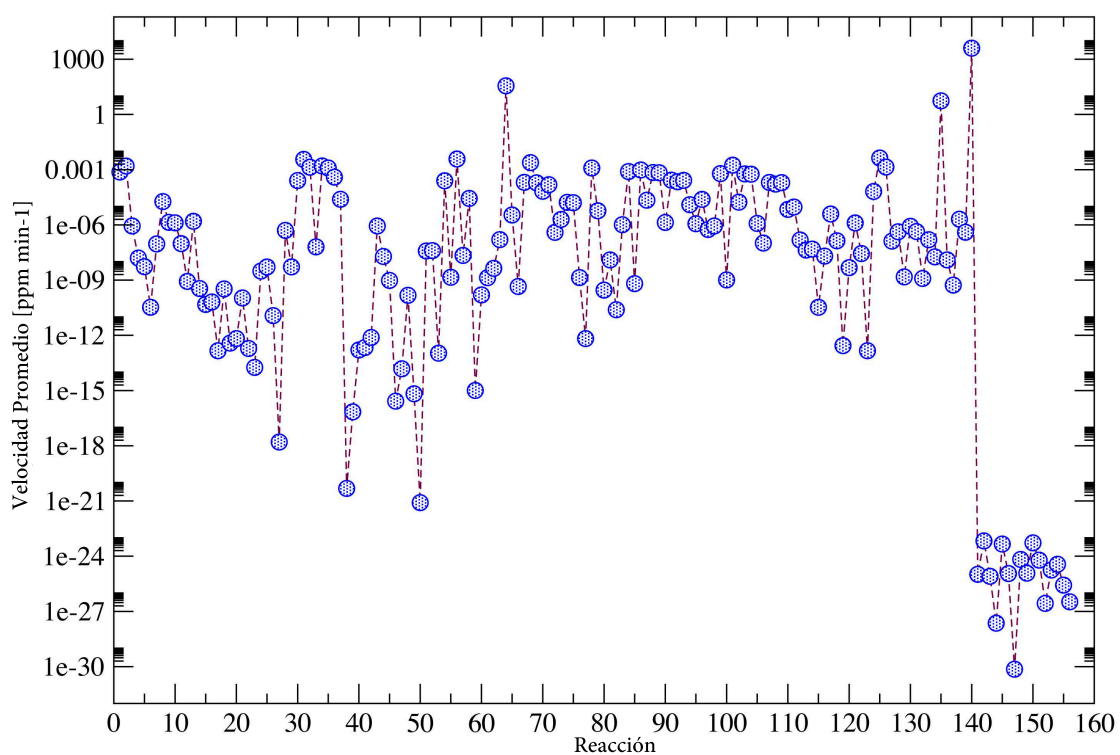


Figura 2.9: Velocidades de reacción promedio para las reacciones del mecanismo CB05. Considerando condiciones de la ZMVM.



## Capítulo 3

# Marco teórico

El método Computational Singular Perturbation (CSP) se considera dentro de la familia de los métodos asintóticos, efectúa un análisis de las escalas de tiempo en que ocurren cambios en las concentraciones de las especies y además identifica sistemáticamente las escalas de tiempo características del sistema. Dicho procedimiento permite la separación de las escalas lentas y rápidas, ello implica una disminución de la rigidez del problema, y por lo tanto menor esfuerzo computacional. Así mismo es posible extraer información relevante acerca del mecanismo de reacción.

La idea básica de las aplicaciones del método CSP a mecanismos químicos se originó en 1985 con el trabajo de Lam [43]. Posteriormente se hicieron pruebas del algoritmo en condiciones diversas y en 1991 se hizo un resumen de ello [44]. En 1992 se utilizó como herramienta para extraer información acerca de la fisicoquímica de mecanismos sencillos [45] y en 1993 se abordaron mecanismos más complejos [46, 27]. En este capítulo se presentan las bases teóricas del método y en los pasos intermedios se discuten las hipótesis fisicoquímicas. Al final de este capítulo se presentan un par de ejemplos que claramente ilustran el método CSP y al mismo tiempo se ilustran sus alcances.

### 3.1. El método CSP

En el sistema a considerar se tienen  $N$  especies en fase gaseosa, éstas reaccionan químicamente a través de  $K$  reacciones y las especies contienen  $E$  elementos. La cinética química nos permite escribir un conjunto de ecuaciones para las concentraciones, que agrupamos en un vector columna  $\mathbf{Y}$ , de manera que la ecuación que gobierna el sistema es,

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{Y}, T; t) \quad (3.1)$$

donde  $\mathbf{Y}$  es un vector columna que contiene las concentraciones de las  $N$  especies,  $T$  es la temperatura y  $\mathbf{g}$  es un vector columna de dimensión  $N$  que representa la producción neta de las especies y tiene la estructura

$$\mathbf{g} = \mathbf{W}\mathbf{S}\mathbf{R}, \quad (3.2)$$

donde  $\mathbf{W}$  es una matriz diagonal  $N \times N$  cuyos elementos pueden contener la masa molecular de las especies dividida por la densidad total de masa. Por simplicidad en este trabajo  $W$  se considera adimensional y por lo tanto las unidades del término de producción neta corresponden a concentraciones por unidad de tiempo ( $molec/cm^3 s$ ).  $\mathbf{S}$  es una matriz  $N \times K$  con coeficientes constantes tiene la si-

guiente estructura,

$$\mathbf{S} = [\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_K], \quad \mathbf{s}_i = \begin{pmatrix} s_i^1 \\ s_i^2 \\ \vdots \\ s_i^N \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

donde el vector columna  $\mathbf{s}_i$  contiene  $N$  elementos que corresponden a los coeficientes estequiométricos en la  $i$ -ésima reacción y finalmente  $\mathbf{R}$  es un vector de dimensión  $K$ , que corresponde a  $K$  velocidades netas de reacción

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} R^1 \\ \vdots \\ R^K \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

Debemos notar que los vectores  $\mathbf{s}_i$  son de dimensión  $N$ , pero solamente  $N - E$  son linealmente independientes. Esto se debe a la conservación de elementos en el mecanismo de reacción, situación que ocurre solamente en sistemas cerrados, como el que estamos considerando, donde no hay emisiones, y no tenemos transporte. De manera explícita la ec.(3.2) puede verse como

$$\mathbf{g} = \mathbf{W}\mathbf{S}\mathbf{R} \quad (3.5)$$

$$= \mathbf{W}\mathbf{s}_1 R^1 + \dots + \mathbf{W}\mathbf{s}_K R^K, \quad (3.6)$$

o bien

$$\mathbf{g} = \begin{pmatrix} g^1 \\ \vdots \\ g^N \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

$$= \mathbf{W} \begin{pmatrix} s_1^1 \\ \vdots \\ s_1^N \end{pmatrix} R^1 + \mathbf{W} \begin{pmatrix} s_2^1 \\ \vdots \\ s_2^N \end{pmatrix} R^2 + \dots + \mathbf{W} \begin{pmatrix} s_K^1 \\ \vdots \\ s_K^N \end{pmatrix} R^K, \quad (3.8)$$

En la representación escrita en (3.5-3.8) se muestran los coeficientes estequiométricos y las reacciones involucradas en el mecanismo.

Ahora, hacemos un breve paréntesis en el desarrollo del método CSP, y con un ejemplo mostramos explícitamente el significado de la notación que hemos empleado hasta ahora, considere entonces el conjunto de reacciones:



Vemos que este mecanismo contiene  $N = 5$  especies y  $K = 3$  reacciones. Escribimos para cada especie

(NO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub>, O, O<sub>2</sub>), las ecuaciones cinéticas para este mecanismo

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}][\text{O}_3] - j[\text{NO}_2] = R_1 - R_2 \quad (3.12)$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = -k_1[\text{NO}][\text{O}_3] - j[\text{NO}_2] = R_1 + R_2 \quad (3.13)$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k_1[\text{NO}][\text{O}_3] + k_2[\text{O}][\text{O}_2] = -R_1 + R_3 \quad (3.14)$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = j[\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2] = R_2 - R_3 \quad (3.15)$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{NO}][\text{O}_3] - k_2[\text{O}][\text{O}_2] = R_1 - R_3 \quad (3.16)$$

así mismo tenemos una matriz de coeficientes estequiométricos  $\mathbf{S}$  ( $5 \times 3$ ),

$$\mathbf{S} = [\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3] \quad (3.17)$$

donde

$$\mathbf{s}_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{s}_2 = \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{s}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

y con  $\mathbf{R}$  un vector columna de dimensión 5, explícitamente:

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1[\text{NO}][\text{O}_3] \\ j[\text{NO}_2] \\ k_2[\text{O}][\text{O}_2] \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

de modo que el producto  $\mathbf{SR} = \mathbf{g}$  es

$$[\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3] \begin{bmatrix} R^1 \\ R^2 \\ R^3 \end{bmatrix} = \mathbf{s}_1 R^1 + \mathbf{s}_2 R^2 + \mathbf{s}_3 R^3 \quad (3.20)$$

esta última ecuación es exactamente de la misma forma que la mostrada en ec.(3.8), donde se ha considerado  $W$  como la matriz identidad.

De regreso con la explicación del método CSP. La ecuación 3.8, constituye la representación convencional que contiene la cinética del mecanismo de reacción, sin embargo esta representación puede no ser tan adecuada si lo que se pretende es construir un mecanismo reducido, en cuyo caso la forma apropiada de  $\mathbf{g}$  puede obtenerse mediante el método CSP que desarrollamos a continuación.

En el término de producción neta  $\mathbf{g}$  se encuentran todas las contribuciones de las reacciones en el mecanismo sin distinguir escalas de tiempo características, es decir, en la representación 3.5 y 3.7 todas las escalas temporales están mezcladas. El método CSP intenta desacoplarlas en la medida de lo posible, de manera que las componentes rápidas y lentas pueden distinguirse. Dicha separación de escalas temporales se fundamenta en un análisis sistemático, de manera que los términos caracterizados por escalas rápidas contienen la hipótesis del estado estacionario para las especies correspondientes. A su vez, las componentes lentas dan lugar al mecanismo reducido representado por su estequiometría y las velocidades de reacción que corresponden. Con el objeto de separar las escalas rápidas de las

lentas, el método CSP utiliza una integración temporal de los “apuntadores CSP” ( $D_i(t)$   $i = 1, \dots, N$ ) que permiten identificar los mejores candidatos a especies estacionarias y aplicar la aproximación de estado estacionario. Estos apuntadores están definidos a través de un conjunto de vectores base que se construyen ad-hoc.

Asumimos que el espacio de concentraciones de dimensión  $N$  puede generarse por un conjunto de  $N$  vectores columna  $\mathbf{a}_i$  de dimensión  $N$  y linealmente independientes

$$\mathbf{a} = (\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_N), \quad (3.21)$$

de manera que existe también un conjunto ortonormal de vectores base  $\mathbf{b}^i$

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} \mathbf{b}^1 \\ \vdots \\ \mathbf{b}^N \end{pmatrix}, \quad (3.22)$$

que satisfacen la condición,

$$\mathbf{a}\mathbf{b} = \mathbf{b}\mathbf{a} = \mathbb{I} \quad (3.23)$$

donde  $\mathbb{I}$  es la matriz identidad de  $N \times N$ . Con ello se pretende escribir el vector de producción neta  $\mathbf{g}$  en una representación que sea útil en la construcción de un mecanismo reducido. Podemos reescribir  $\mathbf{g}$  en términos de los vectores base  $\mathbf{a}_i$  utilizando las ecuaciones (3.2-3.23)

$$\mathbf{g} = \mathbf{a}\mathbf{b}\mathbf{g} = \mathbf{a}(\mathbf{b}\mathbf{W}\mathbf{S}\mathbf{R}) \quad (3.24)$$

$$= (\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_N) \begin{pmatrix} \mathbf{b}^1 \\ \vdots \\ \mathbf{b}^N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_1 & & \\ & \ddots & \\ & & w_N \end{pmatrix} (\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_K) \begin{pmatrix} R^1 \\ \vdots \\ R^K \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

$$= \mathbf{a}_1(\mathbf{b}^1\mathbf{W}\mathbf{S})\mathbf{R} + \mathbf{a}_2(\mathbf{b}^2\mathbf{W}\mathbf{S})\mathbf{R} + \dots + \mathbf{a}_N(\mathbf{b}^N\mathbf{W}\mathbf{S})\mathbf{R} \quad (3.26)$$

$$= \mathbf{a}_1(\mathbf{B}^1\mathbf{R}) + \mathbf{a}_2(\mathbf{B}^2\mathbf{R}) + \dots + \mathbf{a}_N(\mathbf{B}^N\mathbf{R}) \quad (3.27)$$

$$= \mathbf{a}_1 f^1 + \mathbf{a}_2 f^2 + \dots + \mathbf{a}_N f^N, \quad (3.28)$$

donde  $\mathbf{B}^i$  son  $N$  vectores renglón de dimensión  $K$  y las cantidades  $f^i$  son  $N$  escalares:

$$\mathbf{B}^i = \mathbf{b}^i\mathbf{W}\mathbf{S} \quad (3.29)$$

$$= [\mathbf{b}^i \cdot \mathbf{W}\mathbf{S}_1, \mathbf{b}^i \cdot \mathbf{W}\mathbf{S}_2, \dots, \mathbf{b}^i \cdot \mathbf{W}\mathbf{S}_K] \quad (3.30)$$

$$= [B_1^i, B_2^i, \dots, B_K^i], \quad (3.31)$$

y

$$f^i = \mathbf{B}^i \cdot \mathbf{R} \quad (3.32)$$

$$= [B_1^i, \dots, B_K^i] \cdot \mathbf{R} \quad (3.33)$$

$$= B_1^i R^1 + B_2^i R^2 + \dots + B_K^i R^K. \quad (3.34)$$

Cada uno de los términos aditivos de la ecuación (3.28) representa un modo de reacción, donde  $f^i$  y  $\mathbf{a}_i$  corresponden a la amplitud y dirección del  $i$ -ésimo modo respectivamente. Comparando las ecuaciones (3.6) y (3.28) se pueden hacer las siguientes observaciones sobre el vector de producción neta  $\mathbf{g}$ :

- Los vectores base  $\mathbf{a}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ), son los vectores estequiométricos sin significado químico y se refieren a  $N$  reacciones elementales.

- Los escalares  $f^i$  ( $i = 1, \dots, K$ ), corresponden a las velocidades de reacción, estos escalares aparentemente sin significado químico, como puede verse a partir de la ecuación (3.32) indican que las velocidades de reacción en esta nueva representación están expresadas como combinaciones lineales de las velocidades de reacción del mecanismo original  $R^i$ , ec.(3.34).
- Finalmente, podemos mencionar que el hecho de que las expresiones (3.5) y (3.28) tengan la misma forma indica que tanto el mecanismo original con  $N$  especies y  $K$  reacciones y el mecanismo con  $N$  especies y  $N$  reacciones virtuales (en lo sucesivo pasos) son equivalentes.

Como hipótesis de trabajo, suponemos que el conjunto de vectores base  $\mathbf{a}$  (3.21) es conocido y existen  $M < N$  relaciones linealmente independientes en las velocidades de reacción del sistema original, esto implica que  $M$  combinaciones lineales de las velocidades de reacción son cero,

$$f^i = B_1^i R^1 + B_2^i R^2 + \dots + B_K^i R^K = 0, \quad (i = 1, \dots, M), \quad (3.35)$$

a su vez, ello significa que las amplitudes  $f^i$  de los primeros  $M$  modos decaen más rápido que el resto. Sustituyendo en (3.28) tenemos

$$\mathbf{g} \approx \mathbf{a}_{M+1} f^{M+1} + \dots + \mathbf{a}_N f^N, \quad (3.36)$$

donde los  $N - M$  vectores  $\mathbf{a}_i$  y los  $N - M$  escalares  $f^i$  son respectivamente los vectores estequiométricos y las velocidades de reacción de un mecanismo con  $N - M$  reacciones virtuales (o efectivas).

Lo que acabamos de mostrar, corresponde a la parte esencial del algoritmo CSP para descomponer al término  $\mathbf{g}$  en dos componentes (rápida y lenta) de acuerdo a las amplitudes  $f^i$ . De manera que los  $M$  primeros vectores,

$$[\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_M], \quad (3.37)$$

describen el subdominio rápido del espacio  $N$  dimensional de las especies  $\mathbf{Y}$  el resto

$$[\mathbf{a}_{M+1}, \dots, \mathbf{a}_N], \quad (3.38)$$

describen el subdominio lento.

Como se explica en [27] los vectores (3.37) describen un subdominio en el cual las escalas de tiempo rápidas ( $t \rightarrow 0$ ) tienen influencia directa en el problema y las ecuaciones (3.35) son el resultado de esta influencia, además significa que el espacio de soluciones se mueve en una trayectoria  $N - M$  dimensional que queda expresado por la ec.(3.36). Hasta este punto, únicamente faltaría determinar los vectores base  $\mathbf{a}_i$  y el número  $M$ , para la construcción de un mecanismo reducido, recordando que  $M$  corresponde al número de vectores base linealmente independientes o al número de especies “estacionarias” en el mecanismo reducido.

En la literatura existen varias formas de construir los vectores base [47], en este trabajo utilizaremos la forma adoptada por Goussis [44], a continuación muestro el procedimiento.

Se escogen dos conjuntos de vectores base ortonormales iniciales, estos pueden ser los vectores propios de la matriz Jacobiana (o alternativamente los coeficientes estequiométricos del mecanismo de reacción original). Hasta aquí debemos seguir suponiendo que el número de aproximaciones estacionarias  $M$  ha sido seleccionado de alguna forma (más adelante se discutirá el criterio para seleccionar  $M$ ), esto permite identificar los  $M$  primeros vectores base, asociados a los  $M$  primeros valores propios más negativos de la matriz Jacobiana, de esta manera se puede separar el conjunto de vectores base  $\mathbf{a}$  en

$$\mathbf{a}_r^0 = [\mathbf{a}_1^0, \dots, \mathbf{a}_M^0], \quad \mathbf{a}_s^0 = [\mathbf{a}_{M+1}^0, \dots, \mathbf{a}_N^0] \quad (3.39)$$

donde los índices  $r$  y  $s$  denotan la parte rápida y lenta. Utilizando la ec.(3.23) se construye su correspondiente base dual,

$$\mathbf{b}_r^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{b}_0^1 \\ \vdots \\ \mathbf{b}_0^M \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b}_s^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{b}_0^{M+1} \\ \vdots \\ \mathbf{b}_0^N \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

Este conjunto de vectores base  $\mathbf{a}_0$  (y los correspondientes  $\mathbf{b}_0$ ) representan el punto de partida hacia la construcción de nuevo conjunto de vectores base que incorpora información de los tiempos de vida de las especies en el mecanismo, y se define como:

$$\tau_0 = (\mathbf{b}_0^r \mathbf{J} \mathbf{a}_r^0)^{-1} \quad \mathbf{b}^r = \tau_0 \mathbf{b}_0^r \mathbf{J} \quad (3.41)$$

$$\tau = (\mathbf{b}^r \mathbf{J} \mathbf{a}_r^0)^{-1} \quad \mathbf{a}_r = \mathbf{J} \mathbf{a}_r^0 \tau \quad (3.42)$$

$$\mathbf{b}^s = \mathbf{b}_0^s (\mathbb{I} - \mathbf{a}_r \mathbf{b}^r) \quad \mathbf{a}_s = (\mathbf{I} - \mathbf{a}_r^0 \mathbf{b}^r) \mathbf{a}_s^0 \quad (3.43)$$

donde  $\mathbf{J} = d\mathbf{g}/d\mathbf{Y}$  es la matriz jacobiana. Así la ec.(3.1) se convierte en

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{a}_r \mathbf{f}^r + \mathbf{a}_s \mathbf{f}^s, \quad (3.44)$$

donde

$$\mathbf{f}^r = \mathbf{b}^r \cdot \mathbf{g}, \quad \mathbf{f}^s = \mathbf{b}^s \cdot \mathbf{g}, \quad (3.45)$$

con las hipótesis previas (3.35) tenemos

$$\mathbf{f}^r \approx 0, \quad (3.46)$$

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} \approx \mathbf{a}_s \mathbf{f}^s. \quad (3.47)$$

Las ecuaciones Diferenciales Algebraicas ecs.(3.46) y (3.47) contienen la información de la evolución del sistema original, pero incluyen la hipótesis de que existen cuando menos, (en cada paso de integración temporal)  $M$  especies que decaen más rápido que el resto ( $N - M$  especies). De manera que en este sistema ya se han separado las escalas de tiempo que no contribuyen de manera significativa al mecanismo de reacción virtual.

Por último, se puede calcular el número  $M$  de aproximaciones estacionarias que efectuaremos en cada paso temporal, basándose en algún criterio acerca del error en la soluciones del mecanismo reducido. Sin embargo, en este trabajo nosotros fijamos el número de aproximaciones estacionarias y al comparar la solución numérica del mecanismo reducido veremos si la aproximación obtenida es adecuada.

En cada paso de integración temporal el algoritmo construye los vectores base  $\mathbf{a}$  y los correspondientes vectores  $\mathbf{b}$ . Debido a que, el número de especies estacionarias  $M$  se ha especificado, también se calcularon  $\mathbf{a}_r$  y  $\mathbf{a}_s$  (y los correspondientes  $\mathbf{b}_r$  y  $\mathbf{b}_s$ ). ¿Pero cuales de los  $M$  modos son los más rápidos?, y entonces ¿cuáles de las  $M$  especies correspondientes pueden ser consideradas cuasi estacionarias?. Para responder estas preguntas, se utiliza la información que provee el método CSP, construyendo matrices de proyección [48] definidas como:

$$\mathbf{Q}_m = \mathbf{a}_m \mathbf{b}^m, \quad m = 1, 2, \dots, M \quad (3.48)$$

donde  $\mathbf{Q}_m$  se conoce como la matriz de proyección (rápida) del  $m$ -ésimo modo. A su vez la matriz de proyección del sub-espacio rápido se puede escribir como,

$$\mathbf{Q}(M) = \sum_{m=1}^M \mathbf{Q}_m. \quad (3.49)$$

En las matrices de proyección deben cumplirse ciertas propiedades como:

$$\mathbf{Q}_m \cdot \mathbf{Q}_m = \mathbf{Q}_m, \quad (m = 1, \dots, M) \quad (3.50)$$

y

$$\mathbf{Q}(M) \cdot \mathbf{Q}(M) = \mathbf{Q}(M) \quad (3.51)$$

Definimos el vector unitario en la dirección del  $n$ -ésimo elemento de  $\mathbf{Y}$ , como un vector columna de dimensión  $N$  con todos sus elementos cero excepto el  $n$ -ésimo elemento que contiene la unidad,

$$\hat{\mathbf{e}}_n = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.52)$$

El inverso de  $\hat{\mathbf{e}}_n$  es un vector renglón denotado por  $\hat{\mathbf{e}}_n^T$ . La proyección de  $\hat{\mathbf{e}}_n$  en el  $m$ -ésimo modo es  $\mathbf{Q}_m \cdot \hat{\mathbf{e}}_n$ , mientras que la correspondiente proyección de  $\hat{\mathbf{e}}_n^T$  es  $\hat{\mathbf{e}}_n^T \cdot \mathbf{Q}_m$ . Tomando el producto interior, y usando la ec. (3.50) tenemos

$$\hat{Q}_m(n) = (\hat{\mathbf{e}}_n^T \cdot \mathbf{Q}_m) \cdot (\mathbf{Q}_m \cdot \hat{\mathbf{e}}_n) = \hat{\mathbf{e}}_n^T \cdot \mathbf{Q}_m \cdot \hat{\mathbf{e}}_n \quad (3.53)$$

donde  $\hat{Q}_m(n)$  corresponde al  $n$ -ésimo elemento de la diagonal de la matriz  $\mathbf{Q}_m$  y se denota como el *apuntador local del  $m$ -ésimo modo rápido*. Notar que  $\hat{Q}_m(n)$  es adimensional y para un modo fijo, la suma sobre todas las especies es la unidad. Geométricamente significa una medida de que tan “perpendicular” es el eje de la  $n$ -ésima especie a la superficie definida por la  $m$ -ésima ecuación de estado en el espacio de concentraciones. Cuando el apuntador local  $\hat{Q}_m(n) \lll 1$  significa que la  $n$ -ésima especie no puede considerarse agotada (o rápida) en el  $m$ -ésimo modo.

Es decir  $\hat{Q}_m(n) \lll 1$  significa que la influencia de la  $n$ -ésima especie sobre el  $m$ -ésimo modo es mínima, el caso contrario si  $\hat{Q}_m(n) = 1$  entonces la influencia de la  $n$ -ésima especie sobre el  $m$ -ésimo modo es máxima, de manera que si existe una total influencia de la  $n$ -ésima especie sobre uno de los modos rápidos,  $m$ -ésimo modo, entonces la especie puede considerarse rápida.

Finalmente, sumamos todas las contribuciones en cada uno de los modos rápidos  $M$ .

$$D(n;t) = \sum_{m=1}^M \hat{Q}_m(n) \quad (3.54)$$

Esta ecuación es fundamental para determinar cuando una especie puede ser considerada rápida. En la notación se ha agregado la variable  $t$  para recordar que los apuntadores locales dependen del tiempo.

Por otra parte se ha visto [28], que para realizar una selección más robusta de las especies estacionarias se define el *apuntador integrado*, realizando una integración de los apuntadores locales  $D(n;t)$  en el intervalo de tiempo de interés ( $\Delta t = t_2 - t_1$ ) y con una función de peso normalizada con  $g_i^{max}$  el máximo valor de el  $i$ -ésimo término de producción neta:

$$\bar{D}(n) = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} D(n;t) \frac{|g_n(t)|}{g_n^{max}} dt, \quad n = 1, \dots, N. \quad (3.55)$$

Obviamente el apuntador integrado es una cantidad que considera la dinámica del mecanismo. *El apuntador integrado*, para una especie en particular nos dará una apreciación promedio de su rapidez

o lentitud en relación con las demás especies. Los apuntadores integrados se ordenan de mayor a menor y los  $M$  primeros identifican las especies estacionarias.

Por último quisiera enfatizar dos puntos, que de alguna manera están implícitos en el desarrollo del algoritmo CSP que estamos mostrando.

*Solución de referencia.* El primer paso en el algoritmo CSP, consiste en calcular la solución numérica del mecanismo, ec.(3.1). Los datos que se obtienen corresponden a las concentraciones de las especies en diferentes tiempos. Es decir en cada paso temporal se cuenta con las concentraciones de las especies. El algoritmo CSP se aplicara entonces en cada uno de los pasos temporales. *Número de reacciones efectivas.* El número de reacciones efectivas,  $S$ , del mecanismo reducido, queda determinado por  $S = N - M - E$ , donde  $N$  es el número de especies en el mecanismo original,  $M$  es el número de especies estacionarias y  $E$  es el número de elementos que se encuentran en cada una de las especies del mecanismo original. Cabe mencionar que el número de aproximaciones estacionarias,  $M$ , corresponde al número de especies rápidas en un paso temporal. Este número debe ser sugerido por el usuario, tomando en cuenta que conforme  $M$  aumenta, la aproximación es más severa y puede tener consecuencias en las concentraciones del mecanismo reducido, razón por la cual debe existir un balance entre el número de especies rápidas (aproximaciones estacionarias) y la precisión con que se desee reproducir las concentraciones de las especies; la precisión del mecanismo reducido puede ser cuantificada al comparar las soluciones numéricas del mecanismo original y el mecanismo reducido.

### Reacciones más rápidas y truncamiento

Adicionalmente los datos que se generan a partir del algoritmo CSP pueden utilizarse para identificar las reacciones que contribuyen en mayor medida a que las especies rápidas lleguen al equilibrio. Así mismo, estos datos nos pueden ayudar a simplificar de alguna manera las ecuaciones, DAE ecs.(3.46-3.47), que obtenemos después de aplicar la aproximación de estado estacionario.

El procedimiento para identificar las reacciones mas rápidas consiste en tomar las especies estacionarias siguiendo el orden dado por el criterio de los apuntadores integrados, considerar todas las reacciones donde estas especies se destruyen y promediar en el tiempo,

$$H_k^i = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_f} R_k dt, \quad (3.56)$$

donde  $k$  denota la  $k$ -ésima reacción elemental que consume a la  $i$ -ésima especie. La reacción más rápida, corresponde a aquella que produce el valor más grande del *índice de reacción*,  $H_k^i$  [28], el procedimiento se efectúa para cada una de las  $M$  especies rápidas. Esta definición puede ser bastante útil si se desea construir un mecanismo reducido global, es decir un mecanismo que contenga las aproximaciones estacionarias y coeficientes estequiométricos constantes en todo el intervalo de tiempo durante la simulación.

Por otra parte, en las ecuaciones resultantes, DAE ecs.(3.46-3.47), existen términos asociados con las reacciones elementales que en algunos casos no contribuyen de manera significativa. Por tal razón, se lleva a cabo un proceso de truncamiento en estas expresiones, basado en los índices de importancia y participación. Para estimar la participación de cada reacción del mecanismo original en las ecuaciones algebraicas ec.(3.46), se define el *índice de participación* [28],

$$P_j^m = \frac{\mathbf{b}^m \mathbf{W} \mathbf{S}_j R^j}{|\mathbf{b}^m \mathbf{W} \mathbf{S}_1 R^1| + \dots + |\mathbf{b}^m \mathbf{W} \mathbf{S}_k R^K|} \quad m = 1, \dots, M \quad j = 1, \dots, K. \quad (3.57)$$

Este índice se encarga de medir la contribución de cada una de las reacciones del mecanismo original, en las escalas de tiempo rápidas. En otras palabras, se desprecian aquellos términos en las ecuaciones



algebraicas, ec.(3.35), cuya contribución sea menor que cierto parámetro, es decir, las reacciones elementales que producen índices  $|P_j^m| \leq \varepsilon_p$  pueden removerse de las expresiones algebraicas.

El índice de importancia [28] se define de la siguiente manera:

$$I_j^n = \frac{\mathbf{A}^n \mathbf{S}_j R^j}{|\mathbf{A}^n \mathbf{S}_1 R^1| + \dots + |\mathbf{A}^n \mathbf{S}_K R^K|}, \quad n = 1, \dots, N. \quad j = 1, \dots, K. \quad (3.58)$$

donde  $\mathbf{A}^n$  representa el  $n$ -ésimo renglón de la matriz  $\mathbf{A} = \hat{\mathbf{a}}_s \hat{\mathbf{b}}^s \mathbf{W}$ . Este índice mide la importancia de las reacciones que aparecen en las  $N - M$  ecuaciones diferenciales (3.47) que representan la evolución lenta de la cinética del mecanismo, se utilizan para remover aquellas reacciones cuyos índices de importancia  $|I_j^n| \leq \varepsilon_I$ . Por definición ambos criterios deben satisfacer condiciones de normalización,

$$|P_1^m| + |P_2^m| + \dots + |P_R^m| = 1 \quad (3.59)$$

$$|I_1^n| + |I_2^n| + \dots + |I_R^n| = 1. \quad (3.60)$$

Los índices de reacción, participación e importancia, nos permiten hacer simplificaciones que contribuyen a disminuir los costos computacionales cuando se resuelve numéricamente el conjunto de DAE, ecs.(3.46-3.47).

### Esquema del código CSP

El procedimiento para emplear el método CSP, se ilustra de manera esquemática en la figura 3.1, este procedimiento se compone de cuatro etapas:

- Generar el código. Antes de comenzar propiamente con el algoritmo CSP y la identificación de las especies estacionarias, fue necesario escribir un programa que permitiera de manera sistemática obtener el código. Este programa lee de un archivo tipo texto (CB05.txt) la información necesaria para construir diferentes subrutinas, que corresponden a los nombres de las especies, coeficientes estequiométricos, velocidades de reacción, jacobiano, tasas de reacción y el vector de producción neta (Names.f90, S, Rates.f90, Jacobiano.f90, Tasas.f90, Gvector.f90). Estas subrutinas se emplean posteriormente para construir una solución de referencia. Opcionalmente, este programa puede proporcionar en un archivo de texto las ecuaciones diferenciales del mecanismo químico correspondiente, en este caso del mecanismo CB05; en la tabla A.1 del anexo A se muestra el listado de ecuaciones diferenciales del mecanismo CB05. Esta tabla muestra claramente que resulta casi imposible pretender hacer aproximaciones directamente sobre este tipo de sistemas tan complejos.
- Malla de datos. Básicamente se utiliza para construir una solución de referencia. Aquí se emplean datos del escenario correspondiente, a saber las concentraciones iniciales de todas las especies, las condiciones de radiación, el perfil de temperatura y presión. Se utilizan también las subrutinas del bloque anterior, de manera que se conozcan todas las tasas de rapidez de reacción como función del tiempo, las condiciones iniciales de manera adecuada para poderlas insertar en la subrutina que resuelve el conjunto de ecuaciones diferenciales. Esto genera la solución de referencia en cada paso temporal.
- El tercer bloque en la fig.3.1 representa un conjunto de operaciones para calcular los apuntadores locales y los tiempos de vida de las especies. En cada paso temporal se calculan las tasas de reacción, la matriz Jacobiana y las velocidades netas de producción, con esta información se calculan los tiempos de vida de las especies, los valores y vectores propios de la matriz Jacobiana. Posteriormente se ordenan y se lleva a cabo un proceso de refinamiento, finalmente se

calcula para cada especie el apuntador local. Este procedimiento se repite, tantas veces como el número de pasos temporales ( $NG$ ) que se tengan en la solución de referencia.

- La última etapa consiste en hacer un promedio temporal de los apuntadores locales, de acuerdo a la definición del apuntador integrado, ec.(3.55), que permite identificar las especies estacionarias. De manera opcional, esta información puede utilizarse para calcular los tres parámetros que se emplean para simplificar las expresiones finales del mecanismo reducido, a saber  $H_k^n$ , el índice de participación  $P_j^m$  y el índice de importancia  $I_j^n$ , como ya se mencionó estos pueden ser utilizados para identificar las reacciones más importantes y hacer un truncamiento de las expresiones algebraicas y diferenciales del mecanismo reducido.

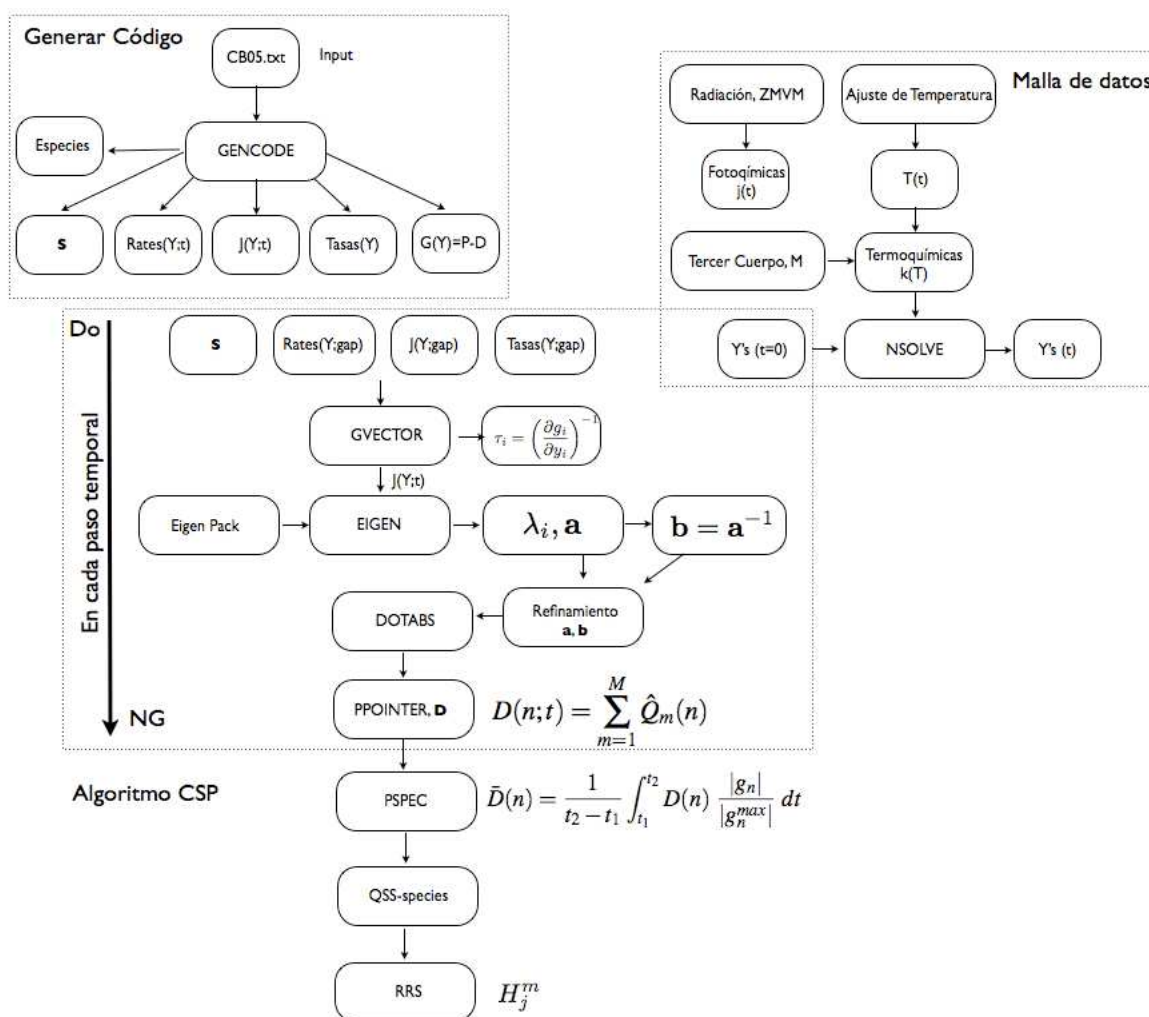


Figura 3.1: Muestra el algoritmo en bloques para identificar las especies estacionarias en un primer paso y posteriormente construir un mecanismo reducido.

### Construcción de mecanismos reducidos globales

Por último, en esta sección incluimos un panorama general, acerca de la construcción de mecanismos reducidos globales. Cabe destacar que solo mostraremos las bases teóricas para su desarrollo y dejamos como prospectiva su uso para conseguir mecanismos reducidos globalmente. Estos consideran coeficientes estequiométricos constantes y ciertas aproximaciones que detallamos ahora.

En la representación alternativa del término de producción neta  $\mathbf{g}$ , ec.(3.28), tenemos  $N$  modos de reacción, y para cada uno de ellos se considera una dirección ( $\mathbf{a}_i$ ) y una amplitud ( $f^i$ ) que corresponden a los vectores estequiométricos y velocidades de reacción respectivamente. Sin embargo, estos dos entes son de carácter local, es decir se calculan en cada paso de integración temporal. Esta característica distingue al método CSP de los métodos de carácter global. Estos últimos, involucran vectores base  $\mathbf{a}_i$  ( $\mathbf{b}^i$ ) constantes y no obstante que la precisión de los resultados disminuye, es evidente que conocer los coeficientes estequiométricos y velocidades de reacción del mecanismo reducido de validez global, presenta muchas ventajas.

Para poder construir vectores base constantes es necesario llevar a cabo una serie de pasos:

- Los  $M$  vectores  $\mathbf{b}^r$  tienen la forma

$$\mathbf{b}^r = [\mathbf{I}_{MM}, \mathbf{0}_{M(N-M)}] \quad (3.61)$$

donde  $\mathbf{I}_{MM}$  es la matriz identidad y  $\mathbf{0}$  es el vector cero de tamaño  $M$  por  $N - M$ . Con esta definición, podemos lograr recuperar la ecuación (3.46) para las especies estacionarias  $y_{ss}$ .

- Los  $M$  vectores columna  $\mathbf{a}_r$  se calculan mediante la relación:

$$\mathbf{a}_r = \mathbf{WS}_r(\mathbf{b}^r\mathbf{WS}_r)^{-1}, \quad (3.62)$$

donde  $\mathbf{S}_r$  es la matriz de coeficientes estequiométricos de tamaño  $N$  por  $M$ . Sus columnas corresponden a los vectores asociados a las  $M$  reacciones rápidas. Los vectores  $\mathbf{S}_r$  deben ser linealmente independientes para lograr que los vectores  $\mathbf{a}_r$  también lo sean, y por supuesto esta definición implica que la matriz  $\mathbf{b}^r\mathbf{WS}_r$  sea invertible. Por otra parte, es conveniente separar ordenadamente los coeficientes que provienen de especies rápidas de los que corresponden a las especies lentas,

$$\mathbf{WS}_r = \begin{bmatrix} \mathbf{S}_{r,ss} \\ \mathbf{S}_{r,ns} \end{bmatrix} \quad (3.63)$$

ambos subíndices corresponden a las reacciones más rápidas y pero se hace distinción en si están relacionados con especies estacionarias o no estacionarias,  $(r,ss)$  y  $(r,ns)$  respectivamente. De esta manera, la matriz  $\mathbf{S}_{r,ss}$  es de  $(M) \times (M)$  y la matriz  $\mathbf{S}_{r,ns}$  es de  $(N - M) \times (M)$ . Con esta notación la matriz  $\mathbf{a}_r$  tiene la forma,

$$\mathbf{a}_r = \begin{bmatrix} \mathbf{I}_{MM} \\ \mathbf{S}_{r,ns}\mathbf{S}_{r,ss}^{-1} \end{bmatrix} \quad (3.64)$$

- El cálculo de los vectores  $\mathbf{b}^s$  se efectúa en dos pasos. (i) Dados los  $M + E$  vectores  $\mathbf{b}^r$  y  $\mathbf{b}^c$ , se propone un conjunto de vectores renglón complementarios, que sean linealmente independientes y se almacenan en  $\hat{\mathbf{b}}^s$ . Es importante señalar que este conjunto de vectores no es único, y en mi opinión este paso constituye una de las hipótesis más gruesas del método para construir mecanismos reducidos globales. (ii) A partir de este conjunto se debe construir uno nuevo,  $\mathbf{b}^s$  a partir de la expresión

$$\mathbf{b}^s = \hat{\mathbf{b}}^s [I_{NN} - \mathbf{a}_r\mathbf{b}^r], \quad (3.65)$$

donde  $\mathbf{I}_{NN}$  es la matriz identidad de  $N \times N$ . En general la matriz  $\mathbf{b}^s$  de  $(N - M - E) \times N$  contiene elementos distintos de cero.

- La matriz  $\mathbf{a}$  se calcula a partir de la ecuación

$$\mathbf{a} = \begin{bmatrix} \mathbf{b}^r \\ \mathbf{b}^s \\ \mathbf{b}^c \end{bmatrix}^{-1} = [\mathbf{a}_r \mathbf{a}_s \mathbf{a}_c], \quad (3.66)$$

donde  $\mathbf{a}_r$  está dada en la ec.(3.64), mientras que  $\mathbf{a}_s$  y  $\mathbf{a}_c$  tienen la siguiente estructura:

$$\mathbf{a}_s = \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{M(N-M-E)} \\ \mathbf{a}_{s,ns} \end{bmatrix} \quad (3.67)$$

$$\mathbf{a}_c = \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{ME} \\ \mathbf{a}_{c,ns} \end{bmatrix} \quad (3.68)$$

donde  $\mathbf{0}_{M(N-M-E)}$  y  $\mathbf{0}_{ME}$  son matrices cero de  $M \times (N - M - E)$  y  $M \times E$  respectivamente, así mismo  $\mathbf{a}_{s,ns}$  y  $\mathbf{a}_{c,ns}$  son matrices  $(N - M) \times (N - M - E)$  y  $(N - M) \times (E)$  respectivamente. La forma particular de los vectores  $\mathbf{a}_s$  y  $\mathbf{a}_c$  es el resultado de la estructura de  $\mathbf{b}^r$ , ec.(3.61) y la condición de ortogonalidad, ec.(3.23).

Estos pasos permiten reescribir la ecuación (3.1) como,

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \mathbf{Y}_{ss} \\ \mathbf{Y}_{ns} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{I}_{MM} \\ \mathbf{S}_{r,ns} \mathbf{S}_{r,ss}^{-1} \end{bmatrix} (\mathbf{g}_{ss}) + \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{MM} \\ \mathbf{a}_{s,ns} \end{bmatrix} \cdot (\mathbf{b}^s \mathbf{WSR}) + \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{MM} \\ \mathbf{a}_{c,ns} \end{bmatrix} (\mathbf{b}^c \mathbf{WSR}), \quad (3.69)$$

la aproximación estacionaria ( $\mathbf{g}_{ss} \approx \mathbf{0}$ ) y la conservación de especies ( $\mathbf{b}^c \mathbf{WSR} = \mathbf{0}$ ) permiten simplificar esta ecuación,

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \mathbf{Y}_{ss} \\ \mathbf{Y}_{ns} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{MM} \\ \mathbf{a}_{s,ns} \end{bmatrix} (\mathbf{b}^s \mathbf{WSR}). \quad (3.70)$$

Los parámetros definidos anteriormente, índice de participación (3.57), índice de importancia (3.58) y reacciones más rápidas  $H_k^i$  (3.56), son apropiados para lograr una simplificación mayor. Para ello se define

$$\mathbf{WS} = [\mathbf{WS}_r, \mathbf{WS}_{K-r}] \quad \mathbf{R} = [\mathbf{R}_r, \mathbf{R}_{K-r}] \quad (3.71)$$

donde las  $M$  columnas de la matriz  $\mathbf{S}_r$  de  $N \times M$  contienen los vectores estequiométricos de las  $M$  reacciones reacciones más rápidas, y el vector  $\mathbf{R}_r$  contiene las velocidades de reacción correspondientes. La matriz  $\mathbf{S}_{K-r}$  de tamaño  $N \times (K - M)$  y el vector  $\mathbf{R}_{K-r}$  de dimensión  $K - M$ , contienen los vectores de coeficientes estequiométricos y las velocidades restantes respectivamente. Utilizando la condición de ortogonalidad ec.(3.23) y el hecho de que la matriz  $\mathbf{b}^r \mathbf{WS}_r$  es invertible, se tiene que,

$$\mathbf{b}^s \mathbf{WS}_r (\mathbf{b}^r \mathbf{WS}_r)^{-1} = \mathbf{0} \Rightarrow \mathbf{b}^s \mathbf{WS}_r = \mathbf{0} \quad (3.72)$$

Este resultado permite simplificar aun más la ecuación (3.70)

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \mathbf{y}_{ss} \\ \mathbf{y}_{ns} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{0}_{MM} \\ \mathbf{a}_{s,ns} \end{bmatrix} (\mathbf{b}^s \mathbf{WS}_{K-r} \mathbf{R}_{K-r}) \quad (3.73)$$

Donde el término  $\mathbf{b}^s \mathbf{WS}_{K-r} \mathbf{R}_{K-r}$  representa las velocidades de reacción del mecanismo reducido (o velocidades efectivas). En la práctica las velocidades de reacción efectivas son más simples que su expresión, debido a que algunas columnas en  $\mathbf{WS}_{K-r}$  son linealmente dependientes respecto a algunas de

las columnas de  $\mathbf{WS}_r$ . Además, la ecuación (3.73) muestra que los  $N - M - E$  vectores estequiométricos no involucran ninguna de las  $M$  especies estacionarias y similarmente las velocidades de reacción no toman en cuenta las  $M$  reacciones más rápidas. En resumen, el mecanismo reducido puede representarse de la siguiente manera,

$$\mathbf{b}^r \mathbf{g} = \mathbf{g}_{ss} = 0 \quad (3.74)$$

$$\frac{d\mathbf{y}_{ns}}{dt} = \mathbf{a}_{s,ns} (\mathbf{b}^s \mathbf{WS}_{K-r} \mathbf{R}_{K-r}) \quad (3.75)$$

este conjunto de ecuaciones debe resolverse para encontrar las  $M$  especies estacionarias y las  $N - M$  restantes.

Por otra parte, las soluciones de las especies estacionarias no son del todo necesarias, sin embargo estas deben ser encontradas para poder calcular las velocidades de reacción en  $\mathbf{R}_{K-r}$ . Usualmente para calcular la solución de las especies estacionarias se emplea un método recursivo (“inner-iteration”). Este procedimiento puede ser demandante computacionalmente hablando. Cuando se consideran sistemas donde el número de especies estacionarias excede el número total de especies no estacionarias del mecanismo químico, esta dificultad, puede ser subsanada si se lleva a cabo una simplificación en las relaciones de  $\mathbf{g}_{ss} = 0$  y en las expresiones de las velocidades de reacción efectivas  $\mathbf{b}^s \mathbf{WS}_{K-r} \mathbf{R}_{K-r}$ , simplificaciones que se logran a través del uso de los índices de importancia y participación, ecs.(3.58) y (3.57). En este caso se definen dos parámetros  $\varepsilon_P$  y  $\varepsilon_I$ , de manera que las velocidades de reacción elementales que produzcan índices  $|P_j^m| < \varepsilon_P$  ( $m = 1, \dots, M, j = 1, \dots, K$ ) y  $|I_j^n| < \varepsilon_I$  ( $n = 1, \dots, N, j = 1, \dots, K$ ) se desprecian en las expresiones algebraicas y en las velocidades efectivas de reacción respectivamente.

## 3.2. Ejemplo 1. Mecanismo Hipotético

Considere un mecanismo hipotético en un modelo de caja fotoquímica, con tres especies X, Y y Z que participan en el siguiente mecanismo de reacción:



en condiciones de temperatura y presión constantes. La evolución temporal de este sistema es gobernada por un conjunto de ecuaciones diferenciales para las concentraciones de las tres especies:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} R^1 + \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} R^2 + \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} R^3, \quad (3.79)$$

donde las  $R^i$  son las velocidades elementales,

$$R^1 = k_1 X - k_2 Y Y \quad (3.80)$$

$$R^2 = k_3 X Y - k_4 Z \quad (3.81)$$

$$R^3 = k_5 Y Z - k_6 X, \quad (3.82)$$

Tabla 3.1: Tasas y concentraciones iniciales para el mecanismo hipotético

Tasas	Concentraciones iniciales
$k_1 = 1000$ (a)	$X(0)=2.25$ (b)
$k_2 = 1000$ (b)	$Y(0)=1.5$ (b)
$k_3 = 1$ (b)	$Z(0)=0.56$ (b)
$k_4 = 1$ (a)	
$k_5 = 1$ (b)	
$k_6 = 1$ (a)	
unidades: (a) = $s^{-1}$ , (b) = $(\frac{\text{molec}\cdot\text{s}}{\text{cm}^3})^{-1}$	

y la matriz de coeficientes estequiométricos

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 \\ 2 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}_2 = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{s}_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (3.83)$$

con las velocidades de producción como

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} R^1 \\ R^2 \\ R^3 \end{pmatrix}. \quad (3.84)$$

Se considera  $\mathbf{W} = \mathbb{I}$  la matriz identidad (adimensional) de  $3 \times 3$ , esto implica que la producción neta de todas las especies ( $x$ ,  $y$  y  $z$ ) tiene unidades de  $\text{molec}/\text{cm}^3\text{s}$ . En este ejemplo, se pretende obtener un nuevo mecanismo que contenga 2 reacciones globales con una aproximación de estado estacionario ( $M = 1$ ). Considérense las condiciones iniciales y las constantes de rapidez de reacción dadas en la Tabla 3.1. El valor de los parámetros de la Tabla 3.1 garantiza que la reacción elemental (3.76) sea rápida comparada con las reacciones (3.77) y (3.78). Por otra parte, junto con las concentraciones iniciales se garantiza que la reacción (3.76) esté en equilibrio. Con estos parámetros y concentraciones iniciales (3.1) se puede calcular la solución numérica del sistema de ecuaciones (3.79). Se ha utilizado el integrador numérico LSODE en fortran <sup>1</sup>, para calcular las concentraciones de las especies. En este caso se consideró un paso de integración  $\Delta t = 0.1\text{s}$ . desde  $t = 0\text{s}$  hasta  $t = 10\text{s}$  esto hace que tengamos 100 pasos temporales.

Los resultados se muestran en la Fig.3.2. En los primeros segundos de la simulación la concentración de  $Z$  aumenta a expensas de una disminución en la concentración de las demás especies. Globalmente, en todo el intervalo de tiempo, las tres especies presentan un comportamiento suave y aproximadamente después de 6 segundos las concentraciones no cambian significativamente. En cada paso de integración temporal se aplicó el algoritmo CSP, y para este ejemplo se considera solamente una aproximación de estado estacionario ( $M = 1$ ), o dicho de otra manera se quiere obtener la solución numérica de un mecanismo reducido conformado por dos reacciones. Las soluciones numéricas del mecanismo hipotético y del mecanismo reducido, muestran buena concordancia. El error se muestra en la figura 3.3, donde se ve que el error relativo porcentual es de 20% al inicio y después de 20 pasos temporales se reduce dramáticamente al 1%. Después sigue disminuyendo. Para el resto de las especies el error relativo es aproximadamente del mismo orden. Se muestra buena concordancia entre

<sup>1</sup> <https://computation.llnl.gov/casc/software.html>

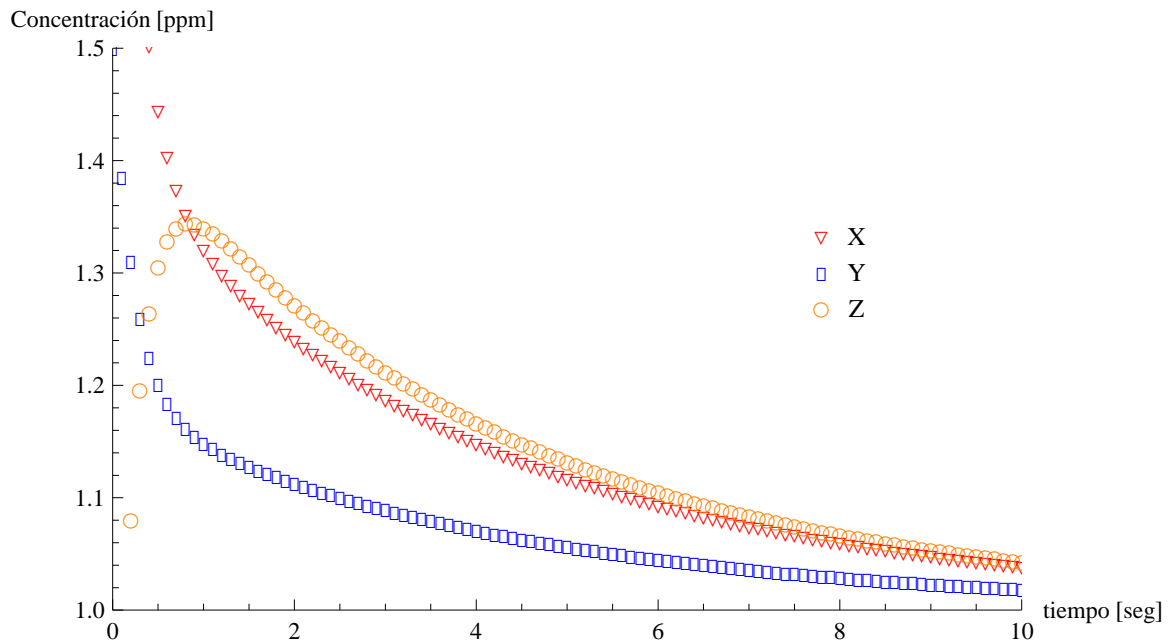


Figura 3.2: Muestra las soluciones numéricas de las especies del mecanismo hipotético. Las concentraciones cambian de manera suave. En los primeros segundos se incrementa la concentración del Z a costa de una disminución en la concentración de las otras dos especies.

las soluciones numéricas del mecanismo original y el mecanismo reducido porque el sistema ec.(3.79) básicamente es lineal, es decir no hay un acoplamiento tan fuerte entre los modos.

### 3.3. Ejemplo 2. La formación del HBr

En 1907 Bodenstein y Lind investigaron la formación del HBr en la reacción termoquímica,

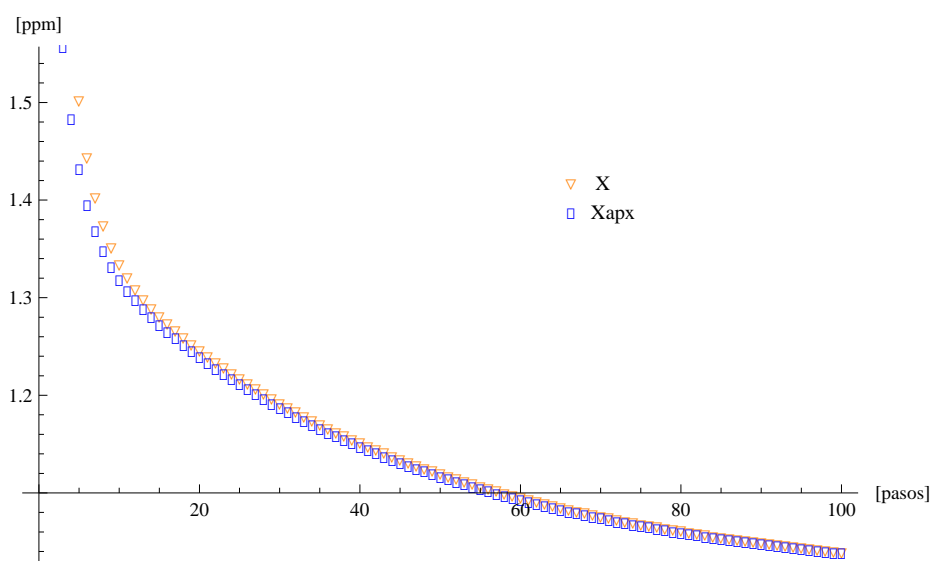


empíricamente tenían la expresión:

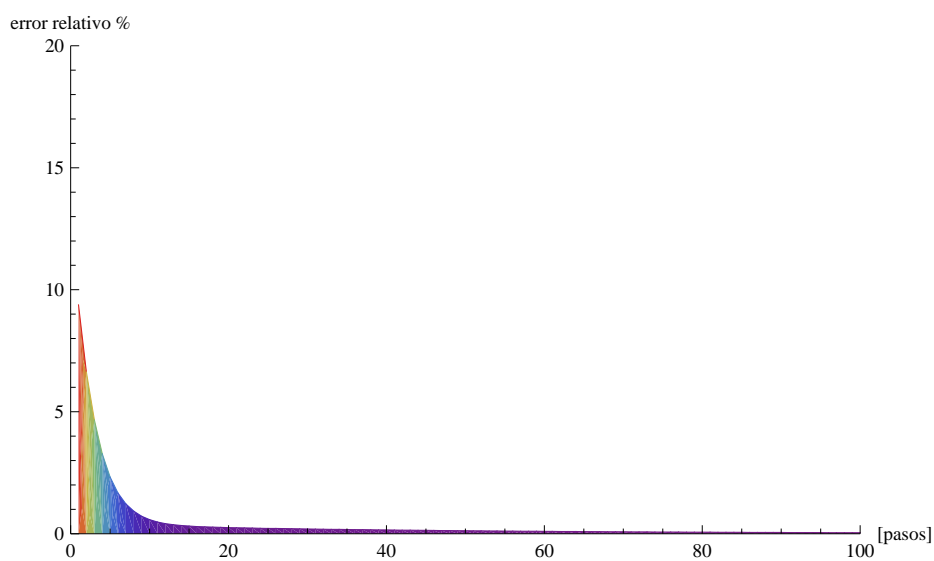
$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad k \sim \frac{10^{-1}}{(\text{molec}/\text{cm}^3)^{1/2}\text{s}} \quad (3.86)$$

donde  $k'$  es del orden de  $10^{-1}$  (adimensional) e independiente de la temperatura. La explicación de esta ecuación se efectuó en 1919, con el mecanismo de reacción propuesto por separado por J. A. Christensen [49] y también por K. F. Herzfeld y M. Polanyi [50, 51],





(a)



(b)

Figura 3.3: Variación de la concentración de la especie  $X$  durante el período de simulación, 5-19 hrs. después de media noche. (a) La figura de arriba muestra la comparación para la especie  $X$  de la solución numérica del mecanismo original y el mecanismo reducido. (b) El error relativo porcentual entre ambas soluciones numéricas, a saber la del mecanismo original (hipotético) y la del mecanismo reducido con  $M = 1$  aproximaciones estacionarias.



La primera reacción corresponde a la etapa de iniciación, las reacciones 3.88 y 3.89 constituyen la etapa de propagación, la reacción 3.90 es una etapa de inhibición del HBr y finalmente la etapa de culminación es la reacción 3.91. Representamos esquemáticamente este mecanismo en la Fig.3.4. Las

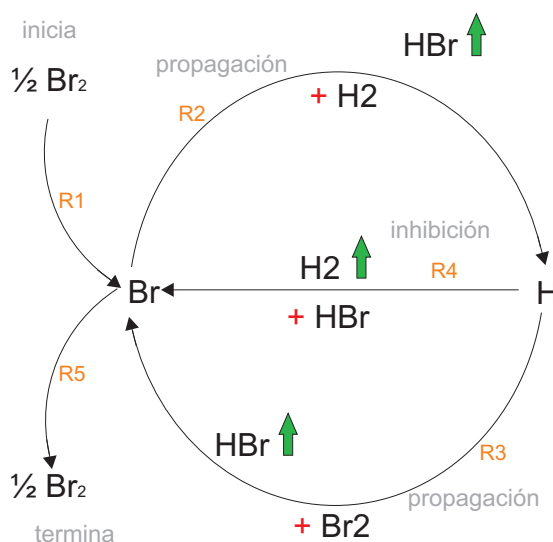


Figura 3.4: Diagrama esquemático que muestra las diferentes etapas del mecanismo de reacción para la formación del HBr. Las especies Br y H son intermediarios.

constantes de rapidez correspondientes para dos temperaturas se muestran en la tabla 3.2 y se obtienen a partir de la base de datos del NIST <sup>2</sup>.

Tabla 3.2: Constantes de rapidez de reacción del mecanismo para la formación del HBr. Los datos fueron obtenidos de NIST Chemical Kinetics Database, 2000

Constante unidades	Temperatura [K]	
	300	600
$k_1 [a]$	$5.09 \times 10^{-41}$	$4.52 \times 10^{-25}$
$k_2 [a]$	$8.30 \times 10^{-24}$	$3.48 \times 10^{-17}$
$k_3 [a]$	$2.88 \times 10^{-11}$	$1.03 \times 10^{-10}$
$k_4 [a]$	$6.37 \times 10^{-12}$	$1.51 \times 10^{-11}$
$k_5 [b]$	$6.76 \times 10^{-33}$	$1.77 \times 10^{-33}$
$a = \frac{cm^3}{molec \cdot s}, b = \frac{cm^6}{molec^2 \cdot s}$		

Para poder derivar la fórmula empírica, es conveniente efectuar un reescalamiento de las constantes de rapidez de reacción, utilizando  $k_1$  a  $T = 600K$  como factor de escala, en la tabla 3.3 se pueden ver los valores de todas las constantes de rapidez de reacción referidas a  $k_1$  y  $T = 600K$ .

<sup>2</sup> NIST Chemical Database, 2000. (<http://kinetics.nist.gov/kinetics/KineticsSearchForm.jsp>)

Tabla 3.3: Las tasas de rapidez de reacción se reescalan con la constante  $k_1$  a  $T=600K$ .

$k_1 = 4.52 \times 10^{-25}$	$\longrightarrow$	$1.00 \times 10^{+00}$
$k_2 = 3.48 \times 10^{-17}$	$\longrightarrow$	$0.76 \times 10^{-08}$
$k_3 = 1.03 \times 10^{-10}$	$\longrightarrow$	$0.22 \times 10^{+15}$
$k_4 = 1.51 \times 10^{-11}$	$\longrightarrow$	$0.33 \times 10^{+14}$
$k_5 = 1.77 \times 10^{-33}$	$\longrightarrow$	$0.39 \times 10^{-08}$

Las velocidades de reacción del mecanismo químico ecs.(3.88-3.91) son las siguientes:

$$R_1 = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_1 [\text{Br}_2] [\text{M}] \quad (3.92)$$

$$R_2 = \frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = k_2 [\text{Br}\cdot] [\text{H}_2] \quad (3.93)$$

$$R_3 = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_3 [\text{H}\cdot] [\text{Br}_2] \quad (3.94)$$

$$R_4 = \frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_4 [\text{H}\cdot] [\text{HBr}] \quad (3.95)$$

$$R_5 = \frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = k_5 [\text{Br}\cdot]^2 [\text{M}]. \quad (3.96)$$

donde estamos usando las constantes de rapidez de reacción reescaladas. Por otra parte, suponemos que las concentraciones iniciales de las especies  $[\text{H}\cdot]_0$  y  $[\text{Br}\cdot]_0$  son muy pequeñas comparadas con el resto, ver Tabla 3.4. Antes de iniciar con el análisis es conveniente tener una idea de los órdenes de

Tabla 3.4: Condiciones iniciales para el mecanismo HBr. Unidades:  $\text{molec}/\text{cm}^3$ 

$[\text{H}_2]_0 \approx 10^{-3}$	$[\text{HBr}]_0 \approx 10^{-4}$
$[\text{Br}_2]_0 \approx 10^{-3}$	$[\text{Br}\cdot]_0 \approx 10^{-20}$
$[\text{H}\cdot]_0 \approx 10^{-20}$	

magnitud de las velocidades de reacción. Para ello consideramos las concentraciones iniciales, dadas en la tabla 3.4 y las constantes de rapidez de reacción (previamente reescaladas) para calcular las velocidades de reacción correspondientes:

$$R_1 \approx 0,10 \times 10^{-02} \quad (3.97)$$

$$R_2 \approx 0,77 \times 10^{-31} \quad (3.98)$$

$$R_3 \approx 0,22 \times 10^{-08} \quad (3.99)$$

$$R_4 \approx 0,34 \times 10^{-10} \quad (3.100)$$

$$R_5 \approx 0,39 \times 10^{-48} \quad (3.101)$$

es muy importante notar que:

$$R_1 \gg R_3 > R_4 \gg R_2 \gg R_5 \quad (3.102)$$

esto concuerda con el diagrama esquemático del mecanismo de formación del HBr (fig.3.4) y permite decir cualitativamente que podemos considerar a  $[\text{Br}\cdot]$  y  $[\text{H}\cdot]$  como intermediarios, cuando menos

inicialmente. Tomando en cuenta (3.102) vamos a derivar una expresión para  $\frac{d[\text{HBr}]}{dt}$  que satisfaga la ecuación experimental (3.86). Primeramente escribimos el conjunto de ecuaciones diferenciales que describen la cinética de nuestro mecanismo de reacción (3.88-3.91).

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}], \quad (3.103)$$

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = -k_1[\text{Br}_2][\text{M}] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}], \quad (3.104)$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}], \quad (3.105)$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}], \quad (3.106)$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}]. \quad (3.107)$$

este conjunto de ecuaciones cumple con dos relaciones, a saber

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} + 2\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} + \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 0, \quad (3.108)$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} + \frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} + 2\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 0, \quad (3.109)$$

este par de ecuaciones muestra la existencia, de dos especies atómicas  $c_1$  y  $c_2$  que se conservan, pues pues  $d[c_1]/dt = 0$  y  $d[c_2]/dt = 0$ , donde

$$[\text{Br}\cdot] + 2[\text{Br}_2] + [\text{HBr}] = [c_1] \quad (3.110)$$

$$\text{HBr} + [\text{H}\cdot] + 2[\text{H}_2] = [c_2] \quad (3.111)$$

Por lo tanto, en el mecanismo de formación del HBr, el número de átomos de Br y de átomos de H se conserva.

Siguiendo con la derivación de la expresión para  $\frac{d[\text{HBr}]}{dt}$ , como las especies  $[\text{H}\cdot]$  y  $[\text{Br}\cdot]$  son los intermediarios, nuestro objetivo será reescribir la ec.(3.105) sustituyendo las especies consideradas radicales o intermediarios.

Aplicamos la aproximación de estado estacionario, para obtener expresiones de los intermediarios en términos de las demás especies.

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] = 0 \quad (3.112)$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_2[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_3[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}\cdot][\text{HBr}] = 0, \quad (3.113)$$

si sumamos las ecuaciones (3.112) y (3.113) y despejamos  $[\text{Br}\cdot]$  tenemos

$$[\text{Br}\cdot] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2}, \quad (3.114)$$

sustituimos este resultado en la ec.(3.113) y despejamos  $[\text{H}\cdot]$

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\text{Br}_2]^{1/2}[\text{H}_2]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}, \quad (3.115)$$

finalmente sustituimos las ecuaciones (3.114) y (3.115) en (3.105) y obtenemos

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}k_2[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_4[\text{HBr}]}{k_3[\text{Br}_2]}}, \quad (3.116)$$

que coincide exactamente con la relación experimental (3.86) si  $k = 2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}k_2$  y  $k' = k_4/k_3 \approx 10^{-1}$

Como hemos mostrado, para obtener de manera analítica la relación experimental obtenida por Herzfeld y Polanyi, es necesario hacer la hipótesis de estado estacionario para las especies  $\text{Br}\cdot$  y  $\text{H}\cdot$ , es decir estas especies se consideran intermediarios en el mecanismo de reacción. Ahora mostraremos la solución numérica del mecanismo de reacción, sujeto a las condiciones iniciales de la tabla 3.4. Para calcular las concentraciones de las especies, se llevó a cabo una integración numérica en f90, con la subrutina DLSODE. Tomamos el intervalo de tiempo de 0.02 segundos. En la figura 3.5, vemos que la concentración de HBr aumenta, mientras que la concentración de las especies  $\text{H}_2$  y  $\text{Br}_2$  disminuye. Los intermediarios siempre se encuentran en una proporción baja respecto a las demás especies. Los intermediarios se forman tan rápido como se destruyen, mientras que las concentraciones de las especies  $\text{H}_2$  y  $\text{Br}_2$  son relativamente grandes. A partir de estas últimas dos especies se logra producir HBr. Es importante notar que este procedimiento analítico puede efectuarse en mecanismos sencillos. Así mismo, la solución completa es numérica y ella nos da el valor de las concentraciones como función del tiempo. En mecanismos complejos la búsqueda de una solución parcialmente analítica representa una tarea muy complicada, de aquí que la implementación de métodos como el CSP sea útil. Con el objeto de ejemplificar el método CSP tomaremos este mecanismo simple y efectuaremos todo el procedimiento. Para ello es adecuado, cambiar la notación del sistema (3.103-3.107):

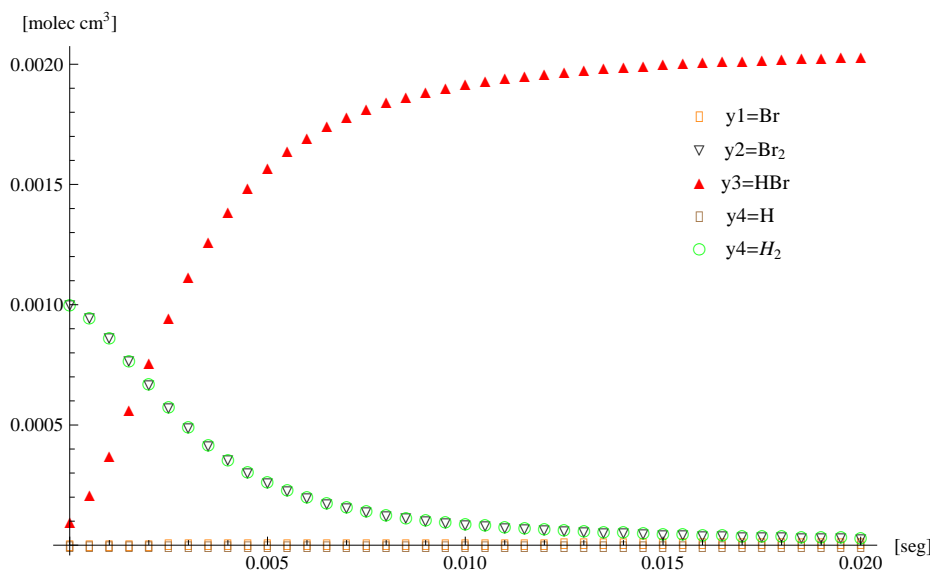


Figura 3.5: Se muestra la solución numérica del mecanismo de reacción para la formación del HBr. Vemos que la concentración de HBr aumenta, mientras que la concentración de las especies  $\text{H}_2$  y  $\text{Br}_2$  disminuye. Los intermediarios siempre se encuentran en una proporción baja respecto a las demás especies

$$\frac{dy_1}{dt} = 2k_1y_2 - k_2y_1y_5 + k_3y_2y_4 + k_4y_3y_4 - 2k_5y_1^2 \quad (3.117)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = -k_1y_2 - k_3y_2y_4 + k_5y_1^2 \quad (3.118)$$

$$\frac{dy_3}{dt} = k_2y_1y_5 + k_3y_2y_4 - k_4y_3y_4 \quad (3.119)$$

$$\frac{dy_4}{dt} = k_2y_1y_5 - k_3y_2y_4 - k_4y_3y_4 \quad (3.120)$$

$$\frac{dy_5}{dt} = -k_2y_1y_5 + k_4y_3y_4 \quad (3.121)$$

que puede escribirse en forma vectorial como:

$$\frac{d\mathbf{y}}{dt} = \mathbf{g}(\mathbf{y}; t). \quad (3.122)$$

Las contribuciones de los términos de producción y destrucción de todas las reacciones donde la  $i$ -ésima especie aparece, se miden usualmente con el criterio de los tiempos de vida [42],

$$\tau_i = \left| \left( \frac{\partial g_i}{\partial y_i} \right)^{-1} \right|, \quad (i = 1, \dots, 5) \quad (3.123)$$

Por lo tanto, tendremos un número de tiempos de vida igual a número de especies, y como  $\tau_i$  depende del tiempo a través de las concentraciones de las especies, tendremos que calcular  $\tau_i$  en cada paso de integración temporal de la simulación. El cálculo de los tiempos de vida representa una herramienta, para seleccionar las especies que podrían ser catalogadas como especies cuasi estacionarias. Como mostraremos un poco más adelante, para este ejemplo, de la formación del HBr, el criterio de los tiempos de vida es adecuado. Sin embargo, este criterio no constituye un criterio robusto en la selección de especies cuasi-estacionarias en algunos casos más complejos[14].

Calculamos los tiempos de vida de las especies en cada paso de integración temporal, ver figura (3.6). El intervalo de integración es de tan solo 0.02 segundos. En dicha figura se ve que los tiempos característicos de las especies  $y_1, y_2, y_3, y_4, y_5$  están respectivamente entre  $10^{-04}$  a  $10^{-03}$ ,  $10^{-01}$  a  $10^{+01}$ ,  $10^{-01}$  a  $10^{+07}$ ,  $10^{-11}$  a  $10^{-10}$ ,  $10^{-02}$  a  $10^{+13}$  segundos.

Estas escalas de tiempo pueden ser útiles para seleccionar candidatos a especies estacionarias. En la figura (3.7) es posible apreciar que globalmente los tiempos característicos arreglados en orden ascendente  $\tau_4 < \tau_1 < \tau_5 < \tau_2 < \tau_3$ , de manera que si tuviéramos que seleccionar las dos especies mas rápidas estas tendrían que ser  $y_4$  y  $y_1$ . En este caso coinciden con las especies consideradas intermediarios en nuestra desarrollo analítico para obtener (3.86). Aunque en general para mecanismos de reacción mas complejos esta forma de seleccionar las especies estacionarias no siempre es correcta.

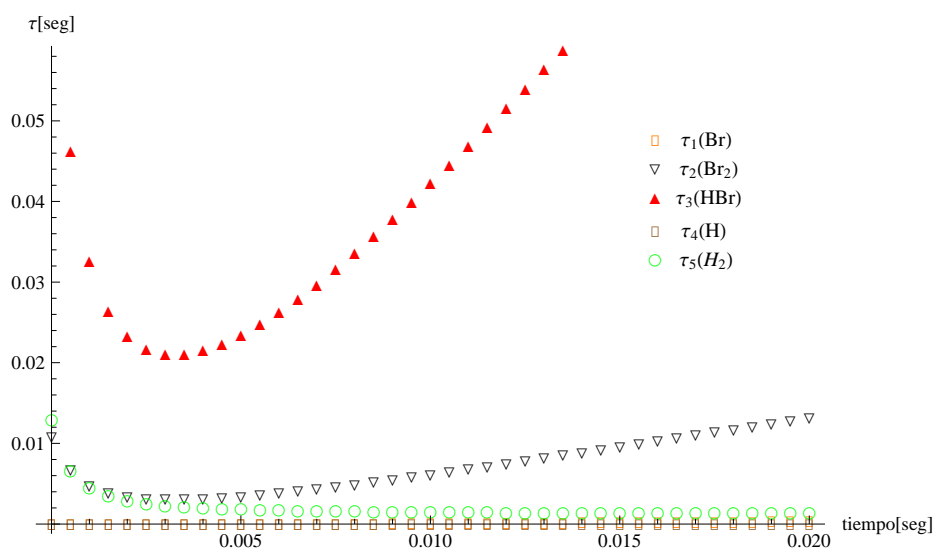


Figura 3.6: Tiempos de vida como función del tiempo para cada una de las especies.

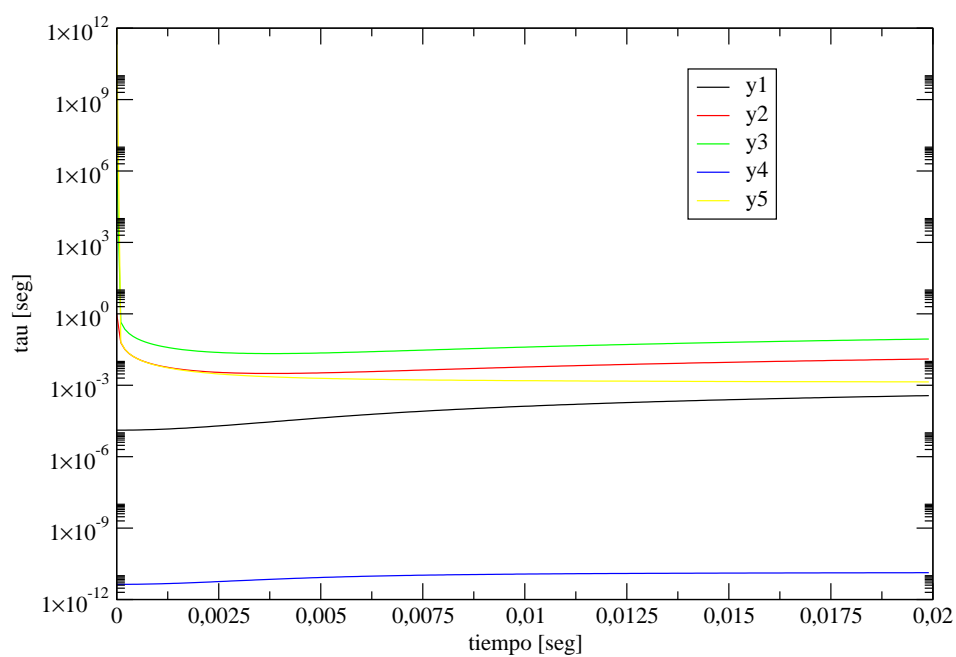


Figura 3.7: Ordenes de magnitud de los tiempos de vida de las especies. En este caso  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$ ,  $y_4$  y  $y_5$ , corresponden a las concentraciones de Br,  $\text{Br}_2$ , HBr, H y  $\text{H}_2$  respectivamente.

Ahora bien, el código CSP calcula los apuntadores integrados, ec.(3.55), y se obtienen los candidatos a considerarse especies estacionarias, ver Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Muestra las especies ordenadas con base en el valor de los apuntadores integrados,  $\bar{D}(n)$ . Para el caso de  $M = 1$  el candidato para aplicar la aproximación de estado estacionario es el  $\text{H}\cdot$ , mientras que para el caso  $M = 2$  la especies  $\text{H}\cdot$  y  $\text{Br}\cdot$  son los candidatos a especies estacionarias.

n	especie	Nombre	M=1	M=2
			$\bar{D}(n)$	$\bar{D}(n)$
1	4	$\text{H}\cdot$	$0.10251 \times 10^{-01}$	$0.10251 \times 10^{-01}$
2	1	$\text{Br}\cdot$	$0.13010 \times 10^{-06}$	$0.10242 \times 10^{-01}$
3	5	$\text{H}_2$	$0.68286 \times 10^{-09}$	$0.74238 \times 10^{-09}$
4	2	$\text{Br}_2$	$0.58987 \times 10^{-09}$	$0.72320 \times 10^{-09}$
5	3	HBr	$0.91284 \times 10^{-10}$	$0.92251 \times 10^{-10}$

El caso  $M = 2$ , considera las especies  $\text{H}\cdot$  y  $\text{Br}\cdot$  candidatos a especies estacionarias. Este resultado también concuerda perfectamente con el desarrollo analítico que efectuamos para obtener (3.86) (donde se supuso  $\text{H}\cdot$  y  $\text{Br}\cdot$  intermediarios).

Si consideramos solamente el caso  $M = 2$ , es decir dos especies estacionarias ( $\text{H}\cdot$  y  $\text{Br}\cdot$ ). Tendremos un nuevo sistema de ecuaciones. Una manera de obtener la solución numérica del mecanismo reducido, a saber  $N$  ecuaciones diferenciales y  $M$  relaciones algebraicas, consiste en calcular las  $N$  componentes de  $\mathbf{y}$  y posteriormente aplicar la corrección

$$\mathbf{y} \leftarrow \mathbf{y} - \mathbf{a}_r \tau_r^r(\mathbf{b}^r \mathbf{g}) \quad (3.124)$$

en cada paso temporal. Esta corrección se aplica para considerar en la solución numérica las escalas de tiempo rápidas. Utilizando esta corrección podemos calcular las soluciones numéricas del mecanismo reducido y comparar con el mecanismo original (3.122). En las figuras (3.8-3.10) se comparan ambas soluciones, ahí se observa que las soluciones concuerdan bastante bien. El error relativo disminuye drásticamente a medida que evoluciona en el tiempo el sistema, ver figura 3.10. Esta disminución se debe a que la solución numérica del mecanismo reducido se construyó a partir de la hipótesis de estado estacionario para el  $\text{H}\cdot$ , y conforme avanza la simulación en el tiempo los modos asociados a esta especie se agotan (recordar ec.(3.46)) y no contribuyen más en el mecanismo reducido.

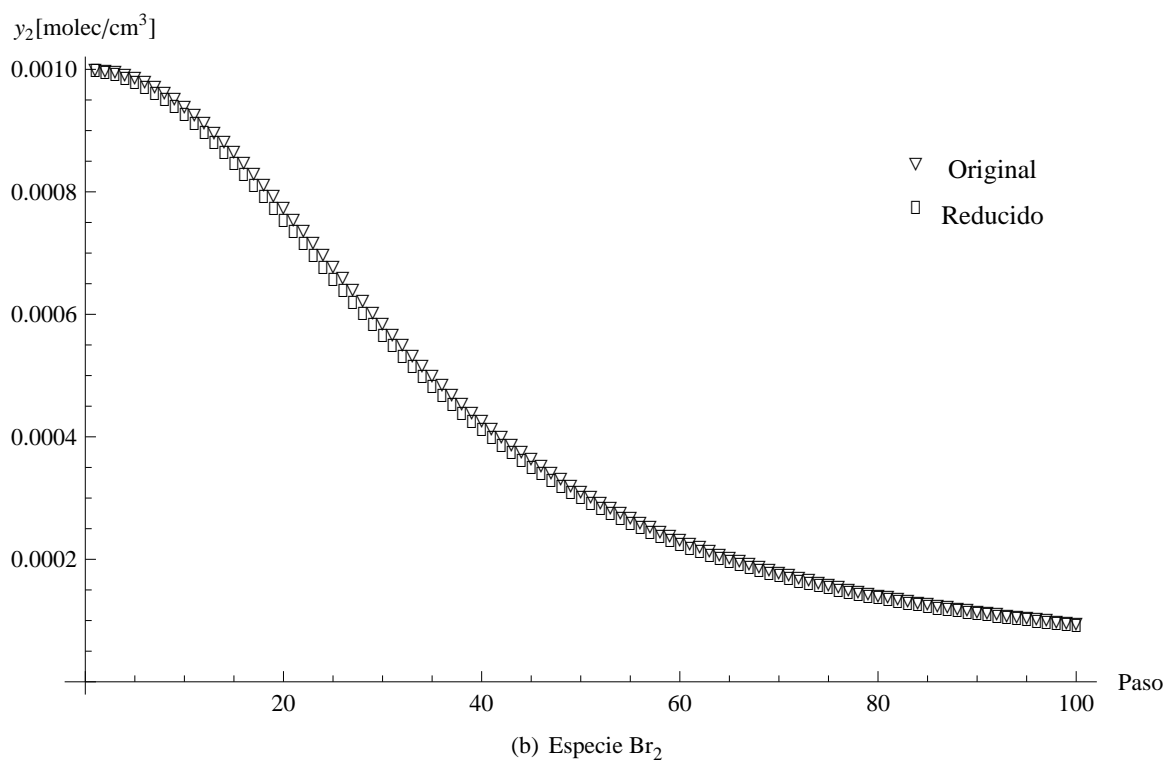
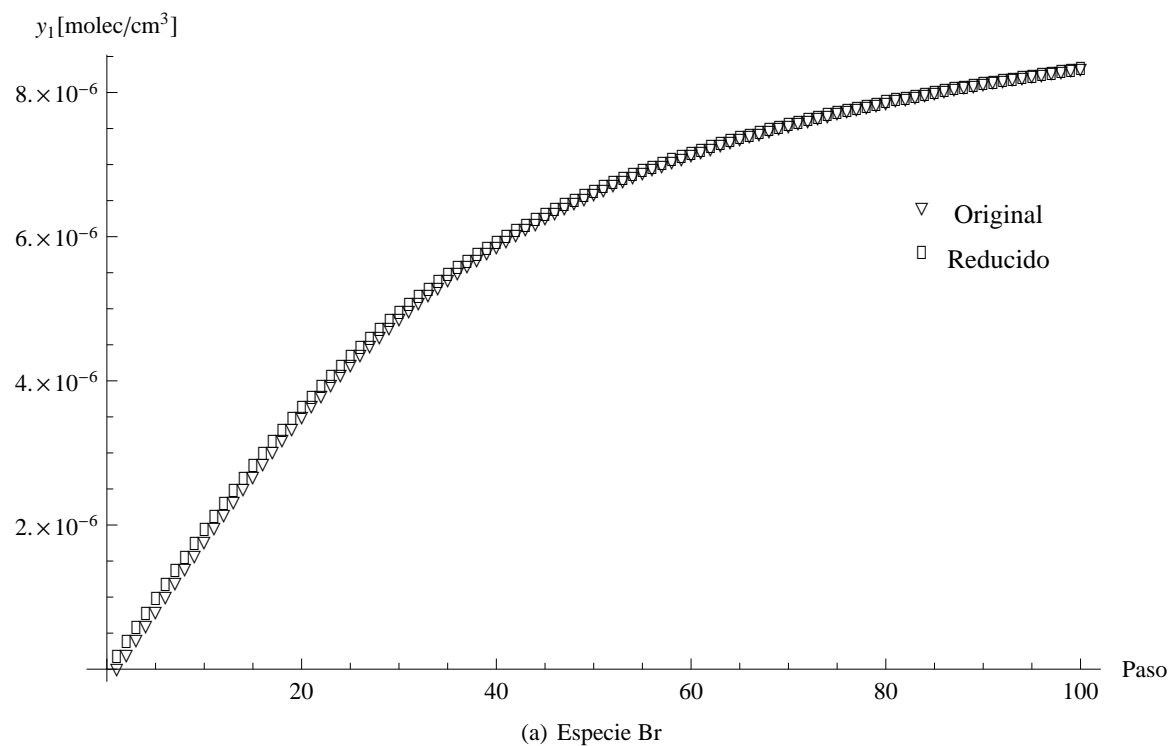
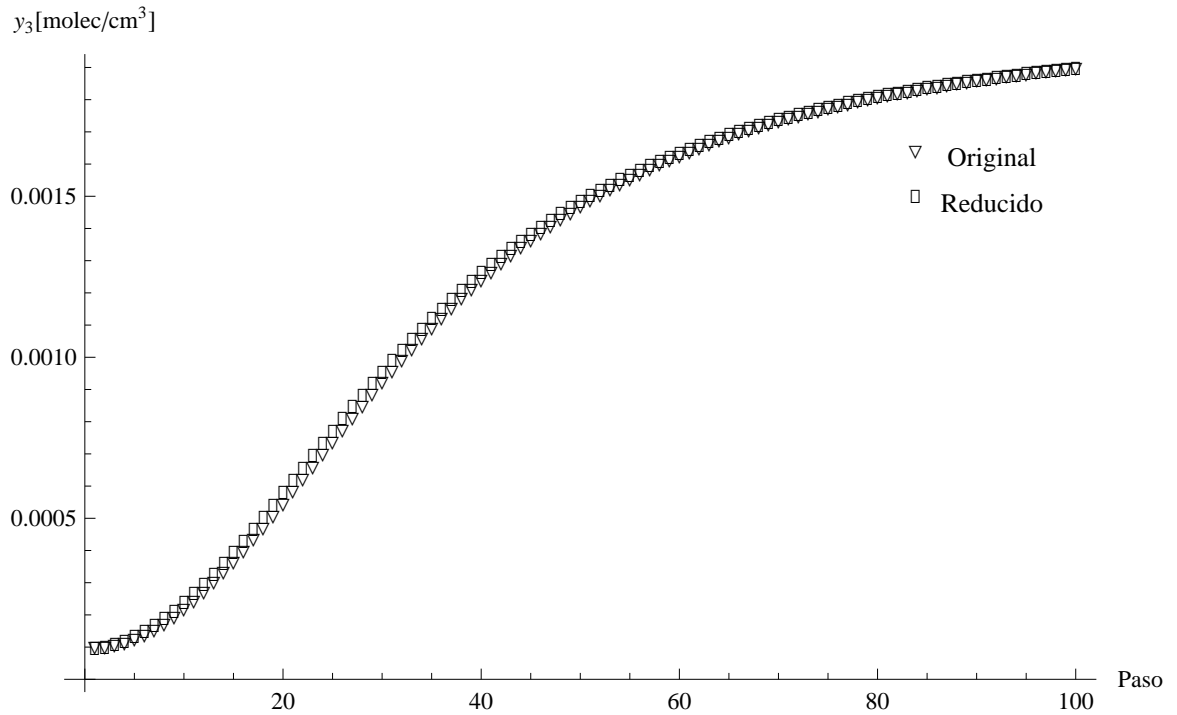
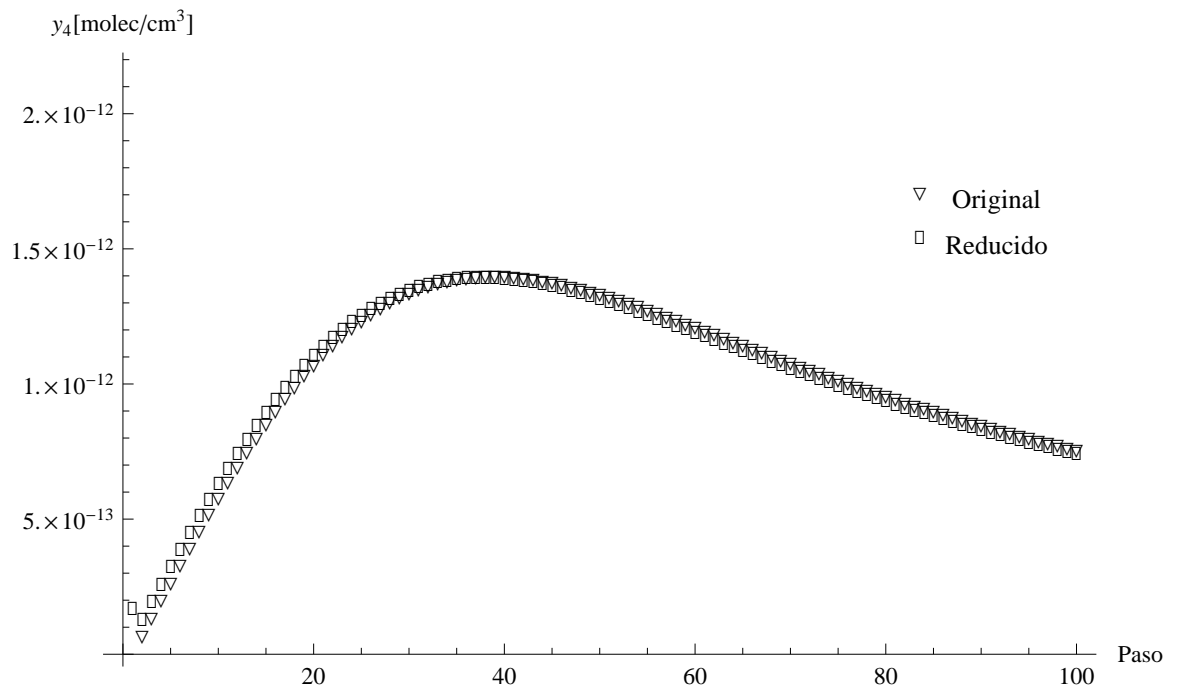


Figura 3.8: Se muestra una comparación de las soluciones numéricas del mecanismo completo (triángulo) y el mecanismo reducido (cuadro) para las especies (a) Br y (b) Br<sub>2</sub>. Se considera una sola aproximación de estado estacionario,  $M = 2$ .





(a) Especie HBr



(b) Especie H

Figura 3.9: Se muestra una comparación de las soluciones numéricas del mecanismo completo (triángulo) y el mecanismo reducido (cuadro) para las especies (a) HBr y (b) H. Se considera una sola aproximación de estado estacionario,  $M = 2$ .

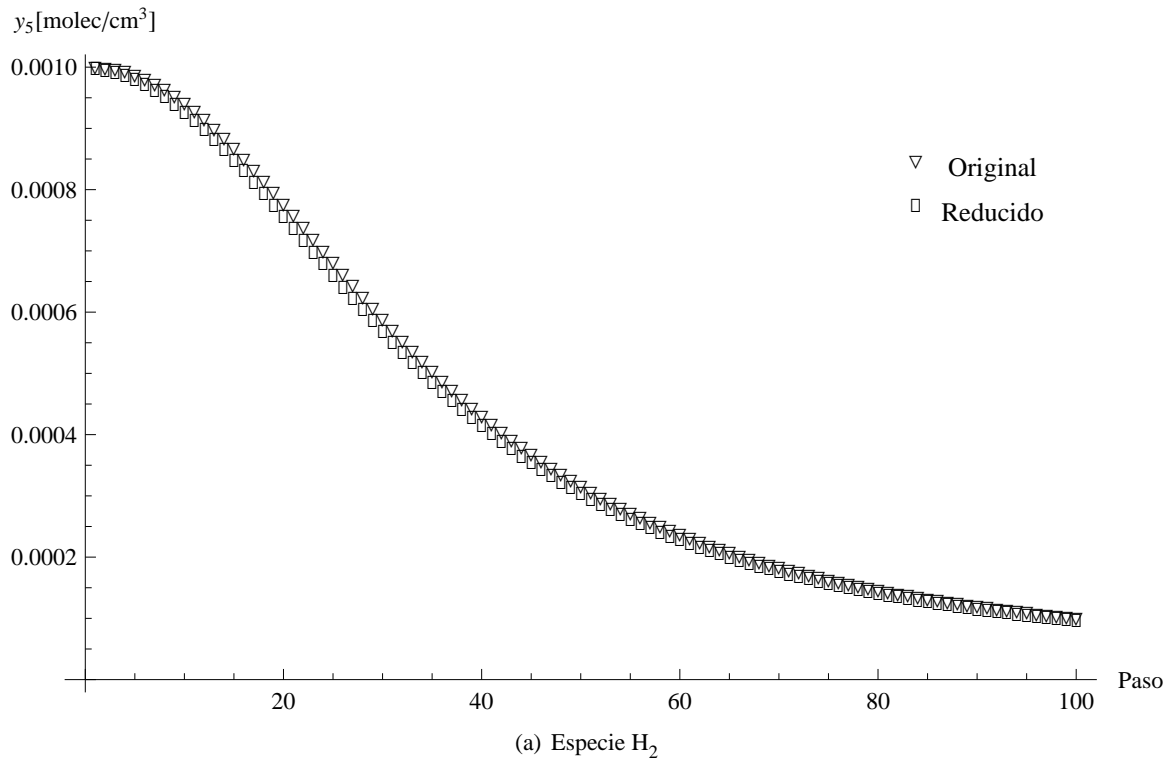


Figura 3.10: Se muestra una comparación de las soluciones numéricas del mecanismo completo (triángulo) y el mecanismo reducido (cuadro) para la especie  $\text{H}_2$ . Se considera una sola aproximación de estado estacionario,  $M = 2$ .

## Capítulo 4

# Resultados

### 4.1. El criterio de los tiempos de vida

En un intento previo al uso de la metodología CSP en el mecanismo CB05 y con el objeto de comparar tanto las ventajas como las desventajas de al menos dos métodos de reducción, se realizaron cálculos para explorar una posible separación entre las especies con escalas de tiempo rápidas y lentas. Se utilizó la definición usual de los tiempos de vida [42],

$$\tau_i = \left| \frac{\partial g_i}{\partial y_i} \right|^{-1}, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (4.1)$$

que contiene las contribuciones de los términos de producción y destrucción de todas las reacciones donde la  $i$ -ésima especie aparece. Por lo tanto, tendremos un número de tiempos de vida igual a número de especies en el mecanismo CB05. El tiempo de vida se calcula en cada paso temporal de la simulación. El cálculo de los tiempos de vida representa una herramienta para seleccionar algunas de las especies que podrían ser catalogadas como especies cuasi estacionarias, sin embargo, este método no constituye un criterio robusto en dicha selección [14]. Para ser más explícitos se calcularon los tiempos de vida para las especies del mecanismo CB05, considerando el conjunto de datos propios de la ZMVM, capítulo 2 y concentraciones iniciales dadas en la tabla 2.8 que pretenden emular un escenario urbano, haciendo la proporción de  $VOC/NO_x = 0.6$ . Resaltamos que existe una variación temporal en cada uno de los tiempos de vida de las especies y las figuras 4.1 y 4.2 ejemplifican esta variación, mostrando los casos de las especies  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $HO_2$  y  $SO_2$ , especies que de alguna manera son importantes en el mecanismo. El resto de las especies del mecanismo CB05 presentan valores de los tiempos de vida con una variación en ordenes de magnitud, que van desde  $10^{-11} min$  hasta  $10^6 min$ , excepto para el sulfuro (SULF). En la tabla 4.1 se muestran los ordenes de magnitud de los tiempos de vida expresados en minutos para las especies del mecanismo CB05. El caso particular del SULF, con un tiempo de vida casi constante ( $10^{49} min$ ), significa que la especie SULF deberá quedar fuera de los candidatos a especies estacionarias, sin importar el método con el cual se estén seleccionando las especies, ello se debe a que el tiempo de vida de esta especie es muy grande, en comparación con el resto de las especies, y muestra que esta especie no participa en escalas de tiempo rápidas. Incluso para fines prácticos podríamos suponer la concentración del SULF como constante y considerarla como tal en el mecanismo detallado, así mismo podríamos considerar una ecuación diferencial menos. Este resultado es consecuencia de que en el mecanismo de reacción CB05, la especie SULF solamente se produce en una reacción (R153).

Típicamente en química atmosférica la especie OH es considerada un radical, reacciona rápidamente y por ello su concentración casi siempre es mucho menor que el resto de las especies en la

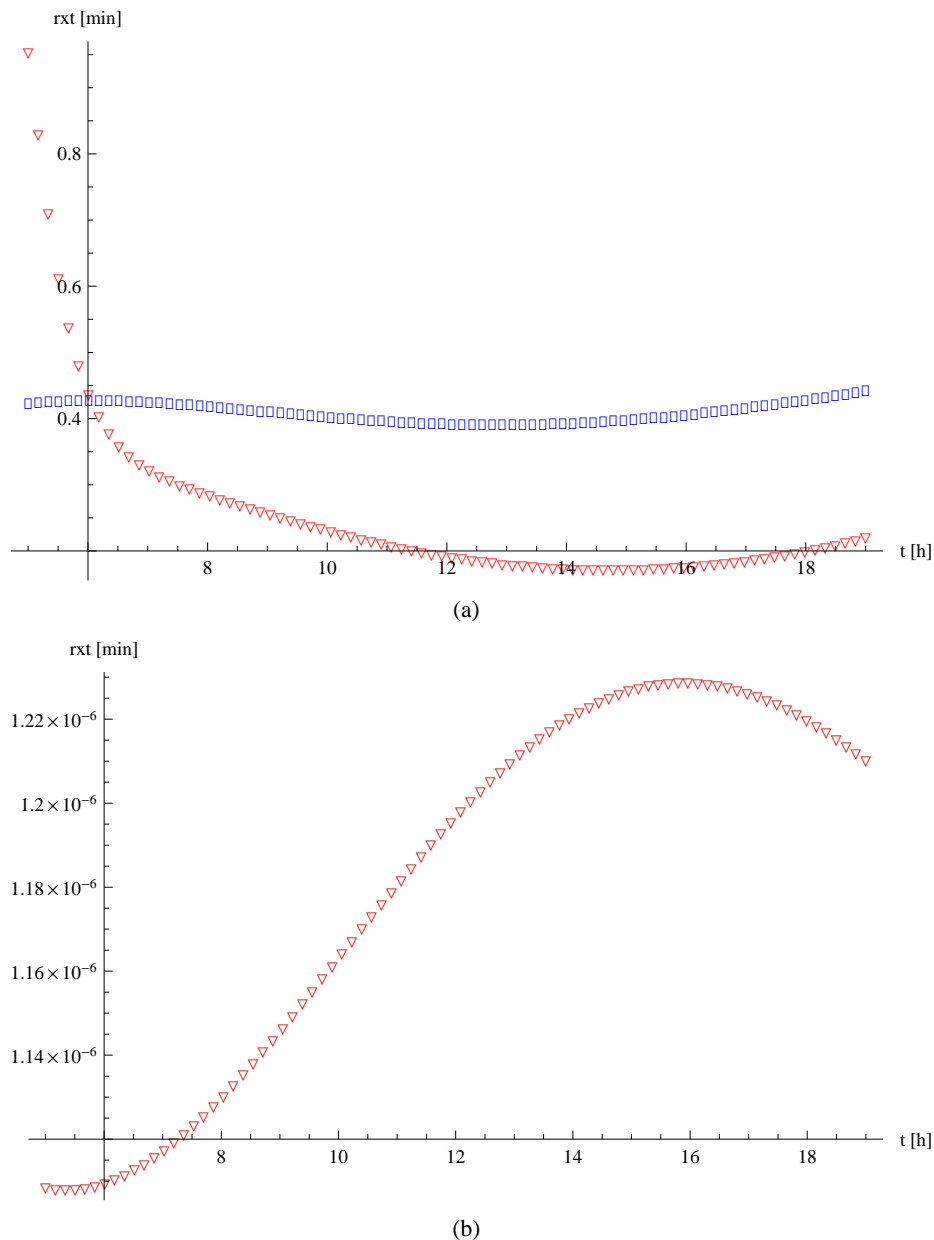


Figura 4.1: Variación de los tiempos de vida durante el período de simulación, 5-19 hrs. después de media noche. (a) Las especies  $O_3$  (cuadro) y  $NO_2$  (triángulo) muestran tiempos de vida similares durante el período de simulación. (b) La especie OH (triángulo) tiene un tiempo de vida pequeño durante toda la simulación

troposfera, esta descripción concuerda perfectamente con el criterio de los tiempo de vida para esta especie de alrededor de  $10^{-6} \text{ min}$ . Por otra parte, las especies  $O_3$  y  $NO_2$  tienen tiempos de vida similares entre sí, aproximadamente de  $10^{-1} \text{ min}$  que es cinco ordenes de magnitud mayor que el tiempo de vida del OH por ejemplo. Esto significa que estas especies en promedio permanecen por más tiempo en la troposfera sin reaccionar. Finalmente el caso de la especie  $SO_2$  con un tiempo de vida de  $10^4 \text{ min}$  muy grande comparado con los tiempos de vida de las especies antes mencionadas. No obstante que el criterio de los tiempos de vida nos provee de cierta información útil acerca del mecanismo CB05,

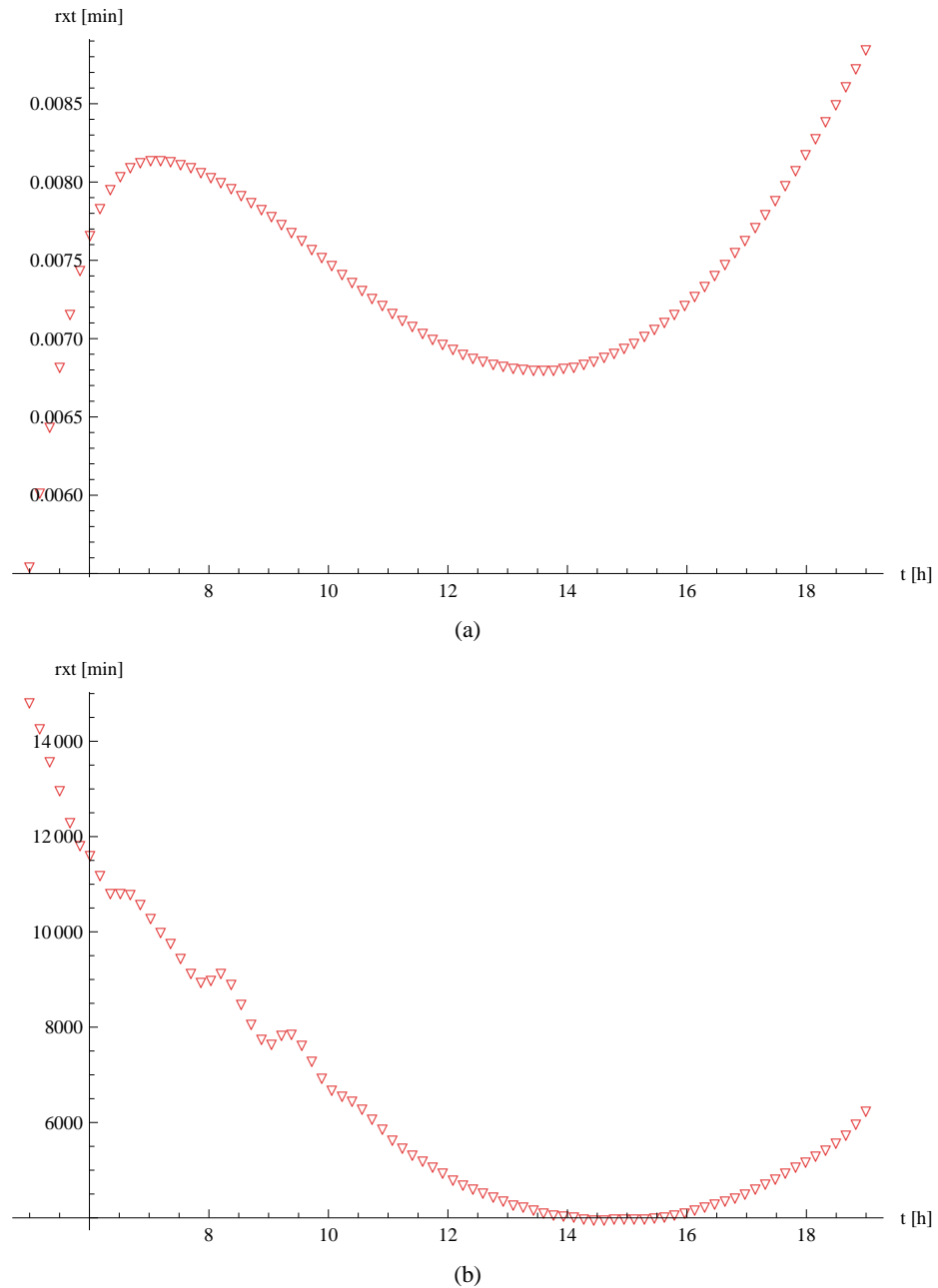


Figura 4.2: Variación de los tiempos de vida durante el período de simulación, 5-19 hrs. después de media noche. (a) La especie  $HO_2$  tiene un valor intermedio de tiempo de vida durante el período de simulación. (b) Muestra la variación del tiempo de vida para la especie  $SO_2$ . Este representa el más grande de los tiempos de vida de todas las especies.

existen algunas especies para las cuales este criterio resulta impráctico, debido a una variación significativa de los tiempos de vida durante la simulación, tal es el caso de la especie  $HNO_3$ , ver tabla 4.1. Este hecho motiva poner en práctica otro tipo de criterio para determinar las especies estacionarias, obviamente los resultados de este deben tener algunas coincidencias con el criterio de los tiempos de vida. En la siguiente sección de este capítulo consideraremos el criterio de los apuntadores loca-

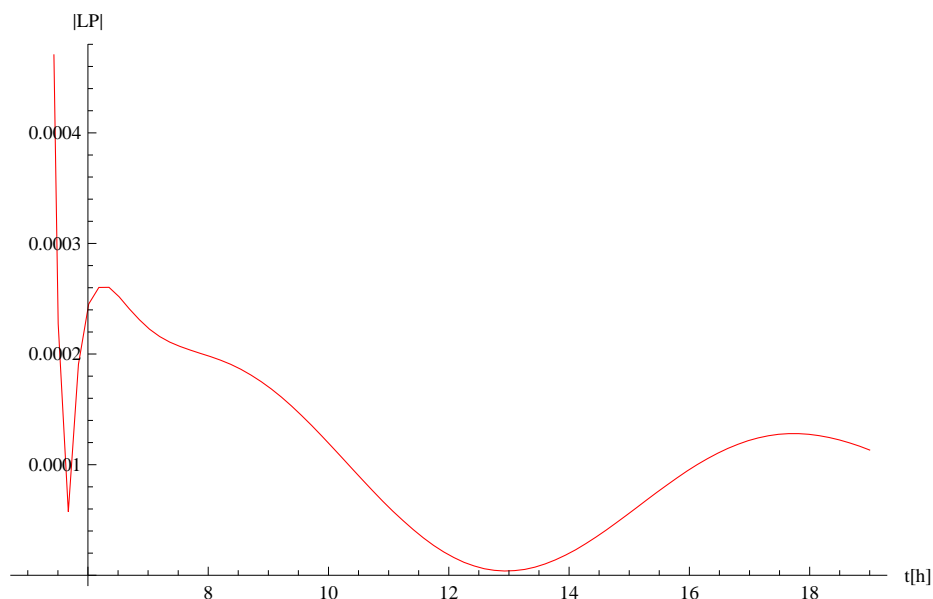
Tabla 4.1: Variación del orden de magnitud de los tiempos de vida,  $\tau$  [min], para las especies en el mecanismo CB05.

especie	rango	especie	rango	especie	rango
NO	$10^{-2} - 10^{-4}$	NO <sub>2</sub>	$10^{-3} - 10^{+0}$	O <sub>3</sub>	$10^{-1}$
O	$10^{-7}$	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$10^{-1} - 10^{+3}$	HNO <sub>3</sub>	$10^{+0} - 10^{+5}$
O <sup>1</sup> (D)	$10^{-11}$	OH	$10^{-6}$	HO <sub>2</sub>	$10^{-4} - 10^{-3}$
NO <sub>3</sub>	$10^{-4}$	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$10^{-1} - 10^{+0}$	HONO	$10^{-1} - 10^{+1}$
ALD2	$10^{-2} - 10^3$	CXO <sub>3</sub>	$10^{-4} - 10^{-3}$	NTR	$10^{+0} - 10^{+5}$
PNA	$10^{-1}$	CO	$10^{+0} - 10^{+5}$	FORM	$10^{-2} - 10^{+1}$
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$10^{-4} - 10^{-3}$	PAN	$10^{+1}$	ALDX	$10^{-2} - 10^{+2}$
PANX	$10^{+0} - 10^{+1}$	XO <sub>2</sub>	$10^{-4} - 10^{-1}$	XO <sub>2</sub> N	$10^{-3}$
ETOH	$10^{-1} - 10^{+3}$	CH <sub>4</sub>	$10^{+2} - 10^{+6}$	MEO2	$10^{-3} - 10^{-1}$
MEOH	$10^{-1} - 10^{+4}$	ROOH	$10^{-2} - 10^{-1}$	ROR	$10^{-6}$
MEPX	$10^{-2} - 10^{+3}$	FACD	$10^{+0} - 10^{+4}$	ETHA	$10^{+0} - 10^{+5}$
AACD	$10^{-1} - 10^{+4}$	PACD	$10^{-1} - 10^{+4}$	PAR	$10^{-1} - 10^{+4}$
ETH	$10^{-2} - 10^{+3}$	OLE	$10^{-2} - 10^{+2}$	IOLE	$10^{-3} - 10^{+2}$
ISOP	$10^{-3} - 10^{+2}$	XYL	$10^{-2} - 10^{+2}$	CRO	$10^{-3}$
ISPD	$10^{-2} - 10^{+2}$	TERP	$10^{-3} - 10^{+2}$	TOL	$10^{-3} - 10^{+2}$
CRES	$10^{-2} - 10^{+2}$	TO <sub>2</sub>	$10^{-3}$	OPEN	$10^{-2} - 10^{+2}$
MGLY	$10^{-2} - 10^{+2}$	SO <sub>2</sub>	$10^{-1} - 10^{+4}$	SULF	$10^{49}$

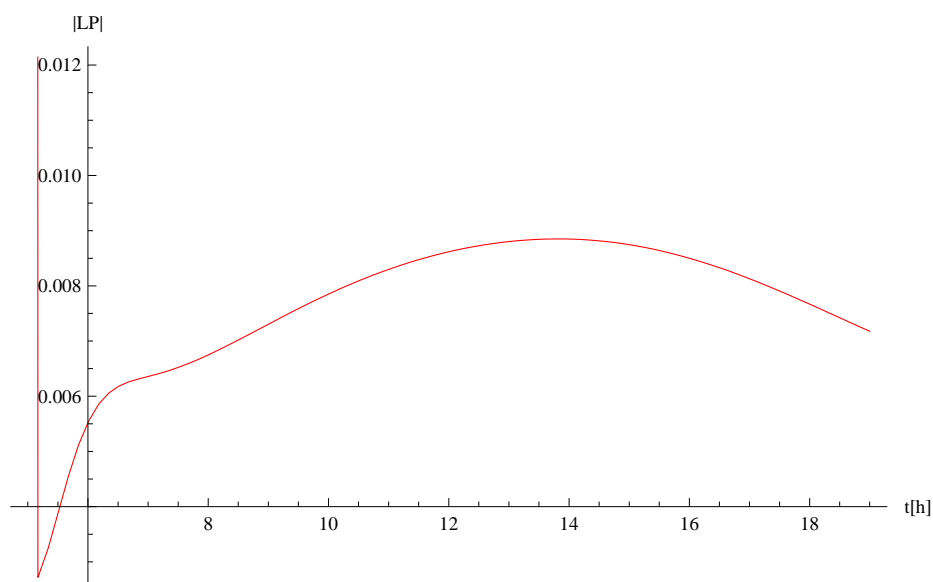
les (AL), para seleccionar las especies estacionarias, y se comparan los resultados contra el criterio estándar de los tiempos de vida.

## 4.2. Apuntadores locales e integrados

Los apuntadores locales toman en cuenta la influencia de la  $n$ -ésima especie en el  $m$ -ésimo modo rápido. Cuando el valor del apuntador local, es  $D(n) \sim M$ , la  $n$ -ésima especie puede considerarse rápida. Sin embargo, si el apuntador local de esta especie  $D(n) \ll M$  esta misma consideración es incorrecta. Los apuntadores que se calculan para cada paso temporal, son funciones del tiempo, en las gráficas 4.3(a) y 4.3(b) se muestra la variación del valor absoluto de los apuntadores locales para las especies NO y NO<sub>2</sub> respectivamente. En este trabajo se intentó emplear este criterio para seleccionar especies estacionarias, sin embargo existe nuevamente una dificultad, que consiste en una variación del valor de los apuntadores locales con el tiempo, en la tabla 4.2, se muestra el rango de variación del valor absoluto de los apuntadores locales de las especies del mecanismo CB05 calculados para condiciones de la ZMVM y concentraciones iniciales de la tabla 2.8. Estos resultados, muestran que la selección de especies rápidas no es completamente adecuada debido a la gran variación temporal de los apuntadores locales. Hasta este punto, se han considerado dos métodos para seleccionar candidatos a especies estacionarias en el mecanismo CB05. Por una parte, utilizando el criterio de los tiempos de vida, y posteriormente el criterio de los apuntadores locales. El primero, muestra que los tiempos de vida presentan una variación significativa en ordenes de magnitud. Este hecho hace que el sistema de ecuaciones diferenciales sea rígido y por lo tanto se requiera un esfuerzo computacional considerable. En cambio, los apuntadores locales se construyeron a partir de un proceso matemático que toma en cuenta las escalas características de reacción de las especies. El método CSP del cual provienen los



(a) Variación de los valores absolutos de los apuntadores locales durante la simulación para la especie NO.



(b) Variación de los valores absolutos de los apuntadores locales durante la simulación para la especie NO<sub>2</sub>.

Figura 4.3: Apuntadores locales para algunas especies en el mecanismo CB05. Se han considerado once especies estacionarias,  $M = 11$ .

apuntadores, considera una separación de las escalas de tiempo, al separar el término de producción neta  $\mathbf{g}$  en una parte rápida y en una lenta, esto contribuye a reducir la rigidez en las ecuaciones cinéticas del sistema. Sin embargo, cuando observamos los cálculos del apuntador local en la tabla 4.2, también encontramos una gran variación en los ordenes de magnitud. Al margen de su utilidad, los apuntadores locales entonces no representan un criterio robusto para seleccionar especies estacionarias. Como veremos a continuación con el uso de los apuntadores integrados, se obtiene una manera sistemática de

Tabla 4.2: Magnitud de los apuntadores locales en el mecanismo CB05. Los datos reportados consideran  $M = 11$  aproximaciones estacionarias.

nombre	rango	nombre	rango	nombre	rango
NO	$10^{-5} - 10^{-4}$	NO <sub>2</sub>	$10^{-2} - 10^{-3}$	O <sub>3</sub>	$10^{-6} - 10^{-5}$
O	$10^0$	O <sup>1</sup> (D)	$10^0$	OH	$10^0$
HO <sub>2</sub>	$10^0 - 10^{-1}$	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$10^{-6} - 10^{-8}$	NO <sub>3</sub>	$10^0$
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$10^{-6} - 10^{-7}$	HONO	$10^{-10} - 10^{-6}$	HNO <sub>3</sub>	$10^{-6} - 10^{-12}$
PNA	$10^{-3} - 10^{-6}$	CO	$10^{-13} - 10^{-7}$	FORM	$10^{-3} - 10^{-6}$
ALD2	$10^{-3} - 10^{-7}$	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$10^0$	PAN	$10^{-5} - 10^{-6}$
ALDX	$10^{-8} - 10^{-4}$	CXO <sub>3</sub>	$10^0$	PANX	$10^{-5} - 10^{-7}$
XO <sub>2</sub>	$10^0 - 10^{-3}$	XO <sub>2</sub> N	$10^0 - 10^{-2}$	NTR	$10^{-14} - 10^{-6}$
ETOH	$10^{-31} - 10^{-27}$	CH <sub>4</sub>	$10^{-18} - 10^{-14}$	MEO2	$10^0 - 10^{-5}$
MEOH	$10^{-13} - 10^{-12}$	MEPX	$10^{-5} - 10^{-7}$	FACD	$10^{-14} - 10^{-17}$
ETHA	$10^{-30} - 10^{-34}$	ROOH	$10^{-2} - 10^{-6}$	AACD	$10^{-5} - 10^{-9}$
PACD	$10^{-4} - 10^{-10}$	PAR	$10^{-10} - 10^{-6}$	ROR	$10^0$
ETH	$10^{-9} - 10^{-12}$	OLE	$10^{-11} - 10^{-7}$	IOLE	$10^{-4} - 10^{-7}$
ISOP	$10^{-25} - 10^{-29}$	ISPD	$10^{-24} - 10^{-28}$	TERP	$10^{-24} - 10^{-29}$
TOL	$10^{-13} - 10^{-8}$	XYL	$10^{-12} - 10^{-7}$	CRES	$10^{-7} - 10^{-8}$
TO <sub>2</sub>	$10^0 - 10^{-5}$	OPEN	$10^{-12} - 10^{-7}$	CRO	$10^0 - 10^{-8}$
MGLY	$10^{-8} - 10^{-11}$	SO <sub>2</sub>	$10^{-31} - 10^{-27}$		

seleccionar los candidatos a especies estacionarias. Al integrar siguiendo la definición de la ecuación (3.55), se toma en cuenta el comportamiento y la evolución temporal de las especies en el intervalo de simulación. Los valores de los apuntadores integrados para el mecanismo CB05 están dados en la tabla 4.3, notar que los valores siempre son menores o igual que la unidad.

Tabla 4.3: Apuntadores integrados  $\bar{D}(n)$  del mecanismo CB05

		Escenario urbano					
		M=06		M=11		M=16	
1	CXO <sub>3</sub>	$1.411 \times 10^{-1}$	CXO <sub>3</sub>	$1.412 \times 10^{-1}$	CXO <sub>3</sub>	$1.412 \times 10^{-1}$	
2	O	$1.251 \times 10^{-2}$	O	$1.251 \times 10^{-2}$	PNA	$3.789 \times 10^{-2}$	
3	O <sup>1</sup> (D)	$1.246 \times 10^{-2}$	O <sup>1</sup> (D)	$1.246 \times 10^{-2}$	O	$1.251 \times 10^{-2}$	
4	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.211 \times 10^{-2}$	HO <sub>2</sub>	$1.192 \times 10^{-2}$	O <sup>1</sup> (D)	$1.246 \times 10^{-2}$	
5	NO <sub>3</sub>	$1.192 \times 10^{-2}$	NO <sub>3</sub>	$1.192 \times 10^{-2}$	NO <sub>3</sub>	$1.192 \times 10^{-2}$	
6	ROR	$1.191 \times 10^{-2}$	ROR	$1.191 \times 10^{-2}$	HO <sub>2</sub>	$1.191 \times 10^{-2}$	
7	OH	$1.190 \times 10^{-2}$	OH	$1.19 \times 10^{-2}$	ROR	$1.191 \times 10^{-2}$	
8	MEO <sub>2</sub>	$1.537 \times 10^{-3}$	XO <sub>2</sub>	$1.173 \times 10^{-2}$	TO <sub>2</sub>	$1.191 \times 10^{-2}$	
9	HO <sub>2</sub>	$1.147 \times 10^{-3}$	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.166 \times 10^{-2}$	ISOP	$1.19 \times 10^{-2}$	
10	NO	$5.966 \times 10^{-4}$	MEO <sub>2</sub>	$1.151 \times 10^{-2}$	OH	$1.19 \times 10^{-2}$	
11	NO <sub>2</sub>	$3.207 \times 10^{-4}$	NO	$6.626 \times 10^{-3}$	NO <sub>2</sub>	$1.19 \times 10^{-2}$	
12	XO <sub>2</sub>	$9.101 \times 10^{-5}$	NO <sub>2</sub>	$5.838 \times 10^{-3}$	XO <sub>2</sub>	$1.19 \times 10^{-2}$	
13	PANX	$1.671 \times 10^{-5}$	ROOH	$1.057 \times 10^{-3}$	XO <sub>2</sub> N	$1.189 \times 10^{-2}$	
14	FORM	$2.539 \times 10^{-6}$	PNA	$4.367 \times 10^{-4}$	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.188 \times 10^{-2}$	
15	IOLE	$1.608 \times 10^{-6}$	XO <sub>2</sub> N	$2.02 \times 10^{-4}$	NO	$1.187 \times 10^{-2}$	
16	ALDX	$9.233 \times 10^{-7}$	ALD2	$1.907 \times 10^{-5}$	CRO	$1.186 \times 10^{-2}$	
17	XO <sub>2</sub> N	$3.201 \times 10^{-7}$	PANX	$1.673 \times 10^{-5}$	MEO <sub>2</sub>	$1.186 \times 10^{-2}$	
18	ROOH	$3.154 \times 10^{-7}$	FORM	$1.536 \times 10^{-5}$	O <sub>3</sub>	$6.329 \times 10^{-3}$	
19	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$1.460 \times 10^{-7}$	ALDX	$6.833 \times 10^{-6}$	ROOH	$5.619 \times 10^{-3}$	
20	PAR	$6.093 \times 10^{-8}$	PACD	$2.547 \times 10^{-6}$	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$2.148 \times 10^{-3}$	

Continúa en la siguiente página



Tabla 4.3 – continuación de la página anterior

		Escenario urbano					
		M=06	M=11		M=16		
21	PACD	$5.730 \times 10^{-8}$	IOLE	$1.772 \times 10^{-6}$	ALD2	$7.32 \times 10^{-5}$	
22	O <sub>3</sub>	$3.587 \times 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$6.862 \times 10^{-7}$	FORM	$4.743 \times 10^{-5}$	
23	ALD2	$1.935 \times 10^{-8}$	AACD	$6.78 \times 10^{-7}$	CRES	$4.07 \times 10^{-5}$	
24	PNA	$6.885 \times 10^{-9}$	CRO	$5.824 \times 10^{-7}$	ALDX	$3.838 \times 10^{-5}$	
25	AACD	$3.255 \times 10^{-9}$	O <sub>3</sub>	$5.655 \times 10^{-7}$	PANX	$1.788 \times 10^{-5}$	
26	HONO	$2.397 \times 10^{-9}$	TO <sub>2</sub>	$3.016 \times 10^{-7}$	PACD	$7.24 \times 10^{-6}$	
27	HNO <sub>3</sub>	$1.769 \times 10^{-9}$	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$1.461 \times 10^{-7}$	MEPX	$4.307 \times 10^{-6}$	
28	TO <sub>2</sub>	$7.494 \times 10^{-10}$	HONO	$6.66 \times 10^{-8}$	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$3.836 \times 10^{-6}$	
29	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$6.339 \times 10^{-10}$	PAN	$6.127 \times 10^{-8}$	IOLE	$2.534 \times 10^{-6}$	
30	OLE	$5.889 \times 10^{-10}$	PAR	$6.093 \times 10^{-8}$	AACD	$1.639 \times 10^{-6}$	
31	PAN	$5.242 \times 10^{-10}$	HNO <sub>3</sub>	$1.646 \times 10^{-8}$	HONO	$5.763 \times 10^{-7}$	
32	XYL	$3.229 \times 10^{-10}$	NTR	$1.477 \times 10^{-8}$	NTR	$2.508 \times 10^{-7}$	
33	CRES	$1.033 \times 10^{-10}$	XYL	$3.593 \times 10^{-9}$	PAN	$2.41 \times 10^{-7}$	
34	CO	$1.021 \times 10^{-10}$	MEPX	$1.977 \times 10^{-9}$	HNO <sub>3</sub>	$1.027 \times 10^{-7}$	
35	NTR	$8.450 \times 10^{-11}$	OLE	$1.927 \times 10^{-9}$	OPEN	$7.323 \times 10^{-8}$	
36	MGLY	$5.284 \times 10^{-11}$	OPEN	$1.855 \times 10^{-9}$	MEOH	$6.971 \times 10^{-8}$	
37	ETH	$3.530 \times 10^{-11}$	CO	$1.523 \times 10^{-9}$	PAR	$6.04 \times 10^{-8}$	
38	TOL	$1.933 \times 10^{-11}$	MGLY	$1.074 \times 10^{-9}$	CO	$5.385 \times 10^{-8}$	
39	CRO	$1.362 \times 10^{-11}$	TOL	$2.958 \times 10^{-10}$	XYL	$1.607 \times 10^{-8}$	
40	OPEN	$1.748 \times 10^{-12}$	CRES	$1.702 \times 10^{-10}$	MGLY	$8.661 \times 10^{-9}$	
41	MEPX	$9.247 \times 10^{-13}$	ETH	$3.412 \times 10^{-11}$	OLE	$5.395 \times 10^{-9}$	
42	FACD	$8.461 \times 10^{-17}$	MEOH	$6.005 \times 10^{-14}$	TOL	$1.242 \times 10^{-9}$	
43	CH <sub>4</sub>	$1.385 \times 10^{-17}$	FACD	$8.39 \times 10^{-16}$	ETH	$2.414 \times 10^{-10}$	
44	MEOH	$1.220 \times 10^{-17}$	CH <sub>4</sub>	$2.816 \times 10^{-16}$	FACD	$1.487 \times 10^{-12}$	
45	ISOP	$4.527 \times 10^{-27}$	ISPD	$1.885 \times 10^{-26}$	CH <sub>4</sub>	$5.979 \times 10^{-16}$	
46	ISPD	$2.057 \times 10^{-27}$	TERP	$1.318 \times 10^{-26}$	ISPD	$1.079 \times 10^{-18}$	
47	TERP	$1.885 \times 10^{-27}$	ISOP	$8.416 \times 10^{-27}$	TERP	$4.078 \times 10^{-25}$	
48	ETOH	$6.342 \times 10^{-30}$	ETOH	$7.358 \times 10^{-29}$	ETOH	$1.012 \times 10^{-28}$	
49	SO <sub>2</sub>	$1.564 \times 10^{-30}$	SO <sub>2</sub>	$1.987 \times 10^{-29}$	SO <sub>2</sub>	$3.039 \times 10^{-29}$	
50	ETHA	$1.664 \times 10^{-32}$	ETHA	$1.667 \times 10^{-32}$	ETHA	$1.331 \times 10^{-31}$	

En la tabla 4.3 se reportan los valores de los apuntadores integrados considerando condiciones iniciales urbanas, dadas en la tabla 2.8 y tres aproximaciones estacionarias distintas  $M = 6$ ,  $M = 11$  y  $M = 16$ . El valor del número de especies estacionarias  $M$  es arbitrario y se utiliza para ilustrar el método en cada caso. La elección adecuada del número de especies estacionarias ( $M$ ) sólo puede ser verificada al comparar las soluciones numéricas del mecanismo original contra la solución del mecanismo reducido. Al respecto, algunos autores [52] sugieren que la diferencia entre ambas soluciones no debe rebasar cierto parámetro para cada especie. Aquí examinamos con cierto detalle las tres aproximaciones. El primer caso corresponde a  $M = 6$ , hemos encontrado que los valores de los apuntadores integrados se encuentran en el intervalo de  $10^{-1}$  a  $10^{-32}$ . En este caso las primeras siete especies tienen valores de los apuntadores integrados entre  $10^{-1}$  y  $10^{-2}$  el resto de las especies posee valores menores. Lo que sugiere que el método CSP es capaz de seleccionar estas primeras siete especies como estacionarias. Sin embargo, las especies ROR y OH tienen esencialmente el mismo valor en sus apuntadores integrados, como se muestra en la tabla 4.3. Como consecuencia puede existir un poco de ambigüedad en la selección. La importancia en el orden se determina de acuerdo a las condiciones de la simulación o el interés del investigador. Por ejemplo, si alguna de las especies importantes para el estudio se encuentra dentro de las especies estacionarias, pero básicamente con el mismo orden de magnitud en su apuntador integrado que alguna especie no estacionaria, entonces esta especie puede considerarse o no estacionaria dependiendo de los objetivos del investigador. En ambos casos, se es consistente con el criterio de los apuntadores integrados. En la tabla 4.3 las primeras  $M = 6$  especies forman un grupo de radicales que típicamente son especies reactivas en la troposfera, debido a que tienen electrones desapareados en su estructura. Esto es consistente con su selección como especies

estacionarias y a su vez es consistente, cuando realizamos reducciones mayores; de hecho la aproximación  $M = 11$  contiene las especies rápidas de la aproximación  $M = 6$ , y se incorporan otras más ( $\text{HO}_2$ ,  $\text{XO}_2$ ,  $\text{MEO}_2$  y  $\text{NO}$ ), así mismo la aproximación  $M = 16$  contiene las especies rápidas de las dos aproximaciones menores. En la siguiente sección mostraremos algunas definiciones, que sirven como herramienta auxiliar para proveer información.

### 4.3. Solución numérica del mecanismo reducido.

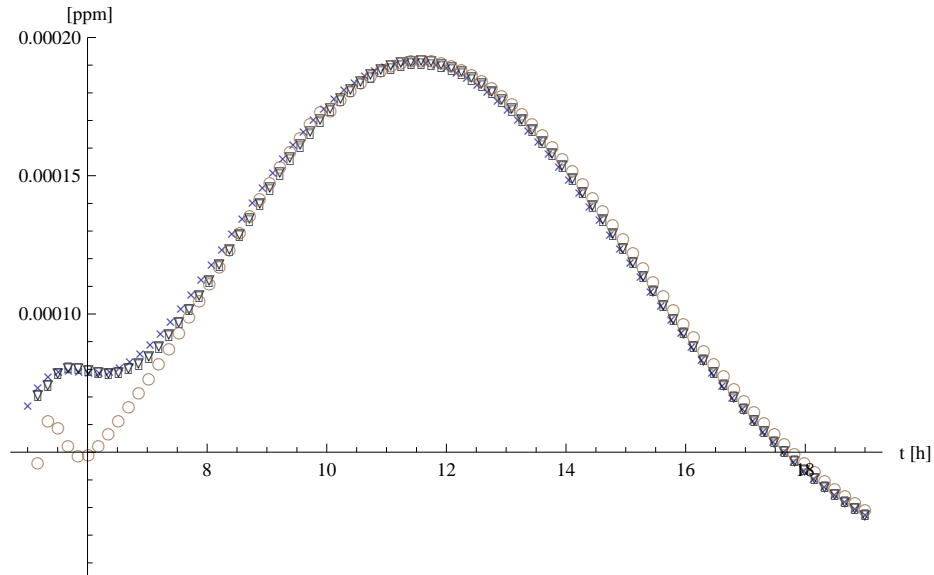
Para cada caso ( $M = 6, 11, 16$ ) se deben considerar ciertas especies como estacionarias, y las ecuaciones diferenciales asociadas a estas especies se convierten en ecuaciones algebraicas, mientras que para el resto de las especies se mantienen las ecuaciones diferenciales. Este sistema de DAE, representa el mecanismo reducido. La solución de este sistema reducido se obtiene numéricamente a partir del sistema de DAE ecs.(3.46 y 3.47), resolviendo numéricamente en cada paso temporal. En este trabajo reportamos nuestros resultados, para las concentraciones de las especies, considerando un paso de temporal de 10 minutos, sin embargo el considerar pasos de menor tamaño no cambia significativamente los resultados, aunque si incrementa gradualmente los esfuerzos de computo y de almacenamiento de datos. El proceso para la construcción de mecanismos de reacción reducidos necesita la solución numérica del mecanismo completo para todas las especies. Sin embargo, toda vez que se ha construido el mecanismo reducido no es necesario repetir nuevamente el cálculo.

Ahora discutimos algunos de los resultados que obtenemos, al comparar la solución numérica del mecanismo completo y el mecanismo reducido. En la figuras 4.4-4.6 se muestra la comparación entre las soluciones numéricas del mecanismo reducido para tres aproximaciones diferentes y la del sistema completo. Los resultados se ilustran con las concentraciones de seis especies:  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}$  y  $\text{SO}_2$ , considerando tres aproximaciones  $M = 6$ ,  $M = 11$  y  $M = 16$ , es decir tres diferentes números de especies estacionarias. Considerar los casos  $M = 6$ ,  $M = 11$  y  $M = 16$  representa una reducción de alrededor del 12%, 21% y 31% respectivamente en el número total de especies participantes en el mecanismo químico CB05. En general para todas las especies la concordancia entre ambas soluciones se reduce conforme el número de aproximaciones estacionarias aumenta y el error relativo disminuye después de cierto período de tiempo, debido a que fuera de este periodo de tiempo la influencia de las escalas de tiempo rápidas disminuye. No obstante que el método CSP desacopla las escalas de tiempo rápidas y lentas, existen algunas especies que mantienen cierto acoplamiento, pero es menor que antes de aplicar el método CSP.

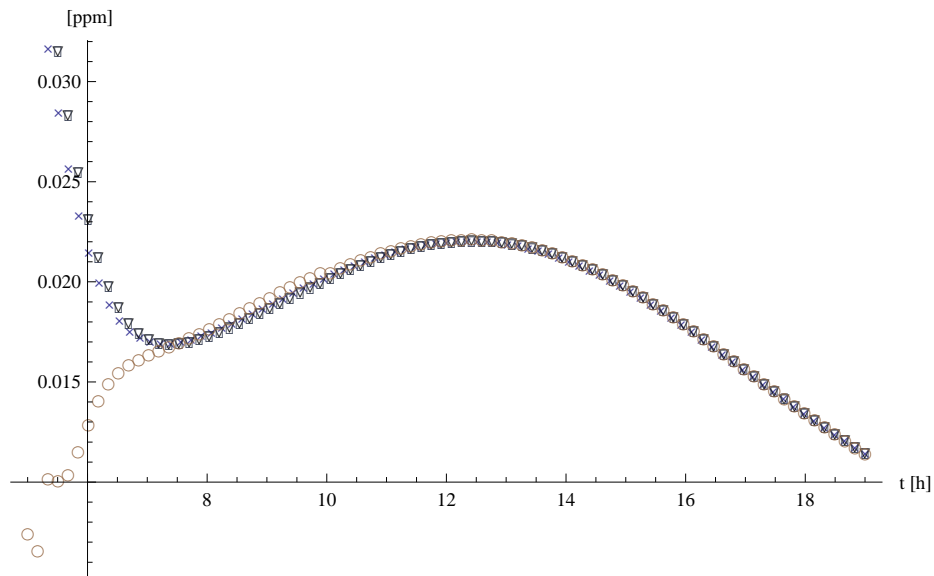
Nuestros resultados muestran que las concentraciones para las especies  $\text{NO}$ ,  $\text{OH}$  y  $\text{SO}_2$  en la solución completa y en el mecanismo reducido son casi indistinguibles entre sí en el rango de simulación, ver figuras 4.4(a), 4.5(b) y 4.6(b). En particular, la observación de la concentración de  $\text{NO}$  cuando  $M = 6$  da un error relativo de aproximadamente 0.6% y aumenta hasta 10% cuando  $M = 16$  como se muestra en las figuras 4.7(a) y 4.7(c). Por lo tanto, un número de aproximaciones intermedio como  $M = 11$  puede ser adecuado para simular las concentraciones de  $\text{NO}$  con un mecanismo reducido, ver la figura 4.7(b) donde se muestra el error para  $M = 11$  aproximaciones estacionarias.

La concentración para la especie  $\text{SO}_2$  en el mecanismo completo y el mecanismo reducido muestran buena concordancia, figuras 4.12. Notar que la especie  $\text{SO}_2$  siempre aparece en el renglón 49 de la tabla 4.3 sin importar la aproximación tomada. Este resultado es consistente con el tiempo de vida que se obtuvo para el  $\text{SO}_2$ , y reafirma el hecho de que la especie  $\text{SO}_2$  es una de las más lentas. Por lo tanto, la especie  $\text{SO}_2$  no depende del grado de reducción, ver figuras 4.12 donde el error relativo es de orden de 0.0003%. Este no es el caso de las especies  $\text{HO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_3$  donde las discrepancias aunque no tan grandes pueden observarse. En el caso particular de las especies  $\text{NO}_2$  y  $\text{HO}_2$  el acuerdo aumenta después de cierto periodo de tiempo, 2.5h, que corresponde a 15 pasos en la simulación, su

concentración no depende del grado de reducción, ver figuras 4.4(a), 4.4(b) y 4.6(a). Esto significa que después de cierto periodo de tiempo la solución del mecanismo reducido es buena para las especies NO, NO<sub>2</sub> y HO<sub>2</sub>. En contraste, la concentración de la especie O<sub>3</sub> depende fuertemente del grado de aproximación durante todo el tiempo de la simulación, figura 4.5(a). Por lo tanto, será importante contar con suficientes datos experimentales para validar los resultados de la reducción con la que se este trabajando. En las figuras 4.9 se muestra el error en el mecanismo reducido para la especie O<sub>3</sub>.

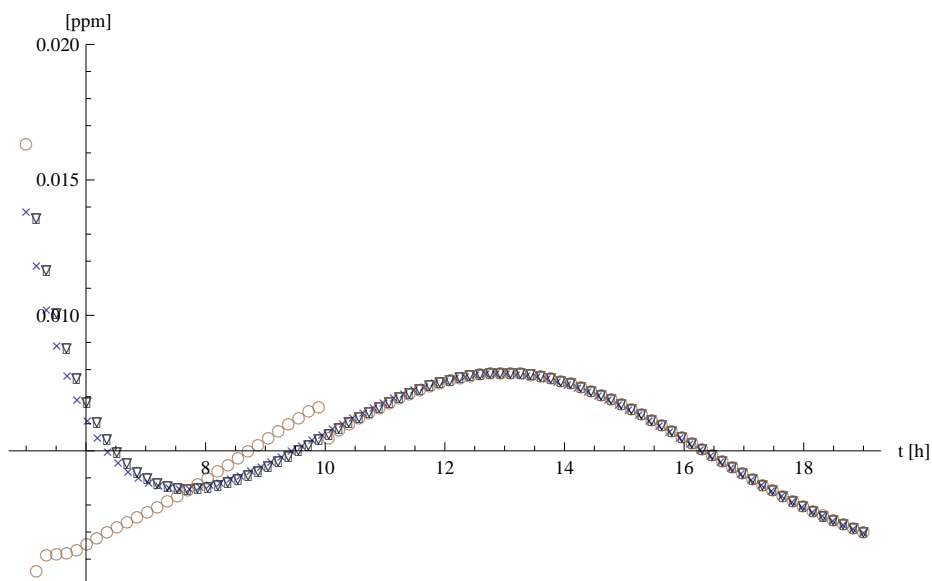


(a)

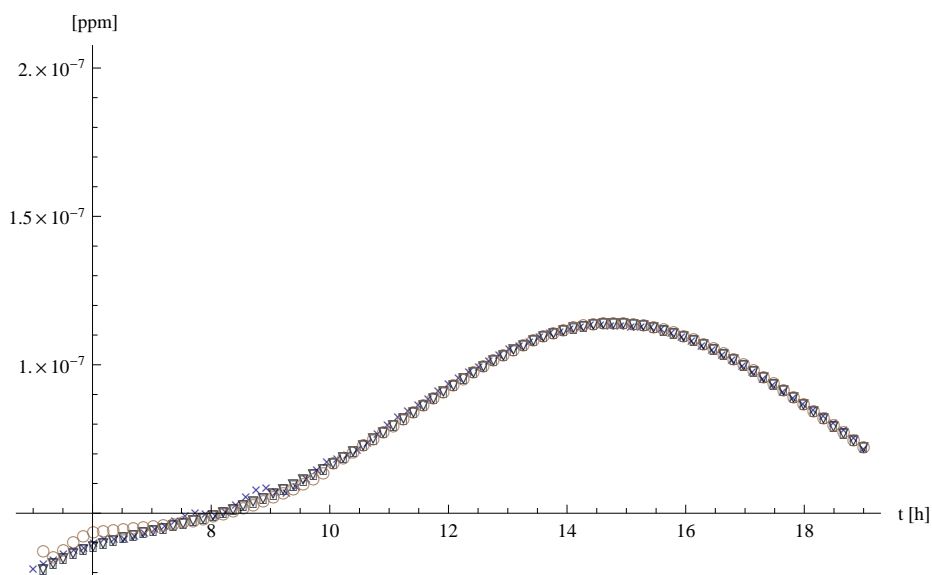


(b)

Figura 4.4: Se compara la solución numérica del mecanismo reducido contra la solución numérica del mecanismo original. Se consideraron tres aproximaciones,  $M=6$ ,  $M=11$  y  $M=16$ , especies estacionarias. La  $x$  corresponde a la solución numérica del mecanismo completo y el triángulo, cuadrado y círculo corresponden a  $M=6$ ,  $M=11$  y  $M=16$  respectivamente. Se muestran las concentraciones de las especies (a) NO y (b) NO<sub>2</sub>.

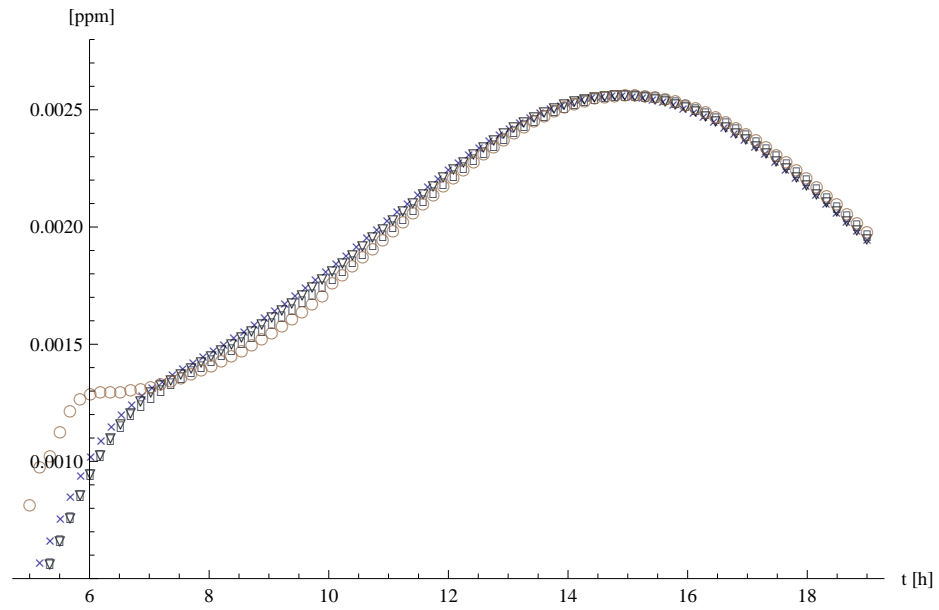


(a)

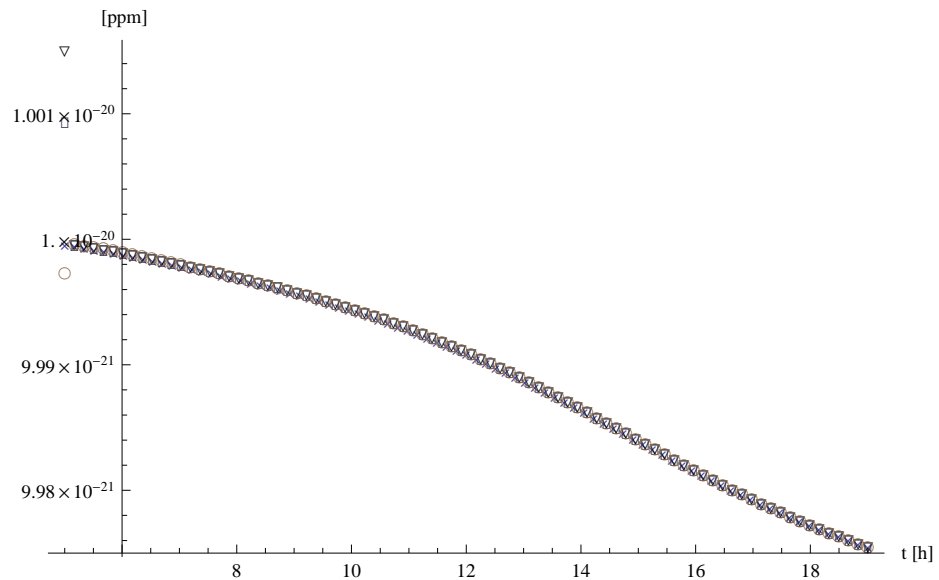


(b)

Figura 4.5: Se compara la solución numérica del mecanismo reducido contra la solución numérica del mecanismo original. Se consideraron tres aproximaciones,  $M=6$ ,  $M=11$  y  $M=16$ , especies estacionarias. La  $x$  corresponde a la solución numérica del mecanismo completo y el triángulo, cuadrado y círculo corresponden a  $M=6$ ,  $M=11$  y  $M=16$  respectivamente. Se muestran las concentraciones de las especies (a)  $O_3$  y (b)  $OH$



(a)



(b)

Figura 4.6: Se compara la solución numérica del mecanismo reducido contra la solución numérica del mecanismo original. Se consideraron tres aproximaciones,  $M=6$ ,  $M=11$  y  $M=16$ , especies estacionarias. La  $x$  corresponde a la solución numérica del mecanismo completo y el triángulo, cuadrado y círculo corresponden a  $M=6$ ,  $M=11$  y  $M=16$  respectivamente. Se muestran las concentraciones de las especies (a)  $\text{HO}_2$  and (b)  $\text{SO}_2$

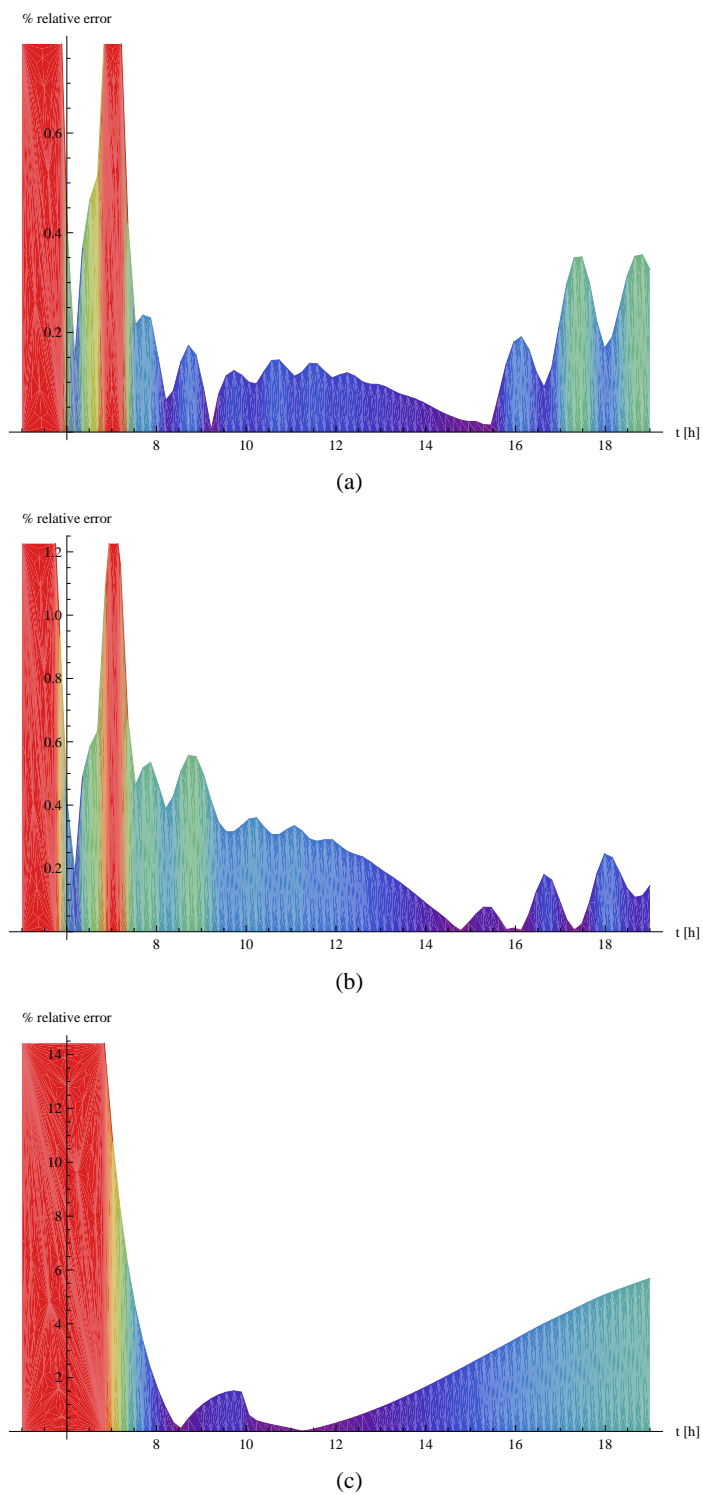
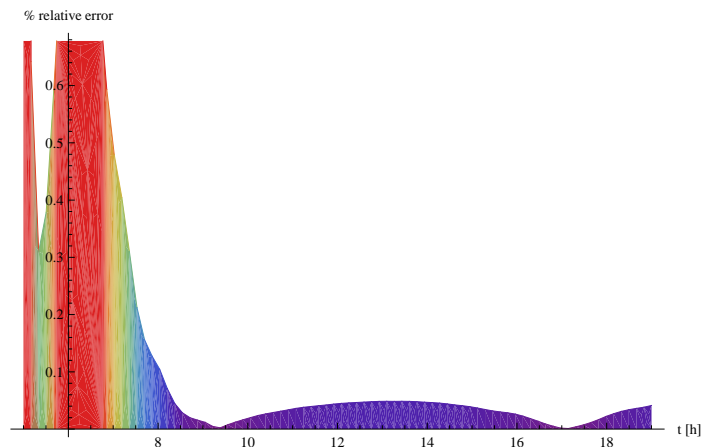
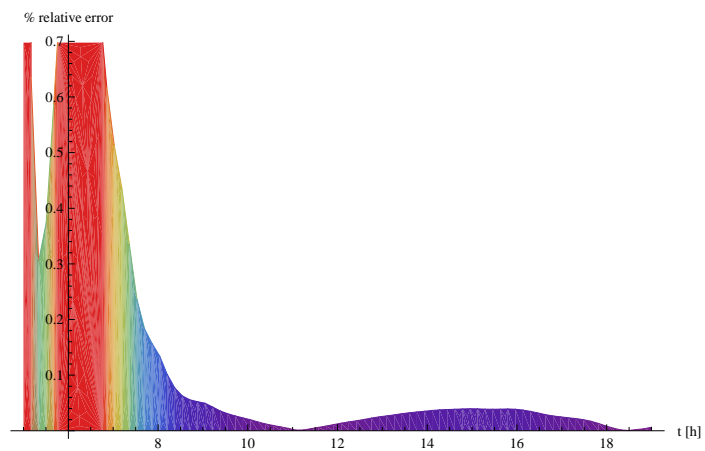


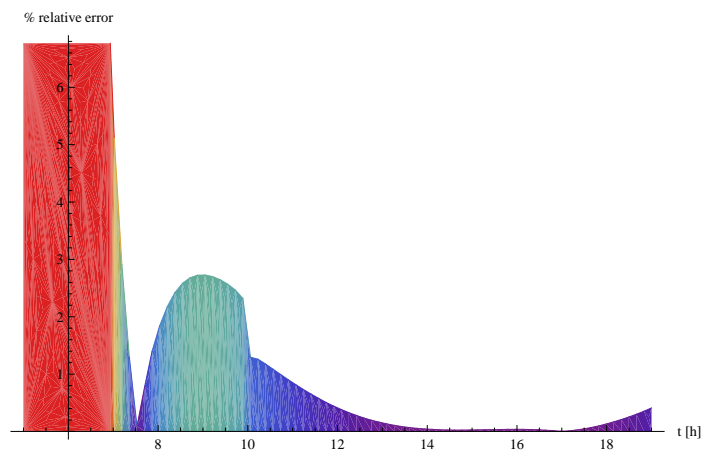
Figura 4.7: Error porcentual en la solución numérica de la especie NO. Considerando tres aproximaciones: (a)  $M=06$ , (b)  $M=11$  and (c)  $M=16$ .



(a)

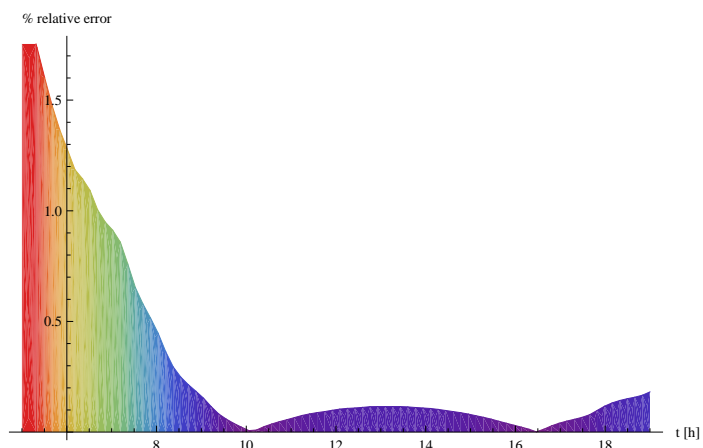


(b)

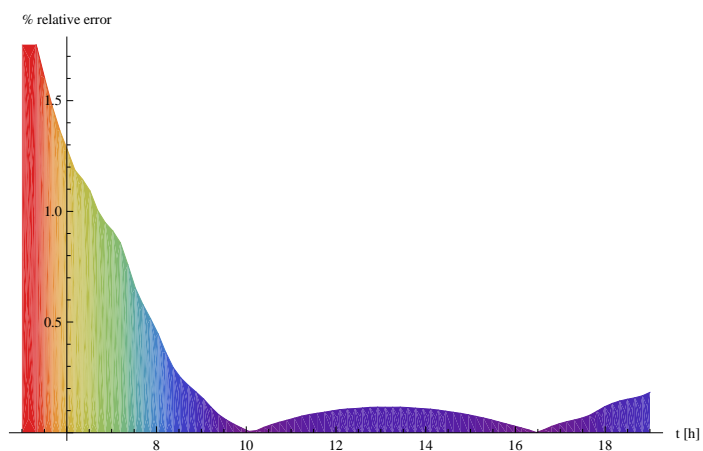


(c)

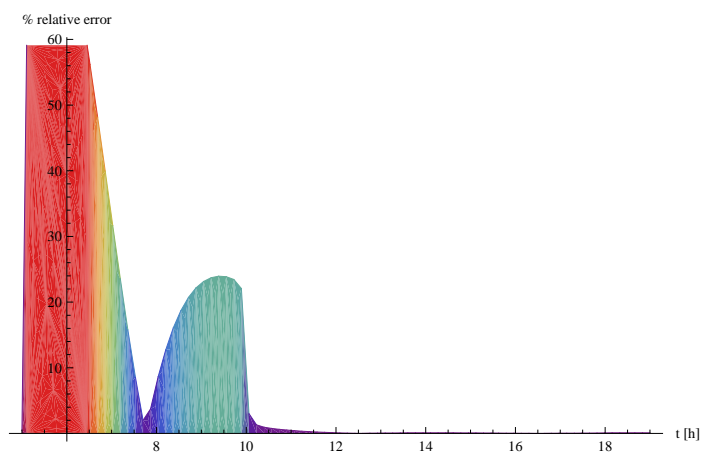
Figura 4.8: Error porcentual en la solución numérica de la especie  $\text{NO}_2$ . Considerando tres aproximaciones: (a)  $M=06$ , (b)  $M=11$  and (c)  $M=16$ .



(a)



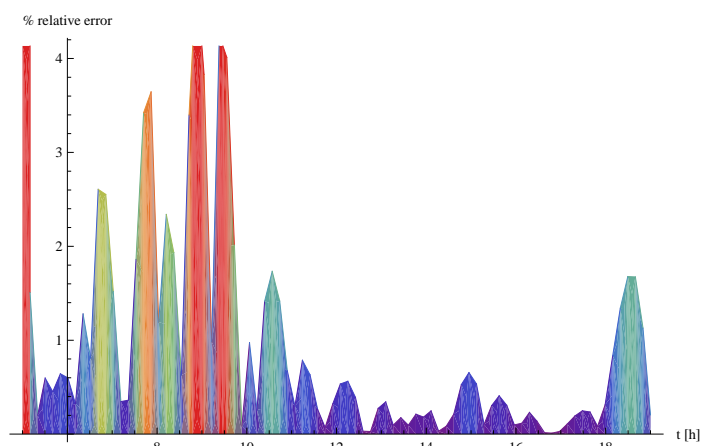
(b)



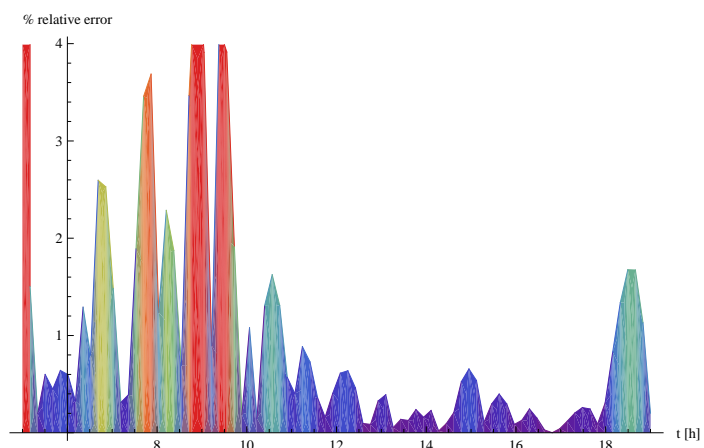
(c)

Figura 4.9: Error porcentual en la solución numérica de la especie  $O_3$ . Considerando tres aproximaciones: (a)  $M=06$ , (b)  $M=11$  and (c)  $M=16$

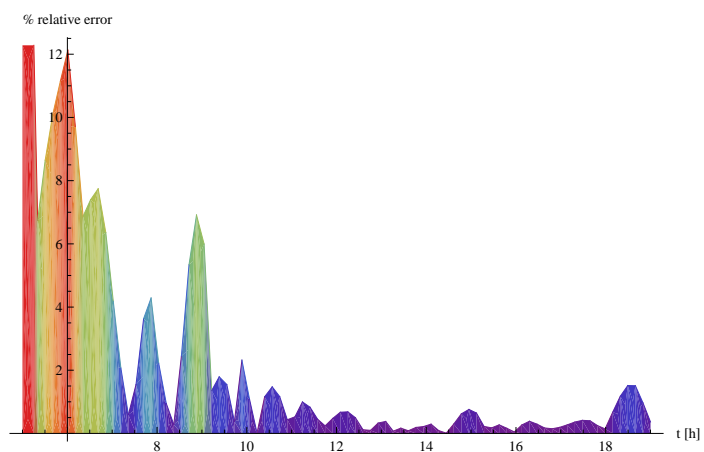




(a)

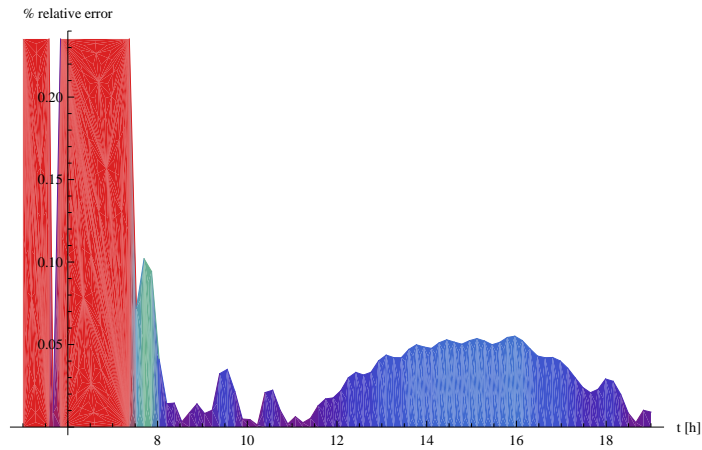


(b)

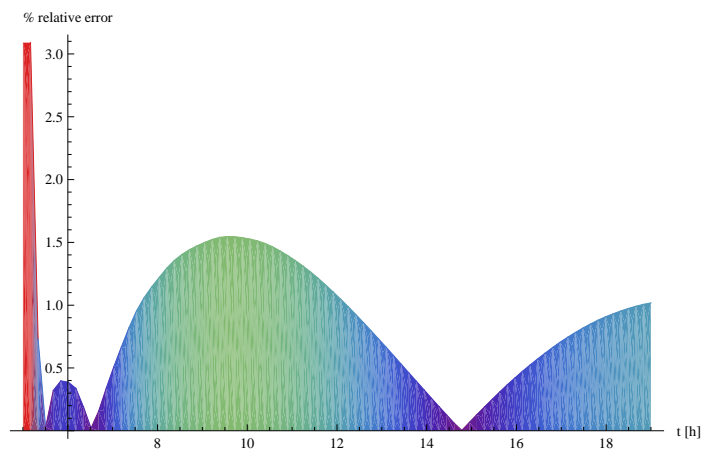


(c)

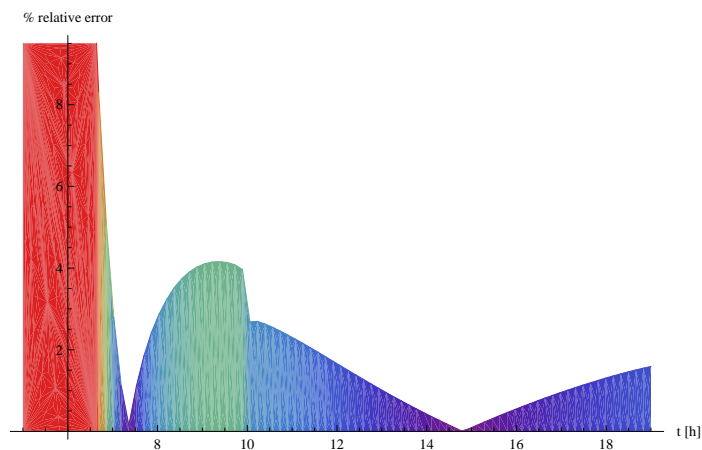
Figura 4.10: Error porcentual en la solución numérica de la especie OH. Considerando tres aproximaciones: (a)  $M=06$ , (b)  $M=11$  and (c)  $M=16$ .



(a)

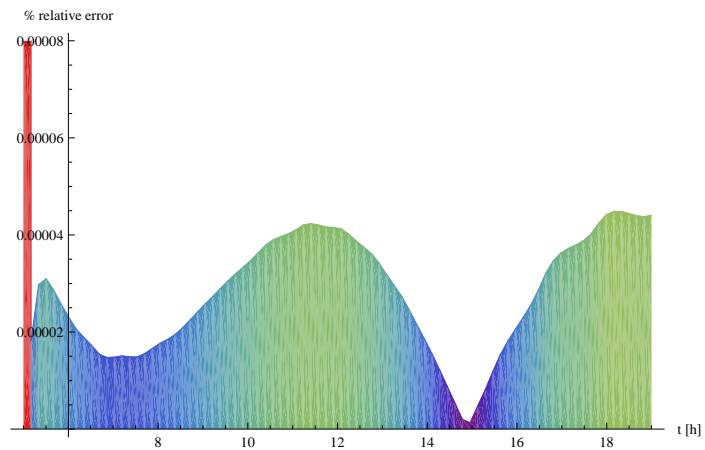


(b)

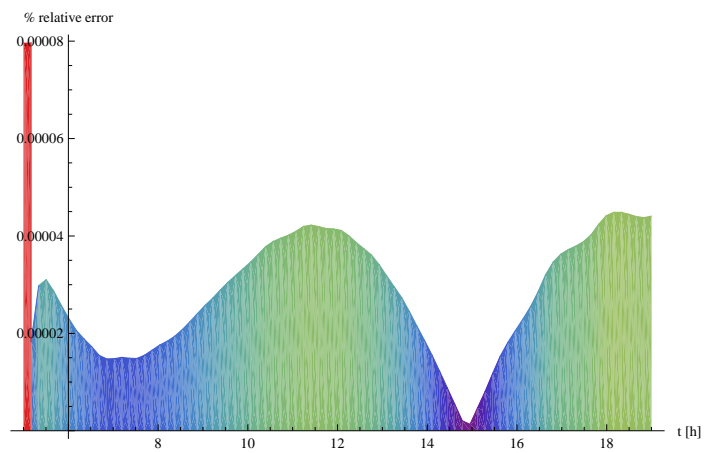


(c)

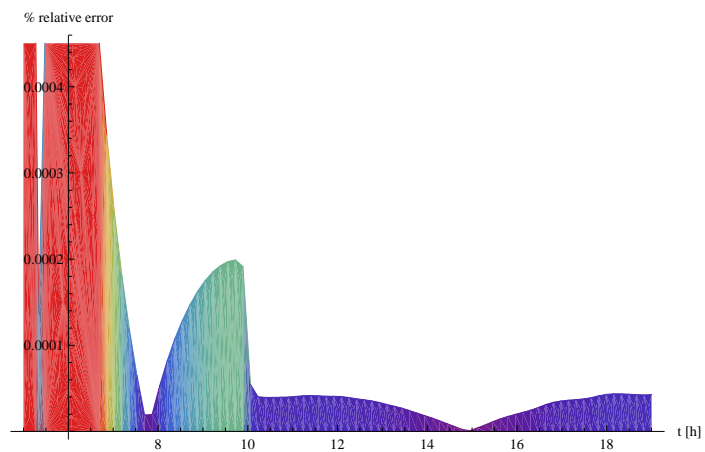
Figura 4.11: Error porcentual en la solución numérica de la especie  $\text{HO}_2$ . Considerando tres aproximaciones: (a)  $M=06$ , (b)  $M=11$  and (c)  $M=16$ .



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12: Error porcentual en la solución numérica de la especie  $\text{SO}_2$ . Considerando tres aproximaciones: (a)  $M=06$ , (b)  $M=11$  and (c)  $M=16$ .

#### 4.4. Reacciones más rápidas, índice de importancia y participación

Los resultados de esta sección proporcionan información valiosa para simplificar las ecuaciones del mecanismo reducido y mejorar la eficiencia computacional. Así mismo, estos cálculos pueden ser útiles, si se desea construir mecanismos reducidos globalmente. Los datos que mostraremos, fueron calculados considerando el mecanismo CB05 en un modelo de caja fotoquímica, con concentraciones iniciales que mantienen una proporción  $[VOC]/[NOx] = 0.56$ , tabla (2.8) y un número de aproximaciones estacionarias  $M = 6$ . Estas condiciones sirven de ejemplo para ilustrar el procedimiento que efectuamos para el cálculo de los índices de reacción, importancia y participación.

Primero, los coeficientes estequiométricos pueden ser ordenados de acuerdo al criterio del índice de reacción,  $H_k^i$  ec.(3.56). Previamente, mostramos que el criterio de los apuntadores integrados, nos permite seleccionar sistemáticamente las especies más rápidas. De esta manera, las reacciones más rápidas del mecanismo original, corresponden a aquellas que se encargan de destruir en mayor proporción las especies identificadas como estacionarias. Para ello se emplea la definición del índice de reacción,  $H_k^i$  ec.(3.56). En este caso, se encontró un conjunto de reacciones que contribuyen a la destrucción de las primeras  $M = 6$  especies rápidas y se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Las reacciones que se encargan de destruir las primeras  $M=6$  especies estacionarias se muestran ordenadas de acuerdo al índice de reacción,  $H_k^m$ . De izquierda a derecha, las primeras contribuyen en mayor medida a que las especies estacionarias correspondientes lleguen al equilibrio.

$m$ Especie	Reacciones que destruyen las $M=6$ especies rápidas, $H_k^m$
1 $CxO_3$	103, 109, 107, 102, 108, 111, 110
2 O	88, 93, 91, 87, 92, 94, 111
3 $O_1D$	127, 18, 132, 48, 14, 16, 100, 15, 85, 144, 77, 17, 119, 123, 47, 49, 46, 147, 50, 152
4 $C_2O_3$	114, 113, 115
5 $NO_3$	38, 11, 10
6 ROR	2, 124, 83, 98, 4, 44, 5, 116, 120, 141, 76, 6, 45, 40, 46, 149

De acuerdo al criterio del índice de reacción, los vectores estequiométricos, pueden ser separados en parte rápida y lenta,

$$\mathbf{S} = [\mathbf{S}_r, \mathbf{S}_s] \quad (4.2)$$

A partir del conjunto de reacciones de la tabla 4.4, se seleccionaron las reacciones con valores más grandes (encerrados en cuadros) y se asocian a los primeros vectores estequiométricos, en este caso,

$$\mathbf{S}_r = [\mathbf{s}_2, \mathbf{s}_{88}, \mathbf{s}_{103}, \mathbf{s}_{124}, \mathbf{s}_{93}, \mathbf{s}_{91}]. \quad (4.3)$$

Por otra parte, la contribución de cada una de las reacciones del mecanismo original sobre la parte lenta del mecanismo reducido, representada por las ecuaciones (3.47), se mide con el índice de importancia. El índice de importancia se calculó en cada paso temporal durante la simulación, esto significa que tenemos una matriz de tamaño  $M \times K$  para cada paso temporal, con el objetivo de poseer un criterio para estimar la participación durante todo el intervalo de la simulación de cada una de las reacciones en el mecanismo reducido, se realizó un promedio temporal de los elementos de este índice. El índice de participación promedio, se muestra de manera esquemática en la figura 4.13, en el eje vertical están representadas cada una de las reacciones donde participan las especies, estas últimas se representan en el eje horizontal. Los elementos de este índice con valores mayores que

$\varepsilon_l \sim 10^{-5}$  se muestran en tonos hacia el negro, y corresponden a las reacciones que contribuyen significativamente en la producción de las especies correspondientes en el mecanismo reducido. Por el contrario, las reacciones que no contribuyen a la formación de especies en el mecanismo reducido, tienen elementos de color claro en las componentes correspondientes. Con el índice de participación promedio se puede ver, que existen algunos conjuntos de reacciones que son indispensables en el mecanismo reducido, y otros que pueden ser omitidos del mismo. Por ejemplo, las reacciones  $R30$  a  $R37$  se muestran prácticamente sombreadas para todas las especies, es decir estas reacciones son fundamentales para tener una representación adecuada de la mayoría de las especies. Esto se debe a que en estas reacciones intervienen algunas de las especies clave en las transformaciones químicas en la troposfera, a saber los radicales hidroxilo e hidroperóxido, ambas especies relevantes en la troposfera, debido a su alta reactividad con otras moléculas. De hecho, reaccionan con casi todos los gases traza que hay en la troposfera. Adquieren mayor relevancia en regiones subtropicales, como la ZMVM, donde la radiación solar promueve una alta producción de radicales OH [53]. En general las mayoría de los mecanismos químicos existentes consideran un conjunto de reacciones para representar las interacciones de estas especies con el resto. Consideramos satisfactorio que el índice de importancia, por si mismo reproduzca la fisicoquímica que se conoce para la química troposférica. Por el contrario, existen renglones que se muestran prácticamente vacíos, lo que implica que no es necesario que se tomen en cuenta las reacciones correspondientes en el mecanismo reducido. Como ejemplo tenemos los renglones correspondientes a las reacciones  $R46$  a  $R50$ . La explicación procede de la siguiente manera. Este conjunto de reacciones, se incorporó originalmente en el mecanismo CB05 para tomar en cuenta la química nocturna, estas reacciones representan la química del  $\text{NO}_3$ . Sin embargo, nuestra simulación se lleva a cabo para un período diurno, por lo tanto es de esperar que el índice de importancia, sugiera despreciar en las ecuaciones 3.47 del mecanismo reducido, las reacciones que involucran la química nocturna. Así mismo, las reacciones ( $R141$ - $R144$ ) no contribuyen significativamente a la producción de la mayoría de las especies, excepto en la producción de las especies 40 y 41 que corresponden al isopreno ISOP y productos de isopreno ISPD, las componentes del índice de importancia correspondientes están en color oscuro, mientras que para el resto de las especies las casillas correspondientes están prácticamente en blanco. Estas especies desempeñan un papel importante solamente en las reacciones señaladas, y se puede verificar su participación en el mecanismo CB05 a través de la tabla 2.3. En general a partir de la reacción 141 en adelante, las contribuciones de las reacciones sobre la mayoría de las especies es mínima, solamente existen unos cuantos valores en oscuro en la parte correspondiente de la figura 4.13.

Finalmente, el índice de participación ( $P_k^m$ ), definido en la ec.(3.57), es un criterio para desestimar la participación de algunas reacciones del mecanismo original en las ecuaciones algebraicas del mecanismo reducido, ecs.(3.46). En otras palabras, se emplea para estimar la participación de cada una de las reacciones del mecanismo original sobre los modos rápidos del mecanismo reducido. Nuestros resultados se muestran en la figura 4.14. Previamente se ha realizado un promedio temporal del índice de participación y se han desestimado las contribuciones menores que el parámetro  $\varepsilon_l \sim 10^{-6}$ . Para ilustrar estos resultados, en la tabla 4.5, mostramos las diez reacciones más importantes para cada uno de los modos rápidos. Cabe mencionar, que la utilidad de este índice es precisamente identificar las reacciones que no participan en los modos rápidos.

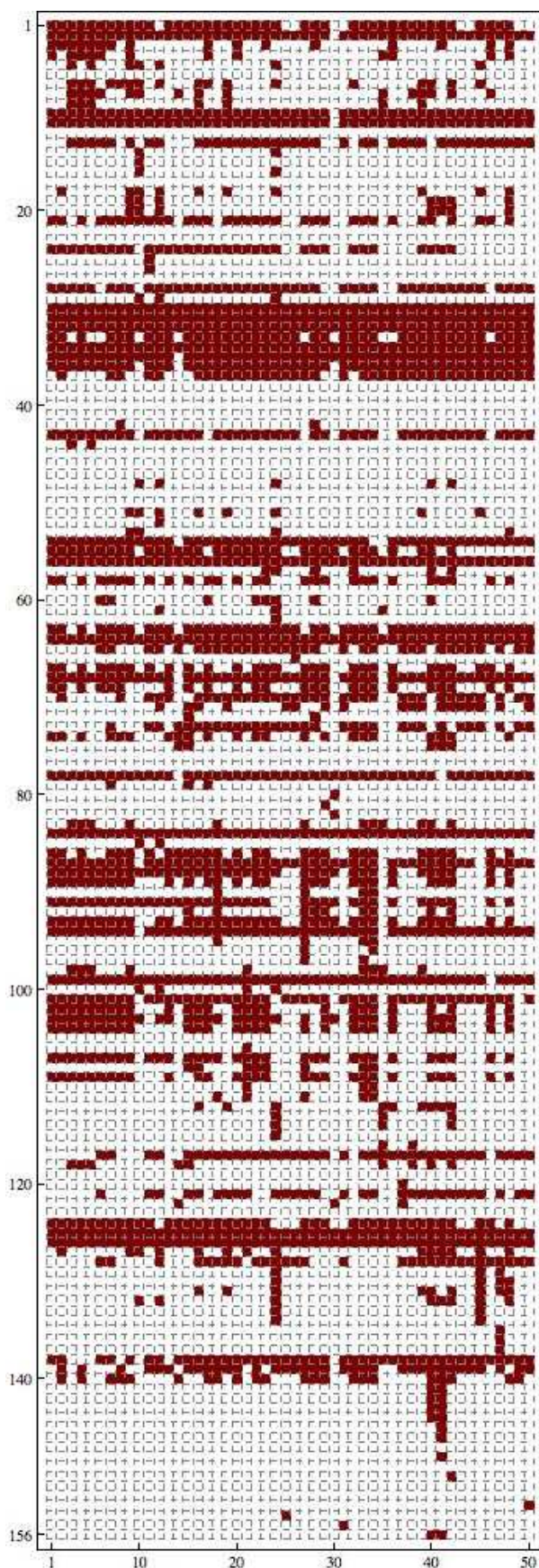


Figura 4.13: Esquema de los elementos del índice de importancia. Los puntos hacia el rojo representan la participación de la reacción correspondiente en la producción de alguna especie para el mecanismo reducido.

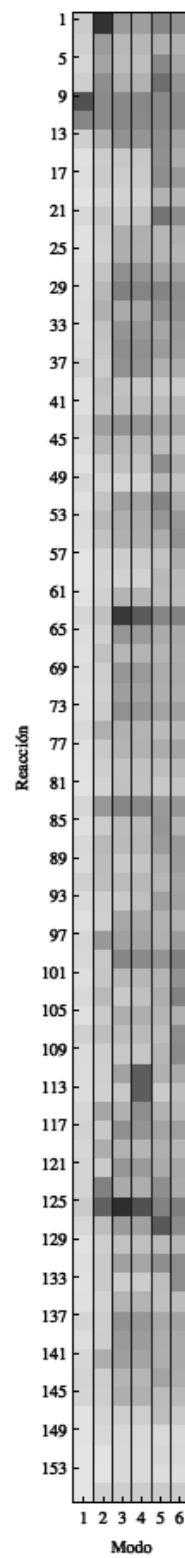
Figura 4.14: Índice de participación considerando  $M = 6$  modos rápidos

Tabla 4.5: Reacciones más importantes para cada uno de los modos de reacción rápidos  $M = 6$ , considerando  $\varepsilon_p < 10^{-5}$ .

Modo de reacción		Reacciones					
1	10	2	125	125	127	125	
2	9	1	64	64	7	99	
3	11	126	126	112	21	103	
4	126	124	30	114	51	64	
5	2	11	84	113	29	11	
6	8	10	99	126	125	10	
7	13	8	10	30	64	126	
8	3	9	11	10	5	109	
9	91	83	36	11	10	127	
10	107	98	117	84	11	21	



## Capítulo 5

# Conclusiones y perspectivas

Los resultados mostrados en este trabajo se calcularon considerando condiciones que corresponden a las de la ZMVM, y tienen efecto en la producción fotoquímica de especies, así como en los perfiles de temperatura de las reacciones termoquímicas.

La primera parte de los resultados mostrados en este trabajo, corresponde a la comparación de dos métodos para seleccionar las especies estacionarias en el mecanismo CB05. El primer método es el de los tiempos de vida de las especies, y se encontró una amplia gama de escalas de tiempo para las especies. Este hecho dificulta la selección adecuada de las especies estacionarias. Por otra parte, el método CSP a través de los apuntadores integrados, proporciona información que permite seleccionar de manera adecuada las especies estacionarias. De manera casi directa fue posible obtener una solución numérica que representa la solución del mecanismo reducido localmente. Al respecto, se consideraron varias aproximaciones para ilustrar su efecto en la predicción de las concentraciones de ciertas especies seleccionadas como representativas. De las figuras (4.4-4.12) se pueden extraer algunas conclusiones generales. Se observa que algunas especies son más sensibles que otras al número de especies consideradas como estacionarias. Por ejemplo, se analizaron tres casos para la concentración del  $\text{SO}_2$ , fig.4.6(b) y 4.12, claramente se observó que la concentración de esta especie se logra reproducir bastante bien sin importar el número de especies consideradas como estacionarias. Esto significa, que la concentración del  $\text{SO}_2$  no es sensible al número de aproximaciones estacionarias. En cambio, la concentración del  $\text{O}_3$  es muy sensible a cambios en el número de especies estacionarias. En general, hemos visto que todas las especies del mecanismo reducido localmente se encuentran en uno de estos dos regímenes. Este hecho, fuerza al investigador a decidir primero sobre el conjunto de especies representativas, es decir las especies cuyas concentraciones desean ser reproducidas satisfactoriamente por el mecanismo reducido (localmente), página 83, y posteriormente se debe elegir el número de aproximaciones estacionarias más adecuado en este sentido. Estas características están ligadas a las condiciones de operación de nuestro modelo de caja fotoquímica. Los resultados muestran que nuestro trabajo constituye una herramienta con la que se logra algún grado de simplificación en el mecanismo químico CB05.

Por otra parte, se ilustra el significado y los alcances de los índices de reacción, importancia y participación, considerando solamente el caso de  $M = 6$  aproximaciones estacionarias, los resultados para el índice de reacción se emplearon para separar en parte rápida y lenta la matriz de coeficientes estequiométricos. Con el índice de importancia,  $I_j^n$ , se logró observar algunos conjuntos de reacciones que son indispensables en el mecanismo reducido, y otros que pueden ser omitidos del mismo. En particular se encontró, que algunas reacciones asociadas a la química nocturna deben ser eliminadas del mecanismo reducido global y se corroboró la existencia de reacciones fundamentales para reproducir la química en la troposfera. Se mostró también, que el índice de participación ( $P_m^k$ ), definido en

la ec.(3.45), es un criterio que puede utilizarse para desestimar la participación de algunas reacciones del mecanismo original en las ecuaciones algebraicas del mecanismo reducido; en otras palabras, se emplea para estimar la participación de cada una de las reacciones del mecanismo original sobre los modos rápidos del mecanismo reducido. En general los resultados que corresponden a los índices de importancia y participación concuerdan perfectamente, con la química atmosférica y con algunos rasgos característicos de la simulación.

Se encontró en todos los casos, considerando  $M=6, 11$  y  $16$  especies estacionarias, una diferencia mínima en el tiempo de cómputo para el cálculo de las soluciones numéricas del mecanismo reducido y el cálculo numérico del mecanismo original. Consideramos que no obstante esta diferencia es muy pequeña, el efecto acumulado en modelos más demandantes, puede ser importante. Finalmente podemos concluir mencionando que el método CSP constituye una herramienta que permite construir mecanismos reducidos localmente. Así mismo nuestros cálculos sugieren la posibilidad de construir mecanismos reducidos de carácter global, ya que en este trabajo se han sentado las bases, que nos permitan dejar como prospectivas la posible construcción de mecanismos reducidos globalmente, que pudieran ser de utilidad en los modelos de calidad del aire.

# **Apéndice A**

## **Anexo 1**

### **A.1. Ecuaciones diferenciales del mecanismo CB05**

Tabla A.1: Ecuaciones diferenciales correspondientes al mecanismo complejo CB05.

$$\begin{aligned} \frac{d[NO]}{dt} = & k_1[NO_2] - k_3[O_3][NO] + k_4[O][NO_2] - k_6[O][NO] + k_{15}[NO_3] - k_{16}[NO_3][NO] + k_{17}[NO_3][NO_2] \\ & - 2k_{22}[NO][NO][O_2] - k_{23}[NO][NO_2][H_2O] - k_{24}[NO][OH] + k_{25}[HONO] + k_{25}[HONO] + k_{27}[HONO][HONO] \\ & - k_{30}[HO_2][NO] - k_{54}[XO_2][NO] - k_{55}[XO_2N][NO] - k_{67}[MEO_2][NO] - k_{80}[HCO_3][NO] - k_{87}[C_2O_3][NO] \\ & - k_{102}[CXO_3][NO] - k_{129}[TO_2][NO] + 0.200k_{156}[NO_2][ISOP] \\ \frac{d[NO_2]}{dt} = & -k_1[NO_2] + k_3[O_3][NO] - k_4[O][NO_2] - k_5[O][NO_2] + k_6[O][NO] - k_7[NO_2][O_3] + k_{14}[NO_3] + 2k_{16}[NO_3][NO] \\ & - k_{18}[NO_3][NO_2] + k_{21}[N_2O_5] + 2k_{22}[NO][NO][O_2] - k_{23}[NO][NO_2][H_2O] + k_{26}[OH][HONO] \\ & + k_{27}[HONO][HONO] - k_{28}[NO_2][OH] + k_{30}[HO_2][NO] - k_{31}[HO_2][NO] + k_{32}[PNA] + k_{33}[OH][PNA] \\ & + k_{46}[NO_3][O] + k_{47}[NO_3][OH] + k_{49}[NO_3][O_3] + 2k_{50}[NO_3][NO_3] + 0.610k_{51}[PNA] + k_{52}[HNO_3] \\ & + k_{53}[N_2O_5] + k_{54}[XO_2][NO] + k_{67}[MEO_2][NO] + k_{80}[HCO_3][NO] + k_{87}[C_2O_3][NO] - k_{88}[C_2O_3][NO_2] \\ & + k_{89}[PAN] + k_{90}[PAN] + k_{102}[CXO_3][NO] + k_{103}[CXO_3][NO_2] + k_{104}[PANX] + k_{105}[PANX] \\ & + k_{106}[PANX][OH] - k_{115}[ROR][NO_2] + k_{119}[NO_3][OLE] + k_{123}[NO_3][ETH] + k_{127}[IOLE][NO_3] \\ & + 0.900k_{129}[TO_2][NO] - k_{133}[CRO][NO_2] + 0.200k_{144}[NO_3][ISOP] + 0.470k_{152}[TERP][NO_3] \\ & - k_{156}[NO_2][ISOP] \\ \frac{d[O_3]}{dt} = & k_2[O][O_2][M] - k_3[O_3][NO] - k_7[NO_2][O_3] - k_8[O_3] - k_9[O_3] - k_{12}[O_3][OH] - k_{13}[O_3][HO_2] - k_{49}[NO_3][O_3] \\ & + 0.200k_{91}[C_2O_3][HO_2] + 0.200k_{107}[CXO_3][HO_2] - k_{118}[O_3][OLE] - k_{122}[O_3][ETH] - k_{126}[IOLE][O_3] \end{aligned}$$

Continua en la siguiente página...

Tabla A.1 – Continua

$$\begin{aligned}
& -k_{137}[\text{OPEN}][\text{O}_3] - k_{143}[\text{O}_3][\text{ISOP}] - k_{146}[\text{O}_3][\text{ISOP}] - k_{151}[\text{TERP}][\text{O}_3] \\
\frac{d[\text{O}]}{dt} = & k_1[\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - k_4[\text{O}][\text{NO}_2] - k_5[\text{O}][\text{NO}_2] - k_6[\text{O}][\text{NO}] + k_8[\text{O}_3] + k_{10}[\text{O}_1\text{D}][\text{M}] + k_{14}[\text{NO}_3] - k_{40}[\text{OH}][\text{O}] \\
& + k_{41}[\text{OH}][\text{OH}] - k_{76}[\text{FORM}][\text{O}] - k_{83}[\text{ALD}_2][\text{O}] - k_{116}[\text{O}][\text{OLE}] - k_{120}[\text{O}][\text{ETH}] - k_{124}[\text{IOLE}][\text{O}] \\
& + 0.500 k_{126}[\text{IOLE}][\text{O}_3] - k_{141}[\text{O}][\text{ISOP}] - k_{149}[\text{TERP}][\text{O}] \\
\frac{d[\text{O}_1\text{D}]}{dt} = & k_9[\text{O}_3] - k_{10}[\text{O}_1\text{D}][\text{M}] - k_{11}[\text{O}_1\text{D}][\text{H}_2\text{O}] - k_{38}[\text{O}_1\text{D}][\text{H}_2] \\
\frac{d[\text{OH}]}{dt} = & 2 k_{11}[\text{O}_1\text{D}][\text{H}_2\text{O}] - k_{12}[\text{O}_3][\text{OH}] + k_{13}[\text{O}_3][\text{HO}_2] - k_{24}[\text{NO}][\text{OH}] + k_{25}[\text{HONO}] - k_{26}[\text{OH}][\text{HONO}] - k_{28}[\text{NO}_2][\text{OH}] \\
& - k_{29}[\text{OH}][\text{HNO}_3] + k_{30}[\text{HO}_2][\text{NO}] + k_{30}[\text{HO}_2][\text{NO}] - k_{33}[\text{OH}][\text{PNA}] + 2 k_{36}[\text{H}_2\text{O}_2] - k_{37}[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] \\
& + k_{38}[\text{O}_1\text{D}][\text{H}_2] - k_{39}[\text{OH}][\text{H}_2] - k_{40}[\text{OH}][\text{O}] - 2 k_{41}[\text{OH}][\text{OH}] - 2 k_{42}[\text{OH}][\text{OH}] - k_{43}[\text{OH}][\text{HO}_2] + k_{44}[\text{HO}_2][\text{O}] + k_{45}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}] \\
& - k_{47}[\text{NO}_3][\text{OH}] + 0.390 k_{51}[\text{PNA}] + k_{52}[\text{HNO}_3] - k_{61}[\text{NTR}][\text{OH}] - k_{63}[\text{ROOH}][\text{OH}] + k_{64}[\text{ROOH}] - k_{65}[\text{OH}][\text{CO}] \\
& - k_{66}[\text{OH}][\text{CH}_4] - k_{70}[\text{MEPX}][\text{OH}] + k_{71}[\text{MEPX}] - k_{72}[\text{MEOH}][\text{OH}] - k_{73}[\text{FORM}][\text{OH}] - k_{76}[\text{FORM}][\text{O}] \\
& - k_{82}[\text{FACD}][\text{OH}] + k_{83}[\text{ALD}_2][\text{O}] - k_{84}[\text{ALD}_2][\text{OH}] + k_{96}[\text{PACD}] + k_{98}[\text{ALDX}][\text{O}] - k_{99}[\text{ALDX}][\text{OH}] \\
& - k_{106}[\text{PANX}][\text{OH}] - k_{112}[\text{PAR}][\text{OH}] + 0.100 k_{116}[\text{O}][\text{OLE}] - k_{117}[\text{OH}][\text{OLE}] + 0.100 k_{118}[\text{O}_3][\text{OLE}] \\
& + 0.300 k_{120}[\text{O}][\text{ETH}] - k_{121}[\text{OH}][\text{ETH}] + 0.130 k_{122}[\text{O}_3][\text{ETH}] - k_{125}[\text{IOLE}][\text{OH}] + 0.500 k_{126}[\text{IOLE}][\text{O}_3] \\
& - k_{128}[\text{TOL}][\text{OH}] - k_{131}[\text{OH}][\text{CRES}] + 0.080 k_{137}[\text{OPEN}][\text{O}_3] - k_{138}[\text{OH}][\text{XYL}] - k_{139}[\text{OH}][\text{MGly}] \\
& - k_{142}[\text{OH}][\text{ISOP}] + 0.266 k_{143}[\text{O}_3][\text{ISOP}] - k_{145}[\text{OH}][\text{ISPD}] + 0.268 k_{146}[\text{O}_3][\text{ISPD}] - k_{150}[\text{TERP}][\text{OH}] \\
& + 0.570 k_{151}[\text{TERP}][\text{O}_3] - k_{153}[\text{SO}_2][\text{OH}] - k_{154}[\text{OH}][\text{ETOH}] - k_{155}[\text{OH}][\text{ETHA}]
\end{aligned}$$

Continua en la siguiente página...

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{HO}_2]}{dt} = & k_{12}[\text{O}_3][\text{OH}] - k_{13}[\text{O}_3][\text{HO}_2] - k_{30}[\text{HO}_2][\text{NO}] - k_{31}[\text{HO}_2][\text{NO}_2] + k_{32}[\text{PNA}] - 2 k_{34}[\text{HO}_2][\text{HO}_2] \\
 & - k_{35}[\text{HO}_2][\text{HO}_2][\text{H}_2\text{O}] + k_{37}[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_{38}[\text{O}_1\text{D}][\text{H}_2] - k_{39}[\text{OH}][\text{H}_2] + k_{40}[\text{OH}][\text{O}] - k_{43}[\text{OH}][\text{HO}_2] \\
 & - k_{44}[\text{HO}_2][\text{O}] + k_{45}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}] + k_{47}[\text{NO}_3][\text{OH}] - k_{48}[\text{NO}_3][\text{HO}_2] + 0.610 k_{51}[\text{PNA}] - k_{56}[\text{XO}_2][\text{HO}_2] \\
 & - k_{57}[\text{XO}_2\text{N}][\text{HO}_2] + k_{61}[\text{NTR}][\text{OH}] + k_{62}[\text{NTR}] + k_{64}[\text{ROOH}] + k_{65}[\text{OH}][\text{CO}] + k_{67}[\text{MEO}_2][\text{NO}] - k_{68}[\text{MEO}_2][\text{HO}_2] \\
 & + 0.740 k_{69}[\text{MEO}_2][\text{MEO}_2] + 0.300 k_{70}[\text{MEPX}][\text{OH}] + k_{71}[\text{MEPX}] + k_{72}[\text{MEOH}][\text{OH}] + k_{73}[\text{FORM}][\text{OH}] \\
 & + 2 k_{74}[\text{FORM}] + k_{76}[\text{FORM}][\text{O}] + k_{77}[\text{FORM}][\text{NO}_3] - k_{78}[\text{FORM}][\text{HO}_2] + k_{79}[\text{HCO}_3] + k_{80}[\text{HCO}_3][\text{NO}] \\
 & - k_{81}[\text{HCO}_3][\text{HO}_2] + k_{82}[\text{FACD}][\text{OH}] + k_{86}[\text{ALD}_2] - k_{91}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{HO}_2] + 0.900 k_{92}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{MEO}_2] + k_{101}[\text{ALDX}] \\
 & + k_{102}[\text{CXO}_3][\text{NO}] - k_{107}[\text{CXO}_3][\text{HO}_2] + k_{108}[\text{CXO}_3][\text{MEO}_2] + 2 k_{110}[\text{CXO}_3][\text{CXO}_3] + k_{111}[\text{CXO}_3][\text{C}_2\text{O}_3] \\
 & + 0.110 k_{112}[\text{PAR}][\text{OH}] + 0.940 k_{113}[\text{ROR}] + k_{114}[\text{ROR}] + 0.300 k_{116}[\text{O}][\text{OLE}] + 0.950 k_{117}[\text{OH}][\text{OLE}] \\
 & + 0.440 k_{118}[\text{O}_3][\text{OLE}] + 1.700 k_{120}[\text{O}][\text{ETH}] + k_{121}[\text{OH}][\text{ETH}] + 0.130 k_{122}[\text{O}_3][\text{ETH}] + 0.100 k_{124}[\text{IOLE}][\text{O}] \\
 & + k_{125}[\text{IOLE}][\text{OH}] + 0.500 k_{126}[\text{IOLE}][\text{O}_3] + k_{127}[\text{IOLE}][\text{NO}_3] + 0.440 k_{128}[\text{TOL}][\text{OH}] + 0.900 k_{129}[\text{TO}_2][\text{NO}] \\
 & + k_{130}[\text{TO}_2] + 0.600 k_{131}[\text{OH}][\text{CRES}] - k_{134}[\text{CRO}][\text{HO}_2] + k_{135}[\text{OPEN}] + 0.760 k_{137}[\text{OPEN}][\text{O}_3] \\
 & + 0.700 k_{138}[\text{OH}][\text{XYL}] + k_{140}[\text{MGLY}] + 0.250 k_{141}[\text{O}][\text{ISOP}] + 0.912 k_{142}[\text{OH}][\text{ISOP}] + 0.066 k_{143}[\text{O}_3][\text{ISOP}] \\
 & + 0.800 k_{144}[\text{NO}_3][\text{ISOP}] + 0.503 k_{145}[\text{OH}][\text{ISPD}] + 0.154 k_{146}[\text{O}_3][\text{ISPD}] + 0.925 k_{147}[\text{NO}_3][\text{ISPD}] \\
 & + 1.033 k_{148}[\text{ISPD}] + 0.750 k_{150}[\text{TERP}][\text{OH}] + 0.070 k_{151}[\text{TERP}][\text{O}_3] + 0.280 k_{152}[\text{TERP}][\text{NO}_3] \\
 & + k_{153}[\text{SO}_2][\text{OH}] + k_{154}[\text{OH}][\text{ETOH}] + k_{155}[\text{OH}][\text{ETHA}] + 0.800 k_{156}[\text{NO}_2][\text{ISOP}]
 \end{aligned}$$

Continua en la siguiente página...

Tabla A.1 – Continua

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} &= 2k_{19}[\text{N}_2\text{O}_5][\text{H}_2\text{O}] + 2k_{20}[\text{N}_2\text{O}_5][\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}] + k_{28}[\text{NO}_2][\text{OH}] - k_{29}[\text{OH}][\text{HNO}_3] + k_{48}[\text{NO}_3][\text{HO}_2] - k_{52}[\text{HNO}_3] \\ &\quad + k_{61}[\text{NTR}][\text{OH}] + k_{77}[\text{FORM}][\text{NO}_3] + k_{85}[\text{ALD}_2][\text{NO}_3] + k_{85}[\text{ALD}_2][\text{NO}_3] + k_{100}[\text{ALDX}][\text{NO}_3] \\ &\quad + k_{132}[\text{CRES}][\text{NO}_3] + 0.150k_{154}[\text{NO}_3][\text{ISPD}] \\ \frac{d[\text{PNA}]}{dt} &= k_{31}[\text{HO}_2][\text{NO}_2] - k_{32}[\text{PNA}] - k_{33}[\text{OH}][\text{PNA}] - k_{51}[\text{PNA}] + k_{88}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{NO}_2] - k_{89}[\text{PNA}] - k_{90}[\text{PNA}] \\ \frac{d[\text{CO}]}{dt} &= k_{73}[\text{FORM}][\text{OH}] + k_{47}[\text{FORM}] + k_{75}[\text{FORM}] + k_{76}[\text{FORM}][\text{NO}_3] + k_{86}[\text{ALD}_2] + k_{101}[\text{ALDX}] \\ &\quad + 0.200k_{116}[\text{O}][\text{OLE}] + 0.330k_{118}[\text{O}_3][\text{OLE}] + k_{120}[\text{O}][\text{ETH}] + 0.630k_{122}[\text{O}_3][\text{ETH}] + 0.100k_{124}[\text{IOLE}][\text{O}] \\ &\quad + 0.250k_{126}[\text{IOLE}][\text{O}_3] + k_{135}[\text{OPEN}] + 0.690k_{137}[\text{OPEN}][\text{O}_3] + k_{140}[\text{MGLY}] + 0.066k_{143}[\text{O}_3][\text{ISOP}] \\ &\quad + 0.334k_{145}[\text{OH}][\text{ISPD}] + 0.225k_{146}[\text{O}_3][\text{ISPD}] + 0.643k_{147}[\text{NO}_3][\text{ISPD}] + 0.333k_{148}[\text{ISPD}] \\ &\quad + 0.001k_{151}[\text{TERP}][\text{O}_3] \\ \frac{d[\text{FORM}]}{dt} &= 0.330k_{61}[\text{NTR}][\text{OH}] + 0.330k_{62}[\text{NTR}] + k_{67}[\text{MEO}_2][\text{NO}] + 1.370k_{69}[\text{MEO}_2][\text{MEO}_2] + k_{71}[\text{MEPX}] \\ &\quad + k_{72}[\text{MEOH}][\text{OH}] - k_{73}[\text{FORM}][\text{OH}] - k_{74}[\text{FORM}] - k_{75}[\text{FORM}] - k_{76}[\text{FORM}][\text{O}] - k_{77}[\text{FORM}][\text{NO}_3] \\ &\quad - k_{78}[\text{FORM}][\text{HO}_2] + k_{79}[\text{HCO}_3] + k_{92}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{MEO}_2] + 0.100k_{108}[\text{CXO}_3][\text{MEO}_2] + 0.200k_{116}[\text{O}][\text{OLE}] \\ &\quad + 0.800k_{117}[\text{OH}][\text{OLE}] + 0.740k_{118}[\text{O}_3][\text{OLE}] + k_{119}[\text{NO}_3][\text{OLE}] + k_{120}[\text{O}][\text{ETH}] + 1.560k_{121}[\text{OH}][\text{ETH}] \\ &\quad + k_{122}[\text{O}_3][\text{ETH}] + 2.00k_{123}[\text{NO}_3][\text{ETH}] + 0.250k_{126}[\text{IOLE}][\text{O}_3] \\ \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} &= k_{34}[\text{HO}_2][\text{HO}_2] + k_{35}[\text{HO}_2][\text{HO}_2][\text{H}_2\text{O}] - k_{36}[\text{H}_2\text{O}_2] - k_{37}[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] + k_{42}[\text{OH}][\text{OH}] - k_{45}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{O}] \\ \frac{d[\text{NO}_3]}{dt} &= k_5[\text{O}][\text{NO}_2] + k_7[\text{NO}_2][\text{O}_3] - k_{14}[\text{NO}_3] - k_{15}[\text{NO}_3] - k_{16}[\text{NO}_3][\text{NO}] - k_{17}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - k_{18}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] \end{aligned}$$

Continua en la siguiente página...

$$\begin{aligned}
 & k_{21}[\text{N}_2\text{O}_5] + k_{29}[\text{OH}][\text{HNO}_3] - k_{46}[\text{NO}_3][\text{O}] - k_{47}[\text{NO}_3][\text{OH}] - k_{48}[\text{NO}_3][\text{HO}_2] - k_{49}[\text{NO}_3][\text{O}_3] \\
 & + 2k_{50}[\text{NO}_3][\text{NO}_3] + 0.390k_{51}[\text{PNA}] + k_{53}[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{77}[\text{FORM}][\text{NO}_3] - k_{100}[\text{ALDX}][\text{NO}_3] - k_{119}[\text{NO}_3][\text{OLE}] \\
 & - k_{123}[\text{NO}_3][\text{ETH}] - k_{127}[\text{IOLE}][\text{NO}_3] - k_{132}[\text{CRES}][\text{NO}_3] - k_{144}[\text{NO}_3][\text{ISOP}] - k_{147}[\text{NO}_3][\text{ISPD}] \\
 & - k_{152}[\text{TERP}][\text{NO}_3].
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} &= k_{18}[\text{NO}_3][\text{NO}_2] - k_{19}[\text{N}_2\text{O}_5][\text{H}_2\text{O}] - k_{20}[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}][\text{N}_2\text{O}_5] - k_{21}[\text{N}_2\text{O}_5] - k_{53}[\text{N}_2\text{O}_5] \\
 \frac{d[\text{HONO}]}{dt} &= -k_{25}[\text{HONO}] - k_{26}[\text{OH}][\text{HONO}] - 2k_{27}[\text{HONO}][\text{HONO}] + 2k_{23}[\text{NO}][\text{NO}_2][\text{H}_2\text{O}] + 0.700k_{137}[\text{OPEN}][\text{O}_3] \\
 & 0.500k_{141}[\text{O}][\text{ISOP}] + 0.629k_{142}[\text{OH}][\text{ISOP}] + 0.600k_{143}[\text{O}_3][\text{ISOP}] + 0.167k_{145}[\text{OH}][\text{ISPD}] \\
 & + 0.150k_{146}[\text{O}_3][\text{ISPD}] + 0.282k_{147}[\text{NO}_3][\text{ISPD}] + 0.900k_{148}[\text{ISPD}] + 0.280k_{150}[\text{TERP}][\text{OH}] \\
 & + 0.240k_{151}[\text{TERP}][\text{O}_3] + 0.100k_{154}[\text{OH}][\text{ETOH}].
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{ALD}_2]}{dt} &= 0.330k_{61}[\text{NTR}][\text{OH}] + 0.330k_{62}[\text{NTR}] + 0.500k_{63}[\text{ROOH}][\text{OH}] + 0.500k_{64}[\text{ROOH}] - k_{83}[\text{ALD}_2][\text{O}] \\
 & - k_{84}[\text{ALD}_2][\text{OH}] - k_{85}[\text{ALD}_2][\text{NO}_3] - k_{86}[\text{ALD}_2] + k_{106}[\text{PANX}][\text{OH}] + 0.900k_{108}[\text{CXO}_3][\text{MEO}_2] \\
 & + 0.900k_{109}[\text{CXO}_3][\text{XO}_2] + 2k_{110}[\text{CXO}_3][\text{CXO}_3] + k_{111}[\text{CXO}_3][\text{C}_2\text{O}_3] + 0.060k_{112}[\text{PAR}][\text{OH}] \\
 & + 0.600k_{113}[\text{ROR}] + 0.200k_{116}[\text{O}][\text{OLE}] + 0.330k_{117}[\text{OH}][\text{OLE}] + 0.180k_{118}[\text{O}_3][\text{OLE}] \\
 & + 0.350k_{119}[\text{NO}_3][\text{OLE}] + k_{124}[\text{IOLE}][\text{O}] + 1.300k_{125}[\text{IOLE}][\text{OH}] + 0.650k_{126}[\text{IOLE}][\text{O}_3] \\
 & + 1.180k_{127}[\text{IOLE}][\text{NO}_3] + 0.250k_{145}[\text{OH}][\text{ISPD}] + 0.020k_{146}[\text{O}_3][\text{ISPD}] + 0.067k_{148}[\text{ISPD}] \\
 & + 0.900k_{154}[\text{OH}][\text{ETOH}] + 0.991k_{155}[\text{OH}][\text{ETHA}].
 \end{aligned}$$

Continua en la siguiente página...



Tabla A.1 – Continua

$$\begin{aligned} \frac{d[C_2O_3]}{dt} = & k_{83}[ALD_2][O] + k_{84}[ALD_2][OH] + k_{85}[ALD_2][NO_3] - k_{87}[C_2O_3][NO] - k_{88}[C_2O_3][NO_2] \\ & + k_{89}[PAN] + k_{90}[PAN] - k_{91}[C_2O_3][HO_2] - k_{92}[C_2O_3][MEO_2] - k_{93}[C_2O_3][XO_2] - 2 k_{94}[C_2O_3][C_2O_3] \\ & + k_{95}[PACD][OH] - k_{111}[CXO_3][C_2O_3] + 0.620 k_{137}[OPEN][O_3] + k_{139}[OH][MGLY] + k_{140}[MGLY] \\ & + 0.210 k_{145}[OH][ISPD] + 0.114 k_{146}[O_3][ISPD] + 0.967 k_{148}[ISPD] \cdot \\ \frac{d[PAN]}{dt} = & -k_{89}[PAN] - k_{90}[PAN] \\ \frac{d[ALDX]}{dt} = & 0.330 k_{61}[NTR][OH] + 0.330 k_{62}[NTR] + 0.500 k_{63}[ROOH][OH] + 0.500 k_{64}[ROOH] - k_{98}[ALDX][O] \\ & - k_{99}[ALDX][OH] - k_{100}[ALDX][NO_3] - k_{101}[ALDX] + 0.050 k_{112}[PAR][OH] + 0.500 k_{113}[ROR] \\ & + 0.300 k_{116}[O][OLE] + 0.620 k_{117}[OH][OLE] + 0.320 k_{118}[O_3][OLE] + 0.56 k_{119}[NO_3][OLE] \\ & + 0.220 k_{121}[OH][ETH] + 0.660 k_{124}[IOLE][O] + 0.700 k_{125}[IOLE][OH] + 0.350 k_{126}[IOLE][O_3] \\ & + 0.640 k_{127}[IOLE][NO_3] + 0.030 k_{137}[OPEN][O_3] + 0.150 k_{143}[O_3][ISOP] + 0.800 k_{144}[NO_3][ISOP] \\ & + 0.120 k_{145}[OH][ISPD] + 0.357 k_{147}[NO_3][ISPD] + 0.150 k_{149}[TERP][O] + 0.470 k_{150}[TERP][OH] \\ & + 0.210 k_{151}[TERP][O_3] + 0.470 k_{152}[TERP][NO_3] + 0.050 k_{154}[OH][ETOH] + 0.800 k_{156}[NO_2][ISOP] \cdot \\ \frac{d[CXO_3]}{dt} = & k_{48}[ALDX][O] + k_{99}[ALDX][OH] + k_{100}[ALDX][NO_3] - k_{102}[CXO_3][NO] - k_{103}[CXO_3][NO_2] \\ & + k_{104}[PANX] + k_{105}[PANX] - k_{107}[CXO_3][HO_2] - k_{108}[CXO_3][MEO_2] - k_{109}[CXO_3][XO_2] \\ & - 2k_{110}[CXO_3][CXO_3] - k_{111}[CXO_3][C_2O_3] + 0.390 k_{151}[TERP][O_3] \cdot \\ \frac{d[PANX]}{dt} = & k_{103}[CXO_3][NO_2] - k_{104}[PANX] - k_{105}[PANX] - k_{106}[PANX][OH] \cdot \end{aligned}$$

Continua en la siguiente página...

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{XO}_2]}{dt} = & -k_{54}[\text{XO}_2][\text{NO}] - k_{56}[\text{XO}_2][\text{HO}_2] - 2k_{58}[\text{XO}_2][\text{XO}_2] - k_{60}[\text{XO}_2][\text{XO}_2\text{N}] + k_{63}[\text{ROOH}][\text{OH}] \\
 & + 0.300k_{70}[\text{MEPX}][\text{OH}] - k_{93}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{XO}_2] + k_{102}[\text{CXO}_3][\text{NO}] + 0.900k_{108}[\text{CXO}_3][\text{MEO}_2] - k_{109}[\text{CXO}_3][\text{XO}_2] \\
 & + 2k_{110}[\text{CXO}_3][\text{CXO}_3] + k_{11}[\text{CXO}_3][\text{C}_2\text{O}_3] + 0.870k_{112}[\text{PAR}][\text{OH}] + 0.960k_{113}[\text{ROR}] + 0.200k_{116}[\text{O}][\text{OLE}] \\
 & + k_{117}[\text{OH}][\text{OLE}] + 0.220[\text{O}_3][\text{OLE}] + 0.910k_{119}[\text{NO}_3][\text{OLE}] + 0.700k_{120}[\text{O}][\text{ETH}] + k_{121}[\text{OH}][\text{ETH}] \\
 & + k_{123}[\text{NO}_3][\text{ETH}] + 0.100k_{124}[\text{IOLE}][\text{O}] + k_{125}[\text{IOLE}][\text{OH}] + 0.080k_{128}[\text{TOL}][\text{OH}] + 0.600k_{131}[\text{OH}][\text{CRES}] \\
 & + 0.030k_{137}[\text{OPEN}][\text{O}_3] + 0.50k_{138}[\text{OH}][\text{XYL}] + k_{139}[\text{OH}][\text{MGLY}] + 0.250k_{141}[\text{O}][\text{ISOP}] \\
 & + 0.991k_{142}[\text{OH}][\text{ISOP}] + 0.200k_{143}[\text{O}_3][\text{ISOP}] + k_{144}[\text{NO}_3][\text{ISOP}] + 0.713[\text{OH}][\text{ISPD}] \\
 & + 0.064k_{146}[\text{O}_3][\text{ISPD}] + 0.075k_{147}[\text{NO}_3][\text{ISPD}] + 0.700k_{148}[\text{ISPD}] + 1.250k_{150}[\text{TERP}][\text{OH}] \\
 & + 0.760k_{151}[\text{TERP}][\text{O}_3] + 1.030k_{152}[\text{TERP}][\text{NO}_3] + 0.100k_{154}[\text{OH}][\text{ETOH}] + 0.991k_{155}[\text{OH}][\text{ETHA}] \\
 & + k_{156}[\text{NO}_2][\text{ISOP}] \cdot \\
 \frac{d[\text{XO}_2\text{N}]}{dt} = & -k_{55}[\text{XO}_2\text{N}][\text{NO}] - k_{57}[\text{XO}_2\text{N}][\text{HO}_2] - 2k_{59}[\text{XO}_2\text{N}][\text{XO}_2] + 0.130k_{112}[\text{PAR}][\text{OH}] + 0.040k_{113}[\text{ROR}] \\
 & + 0.010k_{116}[\text{O}][\text{OLE}] + 0.090k_{119}[\text{NO}_3][\text{OLE}] + 0.088k_{142}[\text{OH}][\text{ISOP}] + 0.250k_{150}[\text{TERP}][\text{OH}] \\
 & + 0.180k_{151}[\text{TERP}][\text{O}_3] + 0.250k_{152}[\text{TERP}][\text{NO}_3] + 0.009k_{155}[\text{OH}][\text{ETHA}] \cdot \\
 \frac{d[\text{NTR}]}{dt} = & k_{55}[\text{XO}_2\text{N}][\text{NO}] - k_{61}[\text{NTR}][\text{OH}] - k_{62}[\text{NTR}] + k_{115}[\text{ROR}][\text{NO}_2] + 0.100k_{129}[\text{TO}_2][\text{NO}] \\
 & + k_{133}[\text{CRO}][\text{NO}_2] + 0.800k_{144}[\text{NO}_3][\text{ISOP}] + 0.850k_{147}[\text{NO}_3][\text{ISPD}] + 0.530k_{152}[\text{TERP}][\text{NO}_3] \\
 & + 0.800k_{156}[\text{NO}_2][\text{ISOP}] \cdot
 \end{aligned}$$

Continua en la siguiente página...

Tabla A.1 – Continua

$$\begin{aligned} \frac{d[ETOH]}{dt} &= -k_{154}[\text{OH}][\text{ETOH}] \\ \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} &= -k_{66}[\text{OH}][\text{CH}_4] \\ \frac{d[\text{MEO}_2]}{dt} &= k_{66}[\text{OH}][\text{CH}_4] - k_{67}[\text{MEO}_2][\text{NO}] - k_{68}[\text{MEO}_2][\text{HO}_2] - 2k_{69}[\text{MEO}_2][\text{MEO}_2] + 0.700k_{70}[\text{MEPX}][\text{OH}] \\ &\quad + k_{86}[\text{ALD}_2] + k_{87}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{NO}] + 0.900k_{92}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{MEO}_2] - k_{92}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{MEO}_2] + 0.900k_{93}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{XO}_2] \\ &\quad + k_{94}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{C}_2\text{O}_3] + k_{96}[\text{PACD}] + k_{97}[\text{AACD}][\text{OH}] + k_{101}[\text{ALDX}] - k_{108}[\text{CXO}_3][\text{MEO}_2] + k_{111}[\text{CXO}_3][\text{C}_2\text{O}_3] \\ \frac{d[\text{MEOH}]}{dt} &= 0.630k_{69}[\text{MEO}_2][\text{MEO}_2] - k_{72}[\text{MEOH}][\text{OH}] \\ \frac{d[\text{MEPX}]}{dt} &= k_{68}[\text{MEO}_2][\text{HO}_2] - k_{70}[\text{MEPX}][\text{OH}] - k_{71}[\text{MEPX}] + k_{81}[\text{HCO}_3][\text{HO}_2] \\ \frac{d[\text{FACD}]}{dt} &= k_{80}[\text{HCO}_3][\text{NO}] - k_{82}[\text{FACD}][\text{OH}] + 0.370k_{122}[\text{O}_3][\text{ETH}] \cdot \\ \frac{d[\text{ETHA}]}{dt} &= -k_{155}[\text{OH}][\text{ETHA}] \cdot \\ \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} &= k_{56}[\text{XO}_2][\text{HO}_2] + k_{57}[\text{XO}_2\text{N}][\text{HO}_2] - k_{63}[\text{ROOH}][\text{OH}] - k_{64}[\text{ROOH}] \cdot \\ \frac{d[\text{AACD}]}{dt} &= 0.200k_{91}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{HO}_2] + 0.100k_{92}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{MEO}_2] + 0.100k_{93}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{XO}_2] - k_{97}[\text{AACD}][\text{OH}] \\ &\quad + 0.200k_{107}[\text{CXO}_3][\text{HO}_2] + 0.100k_{108}[\text{CXO}_3][\text{MEO}_2] + 0.100k_{109}[\text{CXO}_3][\text{XO}_2] \cdot \\ \frac{d[\text{PACD}]}{dt} &= 0.800k_{91}[\text{C}_2\text{O}_3][\text{HO}_2] - k_{95}[\text{PACD}][\text{OH}] - k_{96}[\text{PACD}] + 0.800k_{107}[\text{CXO}_3][\text{HO}_2] \cdot \\ \frac{d[\text{PAR}]}{dt} &= -0.660k_{61}[\text{NTR}][\text{OH}] - 0.660k_{62}[\text{NTR}] - 0.110k_{112}[\text{PAR}][\text{OH}] - k_{112}[\text{PAR}][\text{OH}] + 2.100k_{113}[\text{ROR}] \\ &\quad + 0.200k_{116}[\text{PAR}] - 0.700k_{117}[\text{OH}][\text{OLE}] - k_{118}[\text{O}_3][\text{OLE}] - k_{119}[\text{NO}_3][\text{OLE}] + 0.100k_{124}[\text{IOLE}][\text{O}] \\ &\quad + 1.100k_{138}[\text{OH}][\text{XYL}] + 0.250k_{141}[\text{O}][\text{ISOP}] + 0.350k_{143}[\text{O}_3][\text{ISOP}] + 2.400k_{144}[\text{NO}_3][\text{ISOP}] \end{aligned}$$

Continua en la siguiente página...

$$\begin{aligned}
 &+ 1.565 k_{145}[\text{OH}][\text{ISPD}] + 0.360 k_{146}[\text{O}_3][\text{ISOP}] + 1.282 k_{147}[\text{NO}_3][\text{ISPD}] + 0.832 k_{148}[\text{ISPD}] \\
 &5.12 k_{149}[\text{TERP}][\text{O}] + 1.66 k_{150}[\text{TERP}][\text{OH}] + 7.00 k_{151}[\text{TERP}][\text{O}_3] + 2.400 k_{156}[\text{NO}_2][\text{ISOP}] \cdot \\
 \frac{d[\text{TERP}]}{dt} = & -k_{149}[\text{TERP}][\text{O}] - k_{150}[\text{TERP}][\text{OH}] - k_{151}[\text{TERP}][\text{O}_3] - k_{152}[\text{TERP}][\text{NO}_3] \\
 \frac{d[\text{TOL}]}{dt} = & -k_{128}[\text{TOL}][\text{OH}] \cdot \\
 \frac{d[\text{XYL}]}{dt} = & -k_{138}[\text{OH}][\text{XYL}] \cdot \\
 \frac{d[\text{CRES}]}{dt} = & 0.360 k_{128}[\text{TOL}][\text{OH}] + k_{130}[\text{TO}_2] - k_{131}[\text{OH}][\text{CRES}] - k_{132}[\text{CRES}][\text{NO}_3] + k_{134}[\text{CRO}][\text{HO}_2] + 0.200 k_{138}[\text{OH}][\text{XYL}] \cdot \\
 \frac{d[\text{TO}_2]}{dt} = & 0.560 k_{128}[\text{TOL}][\text{OH}] - k_{129}[\text{TO}_2][\text{NO}] - k_{130}[\text{TO}_2] + 0.300 k_{138}[\text{OH}][\text{XYL}] \cdot \\
 \frac{d[\text{OPEN}]}{dt} = & 0.900 k_{129}[\text{TO}_2][\text{NO}] + 0.30 k_{131}[\text{OH}][\text{CRES}] - k_{135}[\text{OPEN}] - k_{137}[\text{OPEN}][\text{O}_3] \cdot \\
 \frac{d[\text{CRO}]}{dt} = & 0.40 k_{131}[\text{OH}][\text{CRES}] + k_{132}[\text{CRES}][\text{NO}_3] - k_{133}[\text{CRO}][\text{NO}_2] - k_{134}[\text{CRO}][\text{HO}_2] \cdot \\
 \frac{d[\text{ROR}]}{dt} = & 0.760 k_{112}[\text{PAR}][\text{OH}] - k_{113}[\text{ROR}] + 0.020 k_{113}[\text{ROR}] - k_{114}[\text{ROR}] - k_{115}[\text{ROR}][\text{NO}_2] \cdot \\
 \frac{d[\text{ETH}]}{dt} = & -k_{120}[\text{O}][\text{ETH}] - k_{120}[\text{OH}][\text{ETH}] - k_{122}[\text{O}_3][\text{ETH}] - k_{123}[\text{NO}_3][\text{ETH}] \cdot \\
 \frac{d[\text{OLE}]}{dt} = & -k_{116}[\text{O}][\text{OLE}] - k_{117}[\text{OH}][\text{OLE}] - k_{118}[\text{O}_3][\text{OLE}] - k_{119}[\text{NO}_3][\text{OLE}] \cdot \\
 \frac{d[\text{IOLE}]}{dt} = & -k_{124}[\text{IOLE}][\text{O}] - k_{125}[\text{IOLE}][\text{OH}] - k_{126}[\text{IOLE}][\text{O}_3] - k_{127}[\text{IOLE}][\text{NO}_3] \cdot \\
 \frac{d[\text{ISOP}]}{dt} = & -k_{141}[\text{O}][\text{ISOP}] - k_{142}[\text{OH}][\text{ISOP}] - k_{143}[\text{O}_3][\text{ISOP}] - k_{144}[\text{NO}_3][\text{ISOP}] - k_{156}[\text{NO}_2][\text{ISOP}] \cdot \\
 \frac{d[\text{ISPD}]}{dt} = & 0.750 k_{141}[\text{O}][\text{ISOP}] + 0.912 k_{142}[\text{OH}][\text{ISOP}] + 0.650 k_{143}[\text{O}_3][\text{ISOP}] + 0.200 k_{144}[\text{NO}_3][\text{ISOP}]
 \end{aligned}$$

Continua en la siguiente página...

Tabla A.1 – Continua

$$\begin{aligned}
& -k_{145}[\text{OH}][\text{ISPD}] - k_{146}[\text{O}_3][\text{ISPD}] - k_{146}[\text{O}_3][\text{ISPD}] - k_{147}[\text{NO}_3][\text{ISPD}] - k_{148}[\text{ISPD}] \\
& + 0.200 k_{156}[\text{NO}_2][\text{ISOP}] \cdot \\
\frac{d[\text{MGLY}]}{dt} = & 0.200 k_{137}[\text{OPEN}][\text{O}_3] + 0.800 k_{138}[\text{OH}][\text{XYL}] - k_{139}[\text{OH}][\text{MGLY}] - k_{140}[\text{MGLY}] + 0.168 k_{145}[\text{OH}][\text{ISPD}] \\
& + 0.850 k_{146}[\text{O}_3][\text{ISPD}] \cdot \\
\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = & -k_{153}[\text{SO}_2][\text{OH}] \cdot \\
\frac{d[\text{SULF}]}{dt} = & +k_{153}[\text{SO}_2][\text{OH}] \cdot
\end{aligned}$$

---

Ecuaciones diferenciales de las 51 especies del mecanismo complejo CB05.



# Bibliografía

- [1] W. Carter. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales. Technical report, Center for Environmental Research and Technology, Riverside, California 92521, July 2008.
- [2] IUPAC. Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Technical report, IUPAC subcomite on gas kinetic data Evaluation for Atmospheric Chemistry, March 2005.
- [3] M. W. Gery and G. Z. Whitten, J.P. Killus, and M.C. Dodge. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *J. Geophys. Res*, 94:12925–12956, 1989.
- [4] J. Matsumoto, N. Kosugi, A. Nishiyama, R. Isozaki, Y. Sadanaga, S. Kato, H. Bandow, and Y. Kajii. Examination on photostationary state of nox in the urban atmosphere in japan. *Atmospheric Environment*, 40, 2006.
- [5] R. P. Wayne. *Chemistry of the atmospheres*. Oxford University Press, 3ed. edition, 2000.
- [6] J. H. Seinfeld and S. N. Spyros. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, 2 edition edition, September 2006.
- [7] J. H. Seinfeld. Urban air pollution: state of the science. *Science*, 243(4892):745–752, 1989.
- [8] W. R. Stockwell. On the HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> reaction: its misapplication in atmospheric chemistry models. *Journal of Geophysical Research*, 100(D6):11695–11698, 1995.
- [9] M. Lee, B. G. Heikes, and D. W. Sullivan. Hydrogen peroxyde and organic hydroperoxide in the troposphere: a review. *Atmospheric Environment*, 34:3475–3494, 2000.
- [10] B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts. *Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments and applications*. Academic press, 2000.
- [11] R. Atkinson. Atmospheric chemistry of VOSs and NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Environment*, 34(12-14):2063 – 2101, 2000.
- [12] R. Chirico, P. F. DeCarlo, M. F. Heringa, T. Tritscher, R. Richter, A. S. H. Prevot, J. Dommen, E. Weingartner, G. Wehrle, M. Gysel, M. Laborde, and U. Baltensperger. Impact of after-treatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10:16055–16109, 2010.

- [13] S. D. Reynolds, P. M. Roth, and J. H. Seinfeld. Mathematical modeling of photochemical air pollution-I : Formulation of the model. *Atmospheric Environment* (1967), 7(11):1033 – 1061, 1973.
- [14] G. J. McRae and J. H. Seinfeld. Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution–II. evaluation of model performance. *Atmospheric Environment*, 17(3):501–522, 1967.
- [15] J. Liang and M. Z. Jacobson. Comparison of a 4000-reaction chemical mechanism with the carbon bond IV and an adjusted carbon bond IV-Ex mechanism using smvgear II. *Atmospheric Environment*, 34(18):3015 – 3026, 2000.
- [16] A. G. Russell, W. P. L. Carter, B. E. Croes, and J. H. Seinfeld. *Ozone control and VOC Reactivity*. Wiley, 1997.
- [17] M.C.Dodge. Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review. *Atmospheric Environment*, 34:2103–2130, 2000.
- [18] M. W. Gery, G. Z. Whitten, and J. P. Killus. Development and testing of the CBM-IV for urban and regional modeling. Technical report, Systems Applications, Inc., Atmospheric Research Laboratory office of research and development, U. S. Environmental Protection Agency, 1988.
- [19] R. Simonaitis, J. F. Meagher, and E. M. Bailey. Evaluation of the condensed carbon bond (CB-IV) mechanism against smog chamber data at low VOC and NO<sub>x</sub> concentrations. *Atmospheric Environment*, 31(1):27 – 43, 1997.
- [20] W. R. Stockwell, F. Kirchner, M. Kuhn, and S. Seefeld. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.*, 102:25847–25879, 1997.
- [21] W. R. Stockwell, P. Middleton, J. S. Chang, and X. Tang. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *J. Geophys. Res.*, 95(D10):16,343–16,363, February 1990.
- [22] W. P. L. Carter and F. W. Lurmann. Evaluation of a detailed gas-phase atmospheric reaction mechanism using environmental chamber data. *Atmospheric Environment*, 25(12):2771–2806, 1991.
- [23] A. C. Heard, M. J. Pilling, and A. S. Tomlin. Mechanism reduction techniques applied to tropospheric chemistry. *Atmospheric Environment*, 32:1059–1073, 1998.
- [24] L. E. Whitehouse, A. S. Tomlin, and M. J. Pilling. Systematic reduction of complex tropospheric chemical mechanisms, part I: sensitivity and time-scale analyses. *Atmos. Chem. Phys.*, 4:2025–2056, 2004.
- [25] L. E. Whitehouse, A. S. Tomlin, and M. J. Pilling. Systematic reduction of complex tropospheric chemical mechanisms, part II: Lumping using a time-scale based approach. *Atmos. Chem. Phys.*, 4:2057–2081, 2004.
- [26] S. H. Lam and D. A. Goussis. Chapter10: Conventional asymptotics and the computational singular perturbation method for simplified kinetics modeling. Technical report, Princeton University, Princeton, New Jersey, 1996.



- [27] S. H. Lam and D. A. Goussis. The CSP method for simplifying kinetics. *Int. J. of Chem. Kinetics*, 26:461–468, 1994.
- [28] A. Massias, D. Diamantis, E. Mastroakos, and D.A. Goussis. An algorithm for the construction of global reduced mechanisms with CSP data. *Combustion and Flame*, 117:685–708, 1999.
- [29] M.K. Neophytou, D.A. Goussis, M. van Loonb, and E. Mastorakos. Reduced chemical mechanisms for atmospheric pollution using computational singular perturbation analysis. *Atmospheric Environment*, 38:3661–3673, 2004.
- [30] C. Treviño and F.Méndez. Simplified model for the prediction of ozone generation in polluted urban areas with continuous precursor species emissions. *Atmospheric Environment*, 33:1103–1110, 1999.
- [31] T. Lu and C. K. Law. A criterion based on computational singular perturbation for the identification of quasi steady state species: A reduced mechanism for methane oxidation with no chemistry. *Combustion and Flame*, 154:761–775, 2008.
- [32] G. Z. Whitten and H. Hogo. Mathematical modeling of simulated photochemical smog. Technical report, EPA/600/3-77/011, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1977.
- [33] G. Z. Whitten, H. Hogo, and J. P. Killus. The carbon-bond mechanism: a condensed kinetic mechanisms for photochemical smog. *Sci. Technol.*, 14:699, 1980a.
- [34] G. Z. Whitten, J. P. Killus, and H. Hogo. Modeling of simulated photochemical smog with kinetic mechanisms. Technical report, EPA/600/3-80/028a U. S. Environmental Protection Agency, 1980b.
- [35] J. P. Killus and G. Z. Whitten. Technical discussion relating to the use of the carbon-bond mechanism in ozim/ekma. Technical report, Systems Applications, Inc., San Rafael, CA, 1984.
- [36] G. Z. Whitten, J. P. Killus, and R. G. Johnson. Modeling of auto exhaust smog chamber data for ekma development. Technical report, EPA/600/3-85/025 U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1985a.
- [37] G. Z. Whitten, J. P. Killus, and R. G. Johnson. Development of a chemical kinetic mechanism for the use for the EPA regional oxidant model. Technical report, EPA/600/3-85/026, Research Triangle Park, NC, 1985b.
- [38] G. Yarwood, M. Yocke, and G. Z. Whitten. Updates to the carbon-bond chemical mechanism: CB05. Technical report, U. S. Environmental Protection Agency, December 2005.
- [39] S. P. Snader, R.R.Friedl, A. R. Ravishankara, D. M. Golden, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, R. E. Huie, M. J. Molina, V. L. Orkin, and B. J. Finlayson-Pitts. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. JPL Publication 06-2, 2008.
- [40] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe. IUPAC subcommittee for gas kinetic data evaluation,. *Atmos. Chem. Phys.*, 4:1461–1738, 2004.
- [41] M. J. Molina and Luisa T Molina. Megacities and atmospheric pollution. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 54(6):644, Jun 2004.

- [42] M. Jacobson. *Fundamentals of Atmospheric Modelling*. Cambridge University Press, 1999.
- [43] S. H. Lam. Singular perturbation for stiff equations using numerical methods. In *Recent Advances in the Aerospace Sciences*, Corrado Casci, Ed, pages 3–20. Plenum Press, 1985.
- [44] S. H. Lam and M. Smooke D. A. Goussis, Lectures notes in physics. in *Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames, Chapter 10: Conventional asymptotics and computational singular perturbation for simplified kinetics modeling*, volume 384. Springer Verlag, 1991.
- [45] S. H. Lam. Using csp to understand complex chemical kinetics. Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Princeton University, September 1992.
- [46] S. H. Lam. Using CSP to understand complex chemical kinetics. *Combustion Science Technology*, 89(5-6):375–404, 1993.
- [47] J.-Y. Chen. A general procedure for constructing reduced reaction mechanisms with given independent relations. *Combustion Science Technology*, 57,1-3:89–94, 1998.
- [48] S. H. Lam. Reduced chemistry modeling and sensitivity analysis. Technical report, Princeton University, Princeton, New Jersey, April 20 1995.
- [49] J. A. Christiansen. Kgl. dansk. videnskab. selsk. *Math.-fys. Medd*, 1(14), 1919.
- [50] K. F. Herfeld. *Ann. Physik*, 56(636), 1919.
- [51] M. Polanyi. *Elektrochem*, 26(50), 1920.
- [52] T. Lovas, P. Amneus, F. Mauss, and E. Mastorakos. Comparison of automatic reduction procedures for ignition chemistry. In *Proceedings of the Combustion Institute 29*, pages 1–100, 2002.
- [53] L. K. Whalley and K. L. Furneaux et al. The chemistry of OH and HO<sub>2</sub> radicals in the boundary layer over the tropical atlantic ocean. *Atmos. Chem. Phys.*, 10:1555–1576, 2010.



REDUCCION DE UN MODELO  
ATMOSFERICO PARA LA ZMVM

En México, D.F., se presentaron a las 10:00 horas del día 28 del mes de febrero del año 2011 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. ANA MARIA FRANCISCA VIVIER JEGOUX  
DRA. SARA MARIA TERESA DE LA SELVA MONROY  
DR. LUIS GERARDO RUIZ SUAREZ  
DR. JOSE AGUSTIN GARCIA REYNOSO  
DRA. ROSA MARIA VELASCO BELMONT



M. A. MORA

MARCO ANTONIO MORA RAMIREZ  
ALUMNO

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)  
DE: MARCO ANTONIO MORA RAMIREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES  
HEREDIA

PRESIDENTA

DRA. ANA MARIA FRANCISCA VIVIER  
JEGOUX

VOCAL

DRA. SARA MARIA TERESA DE LA SELVA  
MONROY

VOCAL

DR. LUIS GERARDO RUIZ SUAREZ

VOCAL

DR. JOSE AGUSTIN GARCIA REYNOSO

SECRETARIA

DRA. ROSA MARIA VELASCO BELMONT