

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN



INFORME FINAL DE INVESTIGACIÓN

**“MODELAMIENTO DE LA DISPERSIÓN DE CONTAMINANTES
GASEOSOS EN AIRE”**

LUÍS CARRASCO VENEGAS

CALLAO - 2022

PERÚ

A handwritten signature in blue ink, appearing to be "Luís Carrasco Venegas".

DEDICATORIA

A mi amada familia:
quienes son la fuerza
impulsora para seguir
esforzándome en mi desarrollo
personal y contribución a la ciencia.



AGRADECIMIENTO

A la Facultad de Ingeniería Química
de la Universidad Nacional del Callao
por darme la oportunidad de desarrollarme
profesionalmente y descubrir mi afición
a la ciencia.

A Tania Rodríguez Flores y Leslie Sánchez
Calzada
por su decidido apoyo en el desarrollo de la
presente investigación



TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
I.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	4
1.1 Descripción de la realidad problemática	4
1.2 Formulación del problema.....	4
1.2.1 Problema General.....	5
1.2.2 Problemas Específicos.....	5
1.3 Objetivos.....	5
1.3.1 Objetivo General	5
1.3.2 Objetivo Específico	5
1.4 Limitantes de la investigación	6
II.- MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Antecedentes.....	7
2.1.1 Antecedentes internacionales	7
2.1.2 Antecedentes nacionales	8
2.2 Bases teóricas	9
2.2 Base conceptual.....	15
2.2.1 El principio de conservación de cantidad de movimiento.....	15
2.2.2 Los modelos de dispersión euleriana	22
2.2.3 Los modelos de dispersión gaussiana	26
2.4 Definición de términos básicos	53
III. HIPÓTESIS Y VARIABLES.....	54
3.1 Hipótesis y variables.....	54
3.2 Definición conceptual de las variables	54
3.2.1 Operacionalización de las variables	55
IV. DISEÑO METODOLOGICO	57
4.1 Tipo y diseño de la Investigación	57
4.2 Método de investigación.....	57



4.3 Población y muestra	58
4.4 Lugar de estudio	58
4.5 Técnicas e instrumentos de recolección de datos	58
4.6 Análisis y procesamiento de datos	59
V.- RESULTADOS	60
5.1 Resultados descriptivos	60
5.2 Resultados inferenciales	61
5.3 Otro tipo de resultados estadísticos, de acuerdo con la naturaleza del problema y la hipótesis.....	61
5.3.1 Desarrollo de modelos de dispersión euleriana.....	61
5.3.2. Desarrollo de los modelos de dispersión lagrangianos	106
VI.- DISCUSION DE RESULTADOS	121
CONCLUSIONES	123
RECOMENDACIONES	124
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	125
ANEXO	129



TABLA DE FIGURAS

Figura 1: Distintas definiciones de volumen de control.....	15
Figura 2: Esquema del volumen de control aplicado a un fluido.	17
Figura 3: Ilustración de la derivada parcial, total y material	20
Figura 4: Flujo de contaminante atmosférico.....	22
Figura 5: Esquema del volumen de control.....	24
Figura 6: Esquema del modelo de dispersión gaussiana visto desde el punto de vista lagrangiano.	27
Figura 7: Esquema general de dispersión gaussiana en presencia de la cresta de una montaña cercana. 28	
Figura 8: Información de remolinos a sotavento de un acantilado.....	29
Figura 9: Patrones de circulación del gas contaminante durante la noche y el día.....	30
Figura 10: Efectos de grandes masas de agua locales.....	31
Figura 11: Perfiles de concentración de los contaminantes como función de la distancia x.....	33
Figura 12: Dispersión gaussiana de un contaminante.....	34
Figura 13: Sistema de coordenadas y reflexión sobre el terreno del desarrollo de un penacho.....	35
Figura 14: Distribución de la pluma gaussiana en una fuente fija.....	38
Figura 15: Sistema de referencia para los cálculos de dispersión.....	39
Figura 16: Nomogramas para el cálculo de los coeficientes de las dispersiones normales.....	40
Figura 17: Gradiente de la temperatura según la clase de atmosfera.....	42
Figura 18: Evolución del gradiente de temperatura como función de la hora del día.....	43
Figura 19: Tipos de Penacho según la clasificación de Pasquill y Giffor.....	47
Figura 20: Diagrama del modelo de dispersión de caja y sus variables.....	63
Figura 21: Esquema de un periodo de distribución de la capa de aire en un periodo normal y uno de inversión térmica.....	63
Figura 22: Perfil de temperatura durante los diversos periodos del día y la noche.....	64
Figura 23: Perfil de concentración del dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, ozono y acetaldehído.....	67
Figura 24: Perfil de concentración del oxígeno monoatómico y los radicales oxidrilo e hidroperóxido.....	67
Figura 25: Perfil de concentración del dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, ozono y acetaldehído.....	71
Figura 26: Perfil de concentración del radical oxidrilo.....	71
Figura 27: Perfil de concentración del dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, ozono y acetaldehído.....	75
Figura 28: Perfil de concentración de los radicales oxidrilo e hidroperóxido.....	75
Figura 29: Perfil de concentración del dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, ozono y acetaldehído en algunos puntos como función del tiempo.....	83
Figura 30: Perfil de concentración de los radicales oxidrilos, hidroperóxido y oxígeno atómico en algunos puntos como función del tiempo.....	84
Figura 31: Perfil de concentración del dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, ozono y acetaldehído en función del tiempo.....	93

Figura 32: Perfil de concentración de los radicales oxidrilos, hidroperóxido y oxígeno atómico en algunos puntos como función del tiempo.	94
Figura 33: Mecanismo de formación de smog fotoquímico compuesta por 52 reacciones químicas y fotoquímicas.	100
Figura 34: Perfil de concentración temporal del dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, etino y olefinas.	105
Figura 35: Perfil de concentración temporal del peróxido de hidrógeno, hidrógeno, formaldehído, aldehídos(R-CHO), ácido nítrico, acetileno y olefinas.	105
Figura 36: Perfil de concentración temporal del peróxido de acetil nitrilo (PAN), nitrato de alquil peróxido (RO ₂ NO ₂), nitrito de alcoxido (RONO), nitrato de alcóxido (RONO ₂), aromáticos (ARO).	106
Figura 37: Desviaciones normales para el cálculo de las desviaciones normales.	108
Figura 38: Parámetros atmosféricos del modelo gaussiano.	118
Figura 39: Parámetros de la fuente de emisión.	119
Figura 40: Parámetros para el cálculo de la desviación.	119
Figura 41: Perfiles de concentración del contaminante en función a la distancia.	120

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Principales características de los modelos de dispersión.	14
Tabla 2: Clases de atmósfera según su estabilidad (Turner).	40
Tabla 3: Categorías de estabilidad.	41
Tabla 4: Categoría de estabilidad según Pasquill y Gifford.	41
Tabla 5: Valores de los parámetros para estimar de la ecuación (51).	44
Tabla 6: Valores de los parámetros para estimar de la ecuación (52).	44
Tabla 7: Valores de las constantes para el cálculo de σ_y y σ_z como una función de la distancia y de la estabilidad atmosférica.	45
Tabla 8: Valores de las constantes para la ecuación (86).	45
Tabla 9: Matriz de consistencia.	56
Tabla 10: Modelo cinético y constantes de velocidad de reacción químicas y fotoquímicas.	94
Tabla 11: Principales ecuaciones para el cálculo de los perfiles de concentración estacionarios de un modelo de dispersión gaussiano.	107
Tabla 12: Parámetros para el cálculo de las desviaciones normales en función al tipo de estabilidad. ...	108
Tabla 13: Valores de las constantes para el cálculo de σ_y y σ_z como una función de la distancia y de la estabilidad atmosférica.	109
Tabla 14: Clases de atmósfera según su estabilidad (Turner).	109
Tabla 15: Categoría de estabilidad según Pasquill y Gifford.	110
Tabla 16: Categorías de estabilidad atmosférica.	110
Tabla 17: Valores de las constantes para la corrección de la velocidad del gas.	111
Tabla 18: Ecuaciones para el cálculo de la elevación de la pluma.	112
Tabla 19: Resultado de la ejecución del modelo gaussiano.	116
Tabla 20: Especies químicas en fase gaseosa utilizadas en este trabajo.	130

Tabla 21: Reacciones en fase gaseosa (del mecanismo químico RADM2, Stockwell et al., 1990) utilizado en este trabajo con un coeficiente de velocidad $k(T) = Ae^{-B/T}$ T es la temperatura en Kelvin, las unidades de A son $cm^3 s^{-1}$ para reacciones de segundo orden y para reacciones de tercer orden, las unidades de B son Kelvin. 131

Tabla 22: Reacciones en fase gaseosa (del mecanismo químico RADM2, Stockwell et al., 1990)..... 132

Tabla 23: Reacciones unimoleculares en fase gaseosa y coeficientes de velocidad (del mecanismo químico RADM2, Stockwell et al., 1990)..... 132

Tabla 24: *Reacciones en fase gaseosa y coeficientes de velocidad (del mecanismo químico RADM2, Stockwell et al., 1990) utilizado en este trabajo con expresiones de tasa especiales. T es la temperatura en Kelvin y $[M]$ la concentración de moléculas de aire en cm^{-3} 133*

Tabla 25: Reacciones de oxidación de DMS. T es la temperatura en K. 133

Tabla 26: Reacciones de fotodisociación, secciones transversales y rendimientos cuánticos (del RADM2 mecanismo químico, Stockwell et al., 1990)..... 134

Tabla 27: Constantes de velocidad de reacción del impacto de hidrocarburos biogénicos en la química de la troposfera. 135

TABLA DE PROGRAMAS

Programa 1: Modelo de caja cerrada y una cinética simple..... 66

Programa 2: Modelo de caja abierta y una cinética simple. 69

Programa 3: Modelo de caja abierta con emisión para una cinética simple..... 73

Programa 4: Modelo de caja abierta con advección en la dirección x y una cinética simple. 78

Programa 5: Modelo de caja abierta con advección y difusión en la dirección x para cinética simple. 87

Programa 6: Modelo de caja abierta para una cinética compleja. 101

Programa 7: Modelo de dispersión gaussiana. 114



RESUMEN

El presente trabajo consiste en el modelamiento matemático para la determinación del destino de los contaminantes que son generados en las fuentes de emisión y son transportados hacia la atmosfera. Dependiendo de los datos que se dispone y los objetivos del modelamiento, se puede implementar los modelos euleriano y lagrangiano (gaussiano). El modelo euleriano tiene la gran ventaja de que se pueden introducir reacciones químicas en el proceso de dispersión; sin embargo, dependiendo del número de ecuaciones, si se considera el transporte por advección y difusión tridimensional, este número será muy grande, lo cual restringirá su uso debido al desbordamiento de la capacidad del software. El modelo gaussiano resulta ser más fácil de implementar; sin embargo, su dificultad radica en que no se puede introducir las reacciones químicas y fotoquímicas que se dan en la atmosfera entre los propios gases contaminantes y el aire; además se requiere de una gran cantidad de información de las condiciones atmosféricas y de las fuentes de emisión. Se ha elaborado una serie de programas para casos particulares de modos de dispersión tanto desde el punto de vista euleriano como desde el punto de vista gaussiano. En cada caso se ha tenido en cuenta el cumplimiento de las ecuaciones de conservación de materia como base y en cada tipo de modelamiento se requirió datos específicos. Se ha elaborado una serie de curvas que reflejan el comportamiento de cada uno de los componentes en la atmosfera. En el caso euleriano, se determina la concentración de los contaminantes en función a la hora del día y en el caso gaussiano se considera un régimen estacionario y se determina la concentración en función a los ejes coordenados. Este trabajo es una contribución fundamental a los modelos que consideran reacciones químicas, pues la mayoría de los trabajos desarrollados en este campo se orientan principalmente al caso del modelo gaussiano.

Palabras claves: modelamiento, simulación, euleriano, gaussiano, dispersión de contaminantes gaseosos.



ABSTRACT

The present work consists of the mathematical modeling for the determination of the destiny of the contaminants that are generated in the emission sources and are transported towards the atmosphere. Depending on the data available and the modeling objectives, Eulerian and Lagrangian (Gaussian) models can be implemented. The Eulerian model has the great advantage that chemical reactions can be introduced into the dispersion process; however, depending on the number of equations, if three-dimensional advection and diffusion transport is considered, this number will be very large, which will restrict its use due to software overflow capacity. The Gaussian model turns out to be easier to implement; however, its difficulty lies in the fact that the chemical and photochemical reactions that do occur in the atmosphere between the polluting gases themselves and the air cannot be introduced; In addition, a large amount of information is required on atmospheric conditions and emission sources. A series of programs have been developed for particular cases of dispersion modes both from the Eulerian point of view and from the Gaussian point of view. In each case, compliance with the equations of conservation of matter has been taken into account as a basis and in each type of modeling specific data was required. A series of curves has been developed that reflect the behavior of each of the components in the atmosphere. In the Eulerian case, the concentration of pollutants is determined as a function of the time of day and in the Gaussian case, a stationary regime is considered and the concentration is determined as a function of the coordinate axes. This work is a fundamental contribution to the models that consider chemical reactions, since most of the works developed in this field are mainly oriented to the case of the Gaussian model.

INTRODUCCIÓN

Diversos procesos naturales y antropogénicos como consecuencia de sus interacciones generan una serie de consecuencias adversas a los ecosistemas en general; una de estas consecuencias son las emisiones de diversos gases que por lo general contienen pequeñas cantidades de contaminantes gaseosos primarios y/o partículas suspendidas. Dependiendo de las condiciones atmosféricas, estos materiales pueden permanecer en un lugar por un determinado periodo o dispersarse a otras zonas como consecuencia de los vientos predominantes. Por otro lado, durante los periodos de inversión térmica, todos estos materiales se combinan químicamente y forman el denominado smog fotoquímico compuesto por los gases primarios de provenientes de la contaminación, y aquellos que se forman por efecto de la radiación solar, denominado como proceso fotoquímico. Por tanto, se requiere conocer el destino de los gases en una determinada locación, principalmente en una zona urbana, donde los efectos adversos por causa de la contaminación son más severos respecto a la salud de las personas.

Uno de los modelos de estudio de dispersión es el modelo gaussiano basado desde el punto de vista lagrangiano; sin embargo, existen modelos basados en el punto de vista de la descripción euleriana del fluido; el desarrollo de la presente investigación permitirá comprender los fenómenos de dispersión de los contaminantes gaseosos.

I.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1 Descripción de la realidad problemática

En forma general, la contaminación de los suelos, el agua y el aire proviene de dos fuentes principales: la contaminación por procesos naturales y la contaminación debido a la actividad antropogénica.

La contaminación natural se debe fundamentalmente a la actividad volcánica, los incendios de los bosques, la descomposición de la materia orgánica, los vientos, etc. que emiten principalmente una serie de gases tóxicos y material particulado, los cuales están presentes en la atmosfera y generan daños al ecosistema y muchas veces provocan la muerte de personas y animales, y, además, los denominados refugiados ambientales.

Por otro lado, la contaminación antropogénica es debida a la actividad del hombre; actividades tales como el transporte, la ganadería (fuente principal de emisiones de metano), la industria, la actividad domestica diaria entre otras.

Estos contaminantes, que son emitidos directamente de las fuentes, se denominan contaminantes primarios; estos en la atmosfera en presencia de la radiación solar, interactúan entre sí y se transforman en otros productos de mayor toxicidad y son los denominados contaminantes secundarios, los cuales son los causantes del denominado smog fotoquímico que provoca miles de muertes a nivel mundial.

Se requiere hacer este tipo de estudios para comprender mejor los fenómenos que están involucrados en el proceso de contaminación de la atmosfera baja.

1.2 Formulación del problema

Los contaminantes gaseosos antes mencionados, dependiendo de las condiciones atmosféricas pueden dispersarse rápidamente o permanecer por mucho tiempo, por ejemplo, cuando se presentan los episodios de inversión térmica. En base a estas condiciones atmosféricas hay una serie de modelos de dispersión de contaminantes tales como el modelo gaussiano que no considera las interacciones químicas y fotoquímicas, solo el transporte adjetivo y difusivo; por otro lado están los modelos tipo caja que si consideran las reacciones químicas que se generan; sin embargo, muchas veces la limitante de este modelo precisamente es el conocimiento de la cinética de la reacción, las cuales muchas veces no están disponibles, pues los diferentes tipos de contaminantes presentes

condicionan este conocimiento. Sin embargo, es preciso conocer los diferentes modelos de dispersión existentes y sus posibilidades de implementación que permitan desarrollar algunas simulaciones de episodios de contaminación.

1.2.1 Problema General

¿Cómo deberá ser modelado los procesos de dispersión de contaminantes gaseosos en el aire?

1.2.2 Problemas Específicos

- ✓ ¿Cuáles son los parámetros requeridos para el modelamiento?
- ✓ ¿Cuáles son los modelos de dispersión disponibles para la dispersión de contaminantes gaseosos?

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Modelar los procesos de dispersión de contaminantes gaseosos en el aire

1.3.2 Objetivo Específico

- ✓ Determinar cuáles son los parámetros requeridos para el modelamiento de la dispersión de contaminantes.
- ✓ Determinar cuáles son los modelos de dispersión más comunes aplicado al proceso de dispersión de contaminantes gaseosos.

Justificación

El desarrollo de la presente investigación contribuirá al conocimiento de los procesos químicos y fotoquímicos que ocurren en la atmosfera y el destino de estos durante la emisión, cuando se producen corrientes de aire o en ausencia de ellas. También tendrá como aporte académico la sistematización de la información respecto a los modelos de dispersión existentes, así como la propuesta de otros modelos. Con estos modelos se desarrollarán una serie de programas de calculo que permitirán obtener perfiles espaciales y/o temporales de contaminación ocasionado por gases provenientes principalmente de la actividad industrial: Asimismo se hará el cálculo de la altura de una chimenea para una dispersión apropiada de sus gases emitidos a la atmosfera. En resumen, se tendrá lo siguiente:

- ✓ Permitirá conocer los parámetros atmosféricos y cinéticos

- ✓ Sistematizar los modelos existentes, y a la vez hacer aportes
- ✓ Predecir la concentración espacial y/o temporal de los contaminantes
- ✓ Permitirá generar un material de estudio sistematizado, útil para estudiantes de pregrado y posgrado.

1.4 Limitantes de la investigación

Limitante teórica

Dado que este trabajo es no experimental, la principal limitante será obtener una literatura especializada que contengan los datos cinéticos de los procesos químicos y fotoquímicos que ocurren en la atmosfera; estos datos son obtenidos a partir de trabajos experimentales y se encuentran en artículos que tienen costos elevados; por lo demás, mucho dependerá de la pericia del investigador.

Limitante temporal

No aplica

Limitante espacial

No aplica

II.- MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

2.1.1 Antecedentes internacionales

Pereira (2017), desarrollo la investigación denominada: “*Simulación de la dispersión de contaminantes en la atmósfera de una planta de generación de electricidad a biomasa*”. Empleo ecuaciones gaussianas apropiadas para gases y partículas en diferentes categorías de estabilidad atmosférica y las correcciones que corresponden, considerando la rosa de vientos, distribución de sus direcciones prevalentes, elevación del penacho y flujos máxicos entre otros, lo que le permitió predecir y evaluar los impactos ambientales, plantear medidas de mitigación y un Programa de Monitoreo Ambiental (PMA).

Manzur, et al. (2017), aborda la temática de la contaminación atmosférica y considera la concentración de contaminantes como un indicador ambiental, por lo tanto, su determinación resulta una herramienta indispensable para conocer la calidad de aire atmosférico y diseñar estrategias de lucha contra la contaminación. El modelo de dispersión gaussiano es de gran aplicación y la ecuación que lo sustenta fueron utilizados en este trabajo para calcular los niveles de inmisión de PM10. Mediante el software MATLAB simularon las concentraciones de inmisión de PM10 para las diferentes clases de estabilidad de Pasquill y distintas velocidades de viento.

McRae et al (1982) en su trabajo denominado *Mathematical of photochemical air pollution*, hacen un amplio análisis de los mecanismos de reacción de la mayoría de los componentes presentes en la atmosfera; presentan un mecanismo de 57 reacciones con sus respectivas constantes cinéticas que permitirán medir la evolución temporal de estos contaminantes desde el punto de vista euleriano.

Cabrera (2012) desarrollo un investigación titulada “Aplicación de un modelo de dispersión atmosférica”, donde realiza la aplicación de un modelo gaussiano llamado SCREEN3 que tiene como parámetros la fuente de emisión, la velocidad de salida de los gases ,la altura de la chimenea ,entre otras ;con ayuda de este modelo realizó el análisis en un terreno

simple y complejo y llegó a la conclusión que los accidentes geográficos de altura, provocan la disminución en la concentración atmosférica de contaminantes, en una distancia comparativa a un terreno simple. Además, la temperatura de salida de la pluma y la velocidad con la que sale de la chimenea, tiene un impacto en la concentración final de la pluma, ya que, al aumentar estos parámetros, disminuye su concentración; y al disminuir la tasa de emisiones también disminuye la dispersión de contaminantes atmosféricos.

Ordoñez et al (2018) “Aplicación de modelos simplificados para la dispersión de contaminantes atmosférico. Caso de estudio”; en donde realizan un análisis comparativo de los diferentes modelos de dispersión atmosférica los cuales son: Berleyand, SCREEN3, Web Gauss. Obtuvieron que las concentraciones máximas obtenidas muestras similitud entre los modelos. Con este trabajo se demuestra que estos simuladores pueden resultar una herramienta valiosa para ser empleadas en las diferentes industrias, con vista evaluar el impacto de las emisiones desde fuente puntuales.

2.1.2 Antecedentes nacionales

Rojas (2017) presenta la tesis para optar el grado de doctor denominada: “*Modelación numérica del transporte de contaminantes atmosféricos y su relación con las condiciones meteorológicas en Lima metropolitana*”, teniendo como objetivo el modelamiento del transporte de partículas PM10 y PM2.5 en Lima Metropolitana y su relación con las condiciones atmosféricas. Para la simulación numérica utilizó el programa científico de código abierto denominado CCATT-BRAMS elaborado en fortran 90 con actualizaciones desarrolladas en INPE/CPTEC (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/Centro de Previsão de Tempo e Estados Climáticos). Los datos iniciales los obtuvo de los registros de las variables meteorológicas y las concentraciones de PM10, PM2.5 y gases; para ello analizo series anuales recientes (2014 al 2015) de datos diarios y horarios tomados de la red de monitoreo de SENAMHI los cuales se denominarán “datos observados”, obtenidos en distintas estaciones de medida en Lima Metropolitana.

Liñán, R. (2017) en su investigación: *Nivel de confiabilidad de la modelación usada en la aplicación de los modelos de dispersión de contaminantes atmosféricos en los estudios de impacto ambiental en el Perú 2005-2010*, analiza el uso o la aplicación de Modelos de Dispersión de Contaminantes Atmosféricos (MOCA) en los Estudios de Impacto

Ambiental (EIA) de los proyectos de inversión sometidos al Sistema Nacional de Evaluación de Impacto Ambiental del Perú (SEIA), entre los años 2005 y 2010. Realizo mediante la revisión sistemática de dichas aplicaciones; así como a través de entrevistas a profesionales involucrados, tanto ejecutores como evaluadores.

La Dirección General de Salud Ambiental DIGESA (2011) presenta el “*Estudio de saturación Lima Metropolitana y Callao Año 2011*”. En este estudio la Dirección general de Salud Ambiental evaluó en las temporadas de verano e invierno del año 2011 la calidad del aire en Lima y Callao identificando 47 puntos de monitoreo.

Carrillo, R. (2009) en su investigación: “*Evaluación de la eficiencia de modelos de dispersión de contaminación atmosférica de una fuente puntual.*”, desarrollada en la Universidad Agraria la Molina plantea conocer la eficiencia de modelos empleados como el ISCST3, APC-2 y MODICA, respecto al comportamiento de los contaminantes en los alrededores de la planta de Cementos Lima.

Baldarrago, J. (2017) en su investigación: “*Eficacia del modelo CALINE4 en la evaluación de la dispersión de monóxido de carbono: parque automotor, distrito de Santa Anita*”, determino la eficacia del modelo de dispersión atmosférica CALINE4 en la simulación de dispersión de monóxido de carbono producido por el parque automotor en base a la comparación de resultados modelados y reales mediante el uso de indicadores estadísticos como el BIAS y el error relativo con la finalidad de conocer el sesgo de dichos valores.

2.2 Bases teóricas

Según IDEAM (s. f.) el modelamiento de los procesos de dispersión se clasifica considerando una serie de criterios tales como:

Según su alcance o escala espacial

Modelos ‘street canyon’: es la más pequeña de las escalas la misma que tiene un alcance de una calle o avenida; se puede asimilar la influencia que tienen los edificios

Modelos locales: hasta 15-20 km de la fuente emisora. Estos modelos tienen un alcance corto conocido como meso escala α conocido como "*short-range*". Para su resolución se hace referencia a un sistema de coordenadas.

Modelos de escala regional: entre 20 y 500 km en horizontal, y de 5 a 10 km respecto a la altura; es decir a nivel de la troposfera; el rango es de meso escala β conocido como "*médium-range*". En este rango se debe tener en cuenta las reacciones químicas y fotoquímicas generadas entre los componentes primarios; también se toma en cuenta los procesos meteorológicos producidos en el ambiente tales como brisas marinas y la topografía del suelo. En esta escala se sitúan los problemas de calidad del aire y su resolución respecto al espacio es de 0.5 a 5 km.

Modelos de escala sinóptica: Se considera a partir de los 500 km, y de 20 km en altura. Corresponde con los fenómenos de contaminación de rango espacial largo en la meso escala α y la macro escala β , considerando la meteorología se conoce como ("*long-range*"). En esta escala espacial cobran importancia los fenómenos meteorológicos de gran escala y los efectos de deposición y transformación de especies químicas. Su resolución espacial es del orden de 20-80 km. (IDEAM, s. f.)

Modelos para estudiar los efectos globales de la contaminación atmosférica: estos modelos son usados para estudiar los fenómenos que afectan a toda la atmósfera terrestre; como ejemplo, la acumulación del dióxido de carbono y/o metano con el consiguiente incremento del efecto invernadero. Se corresponden con la macro escala α meteorológica. Su escala espacial es de 40000 km, y de 20 km en altura, con una resolución espacial es del orden de $5^\circ \times 5^\circ$. Se les denomina '*Global circulación models or general circulation models*' (GCM).

Según la escala temporal:

Modelos climatológicos: se aplican a períodos de tiempo cortos que pueden ser de un mes, un trimestre, un semestre y hasta de un año; se denominan de "*long-term*". Estudian la contaminación atmosférica de tipo permanente, que es aquella que se repite regularmente a lo largo del tiempo (ciclo anual) en las condiciones de dispersión más habituales que se presentan en una determinada zona.

Modelos episódicos: estos modelos se aplican a intervalos temporales desde una hora hasta pocos días y se les conoce como "*short-term*". Estudian la contaminación atmosférica de tipo agudo o episódico, que es la que presenta en un momento determinando, dentro de un ciclo diario o de varios días, y debido a una determinada situación meteorológica específica que puede repetirse periódicamente. (IDEAM, s.f.)

Según la forma de calcular el campo de vientos:

De diagnóstico: Ubican los valores del vector viento en una determinada zona de estudio; además toman en cuenta la adecuación a la topografía. Mediante un procedimiento de aproximaciones e interpolación se obtiene un campo inicial, el cual se modifica para el cumplimiento de los principios físicos como la ley de la conservación de materia, los cuales se denominan modelos consistentes en masa. También existen los modelos de diagnóstico lineal aplicables a una topografía plana y para condiciones atmosféricas de estabilidad neutra o estable. (IDEAM, s.f.)

De pronóstico: estos modelos predicen el campo de vientos futuro, así como otras importantes variables meteorológicas como la temperatura, humedad etc. a partir de unas determinadas condiciones iniciales, resolviendo para ello se resuelven la ecuación de continuidad, conservación de la cantidad de movimiento, conservación de la energía y la ecuación de estado correspondiente. Necesitan un conjunto de datos meteorológicos iniciales y de contorno significativo. A pesar de su complejidad se están utilizando cada vez más de una forma operacional. También son llamados modelos de tipo CFD (computational fluid dynamics).

Según su dimensión:

Modelos unidimensionales: en estos modelos se suponen la velocidad del viento constante en todo el dominio de aplicación.

Modelos bidimensionales: en estos modelos se considera que la velocidad del viento depende de la posición, pero la componente vertical del mismo se supone nula. Necesitan procesadores meteorológicos que realicen un tratamiento de datos con el objeto de proporcionar el vector campo de vientos en la zona de estudio.

Modelos tridimensionales: utilizan un vector campo de vientos tridimensional. Normalmente van asociados a modelos meteorológicos de diagnóstico o pronóstico, que

sean capaces de calcular campos que consideren las componentes horizontales y vertical del viento (IDEAM, s. f.)

Según como se trate la ecuación de la dispersión desde una perspectiva determinista, pueden ser:

Analíticos: estos modelos permiten resolver la ecuación de transporte-difusión después de aplicar una serie de suposiciones importantes, que restringen su marco de aplicación. Un caso particular de solución analítica es la conocida expresión gaussiana, aplicada en los modelos de tipo gaussiano.

Numéricos: se basan en la resolución de las ecuaciones diferenciales que caracterizan los procesos de advección y difusión turbulenta, mediante el uso de los métodos numéricos. Son los que reproducen con más fiabilidad la evolución de los contaminantes, pero tienen el inconveniente de necesitar mucho tiempo de cálculo y datos. Tienen normalmente en cuenta los efectos de la topografía, así como condiciones no homogéneas de la turbulencia. Hay modelos que hacen un tratamiento de contaminantes no reactivos y los que incorporan los procesos químicos y fotoquímicos. (IDEAM, s.f.)

Según el sistema de coordenadas:

Es necesario distinguir que existen dos grupos según el sistema de coordenadas que se usan: los eulerianos y los lagrangianos. (Baldasano,1996; Baldasano et al. 1994)

Los modelos eulerianos usan un sistema de referencia fijo en el espacio para determinar las concentraciones, se pueden distinguir dos tipos.

Modelos de caja (“Box model”) son los modelos más simples, la región a modelizar es tratada como una celda única o caja, limitada por la superficie terrestre en la parte inferior y por la capa de inversión térmica por la parte superior. Los contaminantes emitidos se mezclan de forma homogénea e instantánea en el dominio de estudio considerado y sufren las transformaciones químicas y fotoquímicas descritas en el mecanismo químico adoptado. Se comportan como un “reactor batch”. No consideran la contribución espacial. Otra de sus aplicaciones es estudiar el comportamiento de los contaminantes para un determinado mecanismo químico.

Modelos con discretización espacial, en este tipo de modelos de dispersión fotoquímicos se discretiza la zona geográfica mediante una malla en las cuales se resuelven las

ecuaciones primitivas o de conservación. Se utilizan especialmente para el estudio de casos de contaminación urbana o zonas territoriales, permiten la integración de los modelos cinéticos (p.ej.: reacciones fotoquímicas).

Los modelos lagrangianos "siguen" el movimiento de una parcela de aire, el sistema de coordenadas es móvil; su velocidad se considera igual a la dirección y velocidad media del viento. Se aplican generalmente a una fuente puntual (p.ej.: penacho debido a una chimenea). Se utilizan también para estimar la contaminación a larga distancia. Presentan dificultad para incorporar las fuentes de tipo superficial, así como los modelos cinéticos. Existen dos tipos, los de *bocanadas* ("puff") y los de *partículas* (de tipo matemático). (Baldasaro, 1996)

Uno de los problemas que presentan los modelos eulerianos es la incorporación de ciertas fuentes puntuales para la asimilación del penacho, mejor representados por los modelos de tipo lagrangiano, lo cual se resuelve usando técnicas híbridas. (IDEAM, s.f.)

Una diferencia conceptual del enfoque lagrangiano y euleriano se puede visualizar en: Fluidomanos, (2020), [Video]. YouTube. [Ihttps://www.youtube.com/watch?v=Kg_u-qbjGZI](https://www.youtube.com/watch?v=Kg_u-qbjGZI)

Cabe mencionar que existe otros modelos según el tipo de inventario de emisiones: los "top down" y "bottom up". Un inventario de emisiones que describa la situación a escala nacional o regional usa normalmente un enfoque de tipo "**top-down**". Los inventarios de emisiones a aplicar en los modelos fotoquímicos que deben tener una resolución espacial y temporal alta usan un enfoque "**bottom-up**". Aunque, la metodología usada para establecer el inventario de emisiones de este tipo es normalmente una combinación de ambos enfoques.

El enfoque "**top-down**", calcula las emisiones totales de una zona o región (o de una unidad administrativa); los datos estadísticos necesarios para estimar las emisiones deben ser fiables. Las emisiones calculadas son distribuidas entre las celdas según densidades de tráfico, población, la industria, etc. La ventaja de este enfoque es que se obtiene un inventario global y bastante aproximado, pero muy integrado.

El enfoque "**bottom-up**", consiste en calcular para cada celda, los parámetros que se necesitan para obtener la contribución de cada celda a las emisiones totales, para cada una de los distintos tipos de fuentes emisoras y de cada uno de los contaminantes. Se requiere

información detallada para cada celda sobre: el número de automóviles, tipos de vehículos, el consumo de combustible, el tipo de uso de la tierra, la densidad de la población, etc. Aunque este enfoque permite obtener las emisiones desagregadas geográficamente, su uso es difícil porque exige un número de datos muy elevado con una alta resolución espacial y temporal. Pero es el enfoque que más información proporciona. (IDEAM, s. f.).

Tabla 1:

Principales características de los modelos de dispersión

	Eulerianos	Lagrangiano de bocanada (“puff”)	Lagrangiano de partículas
Transporte	Incorporan detalladamente el campo 3D del flujo Capacidad en incorporar la cizalla del viento	Las bocanadas no están afectadas por la cizalla del viento Dificultad de calcular la trayectoria exacta	Incorporan detalladamente el campo 3D del flujo
Difusión	Resolución espacial demasiado grande para la difusión del penacho cerca de la fuente	Fácil de tratar el penacho cerca de la fuente. A grandes distancias la integridad del caja o penacho es cuestionable debido a vientos no-uniformes	Incorporación detallada del penacho cerca de la fuente Seguimiento de la fuente a grandes distancias
Química	Fácil de utilizar con la teoría K Fácil de incorporar química no-lineal	Sólo pueden utilizar química lineal	Sólo puede utilizar química lineal
Deposición	Fácil de incorporar	Factores que influyen en la deposición, v_g , característicos del suelo necesitan una malla	Factores que influyen en la deposición, v_g , característicos del suelo necesitan una malla
Emisiones	Fácil de incorporar fuentes superficiales	Difícil de incorporar fuentes superficiales	Difícil de incorporar fuentes superficiales
Solución numérica	Requieren un esquema de advección preciso para minimizar difusión numérica	No hay problema con la difusión numérica	No hay problema con la difusión numérica
Requisitos de Cálculo	Precisan gran capacidad de almacenamiento y tiempo de cálculo	Normalmente requieren pocos recursos	Tiempo de cálculo importante en función del número de partículas adoptado
Evaluación del Modelo	Observaciones disponibles en posiciones fijas	Posibles errores al interpolar las concentraciones	Posibles errores al interpolar las concentraciones

Fuente: Adaptado de Baldasano (1994).

2.2 Base conceptual

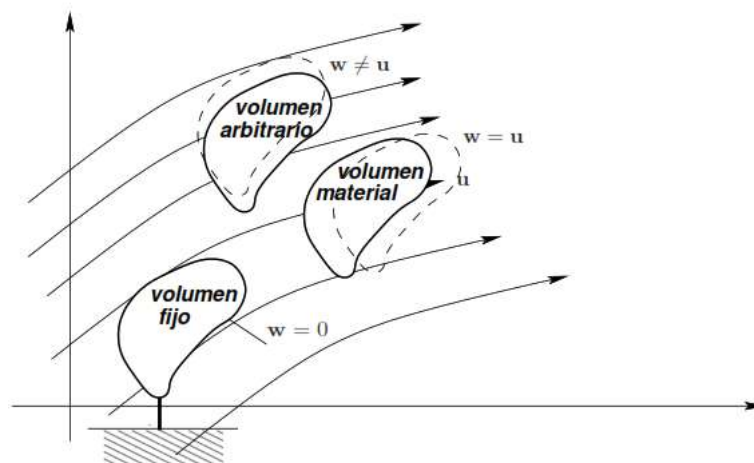
2.2.1 El principio de conservación de cantidad de movimiento

La cantidad de movimiento se denomina también momento lineal o simplemente momento; da una idea de la dificultad de llevar al reposo a un objeto que se está moviendo. Los cambios de cantidad de movimiento se pueden dar por cambios de masa o cambios de velocidad o ambos; por lo general la masa permanece constante y lo que cambia es la velocidad; si hay cambio de velocidad, hay aceleración y si hay aceleración hay una fuerza neta actuando sobre el objeto; pero también depende del tiempo en que actúa la fuerza. Si se aplica una fuerza pequeña durante poco tiempo, habrá un pequeño cambio en la cantidad de movimiento, pero si esa fuerza lo aplico durante un tiempo más largo, el cambio de cantidad de movimiento será mayor; por tanto, la variación de cantidad de movimiento depende de la fuerza y del intervalo de tiempo.

Ahora consideremos un volumen diferencial de fluido dV , tal como se muestra en la Figura 1.

Figura 1:

Distintas definiciones de volumen de control.



Fuente: Nigro et al. (2007).

La figura (1) muestra que hay volúmenes de control fijo y están asociados con el enfoque euleriano; volumen de control móvil que se desplaza a la misma velocidad del fluido y está asociada al enfoque lagrangiano y hay un tercer volumen de control arbitrario.

Según Nigro et al. (2007), la masa contenida en este volumen de control será: $dm = \rho dv$ y su cantidad de movimiento $Vdm = V\rho dv$. La cantidad de movimiento del volumen material se define como: $\iiint_v V\rho dv$; de esta forma el

principio de conservación de cantidad de movimiento se puede escribir tal como indica la ecuación (1)

$$\frac{D}{Dt} \iiint_v V\rho dv = \left[\begin{array}{l} \text{Fuerzas actuando sobre} \\ \text{el volumen material} \end{array} \right] \quad (1)$$

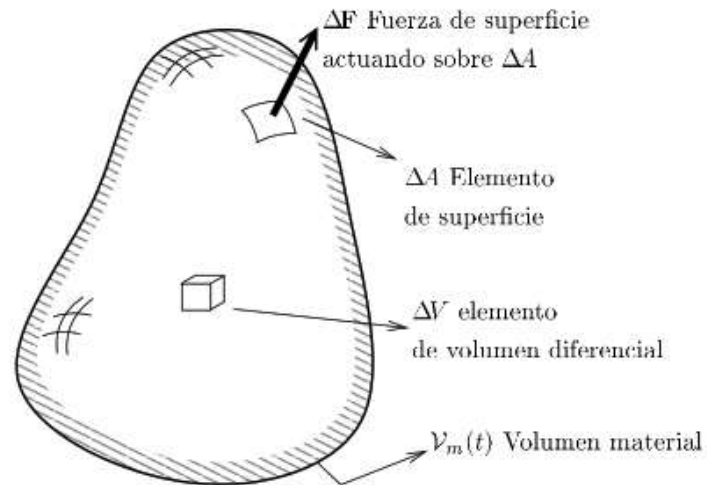
$\frac{D}{Dt}$: Se denomina material o derivada substancial.

El lado izquierdo de (1) corresponde a la cinemática del movimiento, mientras que el lado derecho se hallan las causas del movimiento o fuerzas externas aplicadas al cuerpo.

Hay dos tipos de fuerza: Las fuerzas corporales o volumétricas o de gravitación que actúan sobre la masa del cuerpo y las fuerzas superficiales o de presión que actúan sobre el contorno del sistema, y las fuerzas de fricción, tal como se observa en la Figura 2.

Figura 2:

Esquema del volumen de control aplicado a un fluido.



Fuente: Nigro et al. (2007).

En base a la Figura 2, la ecuación de conservación de cantidad de movimiento se transforma en:

$$\frac{D}{Dt} \iiint_V \rho dv = \iiint_V \rho g dv + \iint_A P d\bar{A} + \iint_A \underline{\underline{\tau}} \cdot d\bar{A} \quad (2)$$

A partir de la ecuación (2) y utilizando el Teorema de Gauss, se obtiene:

$$\rho \frac{DV}{Dt} = \rho g - \nabla P - \nabla \cdot \underline{\underline{\tau}} \quad (3)$$

La ecuación (3) es una forma simplificada de la ecuación de conservación de cantidad de movimiento. Si usamos la ley de viscosidad de Newton, dada por $\underline{\underline{\tau}} = -\mu \nabla V$, la ecuación (3) se transforma en:

$$\rho \frac{DV}{Dt} = \rho g - \nabla P + \mu \nabla^2 V \quad (4)$$

La ecuación (4) es la ecuación de Navier-Stokes (Bird, 1993)

El movimiento del fluido se puede describir en términos de las coordenadas materiales y su relación con las coordenadas espaciales que permiten describir el movimiento del fluido.

Según Nigro et. al (2007), hay dos formas de localizar una partícula de fluido que pertenece a un volumen de control dv .

Una forma es mediante las coordenadas espaciales x, y, z . Asumiendo que en $t=0$, las coordenadas espaciales se hallan localizadas en x_0, y_0, z_0 . Para un tiempo $t > 0$, la posición se puede expresar como:

$$x = x_0 + \int_0^t \left(\frac{dx}{dt}\right)dt \quad y = y_0 + \int_0^t \left(\frac{dy}{dt}\right)dt \quad z = z_0 + \int_0^t \left(\frac{dz}{dt}\right)dt \quad (5)$$

En forma general

$$r = r_0 + \int_0^t \left(\frac{dr}{dt}\right)dt \quad (6)$$

r : Es el vector posición espacial y r_0 es el vector posición material

El sistema de coordenadas espaciales se puede representar en función de las coordenadas materiales y el tiempo.

$$r = f(r_0, t) \quad (7)$$

El punto de vista euleriano es expresado en términos de las coordenadas espaciales y el punto de vista lagrangiano se expresa en términos de las coordenadas materiales.

La derivada temporal del vector r para una partícula de fluido, es la velocidad misma. Dado que la derivada se evalúa con las coordenadas materiales fijas, esta se llama derivada material

$$\left[\frac{dr}{dt}\right]_{r_0} = \frac{Dr}{Dt} = V \quad (8)$$

Ahora veamos las derivadas temporales de una función escalar $S = S(x, y, z, t)$; la derivada temporal viene definida por:

$$\frac{dS}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{[S(t + \Delta t) - S(t)]}{\Delta t} \quad (9)$$

Si S es solo función del tiempo la definición de la ecuación (9) es correcta; mientras que, si S depende del sistema de coordenadas espaciales, entonces la definición es ambigua en los puntos t y $t + \Delta t$.

Consideremos el movimiento de una partícula p ; en base a la ecuación (9), se tiene:

$$\frac{dx_p}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{[x_p(t + \Delta t) - x_p(t)]}{\Delta t} = V_x \quad (10)$$

Supongamos un observador parado sobre la partícula, entonces para el observador, estas coordenadas materiales no cambian, por tanto, la ecuación (10) se transforma en:

$$\frac{Dx_p}{Dt} = \left[\frac{dx_p}{dt} \right]_{r_0} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left[\frac{x_p(t + \Delta t) - x_p(t)}{\Delta t} \right]_{r_0} \quad (11)$$

Supongamos que queremos medir la temperatura de una solución; esta se encuentra en un punto fijo, por lo que su medición esta referida a la derivada temporal

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left[\frac{dT}{dt} \right]_{r_0} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left[\frac{T(t + \Delta t) - T(t)}{\Delta t} \right]_{r_0} \quad (12)$$

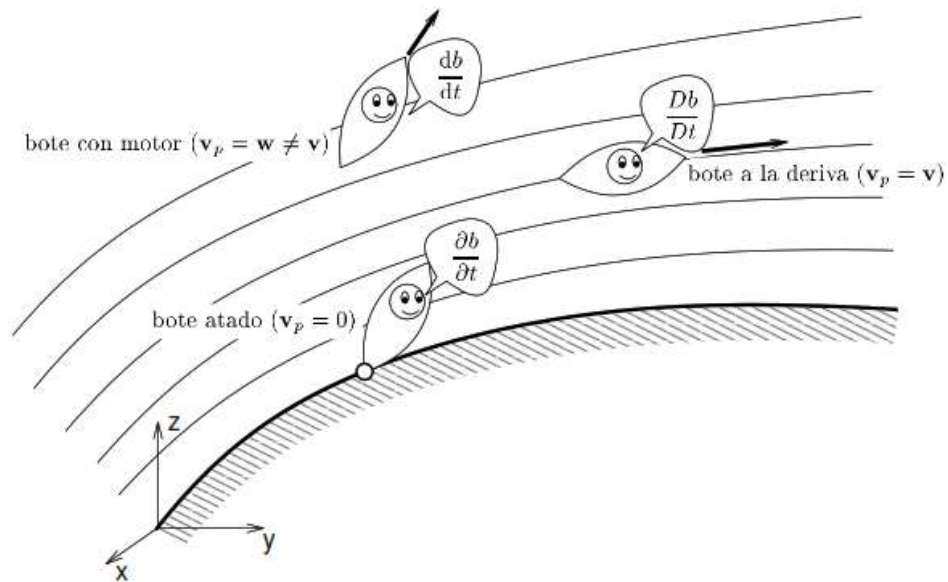
Esta derivada se denomina derivada parcial efectuada fijando las coordenadas espaciales de referencia de la medición, en lugar de las coordenadas materiales. Otro caso sería que se realizara la medición parada sobre un dispositivo que se mueve de una forma arbitraria no manteniendo ni las coordenadas espaciales ni materiales fijas. Esta derivada se denomina derivada total teniendo en

consideración que la velocidad del sistema de medición, W es diferente a la velocidad del fluido, V .

En la figura 3 se esquematiza el significado de la derivada parcial, derivada material o substancial y la derivada total

Figura 3:

Ilustración de la derivada parcial, total y material.



Fuente: Nigro et al. (2007).

Para una interpretación desde el punto de vista matemático, referido a la variable escalar temperatura definida por:

$$T = f(r, t) \tag{13}$$

Si las coordenadas materiales se mantienen fijas, entonces las coordenadas espaciales podemos expresar en términos de los materiales y el tiempo mediante:

$$T = T(\mathbf{r}, t) = T(r(r_0, t), t) = T(x(r_0, t), y(r_0, t), z(r_0, t), t) \quad (14)$$

Hacemos r_0 constante y luego diferenciando:

$$\left[\frac{dT}{dt} \right]_{r_0} = \frac{DT}{Dt} = \left[\frac{\partial T}{\partial x} \times \frac{dx}{dt} \right]_{r_0} + \left[\frac{\partial T}{\partial y} \times \frac{dy}{dt} \right]_{r_0} + \left[\frac{\partial T}{\partial z} \times \frac{dz}{dt} \right]_{r_0} + \left[\frac{dT}{dt} \right]_r \quad (15)$$

Las derivadas de las coordenadas espaciales manteniendo las coordenadas materiales r_0 fijas son las componentes del vector velocidad, mientras que la derivada manteniendo las coordenadas espaciales r fijas es la derivada parcial, luego la ecuación (15) se transforma en:

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial x} \times V_x + \frac{\partial T}{\partial y} \times V_y + \frac{\partial T}{\partial z} \times V_z + \frac{\partial T}{\partial t} \quad (16)$$

La ecuación (16) en su notación vectorial o de Gibbs viene dado por

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla T \quad (17)$$

Considerando que el dispositivo de medición tiene su propio movimiento, las coordenadas materiales no son fijas y las derivadas totales de las coordenadas espaciales respecto al tiempo representan las componentes de la velocidad del dispositivo de medición, \mathbf{W} . (Nigro, 2007; Samano et. al., 2009)

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial x} \times W_x + \frac{\partial T}{\partial y} \times W_y + \frac{\partial T}{\partial z} \times W_z + \frac{\partial T}{\partial t} \quad (18)$$

O mediante una notación vectorial

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{W} \cdot \nabla T \quad (19)$$

Esta última ecuación es más general cumple para $\mathbf{V}=\mathbf{W}$, mientras que la ecuación (17) es válida cuando $\mathbf{W}=0$.

Se procede del mismo modo para una función vectorial como el vector velocidad. La derivada temporal representa la aceleración

$$a = \left[\frac{dV}{dt} \right]_{r_0} = \frac{DV}{Dt} \quad (20)$$

Para un observador con coordenadas espaciales fijas, esta mide la aceleración

$$\left[\frac{dV}{dt} \right]_r = \frac{\partial V}{\partial t} \quad (21)$$

La relación entre ambas derivadas está dada por:

$$\frac{DV}{Dt} = \frac{\partial V}{\partial t} + V \cdot \nabla V \quad (22)$$

Un análisis de la derivada sustancia, derivada total y derivada parcial se puede encontrar en: Fluidomanos, (2020),” Campo de aceleraciones. desde lagrangiano hasta euleriano”, [Video]. YouTube. <https://www.youtube.com/watch?v=opvYs2zmkPc&t=901s>

2.2.2 Los modelos de dispersión euleriana

Hay una variedad de modelos de dispersión basados en la descripción euleriana de la dinámica de un fluido y específicamente de los gases atmosféricos. Estos modelos operan desde el punto de vista de un volumen y una superficie de control.

Figura 4:

Flujo de contaminante atmosférico.



Fuente: SEMARNAT (s.f.).

Modelos basados en los balances macroscópicos

El balance de materia para este caso se presenta del siguiente modo:

$$\begin{bmatrix} \text{Tasa de} \\ \text{acumulacion} \\ \text{de materia} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Flujo de} \\ \text{entrada de} \\ \text{materia} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Flujo de} \\ \text{salida de} \\ \text{materia} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Tasa de} \\ \text{generacion} \\ \text{de materia} \end{bmatrix} \quad (23)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V C_i dv = - \sum_{j=1}^n \iint_A C_i (\mathbf{V} \cdot \mathbf{n}) dA + \iiint_V r_i dv \quad (24)$$

El termino 1 representa las moles de i acumulados en el volumen de control

El Termino 2 representa el flujo neto de entrada y salida de i al y del volumen de control

El termino 3 representa la tasa de generación (o consumo) del componente i debido a las interacciones químicas.

La integración de la ecuación (24) permite obtener una ecuación equivalente

$$\frac{d(C_i v)}{dt} = C_{iE} Q - C_i Q + r_i v \quad (25)$$

Para un volumen constante de fluido, la ecuación (25) puede ser expresada en términos del número de moles

$$\frac{d(n_i)}{dt} = \dot{n}_{Ei} - \dot{n}_i + r_i \quad (26)$$

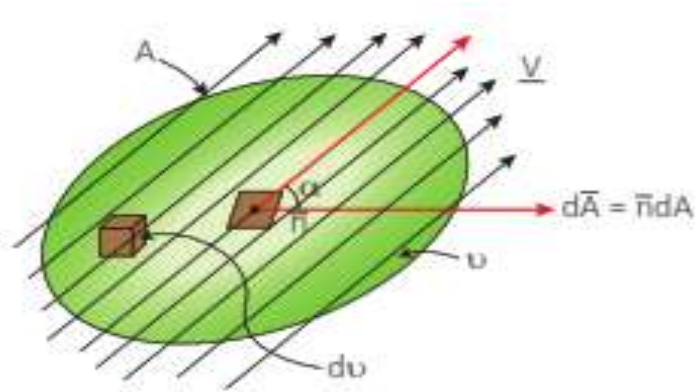
La ecuación (26) es utilizada para obtener algunos modelos de dispersión de contaminantes en donde no estén implicados los términos de difusión, motivo por el cual se denominan *balances macroscópicos*

Modelos basados en los balances microscópicos

Se requiere presentar previamente el balance de materia respectivo, para lo cual consideremos la Figura 5

Figura 5:

Esquema del volumen de control.



Fuente: SEMARNAT (s.f.).

La ecuación de conservación de masa total viene dada por:

$$\begin{array}{c} \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{entrada de} \\ \text{materia por} \\ \text{difusion} \\ \text{molecular} \end{array} \right] \\ \text{1} \end{array} - \begin{array}{c} \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{salida de} \\ \text{materia por} \\ \text{difusion} \\ \text{molecular} \end{array} \right] \\ \text{2} \end{array} + \begin{array}{c} \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{entrada de} \\ \text{materia por} \\ \text{transporte} \\ \text{convectivo} \end{array} \right] \\ \text{3} \end{array} - \begin{array}{c} \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{salida de} \\ \text{materia por} \\ \text{transporte} \\ \text{convectivo} \end{array} \right] \\ \text{4} \end{array} + \begin{array}{c} \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{consumo de} \\ \text{materia por} \\ \text{reaccion} \\ \text{quimica} \end{array} \right] \\ \text{5} \end{array} = \begin{array}{c} \left[\begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulacion} \\ \text{de materia} \\ \text{dentro del} \\ \text{volumen} \end{array} \right] \\ \text{6} \end{array} \quad (27)$$

Los términos (1)-(2): Representa el flujo neto de materia por difusión molecular

$$-\iint_A J_A \cdot dA = -\iint_A J_A \cdot n dA \quad (28)$$

Los términos (3)-(4): Representa el flujo neto de materia por transporte adjetivo (convectivo), es decir, por flujo global. El flujo volumétrico es el producto la velocidad y el área: $-V \cdot dA$ y el flujo molar por $-C_i V \cdot dA$

Integrando este último término se tiene:

$$\iint_A -C_i V \cdot dA \quad (29)$$

El termino (5): Representa la transferencia de materia por reacción química

$$\iiint_V r_i dv \quad (30)$$

El termino (6): Representa la acumulación de materia

$$\iiint_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dv \quad (31)$$

Reemplazando cada uno de los términos en la ecuación (27) se tiene:

$$-\iint_A J_i \cdot n dA - \iint_A C_i \mathbf{V} \cdot d\mathbf{A} + \iiint_V r_i dv = \iiint_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dv \quad (32)$$

La ecuación (32), geoméricamente es incongruente, por lo cual las integrales de superficie deben ser transformadas a integrales volumétricas usando el Teorema de Gauss.

$$\iint_A J_i \cdot n dA = \iiint_V \nabla \cdot J_i dv \quad (33)$$

$$\iint_A C_i \mathbf{V} \cdot d\mathbf{A} = \iiint_V \nabla \cdot C_i \mathbf{V} dv \quad (34)$$

Reemplazando en (34), se tiene:

$$\iiint_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dv = -\iiint_V \nabla \cdot J_i dv - \iiint_V \nabla \cdot C_i \mathbf{V} dv + \iiint_V r_i dv \quad (35)$$

Ahora en cada uno de los términos de (35) se puede prescindir de las integrales y tener la siguiente expresión

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot J_i - \nabla \cdot C_i \mathbf{V} + r_i \quad (35)$$

La ecuación (12) representa una de las formas de la ecuación de conservación de materia que incluye al termino difusional. Ahora, el termino adjetivo se puede descomponer del siguiente modo: $\nabla \cdot C_i \mathbf{V} = \mathbf{V} \cdot \nabla C_i + C_i \nabla \cdot \mathbf{V}$. En esta expresión, por la ecuación de continuidad se tiene: $\nabla \cdot \mathbf{V} = 0$, con lo cual, la ecuación (35) se transforma en:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla C_i = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + r_i \quad (36)$$

La ecuación (36) se puede escribir como:

$$\frac{DC_i}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + r_i \quad (37)$$

Ahora podemos utilizar la ley de Fick dada por: $\mathbf{J}_i = -D\nabla C_i$ y reemplazare en (37), con lo cual se obtiene:

$$\frac{DC_i}{Dt} = -D\nabla^2 C_i + r_i \quad (38)$$

Las ecuaciones anteriores se utilizan cuando hay contra difusión equivocar; sin embargo, cuando no ocurre este caso, pues la mayoría de los procesos se da en contra difusión no equivocar, la ecuación (38) se puede escribir como:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla C_i = -\nabla \cdot \mathbf{N}_i + R_i \quad (39)$$

La ecuación (37) esta referida a la transferencia de masa basada en la velocidad media molar (respecto a coordenadas móviles), mientras que la ecuación (39) está basada en la velocidad de transferencia de masa respecto a un punto fijo.

Tanto en la ecuación (37) como la (39) se pueden adicionar términos de inclusión difusa y emisiones puntuales. Estas ecuaciones contienen el termino de transferencia de masa por difusión, de allí la denominación de *balance microscópico*.

2.2.3 Los modelos de dispersión gaussiana

El modelo Lagrangiano obtiene la dispersión de contaminantes en el aire calculando la estadística de las trayectorias de un número de partículas de penacho con el contaminante, este modelo se usa en un marco móvil de referencia que va acorde con el movimiento de las partículas desde la ubicación inicial (Villar Lagos, 2017). Este modelo "sigue" el movimiento de una parcela de aire, el sistema de coordenadas es móvil; su velocidad se considera igual a

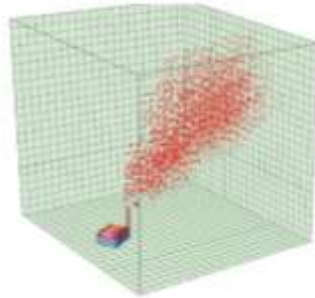
la dirección y velocidad media del viento. Se aplican generalmente a una fuente puntual (p.ej.: penacho debido a una chimenea). Se utilizan también para estimar la contaminación a larga distancia. Presentan dificultad para incorporar las fuentes de tipo superficial, así como los modelos cinéticos.

Modelo gaussiano

El modelo Gaussiano describe el comportamiento de sustancias químicas o partículas dentro de la pluma, considera que la pluma de contaminantes sigue una distribución perpendicular al movimiento conectivo principal (Asencio & Vega, 2020). Estos modelos son aptos para estimar los efectos locales y su grado de precisión y acierto decrece en tanto se aplica en localidades con relieve complejo y circulaciones atmosféricas complejas (Cabrera,2012). El esquema respectivo se observa en la Figura 6

Figura 6:

Esquema del modelo de dispersión gaussiana visto desde el punto de vista lagrangiano.



Fuente: Villar, (2017).

El modelo Gaussiano describe el campo tridimensional de concentraciones generado por una fuente puntual de condiciones meteorológicas y emisiones estacionarias. A medida que la concentración de la línea central del penacho sea máxima a una distancia cercana del foco emisor la dirección del viento abajo disminuye. A medida que la que la distancia viento bajo aumenta, los extremos

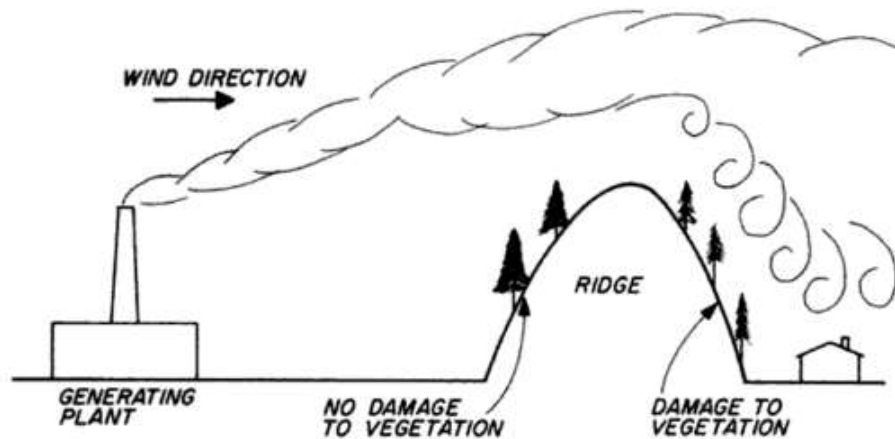
del penacho tienden a impactar sobre el terreno. (Rojas, 2017). En la figura 7 se observa el proceso de dispersión a lo largo de los distintos ejes donde la pluma va creciendo en forma de embudo horizontal invertido

Cabe destacar que el fenómeno de dispersión depende de varios factores como la meteorología (dirección y velocidad del viento; presenciade obstáculos como edificios y/o montañas), el periodo horario (día/noche), la estabilidad atmosférica; asimismo también depende del flujo de gas contaminante y la altura de la chimenea entre otros factores.

En la figura 7se observa que debido al diseño de la chimenea el gas se dispersa en el lado izquierdo de la montaña sin provocar daños a la vegetación; sin embargo, en el lado derecho, el gas pierde u densidad y es arrastrada hacia la superficie provocando daños a la vegetación debido al contacto entre el gas y la vegetación

Figura 7:

Esquema general de dispersión gaussiana en presencia de la cresta de una montaña cercana.

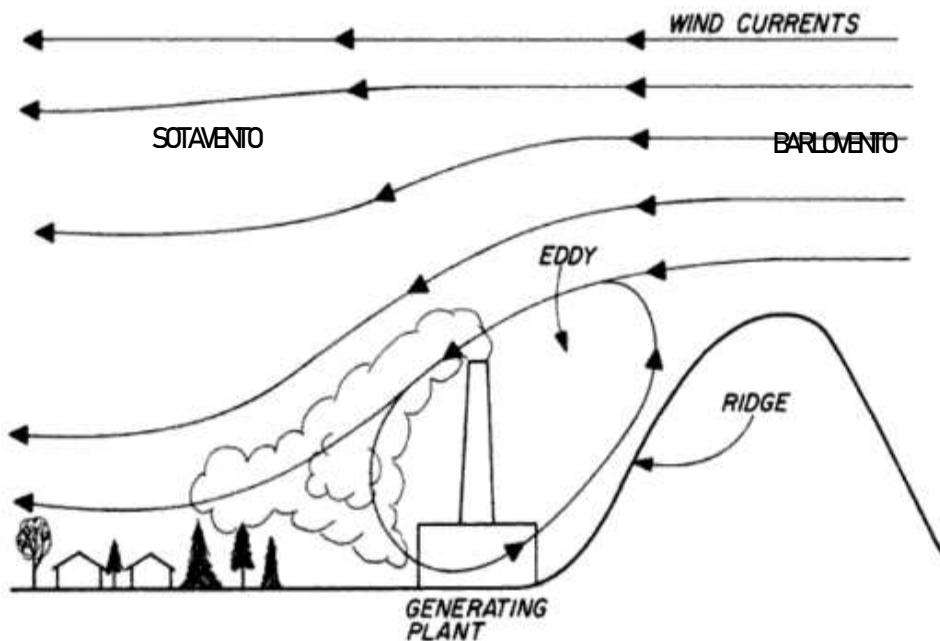


Fuente: Cheremisinoff, (1993).

Cuando el aire sopla en la dirección sotavento (ladera de un relieve, protegido del viento dominante, generalmente más seca que la ladera barlovento, pues las masas de aire ya han descargado la humedad en la ladera barlovento), entonces el aire empuja al gas contaminante, haciendo que este se desplace en la dirección vertical arrastrado por el aire que genera un vórtice, provocando la contaminación en los poblados cercanos. En la figura 8 se muestra algunas de las complicaciones asociadas a ubicar una industria en un valle.

Figura 8:

Información de remolinos a sotavento de un acantilado.



Fuente: Cheremisinoff, (1993).

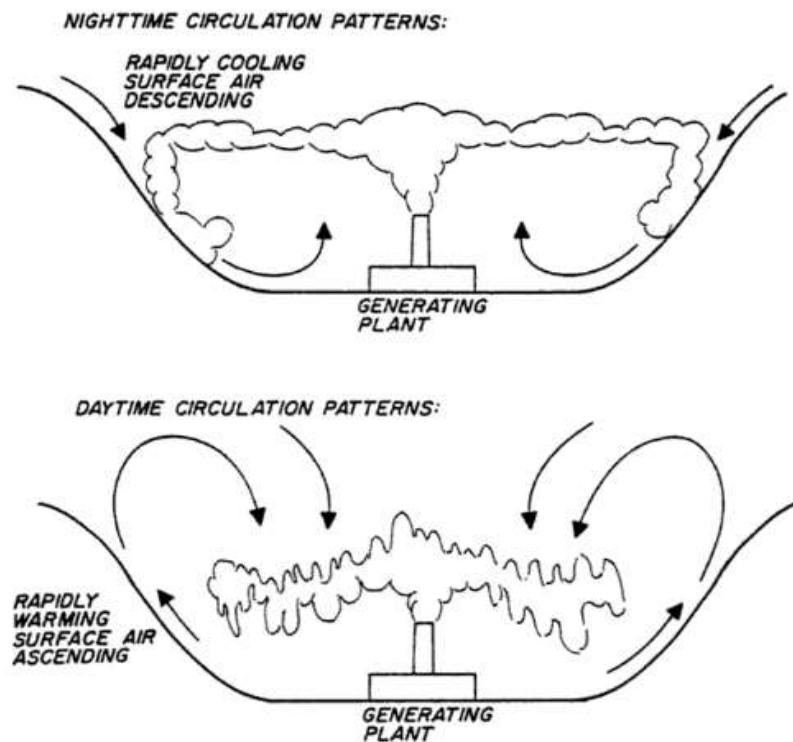
Efectos de la circulación diurna del aire en los valles.

Cuando los vientos son ligeros, el aire en un valle se estanca y se estratifica especialmente en las *noches* y *en invierno* y el aire contaminado puede ser arrastrado al fondo del valle (se produce la inversión térmica)

Durante el *día* la mayor cantidad del aire en el valle permanece estratificado de manera estable mientras que el aire caliente fluye hacia arriba las laderas, recibiendo calor a medida que asciende, tal como se muestra en la figura 9 donde se establece un patrón de circulación donde la pluma se ve obligada a abrirse en abanico.

Figura 9:

Patrones de circulación del gas contaminante durante la noche y el día.



Fuente: Cheremisinoff, (1993).

Efectos de grandes masas de agua locales.

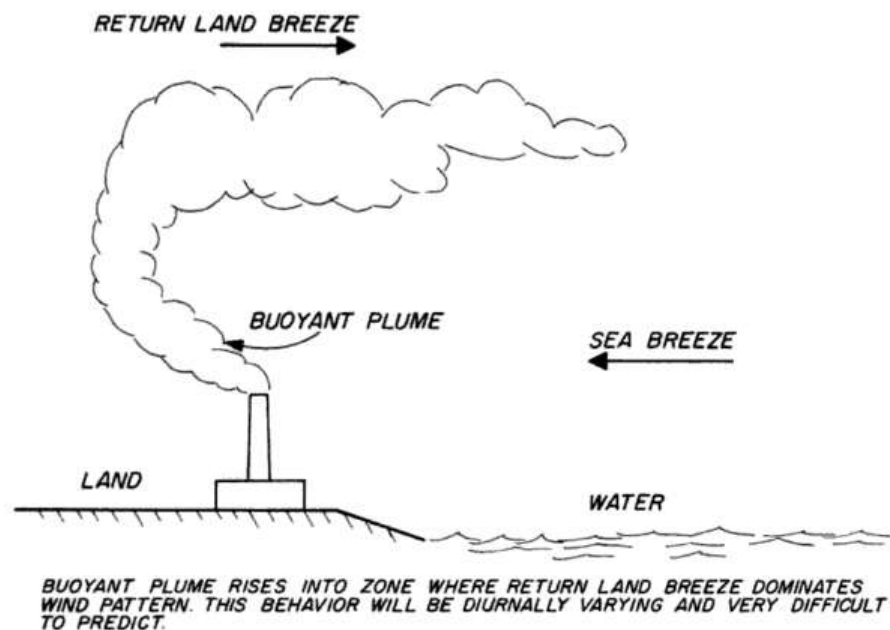
La ubicación de la chimenea a lo largo de la costa de un gran lago o frente al mar puede ir acompañada de fenómenos únicos de transporte de contaminación del aire. La figura 27 muestra cómo las corrientes de viento de convección térmica derivadas de las diferencias en las temperaturas de la tierra y las masas

de agua pueden influir en las propiedades de transporte. Estos fenómenos de convección pueden depender en gran medida de las condiciones meteorológicas y estacionales y pueden desafiar los métodos disponibles para estimarlos cuantitativamente. El patrón que se muestra en la figura 27 es apropiado para una ocasión en la que la masa terrestre es más cálida que el agua, un fenómeno frecuente de circulación de aire en verano que se invierte por la noche a medida que la tierra se enfría más rápido que el lago o el océano.

Es dudoso que el diseño de la chimenea tenga una influencia significativa en el control de este tipo de problema de transporte atmosférico, y es más improbable que tal influencia pueda cuantificarse. Por lo tanto, si se determinara que los efectos de la contaminación del aire inducida por la brisa marina son objetables, las únicas opciones de control que le quedan al operador de la fuente serían: (1) reducción del proceso durante períodos de alto potencial de contaminación del aire, o (2) instalación de una limpieza de gas de chimenea dispositivo.

Figura 10:

Efectos de grandes masas de agua locales.



Fuente: Cheremisinoff, (1993).

En la dispersión gaussiana se considera a los contaminantes como una sola sustancia que se dispersa desde una fuente puntual en la dirección predominante del viento, sin considerar las reacciones químicas y fotoquímicas que ocasionalmente se pudiera dar. Los parámetros de entrada a usar son:

- a) Cantidad de contaminante emitido por unidad de tiempo, posición y altura del foco de emisión
- b) Velocidad y dirección de los vientos dominantes, estabilidad atmosférica y altura de mezcla
- c) Comportamiento químico del contaminante, como son las posibles reacciones químicas y fotoquímicas, el tiempo de vida media, etc.
- d) Evaluaciones de impacto de uno o varios focos de contaminación ambiental de carácter puntual, lineal o superficial existentes o simulados
- e) Optimización de la altura de chimeneas para instalaciones industriales
- f) Planificación urbana e industrial
- g) Diseño de redes de calidad de aire
- h) Predicción de una potencial contaminación
- i) Programas de prevención

La fiabilidad del modelo está directamente relacionada con la base de datos que se disponga y es fundamental que la información meteorológica este sustentada por el conocimiento de los diferentes parámetros climáticos (Carrasco, 2018)

Los modelos de dispersión gaussiana también se conocen como modelos de difusión y su fundamento radica en la distribución probabilística gaussiana.

La concentración de un contaminante en cualquier punto se puede expresar mediante:

$$C(x, y) \propto \frac{QG}{U} \quad (40)$$

Donde U es la velocidad del viento, Q es la tasa de emisión y G es la curva de Gauss normalizada en el plano YZ.

La distribución de Gauss en la dirección lateral se describe por la expresión:

$$G_y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \quad (41)$$

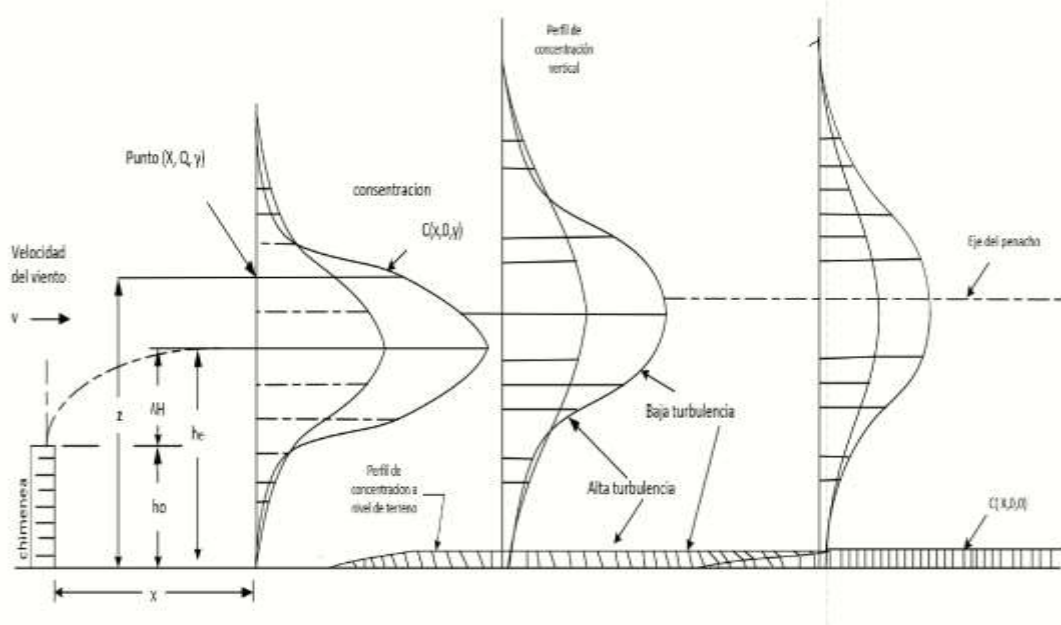
Análogamente en el eje de la Z

$$G_z = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_z} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z}{\sigma_z}\right)^2\right] \quad (42)$$

Los perfiles de concentración en la dirección longitudinal como función de la distancia x son representadas por la figura 11, y son obtenidas a partir de la ecuación (42)

Figura 11:

Perfiles de concentración de los contaminantes como función de la distancia x.



Fuente: Liñán Abanto, (2011).

A medida que la distancia viento abajo se incrementa, la concentración pico en la línea central disminuye ya que el penacho se ensancha en las direcciones z e y. (Rojas Chávez, 2017)

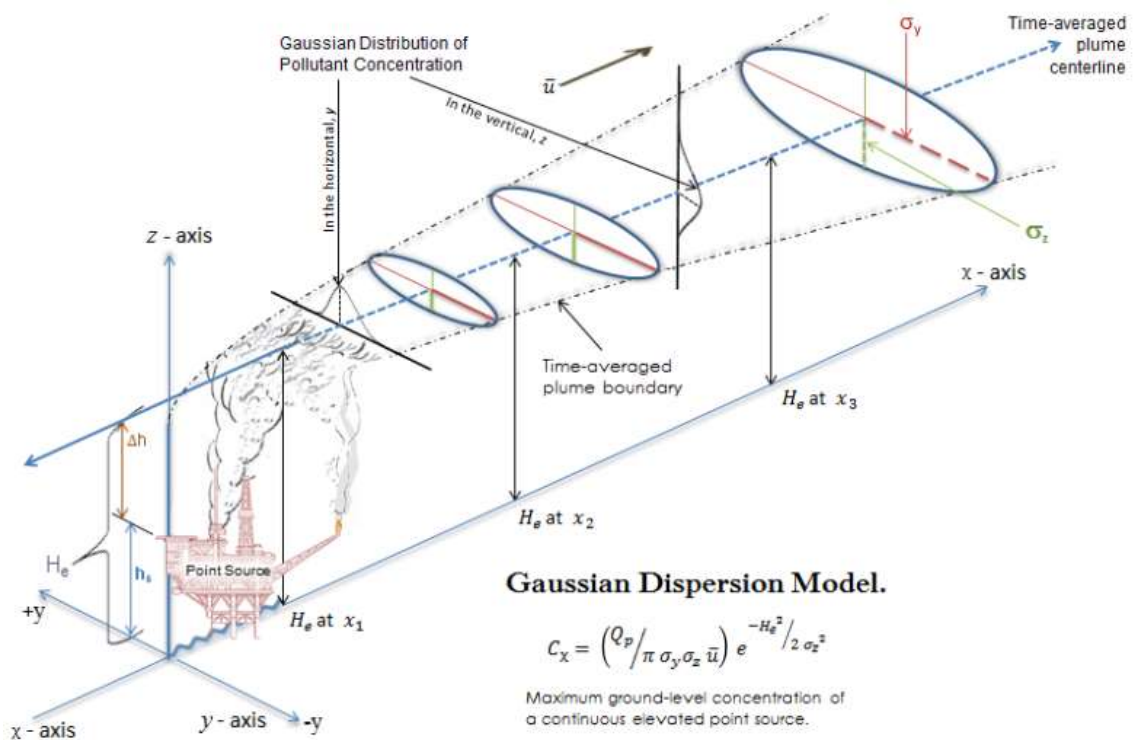
Curvas similares se pueden encontrar a partir de las ecuaciones (41), y (42) es decir perfiles de concentración en la dirección y como función de la distancia x.

Ecuación de difusión

La figura 12 muestra un esquema general de la dispersión de un contaminante en las direcciones z e y como función de la distancia x y la altura efectiva del penacho.

Figura 12:

Dispersión gaussiana de un contaminante.

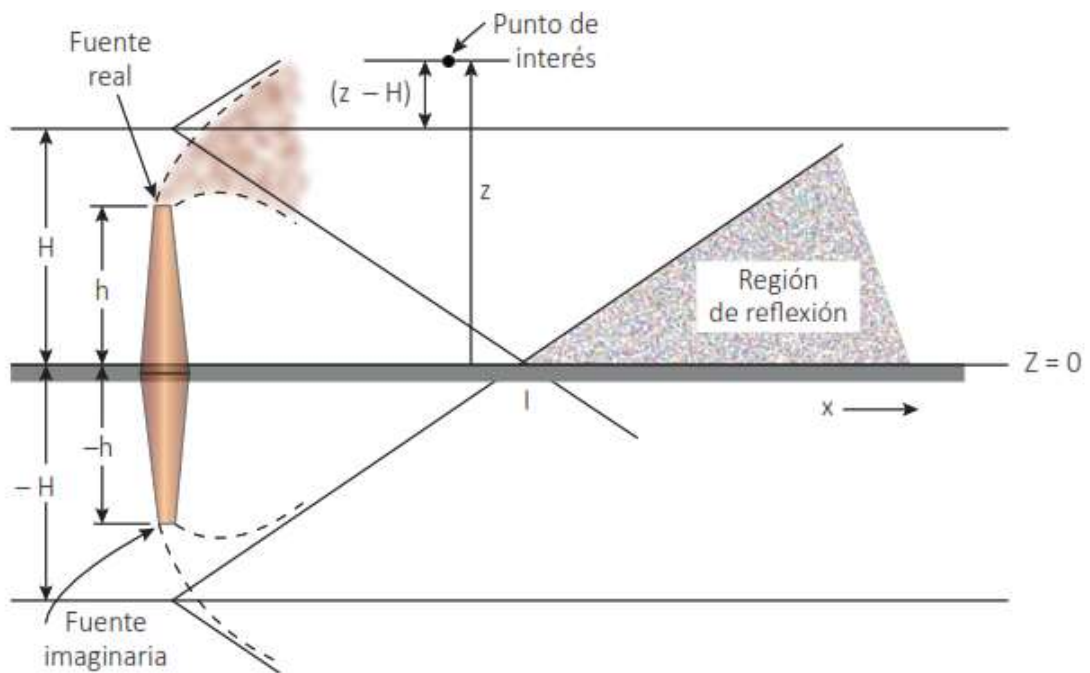


Fuente: Methodology for determining emission thresholds based on EPA significance levels (s.f.)

En el supuesto de conservación de masa, de que todo el contacto del penacho con el terreno es completamente reflejado tal como se observa en la figura 13, debe añadirse en segundo término para tener en cuenta este efecto de reflexión. La ecuación (43) es la ecuación más generalizada a tener en cuenta incluyendo los efectos de reflexión; y a partir de esta ecuación se derivan todos los demás casos particulares.

Figura 13:

Sistema de coordenadas y reflexión sobre el terreno del desarrollo de un penacho.



Fuente: Rojas, (2017).

$$C(x, y, z; H) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-H}{\sigma_z}\right)^2\right] + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-(-H)}{\sigma_z}\right)^2\right] \right\} \quad (43)$$

Si la altura del foco emisor es H, entonces la coordenada z en la línea central del penacho es (z-H), donde z se mide a partir de la cota del terreno:

$$C(x, y, z; H) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-H}{\sigma_z}\right)^2\right] \quad (44)$$

El mayor interés radica en el conocimiento de la concentración a nivel del terreno ($z=0$), así la ecuación (43) se reduce a:

$$C(x, y, z; H) = \frac{Q}{\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{H}{\sigma_z}\right)^2\right] \quad (45)$$

Kiely (1999) menciona que la concentración de un contaminante a *partir del nivel del suelo* en un penacho en cualquier punto x, y o z puede calcularse con la ecuación de difusión siguiente:

$$C(x, y, z; 0) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z}{\sigma_z}\right)^2\right] \quad (46)$$

La ecuación (46) es equivalente a:

$$C(x, y, z; 0) = \frac{Q}{2\pi(x/t)\sigma_y\sigma_z} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z}{\sigma_z}\right)^2\right] \quad (47)$$

La concentración puede ser calculada a lo largo de la línea central de la pluma ($y=0$) y la simplificación resulta:

$$C(x, 0, 0; H) = \frac{Q}{\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{H}{\sigma_z}\right)^2\right] \quad (48)$$

Para concentraciones a nivel de terreno $z=0$

$$C(x, y, 0; 0) = \frac{Q}{\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \quad (49)$$

Para una fuente a nivel del suelo sin un aumento efectivo de la pluma

(50)

$$C(x, 0, 0; 0) = \frac{Q}{\pi\sigma_y\sigma_zU}$$

Para el sistema de coordenadas:

$x = 0$ en el foco (chimenea)

$y = 0$ en la línea central del penacho

$z = 0$ en el terreno (nivel del suelo)

Las unidades apropiadas son:

Q : Cualquier propiedad por unidad de tiempo, kg/s, $\mu\text{g} / \text{s}$, ppm/s, ppb/s, Curies/s

C : Cualquier propiedad por unidad de volumen, kg/m^3 , $\mu\text{g} / \text{m}^3$, ppm, ppb, Curies/s

σ_y, σ_z : Coeficiente de difusión, en m, en función de la distancia x vientos abajo, m

H : Altura efectiva de la emisión (chimenea), m.

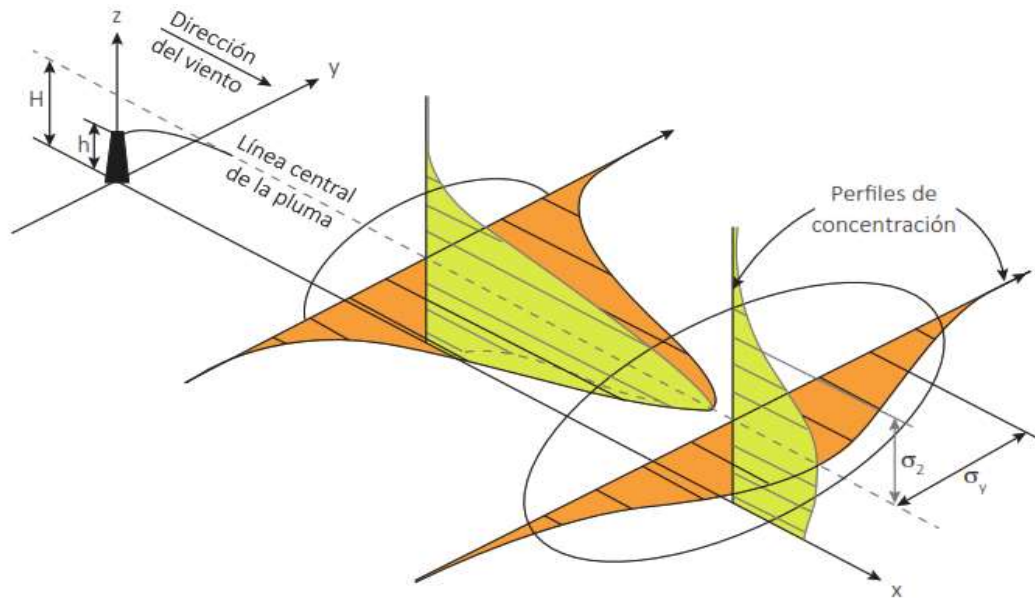
h : Altura de la chimenea, m

U : Velocidad media del viento, m/s

La figura 14 muestra de una manera más ilustrativa el desarrollo de los perfiles de concentración del contaminante en las direcciones y y z como función de la distancia x .

Figura 14:

Distribución de la pluma gaussiana en una fuente fija.



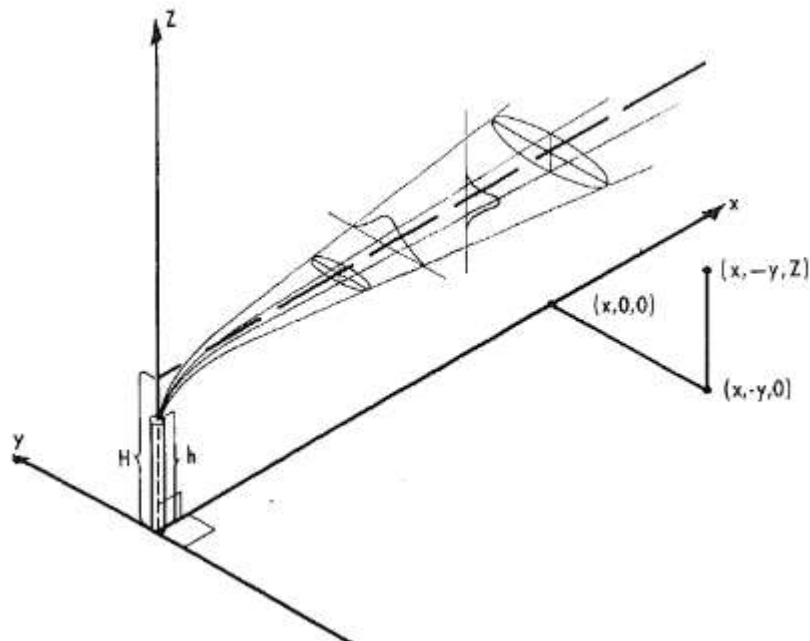
Fuente: Rojas, (2017).

La simplicidad de la aproximación Gaussiana hace que sea sencilla de usar con los parámetros meteorológicos fáciles de medir. (Liñán Abanto, 2011) Para este modelo de dispersión entran tres categorías los datos de la fuente, meteorológicos y de los receptores.

La figura 15 muestra los puntos de referencia para el cálculo de la distribución de concentración a lo largo del penacho

Figura 15:

Sistema de referencia para los cálculos de dispersión.



Fuente: Turner, (1970).

z : Distancia vertical

x : Distancia en la dirección del viento

y : dirección ortogonal al plano xz

Δh : Sobreelevación del penacho

h : Altura de la chimenea

H : Altura efectiva = $h + \Delta h$

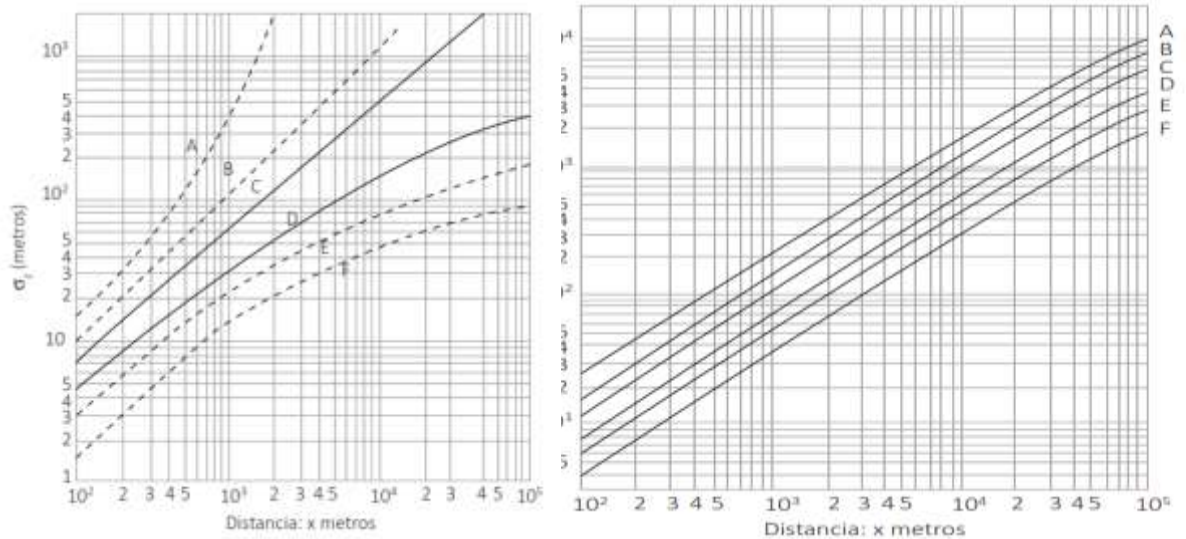
Determinación de los parámetros del modelo gaussiano

Desviaciones o dispersiones normales

Para la determinación de las desviaciones normales en las direcciones y y z , Tuner presenta los nomogramas mostrados en la figura 16. Su aplicación es sencilla, pues se requiere solo la distancia horizontal y el tipo de estabilidad atmosférica

Figura 16:

Nomogramas para el cálculo de los coeficientes de las dispersiones normales.



Fuente: Turner (1970).

Los valores de σ_z reportan errores mayores para distancias mayores a 1 Km en la dirección del viento. En los modelos de dispersión más completos, se considera el tipo de atmosfera que produce el proceso de dispersión y es función de la velocidad del viento a una altura de 10 m y la intensidad de radiación solar diurna y la nubosidad nocturna.

Tabla 2:

Clases de atmosfera según su estabilidad (Turner).

Vientos de superficie (m/s) (a 10 m de altura)	Dia			Noche*	
	Radiación solar (w/m ²)			Nubes** ≥ 4/8	Nubes** ≥ 3/8
	Fuerte >580 (1)	Moderada 290-580 (2)	Débil <290 (3)	(4)	(5)
0-2	A	A-B	B	E	F
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D

>=6	C	D	D	D	D
-----	---	---	---	---	---

Fuente: Turner, (1970).

(*) La noche se define como el periodo desde una hora después de la puesta del sol hasta una hora antes de la salida del mismo

(**) Nubosidad expresado en octavos de bóveda celeste cubierta por nubes.

Para cielos totalmente nublados, tanto para el día como para la noche debe asumirse la clase de estabilidad D.

Tabla 3:

Categorías de estabilidad.

Categoría	Estabilidad
A	Extremadamente inestable
B	Moderadamente inestable
C	Ligeramente inestable
D	Neutra
E	Ligeramente estable
F	Moderadamente estable

Fuente: Turner (1970).

Tabla 4:

Categoría de estabilidad según Pasquill y Gifford.

Velocidad del viento superficial (a 10 m). m/s	Día			Noche	
	Radiación solar entrante			Nubosidad =4/8	Nubosidad =3/8
	Fuerte (mayor de 50 cal /cm 2h)	Moderado (entre 25 y 50 cal /cm2h)	Débil (mayor de 50 cal /cm2h)		
<2	A	A-B	B	F	F
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
>6	C	D	D	D	D

Fuente: D. O Martín. Journal of Air Pollution C control Association 26, N°2(1976)

Tipos de atmosfera

La figura 17 muestra los tipos de estabilidad atmosférica y sus gradientes de temperatura respectivo, los cuales se utilizan para el cálculo de las desviaciones normales.

Figura 17:

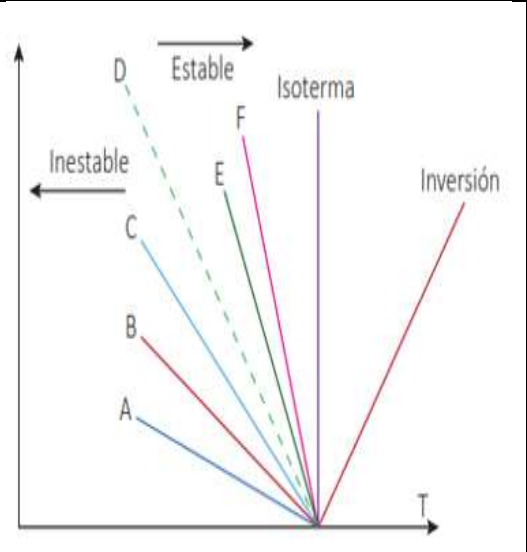
Gradiente de la temperatura según la clase de atmosfera.

Clase 1: Cielos despejados a una altura solar de 60° sobre el horizonte, típico de una tarde soleada de verano, atmosfera muy convectiva.

Clase 2: Altura solar entre 35° y 60° Un día de verano con algunas nubes dispersas

Clase 3: Típico de una tarde de otoño soleada, un día de verano con nubes bajas dispersas o también de un día con cielos despejados y una altura de sol de 15° y 35° .

Clase (4 y 5): Aunque corresponde a una atmosfera nocturna, se puede usar también para un día de invierno-

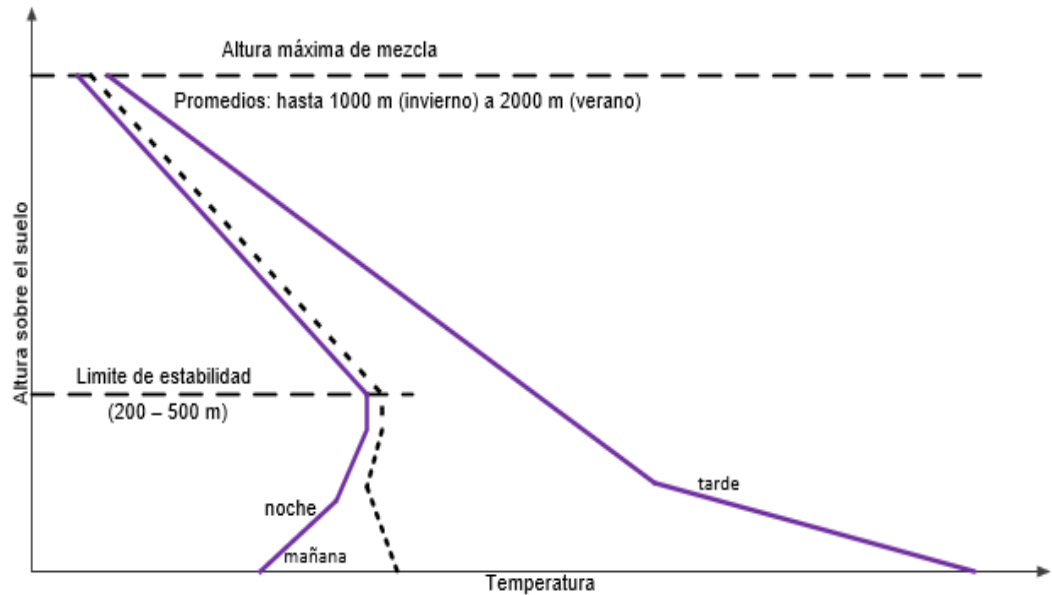


Fuente: Turner, (1970).

En la figura 18 se observa el desarrollo de los perfiles de temperatura durante el día, la noche y la tarde como función de la altura, lo cual indica la tendencia a formar el fenómeno de inversión térmica especialmente cuando no ocurre flujos de aire de zonas abiertas como son los lagos y los mares.

Figura 18:

Evolución del gradiente de temperatura como función de la hora del día.



Fuente: adaptada de <https://slideplayer.es/slide/106515/>

Nota: Noche: inversión térmica (atmósfera estable, sin mezclado) - Mañana: se disuelve la inversión desde las capas más bajas atmósfera inestable Sobrecalentamiento de las capas bajas y ascensión de columnas de aire caliente Mezcla completa del aire hasta cierta altura (altura máxima de mezcla).

Mc Mullen propuso las siguientes correlaciones para estimar las desviaciones normales

$$\sigma_y = \exp \left[I_y + J_y \ln(x) + K_y (\ln x)^2 \right] \quad (51)$$

$$\sigma_z = \exp \left[I_z + J_z \ln(x) + K_z (\ln x)^2 \right] \quad (52)$$

x : Representa la distancia horizontal a nivel del suelo *expresada en Km.*

Tabla 5:*Valores de los parámetros para estimar de la ecuación (51).*

Estabilidad	I_y	J_y	K_y
A	5.3570	0.8828	-0.0076
B	5.0580	0.9024	-0.0096
C	4.6510	0.9181	-0.0076
D	4.2300	0.9222	-0.0087
E	3.9920	0.9222	-0.0064
F	3.5530	0.9181	-0.0070

Fuente: Mc Mullen, (1975).

Tabla 6:*Valores de los parámetros para estimar de la ecuación (52).*

Estabilidad	I_z	J_z	K_z
A	6.0350	2.1097	0.2770
B	4.6940	1.0629	0.0136
C	4.1100	0.9201	-0.0020
D	3.4140	0.7371	-0.0316
E	3.0570	0.6794	-0.0450
F	2.6210	0.6564	-0.0540

Fuente: Mc Mullen, (1975).

Delance O. Martin propuso otras correlaciones para estimar los valores de σ_y y σ_z , las cuales son:

$$\sigma_y = a x^b \quad (53)$$

$$\sigma_z = c x^d + f \quad (54)$$

Las constantes a, c, d, y f están en función de la clase de categoría de estabilidad denominada Pasquill-Gifford y b siempre toma el valor de 0.894, x es la distancia en el eje x y debe estar en Km. Los valores de la desviación se expresan en metros.

Las tablas 6 y 7 muestran las clases de categorías de estabilidad respecto a la velocidad del viento (a 10 Km de altura) y los valores de las constantes para calcular las desviaciones en y y z respectivamente.

Para la aplicación de las ecuaciones 53 y 54 se requiere los valores de las constantes y del tipo de estabilidad atmosférica. Las tablas 6 y 7 son útiles para obtener los valores de las desviaciones normales.

Tabla 7:

Valores de las constantes para el cálculo de y como una función de la distancia y de la estabilidad atmosférica.

Estabilidad	x<1km					x>1 km				
	a	b	c	d	F	a	B	c	d	f
A	213.000	0.894	440.800	1.941	9.270	213.000	0.894	459.700	2.094	-9.600
B	156.000	0.894	106.600	1.149	3.300	156.000	0.894	108.200	1.098	2.000
C	104.000	0.894	61.000	0.911	0.000	104.000	0.894	61.000	0.911	0.000
D	68.000	0.894	33.200	0.725	1.700	68.000	0.894	44.500	0.516	13.000
E	50.500	0.894	22.800	0.678	1.300	50.500	0.894	55.400	0.305	34.000
F	34.000	0.894	14.350	0.740	0.350	34.000	0.894	62.600	0.180	48.600

Fuente: D. O Martín. Journal of Air Pollution Control Association 26, N°2, (1976).

Tabla 8:

Valores de las constantes para la ecuación (86).

Estabilidad atmosférica	Superficie rural (n)	Superficie urbana (n)
A	0.1	0.15
B	0.15	0.15
C	0.2	0.2
D	0.25	0.25
E	0.25	0.4
F	0.3	0.6

Fuente: D. O Martín. Journal of Air Pollution Control Association 26, N°2, (1976).

Elevación de la pluma

Los gases de escape turbulentos emitidos se mezclan con el aire; a esta mezcla en la pluma se denomina arrastre, donde la pluma aumenta su diámetro mientras viaja a sotavento (La parte opuesta a aquella de donde viene el viento con respecto a un lugar determinado)

Los gases salen de la fuente con cierta velocidad, penetran en la atmosfera con un cierto momento cinético ascendente; en general salen con una temperatura más alta que la del aire externo y son más densos que el aire externo y flotan en él. La combinación del momento y la flotabilidad de los gases hace que se eleven (elevación de la pluma) y permite que los contaminantes asciendan a una mayor altura en la atmosfera.

Conforme se elevan a la salida de la chimenea, los gases van perdiendo energía cinética, además su temperatura se iguala con la del medio ambiental, por lo que después de un tiempo ya no flotan en él y son arrastrados por la componente horizontal del viento que hace que la pluma se incline.

La elevación de la pluma debido a la flotabilidad es una función de la diferencia de temperatura entre la pluma y la atmosfera circundante.

Atmosfera inestable. - La flotabilidad de la pluma aumenta al elevarse; la altura final de la pluma se incrementa.



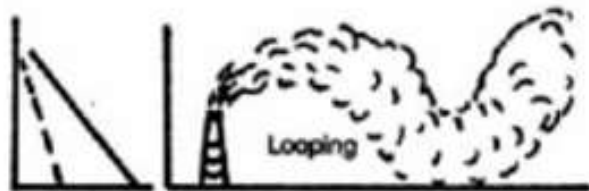
Atmosfera estable. - La flotabilidad de la pluma disminuye a medida que se eleva.

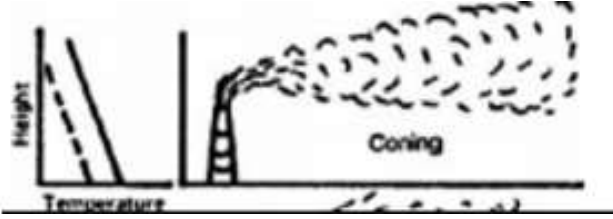
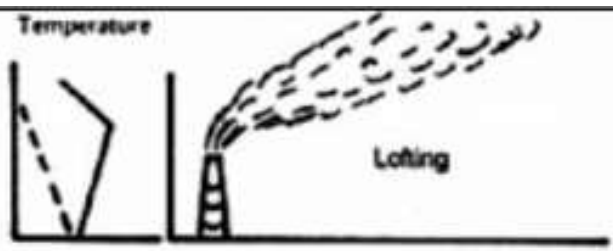

Atmosfera neutra. - Las condiciones se mantienen constantes.

En la figura 19 se observa los diferentes tipos de penacho más comunes en función de la estabilidad atmosférica, los cuales son utilizados para la estimación de los coeficientes de dispersión también denominados desviaciones normales. Se observa 6 tipos de penacho en función a la altura con sus respectivos perfiles de temperatura.

Figura 19:

Tipos de Penacho según la clasificación de Pasquill y Gifford.

	CLASES DE ESTABILIDAD PASQUILL – GIFFORD					
	A	B	C	D	E	F
Altura(m)	1500	1500	1000	500	200	200
<p>En la siguiente figura se muestra la influencia sobre una columna de humo diferentes situaciones de estabilidad. La línea a trazos muestra el perfil seco y la línea continua el perfil real de la atmósfera.</p>						
				<p>Abanico o cinta. Comportamiento bajo condiciones estables cuando los contaminantes son emitidos en una inversión de temperatura, normalmente de carácter radiactivo. Practica inexistencia de difusión vertical. Se puede observar antes de la salida del sol.</p>		
				<p>Fumigación. Se produce cuando el penacho atrapado en un proceso de abanico es arrastrado hacia el suelo como consecuencia de la acción turbulenta de origen convectivo del aire originada por el calentamiento del terreno. Se pueden alcanzar elevadas concentraciones de contaminantes a niveles bajos de la atmosfera</p>		
				<p>Penacho en forma de lazo, rizo o serpenteo. Las condiciones atmosféricas son inestables y provocan un arrastre del penacho por la actividad turbulenta del aire. La dispersión de la contaminación es buena en conjunto. Pueden darse niveles altos de contaminantes en el suelo debido a corrientes descendentes. Con cielos</p>		

	despejados y con velocidades de vientos pequeños o en calma.
	<p>Penacho en forma de cono. Se produce cuando la estratificación atmosférica es neutra. El perfil de temperatura es entre adiabático e isotérmico. Días o noches con cielos cubiertos y vientos de moderados a fuertes.</p>
	<p>Perfil elevado. Se produce cuando el perfil de temperatura de la atmosfera muestra una capa de aire inestable sobre una inversión de temperatura en superficie. La dispersión del penacho es rápida y eficaz hacia arriba por encima de la inversión, pero no hacia abajo. Situación transitoria antes de una inversión más profunda.</p>
	<p>Atrapamiento. Tiene lugar cuando existe una inversión térmica en altura, por subsistencia anticiclónica o frontal, de forma que el penacho incapaz de atravesarla y los contaminantes quedan atrapados por debajo de la inversión. Con condiciones anticiclónicas estancadas.</p>

Fuente: adaptadadefile:///C:/Users/GAMER/Downloads/componente45570%20(6).pdf

Cálculo de la elevación de la pluma

La pluma que sale de la chimenea, antes de empezar a dispersarse, experimentaran una elevación como consecuencia de la cantidad de movimiento vertical producido cuando estos salen de la chimenea con una velocidad específica, y que a temperaturas altas los gases cuentan con una capacidad de flotación; los factores que se consideran en el cálculo de la elevación de la pluma son las siguientes; en consecuencia, la pluma esta referida

a la elevación adicional del gas en la boca de la chimenea, debido a su velocidad y su baja densidad respecto al aire circundante, por efecto de la temperatura..

Para el cálculo de la elevación de la pluma se requiere el conocimiento de otros factores tales como el flujo de masa y el flujo de calor. (Carson, et. al, 2012)

$$\dot{m} = \frac{\pi d^2 V_s P}{4RT_s} \quad (55)$$

$$Q_h = \dot{m} C_p (T_s - T_a) \quad (56)$$

Existe una serie de ecuaciones para el cálculo de la elevación de la pluma, Δh

Formula de Holland

$$\Delta h = \frac{1.5V_s d + 0.04Q_h}{U} \quad (57)$$

Formula de Holland modificado 1

$$\Delta h = \frac{V_s d}{u} \left[1.5 + 2.68 \times 10^{-3} P d \frac{(T_s - T_a)}{T_s} \right] \quad (58)$$

La nomenclatura es la misma que en esta al final de las fórmulas; sin embargo, la presión debe estar expresada en milibares.

Formula de Holland modificado 2

$$\Delta h = \frac{V_s d}{u} \left[1.5 + 0.0096 \frac{Q_h}{V_s d} \right] \quad (59)$$

Formula de Stumke

$$\Delta h = \frac{1}{U} \times \left[1.5V_s d + 65d^{3/2} \left(\frac{T_a - T_s}{T_s} \right)^{1/4} \right] \quad (60)$$

Formula de Concawe

$$\Delta h = 2.71 \frac{(Q_h)^{0.5}}{u^{3/4}} \quad (61)$$

Formula de Concawe modificado

$$\Delta h = 4.71 \frac{(Q_h)^{0.444}}{u^{0.694}} \quad (62)$$

Formula de Lucas-Moore-Spurr

$$\Delta h = \left[135 \times \frac{Q_h^{3/4}}{U} \right] \quad (63)$$

Formula de Carson y Moses (1967)

Independiente de la estabilidad atmosférica

$$\Delta h = \left[4.12 \frac{V_s d}{U} + 2.92 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right] \quad (64)$$

Dependientes de la estabilidad atmosférica

Condición inestable

$$\Delta h = \left[-1.28 \frac{V_s d}{U} + 15.65 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right] \quad (65)$$

Condición neutral

$$\Delta h = \left[3.72 \frac{V_s d}{U} + 3.15 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right] \quad (66)$$

Condición estable

$$\Delta h = \left[1.22 \frac{V_s d}{U} + 4.90 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right] \quad (67)$$

Formula de Carson y Moses (1968), Independiente de la estabilidad atmosférica

$$\Delta h = -0.029 \times \frac{V_s d}{u} + 2.62 \frac{(Q_h)^{0.5}}{u} \quad (68)$$

$$\Delta h = \left[-0.029 \frac{V_s d}{U} + 5.35 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right] \quad (69)$$

Dependiente de la estabilidad atmosférica Inestable

$$\Delta h = \left[3.47 \frac{V_s d}{U} + 10.53 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right] \quad (70)$$

Neutral

$$\Delta h = \left[0.35 \frac{V_s d}{U} + 5.41 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right] \quad (71)$$

Estable

$$\Delta h = \left[-1.04 \frac{V_s d}{U} + 4.58 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right] \quad (72)$$

$$\Delta h = 3.47 \times \frac{V_s d}{u} + 5.15 \frac{(Q_h)^{0.5}}{u} \quad (73)$$

Condición neutral

$$\Delta h = 0.35 \times \frac{V_s d}{u} + 2.64 \frac{(Q_h)^{0.5}}{u} \quad (74)$$

Condición estable

$$\Delta h = -1.04 \times \frac{V_s d}{u} + 2.24 \frac{(Q_h)^{0.5}}{u} \quad (75)$$

Modelo de Briggs (Método de la EPA)

$$\Delta h = 114 \frac{C \times F^{1/3}}{u} \quad (76)$$

$$F = \frac{g V_s d^2 (T_s - T_a)}{4 T_s} \quad (77)$$

$$C = 1.58 - 41.4 \left(\frac{\Delta \theta}{\Delta z} \right) \quad (78)$$

Nota: Todas las fórmulas descritas anteriormente están dadas en las unidades indicadas líneas abajo, excepto el flujo de calor cuyas unidades se especifican en cada caso

$\frac{\Delta\theta}{\Delta z}$: Gradiente potencial de temperatura K/m

Δh : Elevación de la pluma, m.

V_s : Velocidad de salida del gas de la chimenea, m/s

Q_h : Tasa de emisión de calor en Kj/s

Q_h : Tasa de emisión de calor en Kcal/s

d : Diámetro de salida de la chimenea, m.

u : Velocidad del viento a la altura de la chimenea, m/s

U : Velocidad media del viento a la altura de la chimenea, m/s

Para determinar la tasa de emisión de calor se utiliza la siguiente ecuación

\dot{m} : Flujo de masa del gas de la chimenea en Kg/s

C_p : Calor específico a presión constante del gas de chimenea en KJ/Kg. K

T_s : Temperatura de salida del gas de la chimenea, K

T_a : Temperatura del aire atmosférico a la altura de la chimenea, K

P : Es la presión atmosférica en kPa.

Corrección de la velocidad del viento

La localización de árboles y presencia de edificios son alguno de los factores que modifican el perfil de velocidad vertical del viento, ya que la rugosidad de la superficie ocasiona fricción y afecta el movimiento del aire; por lo tanto, es significativo tomar en cuenta la variación de la velocidad del viento respecto al tipo de suelo, urbano o rural, en el cual se está haciendo la determinación de la difusión de un contaminante. La siguiente correlación representa una opción para corregir la velocidad del viento en base al tipo de suelo y altura donde se ubica la fuente de emisión

$$u_2 = u_1 \left[\frac{H_2}{H_1} \right]^n \quad (79)$$

u_1 : Velocidad del viento a la altura de referencia, el m/s que es un dato experimental, cuyo valor se debe estimar a una altura de 10 m

u_2 : Velocidad del viento a la altura efectiva de la chimenea, m/s

H_1 : Altura de referencia, m, la cual se considera 10 m.

H_2 : Altura efectiva de la chimenea, m

n : Constante que depende del tipo de suelo (urbano o rural)

2.4 Definición de términos básicos

Meteorología. - Parte de la física que estudia los fenómenos de la atmósfera, la climatología, el viento, la lluvia, los rayos, etc.

Cinética química. - Es el estudio de las velocidades de las **reacciones** químicas y de los mecanismos mediante los que tienen lugar. La **cinética** química introduce la variable tiempo en el estudio de las **reacciones** químicas y estudia el camino que siguen los reactivos para convertirse en productos.

Fotolisis. - Descomposición química que, durante el proceso de fotosíntesis, sufre una molécula de agua debido a la acción de los rayos ultravioleta.

Dispersión. - Proceso combinado de transporte de contaminantes por flujo y/o por diferencia de concentraciones. En el enfoque euleriano se toma en cuenta las reacciones fotoquímicas.

Modelo gaussiano. - Considera la dispersión de los contaminantes desde el punto de vista Lagrangiano. No toma en cuenta las reacciones fotoquímicas

Modelo caja: Considera las entradas y salidas de un volumen de control, así como las reacciones químicas y la acumulación.

III. HIPÓTESIS Y VARIABLES

3.1 Hipótesis y variables

Hipótesis general

Es posible realizar el modelamiento de los procesos de dispersión mediante los enfoques lagrangiano y euleriano.

Hipótesis específica

Los parámetros requeridos para el modelamiento son los meteorológicos, y los cinéticos.

Los modelos disponibles más comunes para el modelamiento son los de caja fija y el gaussiano.

3.2 Definición conceptual de las variables

Variable Dependiente

Y: Modelamiento de la dispersión de contaminantes gaseosos en el aire

Un contaminante emitido a la atmósfera es transportado en la dirección del viento predominante y dispersado por movimientos de aire perpendiculares al viento, así como por turbulencia. (Olavide, S.f.). Su modelamiento consiste en predecir el destino y las transformaciones químicas de dichos contaminantes.

Variables Independientes

X1: Meteorología y modelos cinéticos

La meteorología es la ciencia que estudia los fenómenos que tienen lugar en la atmósfera terrestre (Andrades y Muñoz, 2012). Los parámetros cinéticos son obtenidos en la literatura especializada los que a su vez son obtenidos a partir de trabajos experimentales.

X2: Modelos de dispersión

Los modelos de dispersión comúnmente utilizados son los modelos de flujo eulerianos y lagrangianos; en este último caso, se hace uso del sub modelo gaussiano y que tienen como objetivo fundamental caracterizar el movimiento

de los contaminantes atmosféricos primarios emitidos ingresan directamente a la atmósfera y en algunos casos, contaminantes secundarios que se forman como resultado de reacciones complejas. (Arregui, 2014).

3.2.1 Operacionalización de las variables

Los enfoques lagrangiano y euleriano seleccionado condicionan el uso de uno u otro modelo de dispersión de contaminantes, los cuales a su vez están condicionados por el tipo de fuente a considerar.

Tabla 9:

Matriz de consistencia.

Variable	Definición conceptual	Definición operacional	Dimensiones	Indicadores
Modelamiento de la de dispersión de contaminantes gaseosos	Un contaminante emitido a la atmósfera es transportado en la dirección del viento predominante y dispersado por movimientos de aire perpendiculares al viento, así como por turbulencia. (Olavide, S.f.)	Los modelos de dispersión más comunes a utilizar son los de caja fija y el gaussiano que están basados en los enfoques euleriano y lagrangiano respectivamente.	Variación temporal y/o espacial de la concentración de los contaminantes	Reporte de los modelos más apropiados.
Meteorología y modelos cinéticos	La meteorología es la ciencia que estudia los fenómenos que tienen lugar en la atmósfera terrestre (Andrades y Muñoz, 2012) La cinética química es el estudio de la velocidad de una reacción química, los factores que lo afectan y los mecanismos de reacción (Fuentes, s.f.)	Los parámetros meteorológicos, son determinados experimentalmente mediante estaciones de monitoreo Los modelos cinéticos son determinados experimentalmente mediante el planteamiento de los mecanismos de reacción	Meteorología Modelos cinéticos	Velocidad del viento Temperatura Dirección del viento Altura de la capa de inversión Parámetros cinéticos
Modelos de dispersión	Los modelos de dispersión tienen como objetivo fundamental caracterizar el movimiento de los contaminantes atmosféricos primarios, que una vez emitidos ingresan directamente a la atmósfera y en algunos casos, contaminantes secundarios que se forman como resultado de reacciones complejas. (Arregui, 2014)	Los modelos de dispersión de contaminantes están basados en los puntos de vista eulerianos y lagrangianos dentro de los cuales destacan el modelo de caja y el gaussiano respectivamente	Gaussiano Caja	Concentración espacial Concentración temporal

Fuente: Elaboración propia

IV. DISEÑO METODOLOGICO

4.1 Tipo y diseño de la Investigación

Por el propósito o finalidad, es una investigación aplicada.

Por la clase de medios utilizados para obtener los datos, es de tipo predictivo.

Por el nivel de conocimientos que se adquieren, es de tipo correlacional.

Según la naturaleza de la información que se recoge para responder al problema de investigación, es de tipo cuantitativa.

Código UNESCO

2500 - ciencias de la tierra y el espacio.

2500106 - dinámica atmosférica.

Código OCDE

Área principal: Ingeniería y tecnología

Área secundaria: Ciencias de la tierra y el ambiente

Disciplina: Ciencias del medio ambiente

Código UNAC

Línea general: Ciencias de la tierra y del ambiente

Línea específica: Ingeniería de la contaminación (13)

4.2 Método de investigación

El método aplicado a la presente investigación es de tipo cuantitativo, prospectivo, dado que los modelos matemáticos tienen la finalidad de predecir diversos episodios de contaminación.

La investigación se diseñó del siguiente modo:

Primera etapa: Revisión bibliográfica.

Segunda etapa: Análisis de los parámetros meteorológicos.

Tercera etapa: Análisis de los modelos cinéticos.

Cuarta etapa: Selección de los modelos de dispersión y su acondicionamiento.

Quinta etapa: Desarrollo de los modelos de dispersión.

Sexta etapa: Contrastación de los resultados obtenidos con los reportes de la literatura.

Séptima etapa: Presentación del informe final.

4.3 Población y muestra

Población

La población está constituida por todos los modelos descritos referidos al modelamiento, existentes en la literatura y otros modelos mixtos entre euleriano y lagrangianas que potencialmente pueden ser incorporados.

Muestra

La muestra está constituida principalmente por los modelos de caja cerrada y abierta asociado al enfoque euleriano y el gaussiano asociado al enfoque lagrangiano.

4.4 Lugar de estudio

Dado que el estudio es de tipo no experimental, todo el estudio se ha llevado a cabo en mi domicilio, usando los equipos y software obtenido por el suscrito.

4.5 Técnicas e instrumentos de recolección de datos

Para el proceso de modelamiento de la dispersión de gases contaminantes en la troposfera, se ha requerido conocer lo siguiente:

- ✓ Parámetros meteorológicos: Se consideran los parámetros típicos de la presión atmosférica, temperatura y velocidad del viento.
- ✓ Humedad del aire atmosférico. En este caso se tomó los valores promedio de humedad que varían desde un 20% de humedad hasta un 90%, cuyo conocimiento permite obtener la concentración inicial de agua atmosférica.
- ✓ Modelos cinéticos: Se ha hecho uso de literatura especializada para la obtención de las constantes cinéticas.

- ✓ Los modelos de dispersión: Fueron tomados de las referencias bibliográficas

4.6 Análisis y procesamiento de datos

En esta investigación no se han aplicado técnicas estadísticas, pues el modelamiento utiliza las ecuaciones de conservación de materia y otras correlaciones asociadas al proceso, cuya solución ya sea por métodos analíticos o por métodos numéricos, conduce a resultados bastante precisos y dado que los parámetros de los modelos son tomados de fuentes secundarias, al no requerir un procedimiento experimental, tampoco es necesarios usar técnicas estadísticas, por lo cual este ítem no es aplicable al presente trabajo.

Sin embargo, para ver la influencia de los factores físicos como la temperatura, la concentración inicial de los contaminantes, velocidad del viento, etc. Se ha realizado una serie de corridas de los programas elaborados que permitan hacer un análisis más completo sobre la influencia de dichos factores.

V.- RESULTADOS

5.1 Resultados descriptivos

Al desarrollar el presente trabajo de investigación, se ha formulado una serie de modelos que representan casos específicos de dispersión de contaminantes desde el punto de vista euleriano y gaussiano, que describen el comportamiento de los gases cuando están expuestos en la atmosfera bajo ciertas condiciones de flujo de aire, temperatura, presión y humedad.

- ✓ Se ha propuesto la dispersión de contaminantes gaseosos en el aire mediante el modelo de gaussiano asociado al modelo de flujo euleriano
- ✓ Se ha propuesto la dispersión de contaminantes gaseosos en el aire mediante el modelo de gaussiano asociado al modelo de flujo gaussiano
- ✓ Se ha elaborado programas de cálculo para los diferentes modelos de dispersión. En el caso de un modelo de flujo euleriano, se ha considerado las reacciones químicas y fotoquímica que se da en la atmosfera.; en el caso de modelo de flujo lagrangiano, no se consideran las reacciones químicas y fotoquímicas, pues su inclusión es bastante dificultosa.
- ✓ Se ha estudiado modelos de cinética sencilla y los de cinética compleja en base a los modelos presentados en la literatura.
- ✓ Se ha descrito las correlaciones que permiten analizar las condiciones de estabilidad atmosférica, así como las correlaciones para el cálculo de los coeficientes de dispersión
- ✓ Se ha desarrollado programas para determinar la concentración de un contaminante en función a la posición relativa respecto a un punto de referencia cuando se toma en cuenta el modelo de flujo lagrangiano.

5.2 Resultados inferenciales

En este trabajo, en forma directa no se ha utilizado herramientas estadísticas, por tanto, no es posible hacer inferencias estadísticas, más aún considerando que los modelos son altamente no lineales y son modelados a través de las ecuaciones de conservación de materia; sin embargo, cabe mencionar que los parámetros cinéticos tomados de la referencia bibliográfica fueron desarrollados en primer lugar, mediante pruebas de laboratorio y en segundo lugar utilizando herramientas estadísticas. Es decir que, pese a que no se utilizó directamente las herramientas estadísticas, los parámetros cinéticos tienen un fuerte componente estadístico descriptivo e inferencial.

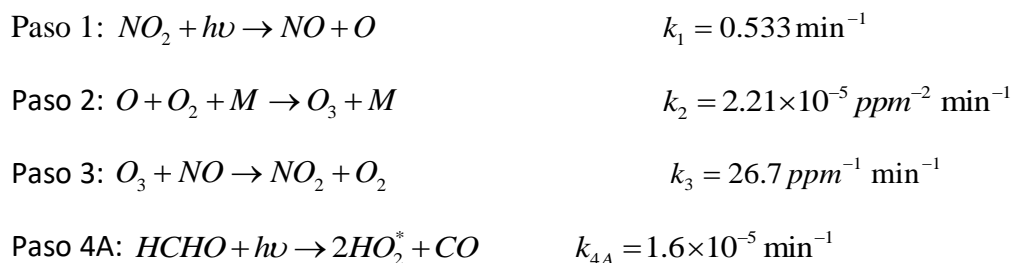
5.3 Otro tipo de resultados estadísticos, de acuerdo con la naturaleza del problema y la hipótesis

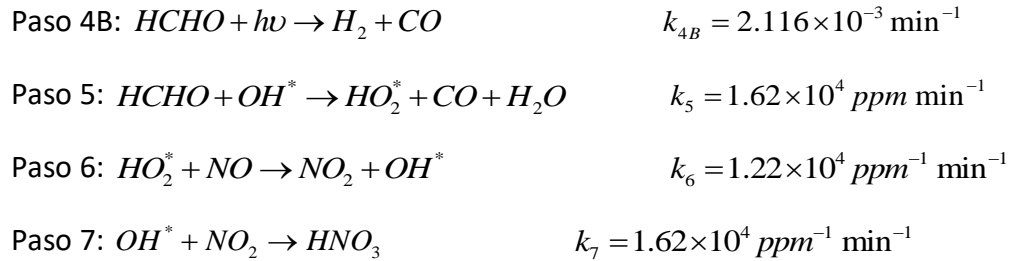
A continuación, se presentan los resultados del desarrollo de los respectivos modelos, así como sus programas y los resultados expresados en forma gráfica.

5.3.1 Desarrollo de modelos de dispersión euleriana

Para el desarrollo de modelos eulerianos, se requiere necesariamente conocer la cinética de reacción de los procesos químicos y fotoquímicos de los diversos componentes que interactúan entre sí.

Seinfeld et al. citado por Cutlip et al (2008) presentaron un modelo cinético de algunos procesos atmosféricos de interacción entre los óxidos de nitrógeno y la presencia de aldehídos, los cuales se representan esquemáticamente del siguiente modo.





Las reacciones fotolíticas corresponden a los 1, 4A y 4B, las mismas que han sido obtenidas para el caso en que la radiación solar incidente es máxima al medio día, k_{iM} , lo que origina las constantes de velocidad para estos pasos, las cuales dependen de la hora del día y se calcula mediante la siguiente relación:

$$k_i = k_{iM} \text{sen} \left[\frac{2\pi(t-6)}{24} \right] \text{ para } \text{sen} \left[\frac{2\pi(t-6)}{24} \right] > 0$$

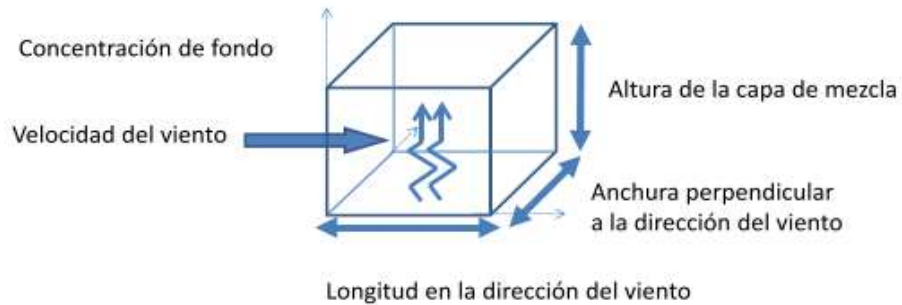
Donde t es el tiempo en horas en base a 24 horas/día y la radiación solar comienza a las 6 a.m. y termina a las 6 p.m.

Modelo de caja cerrada.

Durante los periodos de inversión térmica, se forma una capa de aire caliente estable entre 100 y 200 m por encima de la superficie, lo que dificulta la dispersión de los contaminantes, de tal forma que el aire se encuentra encerrado entre la superficie terrestre en la base, las colinas por los lados y la capa de inversión térmica por la parte superior; lo que hace que el sistema se comporte como una “caja cerrada”; en esta se producen las reacciones químicas y fotoquímicas potenciadas por la radiación solar. Podemos considerar a este sistema como un reactor batch y aplicar las ecuaciones correspondientes.

Figura 20:

Diagrama del modelo de dispersión de caja y sus variables.



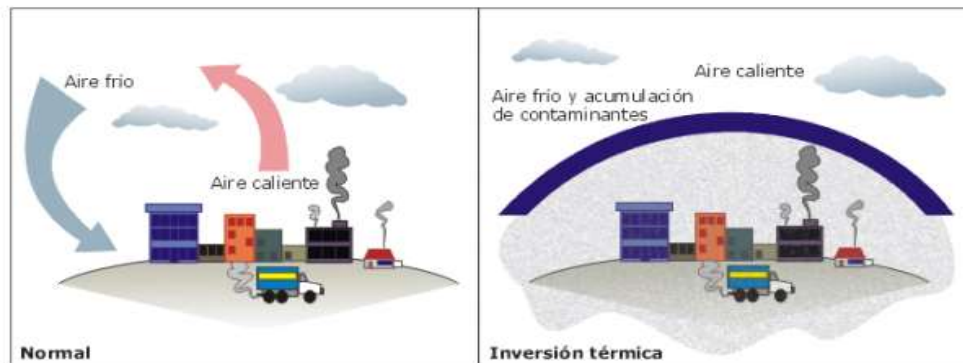
Fuente: Villar Lagos, (2017).

La inversión térmica.

La inversión térmica es un fenómeno meteorológico que se da en las capas bajas de la atmosfera, consiste en el aumento de la temperatura con respecto a la altitud en una capa de la atmosfera. Normalmente el aire de las capas bajas es más caliente que el de las capas superiores, lo cual lo lleva a ascender hasta enfriarse; ello permite una continua circulación atmosférica en sentido vertical que renueva el aire de las diferentes capas.

Figura 21:

Esquema de un periodo de distribución de la capa de aire en un periodo normal y uno de inversión térmica.

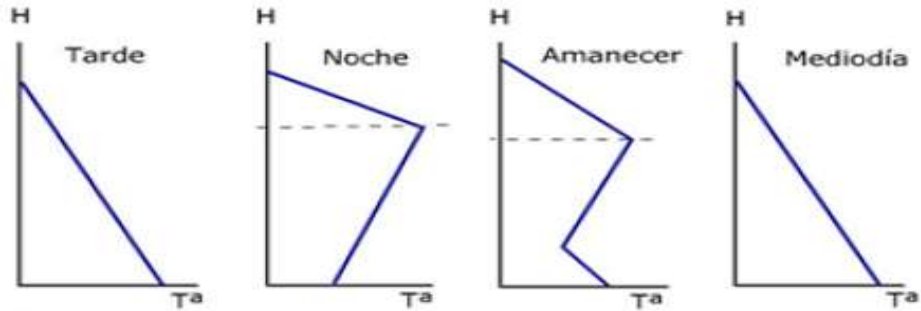


Fuente: Moreno, (2010).

En la figura 22. se muestra los perfiles de temperatura en una ciudad en diferentes momentos del día y noche.

Figura 22:

Perfil de temperatura durante los diversos periodos del día y la noche.



Maestre, (2019, diapositiva 28).

La inversión térmica baja ocurre durante las noches cuando el aire superficial se enfría, en cambio la inversión térmica alta ocurre durante el amanecer cuando el aire superficial comienza a calentarse.

A partir de la ecuación (39) para volumen constante, se obtiene

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = r_i \quad (80)$$

La ecuación (80) debe ser expandida para cada uno de los componentes del proceso, es decir:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -k_1[NO_2] + k_3[O_3][NO] + k_6[HO_2^*][NO] - k_7[OH^*][NO_2]$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O][O_2][M] - k_3[O_3][NO]$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1[NO_2] - k_3[O][NO] - k_6[HO_2^*][NO]$$

$$\frac{d[HO_2^*]}{dt} = 2k_{4A}[HCHO] + k_5[HCHO][OH^*] - k_6[HO_2^*][NO]$$

$$\frac{d[OH^*]}{dt} = -k_5[HCHO][OH^*] + k_6[HO_2^*][NO] - k_7[OH^*][NO_2]$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[NO_2] - k_2[O][O_2][M]$$

$$\frac{d[HCHO]}{dt} = -k_{4A}[HCHO] - k_{4B}[HCHO] - k_5[HCHO][OH^*]$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_2[O][O_2][M] + k_3[O_3][NO]$$

$[M]$: Es la concentración de una sustancia que puede considerarse que no participa en la reacción y su valor se puede considerar constante e igual 1×10^6 ppm que corresponde a la concentración del aire expresado en cm^3 / m^3 de aire; en consecuencia, las concentraciones de oxígeno y nitrógeno son 210000 ppm y 790000 ppm respectivamente.

Se debe considerar que el oxígeno interactúa; sin embargo, es bastante pequeña por lo que su valor permanece básicamente constante. La presencia de estos dos elementos tiene la finalidad de eliminar el calor de reacción, pues de acuerdo con el paso 2, el valor de $[M]$ aparece en los reactantes y productos, sin ninguna alteración.

El valor k_i para cualquier hora del día para las reacciones fotoquímicas puede estimarse con la sentencia de programa:

$$k_i = \text{if}(\text{sign}(\sin(2 \times \pi / 24)(t - 6))) \leq 0 \text{ then}(0) \text{ else}(0) \text{ else}(k_{im} \times 60) \sin(2 \times \pi / 24)(t - 6))$$

El factor de 60 se utiliza para transformar los minutos a horas

Valores típicos para ejecutar el programa son:

$$[NO_2]_0 = 0.1 \text{ ppm}, \quad [NO]_0 = 0.01 \text{ ppm}, \quad [HCHO]_0 = 0.01 \text{ ppm}, \quad [O_3]_0 = 0, \\ [HO_2^*]_0 = 0, \quad [OH^*]_0 = 0, \quad [O]_0 = 0, \quad [O_2]_0 = 210000 \text{ ppm}$$



Nota: El modelo de Seinfeld et al. considera la concentración de oxígeno igual a 0.21 ppm; sin embargo, este valor en realidad es de 210000 ppm. Los resultados expresados en forma de figuras han sido obtenidos mediante la ejecución del Programa 1

Programa 1:

Modelo de caja cerrada y una cinética simple.

```

d(CNO2)/d(t) = -K1 * CNO2 + K3 * CO3 * CNO + K6 * CHO2 * CNO - K7 * COH * CNO2
CNO2(0) = 0.1
d(CO3)/d(t) = K2 * CO * CO2 * CM - K3 * CO3 * CNO
CO3(0) = 0
d(CNO)/d(t) = K1 * CNO2 - K3 * CO3 * CNO - K6 * CHO2 * CNO
CNO(0) = 0.01
d(CHO2)/d(t) = 2 * K4A * CHCHO + K5 * CHCHO * COH - K6 * CHO2 * CNO
CHO2(0) = 0
d(COH)/d(t) = -K5 * CHCHO * COH + K6 * CHO2 * CNO - K7 * COH * CNO2
COH(0) = 0
d(CO)/d(t) = K1 * CNO2 - K2 * CO * CO2 * CM
CO(0) = 0
d(CHCHO)/d(t) = -K4A * CHCHO - K4B * CHCHO - K5 * CHCHO * COH
CHCHO(0) = 0.1
K1 = If (sign (sin (2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.533 * 60) * sin (2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))
K2 = 0.0000221 * 60
K3 = 26.7 * 60
K4A = If (sign (sin (2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.000016 * 60) * sin (2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))
K4B = If (sign (sin (2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.00211 * 60) * sin (2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))
K5 = 16200 * 60
K6 = 12200 * 60
K7 = 16200 * 60
CM = 1000000
CO2 = 210000
t(0) = 6

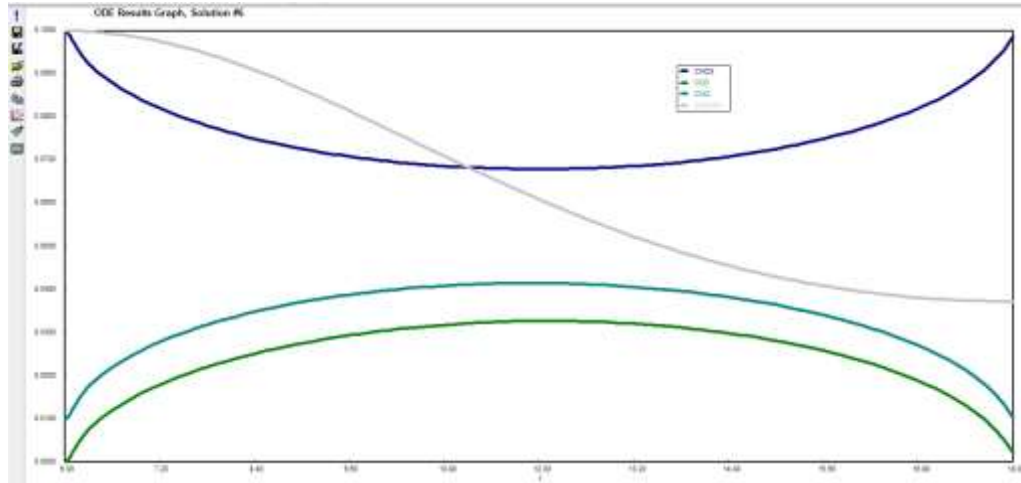
```



$$t(f) = 18$$

Figura 23:

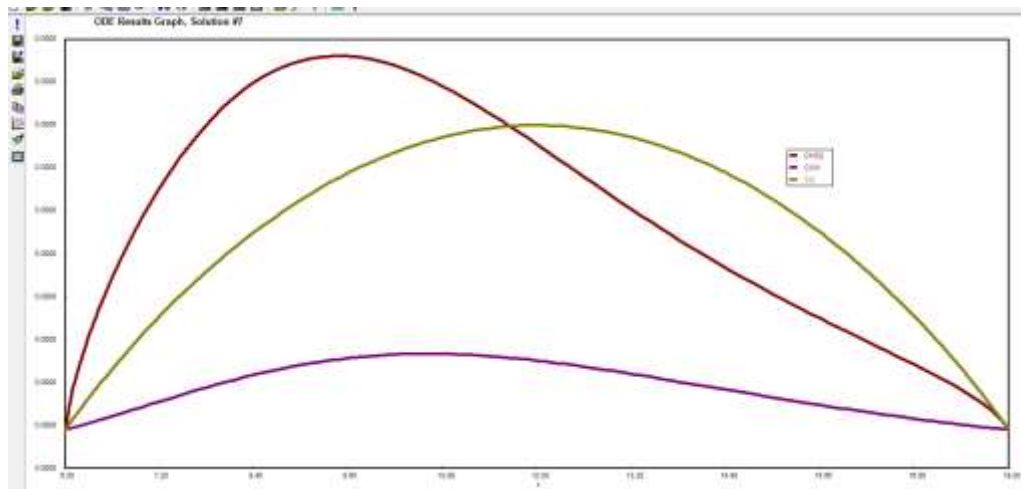
Perfil de concentración del dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, ozono y acetaldehído.



Fuente: Elaboración propia.

Figura 24:

Perfil de concentración del oxígeno monoatómico y los radicales oxidrilo e hidroperóxido.



Fuente: Elaboración propia.

Modelo de caja con ingreso y salida de contaminantes

En este caso, consideramos un volumen de control con entrada y salida de contaminantes y la acumulación de este dentro del volumen de control; este proceso es un proceso puede ser asociado a un reactor semicontinuo cuya ecuación genérica se obtiene usando el balance macroscópico de materia

A partir de la ecuación (26) se tiene

$$\frac{dn_i}{dt} = n_{E,i} - n_{S,i} + n_{G,i}$$

(81)

$\frac{dn_i}{dt}$: Variación del número de moles de i respecto al tiempo

$n_{E,i}$: Numero de moles i a la entrada al volumen de control

$n_{S,i}$: Numero de moles de i a la salida del volumen de control

Q : Es el flujo volumétrico

v : Volumen de control

$n_{G,i}$: Numero de moles de i generados por reacción química

La ecuación (81) puede ser escrita en términos de la concentración de cada uno de sus componentes

$$\frac{d(C_i v)}{dt} = C_{E,i} Q - C_{S,i} Q + r_i v \quad (82)$$

Dado que el volumen es constante, se puede sacar fuera de la derivada y dividirlo, es decir:

$$\frac{dC_i}{dt} = C_{E,i} \frac{Q}{v} - C_i \frac{Q}{v} + r_i \quad (83)$$

La relación entre el flujo volumétrico y el volumen es la inversa del tiempo de residencia, es decir:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{C_{E,i}}{\tau} - \frac{C_i}{\tau} + r_i \quad (84)$$

La ecuación (84) debe ser aplicada a cada uno de los componentes químicos del proceso

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{[NO_2]_E}{\tau} - \frac{[NO_2]}{\tau} - k_1[NO_2] + k_3[O_3][NO] + k_6[HO_2^*][NO] - k_7[OH^*][NO_2] \quad (24.1)$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{[O_3]}{\tau} - \frac{[O_3]}{\tau} + k_2[O][O_2][M] - k_3[O_3][NO]$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{[NO]_E}{\tau} - \frac{[NO]}{\tau} + k_1[NO_2] - k_3[O][NO] - k_6[HO_2^*][NO]$$

$$\frac{d[HO_2^*]}{dt} = \frac{[HO_2^*]_E}{\tau} - \frac{[HO_2^*]}{\tau} + 2k_{4A}[HCHO] + k_5[HCHO][OH^*] - k_6[HO_2^*][NO]$$

$$\frac{d[OH^*]}{dt} = \frac{[OH^*]_E}{\tau} + \frac{[OH^*]}{\tau} - k_5[HCHO][OH^*] + k_6[HO_2^*][NO] - k_7[OH^*][NO_2]$$

$$\frac{d[O]}{dt} = \frac{[O]_E}{\tau} - \frac{[O]}{\tau} + k_1[NO_2] - k_2[O][O_2][M]$$

$$\frac{d[HCHO]}{dt} = \frac{[HCHO]_E}{\tau} - \frac{[HCHO]}{\tau} - k_{4A}[HCHO] - k_{4B}[HCHO] - k_5[HCHO][OH^*]$$

$$\left(\frac{d[O_2]}{dt}\right) = \frac{[O_2]_E}{\tau} - \frac{[O_2]}{\tau} - k_2[O][O_2][M] + k_3[O_3][NO]$$

Los resultados expresados en forma de figuras han sido obtenidos mediante la ejecución del Programa 2

Programa 2:

Modelo de caja abierta y una cinética simple.

$$d(CNO_2)/dt = CNO_2E / \tau - CNO_2 / \tau - K_1 * CNO_2 + K_3 * CO_3 * CNO + K_6 * CHO_2 * CNO - K_7 * COH * CNO_2$$

$$CNO_2(0) = 0.1$$

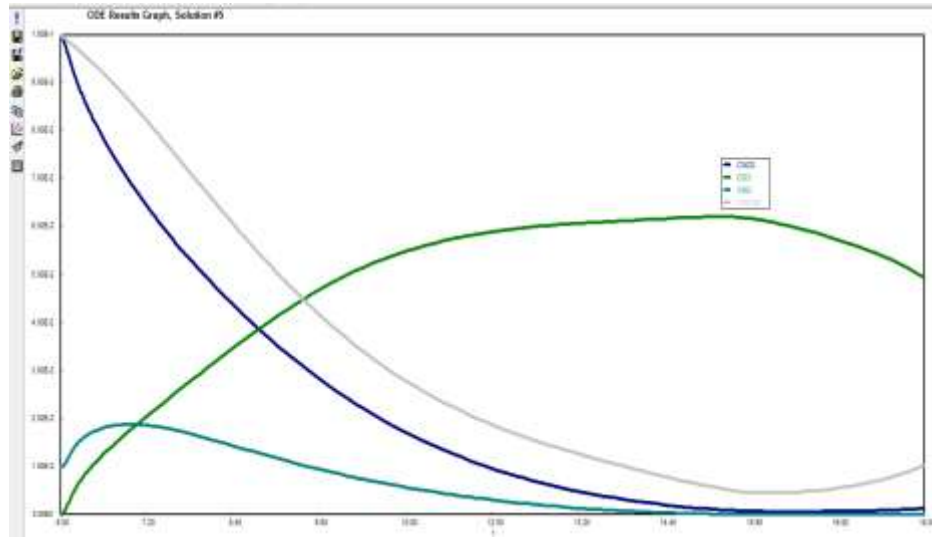
$$CNO_2E = 0.002$$



$d(\text{CO}_3)/d(t) = \text{CO}_3\text{E} / \text{TAU} - \text{CO}_3 / \text{TAU} + \text{K}_2 * \text{CO} * \text{CO}_2 * \text{CM} - \text{K}_3 * \text{CO}_3 * \text{CNO}$
 $\text{CO}_3(0) = 0$
 $\text{CO}_3\text{E} = 0.0001$
 $d(\text{CNO})/d(t) = \text{CNOE} / \text{TAU} - \text{CNO} / \text{TAU} + \text{K}_1 * \text{CNO}_2 - \text{K}_3 * \text{CO}_3 * \text{CNO} - \text{K}_6 * \text{CHO}_2 * \text{CNO}$
 $\text{CNO}(0) = 0.01$
 $\text{CNOE} = 0.004$
 $d(\text{CHO}_2)/d(t) = \text{CHO}_2\text{E} / \text{TAU} - \text{CHO}_2 / \text{TAU} + 2 * \text{K}_4\text{A} * \text{CHCHO} + \text{K}_5 * \text{CHCHO} * \text{COH} - \text{K}_6 * \text{CHO}_2 * \text{CNO}$
 $\text{CHO}_2(0) = 0$
 $\text{CHO}_2\text{E} = 0.008$
 $d(\text{COH})/d(t) = \text{COHE} / \text{TAU} - \text{COH} / \text{TAU} - \text{K}_5 * \text{CHCHO} * \text{COH} + \text{K}_6 * \text{CHO}_2 * \text{CNO} - \text{K}_7 * \text{COH} * \text{CNO}_2$
 $\text{COH}(0) = 0$
 $\text{COHE} = 0.001$
 $d(\text{CO})/d(t) = \text{COE} / \text{TAU} - \text{CO} / \text{TAU} + \text{K}_1 * \text{CNO}_2 - \text{K}_2 * \text{CO} * \text{CO}_2 * \text{CM}$
 $\text{CO}(0) = 0$
 $\text{COE} = 0.001$
 $d(\text{CHCHO})/d(t) = \text{CHCHOE} / \text{TAU} - \text{CHCHO} / \text{TAU} - \text{K}_4\text{A} * \text{CHCHO} - \text{K}_4\text{B} * \text{CHCHO} * \text{COH} - \text{K}_5 * \text{CHCHO} * \text{COH}$
 $\text{CHCHO}(0) = 0.1$
 $\text{CHCHOE} = 0.05$
 $d(\text{CO}_2)/d(t) = \text{CO}_2\text{E} / \text{TAU} - \text{CO}_2 / \text{TAU} - \text{K}_2 * \text{CO} * \text{CO}_2 * \text{CM} + \text{K}_3 * \text{CO}_3 * \text{CNO}$
 $\text{CO}_2(0) = 210000$
 $\text{CO}_2\text{E} = 210000$
 $\text{TAU} = 5$
 $\text{K}_1 = \text{If}(\text{sign}(\sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) \leq 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.533 * 60) * \sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$
 $\text{K}_2 = 0.0000221 * 60$
 $\text{K}_3 = 26.7 * 60$
 $\text{K}_4\text{A} = \text{If}(\text{sign}(\sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) \leq 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.0016 * 60) * \sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$
 $\text{K}_4\text{B} = \text{If}(\text{sign}(\sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) \leq 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.00211 * 60) * \sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$
 $\text{K}_5 = 16200 * 60$
 $\text{K}_6 = 12200 * 60$
 $\text{K}_7 = 16200 * 60$
 $\text{CM} = 1000000$
 $t(0) = 6$
 $t(f) = 18$

Figura 25:

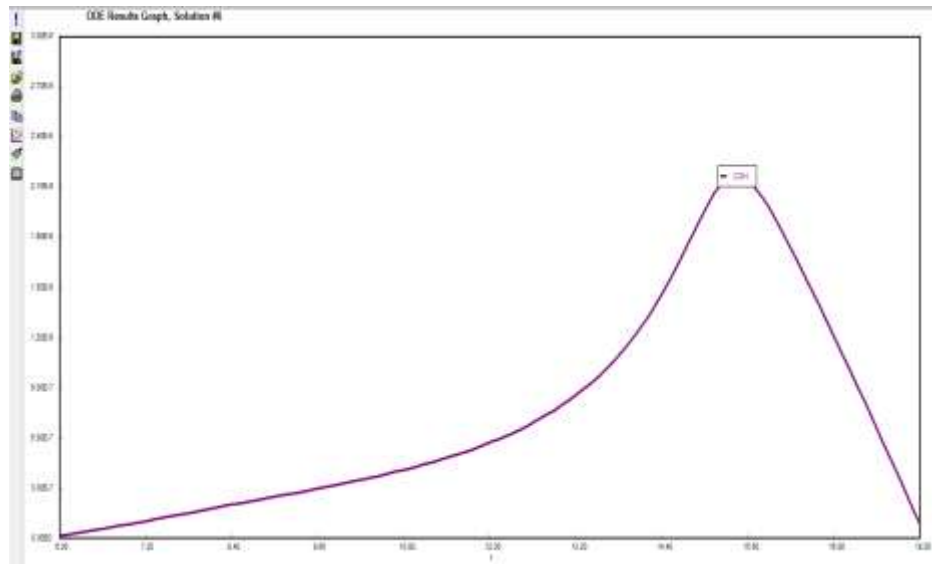
Perfil de concentración del dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, ozono y acetaldehído.



Fuente: Elaboración propia.

Figura 26

:Perfil de concentración del radical oxidrilo.



Fuente: Elaboración propia.

Modelo de caja con ingreso, salida y emisión de contaminantes

En este caso, consideramos un volumen de control con entrada y salida de contaminantes y una tasa de emisión constante.

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{C_{E,i}}{\tau} - \frac{C_i}{\tau} + r_i + E_i \quad (85)$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{[NO_2]_E}{\tau} - \frac{[NO_2]}{\tau} - k_1[NO_2] + k_3[O_3][NO] + k_6[HO_2^*][NO] - k_7[OH^*][NO_2] + E_{NO_2}$$

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{[O_3]}{\tau} - \frac{[O_3]}{\tau} + k_2[O][O_2][M] - k_3[O_3][NO] + E_{O_3}$$

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{[NO]_E}{\tau} - \frac{[NO]}{\tau} + k_1[NO_2] - k_3[O][NO] - k_6[HO_2^*][NO] + E_{NO}$$

$$\frac{d[HO_2^*]}{dt} = \frac{[HO_2^*]_E}{\tau} - \frac{[HO_2^*]}{\tau} + 2k_{4A}[HCHO] + k_5[HCHO][OH^*] - k_6[HO_2^*][NO] + E_{HO_2^*}$$

$$\frac{d[OH^*]}{dt} = \frac{[OH^*]_E}{\tau} + \frac{[OH^*]}{\tau} - k_5[HCHO][OH^*] + k_6[HO_2^*][NO] - k_7[OH^*][NO_2] + E_{OH^*}$$

$$\frac{d[O]}{dt} = \frac{[O]_E}{\tau} - \frac{[O]}{\tau} + k_1[NO_2] - k_2[O][O_2][M] + E_O$$

$$\frac{d[HCHO]}{dt} = \frac{[HCHO]_E}{\tau} - \frac{[HCHO]}{\tau} - k_{4A}[HCHO] - k_{4B}[HCHO] - k_5[HCHO][OH^*] + E_{HCHO}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{[O_2]_E}{\tau} - \frac{[O_2]}{\tau} - k_2 [O][O_2][M] + k_3 [O_3][NO] + E_{O_2}$$

Los resultados expresados en forma de figuras han sido obtenidos mediante la ejecución del Programa 3

Programa 3:

Modelo de caja abierta con emisión para una cinética simple.

$$d(CNO2)/d(t) = CNO2E / TAU - CNO2 / TAU - K1 * CNO2 + K3 * CO3 * CNO + K6 * CHO2 * CNO - K7 * COH * CNO2 + ENO2$$

$$CNO2(0) = 0.1$$

$$CNO2E = 0.002$$

$$d(CO3)/d(t) = CO3E / TAU - CO3 / TAU + K2 * CO * CO2 * CM - K3 * CO3 * CNO + E03$$

$$CO3(0) = 0$$

$$CO3E = 0.0001$$

$$d(CNO)/d(t) = CNOE / TAU - CNO / TAU + K1 * CNO2 - K3 * CO3 * CNO - K6 * CHO2 * CNO + ENO$$

$$CNO(0) = 0.01$$

$$CNOE = 0.004$$

$$d(CHO2)/d(t) = CHO2E / TAU - CHO2 / TAU + 2 * K4A * CHCHO + K5 * CHCHO * COH - K6 * CHO2 * CNO + EHO2$$

$$CHO2(0) = 0$$

$$CHO2E = 0.008$$

$$d(COH)/d(t) = COHE / TAU - COH / TAU - K5 * CHCHO * COH + K6 * CHO2 * CNO - K7 * COH * CNO2 + EOH$$

$$COH(0) = 0$$

$$COHE = 0.001$$

$$d(CO)/d(t) = COE / TAU - CO / TAU + K1 * CNO2 - K2 * CO * CO2 * CM + EO$$

$$CO(0) = 0$$

$$COE = 0.001$$

$$d(CHCHO)/d(t) = CHCHOE / TAU - CHCHO / TAU - K4A * CHCHO - K4B * CHCHO * COH - K5 * CHCHO * COH + EHCHO$$

$$CHCHO(0) = 0.1$$

$$CHCHOE = 0.05$$

$$d(CO2)/d(t) = CO2E / TAU - CO2 / TAU - K2 * CO * CO2 * CM + K3 * CO3 * CNO + E02$$

$$CO2(0) = 210000$$

$$CO2E = 210000$$



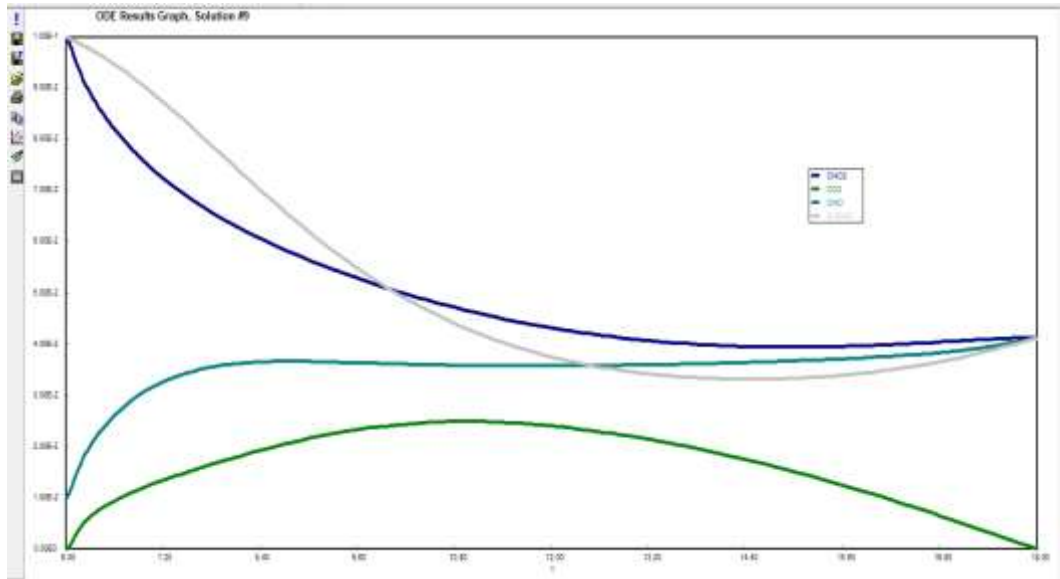
$TAU = 5$
 $K1 = \text{If} (\text{sign}(\sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) \leq 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.533 * 60) * \sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$
 $K2 = 0.0000221 * 60$
 $K3 = 26.7 * 60$
 $K4A = \text{If} (\text{sign}(\sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) \leq 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.0016 * 60) * \sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$
 $K4B = \text{If} (\text{sign}(\sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) \leq 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.00211 * 60) * \sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$
 $K5 = 16200 * 60$
 $K6 = 12200 * 60$
 $K7 = 16200 * 60$
 $CM = 1000000$
 $ENO2 = 0.001$
 $ENO = 0.02$
 $EO3 = 0$
 $EHCHO = 0.005$
 $EHO2 = 0$
 $EO2 = 0$
 $EO = 0$
 $EOH = 0$

 $t(0) = 6$
 $t(f) = 18$



Figura 27:

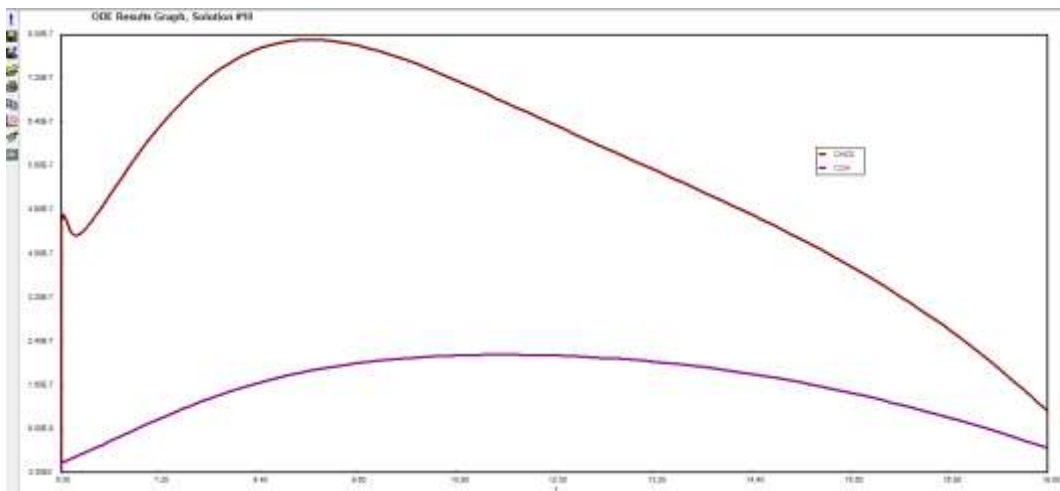
Perfil de concentración del dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, ozono y acetaldehído.



Fuente: Elaboración propia.

Figura 28:

Perfil de concentración de los radicales oxidrilo e hidroperóxido.



Fuente: Elaboración propia.

Modelo de caja con advección, reacción y emisión

En este caso, consideramos que el transporte de contaminantes se ve afectado no solo por el tiempo, sino también por la posición longitudinal, por tanto, el modelo puede ser modificado en base a las suposiciones propuestas. Hacemos uso de la ecuación de balance microscópico

A partir de la ecuación (38) se tiene

$$\frac{DC}{Dt} = D\nabla^2 C + r \quad (86)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla C = r \quad (87)$$

Considerando un proceso unidireccional y particularizando para un componente i cualquiera

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -V_x \frac{\partial C_i}{\partial x} + r_i \quad (88)$$

En la ecuación (88) se puede usar el método de Lines, expandiéndola para cada uno de los componentes de la reacción, del siguiente modo:

Para el dióxido de nitrógeno

$$\frac{d[NO_2]_1}{dt} = -V \frac{[NO_2]_1 - [NO_2]_0}{\Delta x} - k_1 [NO_2]_1 + k_3 [O_3]_1 [NO]_1 + k_6 [HO_2^*]_1 [NO]_1 - k_7 [OH^*]_1 [NO_2]_1$$

$+ENO_2$

$$\frac{d[NO_2]_2}{dt} = -V \frac{[NO_2]_2 - [NO_2]_1}{\Delta x} - k_1 [NO_2]_2 + k_3 [O_3]_2 [NO]_2 + k_6 [HO_2^*]_2 [NO]_2 - k_7 [OH^*]_2 [NO_2]_2$$

$+ENO_2$

$$\frac{d[NO_2]_3}{dt} = -V \frac{[NO_2]_3 - [NO_2]_2}{\Delta x} - k_1 [NO_2]_3 + k_3 [O_3]_3 [NO]_3 + k_6 [HO_2^*]_3 [NO]_3 - k_7 [OH^*]_3 [NO_2]_3$$

$+ENO_2$

y así sucesivamente

$$\frac{d[NO_2]_{10}}{dt} = -V \frac{[NO_2]_{10} - [NO_2]_9}{\Delta x} - k_1 [NO_2]_{10} + k_3 [O_3]_{10} [NO]_{10} + k_6 [HO_2^*]_{10} [NO]_{10} - k_7 [OH^*]_{10} [NO_2]_{10} + ENO_2$$

Para el ozono

$$\frac{d[O_3]_1}{dt} = -V \frac{[O_3]_1 - [O_3]_0}{\Delta x} + k_2 [O]_1 [O_2]_1 [M] - k_3 [O_3]_1 [NO]_1 + EO_3$$

$$\frac{d[O_3]_2}{dt} = -V \frac{[O_3]_2 - [O_3]_1}{\Delta x} + k_2 [O]_2 [O_2]_2 [M] - k_3 [O_3]_2 [NO]_2 + EO_3$$

$$\frac{d[O_3]_3}{dt} = -V \frac{[O_3]_3 - [O_3]_2}{\Delta x} + k_2 [O]_3 [O_2]_3 [M] - k_3 [O_3]_3 [NO]_3 + EO_3$$

Y así sucesivamente

$$\frac{d[O_3]_{10}}{dt} = -V \frac{[O_3]_{10} - [O_3]_9}{\Delta x} + k_2 [O]_{10} [O_2]_{10} [M] - k_3 [O_3]_{10} [NO]_{10} + EO_3$$

Y así sucesivamente para todos los componentes

$$\frac{d[O_2]_1}{dt} = -V \frac{[O_2]_1 - [O_2]_0}{\Delta x} - k_2 [O]_1 [O_2]_1 [M] + k_3 [O_3]_1 [NO]_1$$

$$\frac{d[O_2]_2}{dt} = -V \frac{[O_2]_2 - [O_2]_1}{\Delta x} - k_2 [O]_2 [O_2]_2 [M] + k_3 [O_3]_2 [NO]_2$$

$$\frac{d[O_2]_3}{dt} = -V \frac{[O_2]_3 - [O_2]_2}{\Delta x} - k_2 [O]_3 [O_2]_3 [M] + k_3 [O_3]_3 [NO]_3$$

Y si sucesivamente

$$\frac{d[O_2]_{10}}{dt} = -V \frac{[O_2]_{10} - [O_2]_9}{\Delta x} - k_2 [O]_{10} [O_2]_{10} [M] + k_3 [O_3]_{10} [NO]_{10}$$

Los resultados expresados en forma de figuras han sido obtenidos mediante la ejecución del Programa 4

Programa 4:

Modelo de caja abierta con advección en la dirección x y una cinética simple.

$$d(\text{CNO21})/d(t) = -V * (\text{CNO21} - \text{CNO20}) / \text{DX} - K1 * \text{CNO21} + K3 * \text{CO31} * \text{CNO1} + K6 * \text{CHO21} * \text{CNO1} - K7 * \text{COH1} * \text{CNO21} + \text{ENO2}$$

$$d(\text{CNO22})/d(t) = -V * (\text{CNO22} - \text{CNO21}) / \text{DX} - K1 * \text{CNO22} + K3 * \text{CO32} * \text{CNO2} + K6 * \text{CHO22} * \text{CNO2} - K7 * \text{COH2} * \text{CNO22} + \text{ENO2}$$

$$d(\text{CNO23})/d(t) = -V * (\text{CNO23} - \text{CNO22}) / \text{DX} - K1 * \text{CNO23} + K3 * \text{CO33} * \text{CNO3} + K6 * \text{CHO23} * \text{CNO3} - K7 * \text{COH3} * \text{CNO23} + \text{ENO2}$$

$$d(\text{CNO24})/d(t) = -V * (\text{CNO24} - \text{CNO23}) / \text{DX} - K1 * \text{CNO24} + K3 * \text{CO34} * \text{CNO4} + K6 * \text{CHO24} * \text{CNO4} - K7 * \text{COH4} * \text{CNO24} + \text{ENO2}$$

$$d(\text{CNO25})/d(t) = -V * (\text{CNO25} - \text{CNO24}) / \text{DX} - K1 * \text{CNO25} + K3 * \text{CO35} * \text{CNO5} + K6 * \text{CHO25} * \text{CNO5} - K7 * \text{COH5} * \text{CNO25} + \text{ENO2}$$

$$d(\text{CNO26})/d(t) = -V * (\text{CNO26} - \text{CNO25}) / \text{DX} - K1 * \text{CNO26} + K3 * \text{CO36} * \text{CNO6} + K6 * \text{CHO26} * \text{CNO6} - K7 * \text{COH6} * \text{CNO26} + \text{ENO2}$$

$$d(\text{CNO27})/d(t) = -V * (\text{CNO27} - \text{CNO26}) / \text{DX} - K1 * \text{CNO27} + K3 * \text{CO37} * \text{CNO7} + K6 * \text{CHO27} * \text{CNO7} - K7 * \text{COH7} * \text{CNO27} + \text{ENO2}$$

$$d(\text{CNO28})/d(t) = -V * (\text{CNO28} - \text{CNO27}) / \text{DX} - K1 * \text{CNO28} + K3 * \text{CO38} * \text{CNO8} + K6 * \text{CHO28} * \text{CNO8} - K7 * \text{COH8} * \text{CNO28} + \text{ENO2}$$

$$d(\text{CNO29})/d(t) = -V * (\text{CNO29} - \text{CNO28}) / \text{DX} - K1 * \text{CNO29} + K3 * \text{CO39} * \text{CNO9} + K6 * \text{CHO29} * \text{CNO9} - K7 * \text{COH9} * \text{CNO29} + \text{ENO2}$$

$$d(\text{CNO210})/d(t) = -V * (\text{CNO210} - \text{CNO29}) / \text{DX} - K1 * \text{CNO210} + K3 * \text{CO310} * \text{CNO10} + K6 * \text{CHO210} * \text{CNO10} - K7 * \text{COH10} * \text{CNO210} + \text{ENO2}$$

$$\text{CNO20} = 0.01$$

$$\text{CNO21}(0) = 0.1$$

$$\text{CNO22}(0) = 0.1$$

$$\text{CNO23}(0) = 0.1$$

$$\text{CNO24}(0) = 0.1$$

$$\text{CNO25}(0) = 0.1$$

$$\text{CNO26}(0) = 0.1$$

$$\text{CNO27}(0) = 0.1$$

$$\text{CNO28}(0) = 0.1$$

$$\text{CNO29}(0) = 0.1$$

$$\text{CNO210}(0) = 0.1$$

$$d(\text{CO31})/d(t) = -V * (\text{CO31} - \text{CO30}) / \text{DX} + K2 * \text{CO1} * \text{CO21} * \text{CM} - K3 * \text{CO31} * \text{CNO1} + \text{EO3}$$

$$d(\text{CO32})/d(t) = -V * (\text{CO32} - \text{CO31}) / \text{DX} + K2 * \text{CO2} * \text{CO22} * \text{CM} - K3 * \text{CO32} * \text{CNO2} + \text{EO3}$$

$$d(\text{CO33})/d(t) = -V * (\text{CO33} - \text{CO32}) / \text{DX} + K2 * \text{CO3} * \text{CO23} * \text{CM} - K3 * \text{CO33} * \text{CNO3} + \text{EO3}$$

$$d(\text{CO34})/d(t) = -V * (\text{CO34} - \text{CO33}) / \text{DX} + K2 * \text{CO4} * \text{CO24} * \text{CM} - K3 * \text{CO34} * \text{CNO4} + \text{EO3}$$

$$d(\text{CO35})/d(t) = -V * (\text{CO35} - \text{CO34}) / \text{DX} + K2 * \text{CO5} * \text{CO25} * \text{CM} - K3 * \text{CO35} * \text{CNO5} + \text{EO3}$$

$$d(\text{CO36})/d(t) = -V * (\text{CO36} - \text{CO35}) / \text{DX} + K2 * \text{CO6} * \text{CO26} * \text{CM} - K3 * \text{CO36} * \text{CNO6} + \text{EO3}$$

$$d(\text{CO37})/d(t) = -V * (\text{CO37} - \text{CO36}) / \text{DX} + K2 * \text{CO7} * \text{CO27} * \text{CM} - K3 * \text{CO37} * \text{CNO7} + \text{EO3}$$

$$d(\text{CO38})/d(t) = -V * (\text{CO38} - \text{CO37}) / \text{DX} + K2 * \text{CO8} * \text{CO28} * \text{CM} - K3 * \text{CO38} * \text{CNO8} + \text{EO3}$$

$$d(\text{CO39})/d(t) = -V * (\text{CO39} - \text{CO38}) / \text{DX} + K2 * \text{CO9} * \text{CO29} * \text{CM} - K3 * \text{CO39} * \text{CNO9} + \text{EO3}$$

$$d(\text{CO310})/d(t) = -V * (\text{CO310} - \text{CO39}) / \text{DX} + K2 * \text{CO10} * \text{CO210} * \text{CM} - K3 * \text{CO310} * \text{CNO10} + \text{EO3}$$



$CO30 = 0$
 $CO31(0) = 0$
 $CO32(0) = 0$
 $CO33(0) = 0$
 $CO34(0) = 0$
 $CO35(0) = 0$
 $CO36(0) = 0$
 $CO37(0) = 0$
 $CO38(0) = 0$
 $CO39(0) = 0$
 $CO310(0) = 0$
 $d(CNO1)/d(t) = -V * (CNO1 - CNO0) / DX + K1 * CNO21 - K3 * CO31 * CNO1 - K6 * CHO21 * CNO1 + ENO$
 $d(CNO2)/d(t) = -V * (CNO2 - CNO1) / DX + K1 * CNO22 - K3 * CO32 * CNO2 - K6 * CHO22 * CNO2 + ENO$
 $d(CNO3)/d(t) = -V * (CNO3 - CNO2) / DX + K1 * CNO23 - K3 * CO33 * CNO3 - K6 * CHO23 * CNO3 + ENO$
 $d(CNO4)/d(t) = -V * (CNO4 - CNO3) / DX + K1 * CNO24 - K3 * CO34 * CNO4 - K6 * CHO24 * CNO4 + ENO$
 $d(CNO5)/d(t) = -V * (CNO5 - CNO4) / DX + K1 * CNO25 - K3 * CO35 * CNO5 - K6 * CHO25 * CNO5 + ENO$
 $d(CNO6)/d(t) = -V * (CNO6 - CNO5) / DX + K1 * CNO26 - K3 * CO36 * CNO6 - K6 * CHO26 * CNO6 + ENO$
 $d(CNO7)/d(t) = -V * (CNO7 - CNO6) / DX + K1 * CNO27 - K3 * CO37 * CNO7 - K6 * CHO27 * CNO7 + ENO$
 $d(CNO8)/d(t) = -V * (CNO8 - CNO7) / DX + K1 * CNO28 - K3 * CO38 * CNO8 - K6 * CHO28 * CNO8 + ENO$
 $d(CNO9)/d(t) = -V * (CNO9 - CNO8) / DX + K1 * CNO29 - K3 * CO39 * CNO9 - K6 * CHO29 * CNO9 + ENO$
 $d(CNO10)/d(t) = -V * (CNO10 - CNO9) / DX + K1 * CNO210 - K3 * CO310 * CNO10 - K6 * CHO210 * CNO10 + ENO$

 $CNO0 = 0.02$
 $CNO1(0) = 0.01$
 $CNO2(0) = 0.01$
 $CNO3(0) = 0.01$
 $CNO4(0) = 0.01$
 $CNO5(0) = 0.01$
 $CNO6(0) = 0.01$
 $CNO7(0) = 0.01$
 $CNO8(0) = 0.01$
 $CNO9(0) = 0.01$
 $CNO10(0) = 0.01$

 $d(CHO21)/d(t) = -V * (CHO21 - CHO20) / DX + 2 * K4A * CHCHO1 + K5 * CHCHO1 * COH1 - K6 * CHO21 * CNO1 + EHO2$
 $d(CHO22)/d(t) = -V * (CHO22 - CHO21) / DX + 2 * K4A * CHCHO2 + K5 * CHCHO2 * COH2 - K6 * CHO22 * CNO2 + EHO2$



$$d(\text{CHO23})/d(t) = -V * (\text{CHO23} - \text{CHO22}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO3} + \text{K5} * \text{CHCHO3} * \text{COH3} - \text{K6} * \text{CHO23} * \text{CNO3} + \text{EHO2}$$

$$d(\text{CHO24})/d(t) = -V * (\text{CHO24} - \text{CHO23}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO4} + \text{K5} * \text{CHCHO4} * \text{COH4} - \text{K6} * \text{CHO24} * \text{CNO4} + \text{EHO2}$$

$$d(\text{CHO25})/d(t) = -V * (\text{CHO25} - \text{CHO24}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO5} + \text{K5} * \text{CHCHO5} * \text{COH5} - \text{K6} * \text{CHO25} * \text{CNO5} + \text{EHO2}$$

$$d(\text{CHO26})/d(t) = -V * (\text{CHO26} - \text{CHO25}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO6} + \text{K5} * \text{CHCHO6} * \text{COH6} - \text{K6} * \text{CHO26} * \text{CNO6} + \text{EHO2}$$

$$d(\text{CHO27})/d(t) = -V * (\text{CHO27} - \text{CHO26}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO7} + \text{K5} * \text{CHCHO7} * \text{COH7} - \text{K6} * \text{CHO27} * \text{CNO7} + \text{EHO2}$$

$$d(\text{CHO28})/d(t) = -V * (\text{CHO28} - \text{CHO27}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO8} + \text{K5} * \text{CHCHO8} * \text{COH8} - \text{K6} * \text{CHO28} * \text{CNO8} + \text{EHO2}$$

$$d(\text{CHO29})/d(t) = -V * (\text{CHO29} - \text{CHO28}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO9} + \text{K5} * \text{CHCHO9} * \text{COH9} - \text{K6} * \text{CHO29} * \text{CNO9} + \text{EHO2}$$

$$d(\text{CHO210})/d(t) = -V * (\text{CHO210} - \text{CHO29}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO10} + \text{K5} * \text{CHCHO10} * \text{COH10} - \text{K6} * \text{CHO210} * \text{CNO10} + \text{EHO2}$$

$$\text{CHO20} = 0$$

$$\text{CHO21}(0) = 0$$

$$\text{CHO22}(0) = 0$$

$$\text{CHO23}(0) = 0$$

$$\text{CHO24}(0) = 0$$

$$\text{CHO25}(0) = 0$$

$$\text{CHO26}(0) = 0$$

$$\text{CHO27}(0) = 0$$

$$\text{CHO28}(0) = 0$$

$$\text{CHO29}(0) = 0$$

$$\text{CHO210}(0) = 0$$

$$d(\text{COH1})/d(t) = -V * (\text{COH1} - \text{COH0}) / \text{DX} - \text{K5} * \text{CHCHO1} * \text{COH1} + \text{K6} * \text{CHO21} * \text{CNO1} - \text{K7} * \text{COH1} * \text{CNO21} + \text{EOH}$$

$$d(\text{COH2})/d(t) = -V * (\text{COH2} - \text{COH1}) / \text{DX} - \text{K5} * \text{CHCHO2} * \text{COH2} + \text{K6} * \text{CHO22} * \text{CNO2} - \text{K7} * \text{COH2} * \text{CNO22} + \text{EOH}$$

$$d(\text{COH3})/d(t) = -V * (\text{COH3} - \text{COH2}) / \text{DX} - \text{K5} * \text{CHCHO3} * \text{COH3} + \text{K6} * \text{CHO23} * \text{CNO3} - \text{K7} * \text{COH3} * \text{CNO23} + \text{EOH}$$

$$d(\text{COH4})/d(t) = -V * (\text{COH4} - \text{COH3}) / \text{DX} - \text{K5} * \text{CHCHO4} * \text{COH4} + \text{K6} * \text{CHO24} * \text{CNO4} - \text{K7} * \text{COH4} * \text{CNO24} + \text{EOH}$$

$$d(\text{COH5})/d(t) = -V * (\text{COH5} - \text{COH4}) / \text{DX} - \text{K5} * \text{CHCHO5} * \text{COH5} + \text{K6} * \text{CHO25} * \text{CNO5} - \text{K7} * \text{COH5} * \text{CNO25} + \text{EOH}$$

$$d(\text{COH6})/d(t) = -V * (\text{COH6} - \text{COH5}) / \text{DX} - \text{K5} * \text{CHCHO6} * \text{COH6} + \text{K6} * \text{CHO26} * \text{CNO6} - \text{K7} * \text{COH6} * \text{CNO26} + \text{EOH}$$

$$d(\text{COH7})/d(t) = -V * (\text{COH7} - \text{COH6}) / \text{DX} - \text{K5} * \text{CHCHO7} * \text{COH7} + \text{K6} * \text{CHO27} * \text{CNO7} - \text{K7} * \text{COH7} * \text{CNO27} + \text{EOH}$$

$$d(\text{COH8})/d(t) = -V * (\text{COH8} - \text{COH7}) / \text{DX} - \text{K5} * \text{CHCHO8} * \text{COH8} + \text{K6} * \text{CHO28} * \text{CNO8} - \text{K7} * \text{COH8} * \text{CNO28} + \text{EOH}$$

$$d(\text{COH9})/d(t) = -V * (\text{COH9} - \text{COH8}) / \text{DX} - \text{K5} * \text{CHCHO9} * \text{COH9} + \text{K6} * \text{CHO29} * \text{CNO9} - \text{K7} * \text{COH9} * \text{CNO29} + \text{EOH}$$

$$d(\text{COH10})/d(t) = -V * (\text{COH10} - \text{COH9}) / \text{DX} - \text{K5} * \text{CHCHO10} * \text{COH10} + \text{K6} * \text{CHO210} * \text{CNO10} - \text{K7} * \text{COH10} * \text{CNO210} + \text{EOH}$$

$$\text{COH0} = 0.001$$

$$\text{COH1}(0) = 0$$

$$\text{COH2}(0) = 0$$



$$\begin{aligned}
COH3(0) &= 0 \\
COH4(0) &= 0 \\
COH5(0) &= 0 \\
COH6(0) &= 0 \\
COH7(0) &= 0 \\
COH8(0) &= 0 \\
COH9(0) &= 0 \\
COH10(0) &= 0 \\
d(CO1)/d(t) &= -V*(CO1-CO0)/DX + K1 * CNO21 - K2 * CO1 * CO21 * CM + EO \\
d(CO2)/d(t) &= -V*(CO2-CO1)/DX + K1 * CNO22 - K2 * CO2 * CO22 * CM + EO \\
d(CO3)/d(t) &= -V*(CO3-CO2)/DX + K1 * CNO23 - K2 * CO3 * CO23 * CM + EO \\
d(CO4)/d(t) &= -V*(CO4-CO3)/DX + K1 * CNO24 - K2 * CO4 * CO24 * CM + EO \\
d(CO5)/d(t) &= -V*(CO5-CO4)/DX + K1 * CNO25 - K2 * CO5 * CO25 * CM + EO \\
d(CO6)/d(t) &= -V*(CO6-CO5)/DX + K1 * CNO26 - K2 * CO6 * CO26 * CM + EO \\
d(CO7)/d(t) &= -V*(CO7-CO6)/DX + K1 * CNO27 - K2 * CO7 * CO27 * CM + EO \\
d(CO8)/d(t) &= -V*(CO8-CO7)/DX + K1 * CNO28 - K2 * CO8 * CO28 * CM + EO \\
d(CO9)/d(t) &= -V*(CO9-CO8)/DX + K1 * CNO29 - K2 * CO9 * CO29 * CM + EO \\
d(CO10)/d(t) &= -V*(CO10-CO9)/DX + K1 * CNO210 - K2 * CO10 * CO210 * CM + EO
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
CO0 &= 0.001 \\
CO1(0) &= 0 \\
CO2(0) &= 0 \\
CO3(0) &= 0 \\
CO4(0) &= 0 \\
CO5(0) &= 0 \\
CO6(0) &= 0 \\
CO7(0) &= 0 \\
CO8(0) &= 0 \\
CO9(0) &= 0 \\
CO10(0) &= 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d(CHCHO1)/d(t) &= -V*(CHCHO1-CHCHO0)/DX - K4A * CHCHO1 - K4B * CHCHO1 * COH1 - K5 * CHCHO1 * COH1 + EHCHO \\
d(CHCHO2)/d(t) &= -V*(CHCHO2-CHCHO1)/DX - K4A * CHCHO2 - K4B * CHCHO2 * COH2 - K5 * CHCHO2 * COH2 + EHCHO \\
d(CHCHO3)/d(t) &= -V*(CHCHO3-CHCHO2)/DX - K4A * CHCHO3 - K4B * CHCHO3 * COH3 - K5 * CHCHO3 * COH3 + EHCHO \\
d(CHCHO4)/d(t) &= -V*(CHCHO4-CHCHO3)/DX - K4A * CHCHO4 - K4B * CHCHO4 * COH4 - K5 * CHCHO4 * COH4 + EHCHO \\
d(CHCHO5)/d(t) &= -V*(CHCHO5-CHCHO4)/DX - K4A * CHCHO5 - K4B * CHCHO5 * COH5 - K5 * CHCHO5 * COH5 + EHCHO \\
d(CHCHO6)/d(t) &= -V*(CHCHO6-CHCHO5)/DX - K4A * CHCHO6 - K4B * CHCHO6 * COH6 - K5 * CHCHO6 * COH6 + EHCHO \\
d(CHCHO7)/d(t) &= -V*(CHCHO7-CHCHO6)/DX - K4A * CHCHO7 - K4B * CHCHO7 * COH7 - K5 * CHCHO7 * COH7 + EHCHO \\
d(CHCHO8)/d(t) &= -V*(CHCHO8-CHCHO7)/DX - K4A * CHCHO8 - K4B * CHCHO8 * COH8 - K5 * CHCHO8 * COH8 + EHCHO \\
d(CHCHO9)/d(t) &= -V*(CHCHO9-CHCHO8)/DX - K4A * CHCHO9 - K4B * CHCHO9 * COH9 - K5 * CHCHO9 * COH9 + EHCHO
\end{aligned}$$



$$d(\text{CHCHO10})/d(t) = -V * (\text{CHCHO10} - \text{CHCHO9}) / \text{DX} - \text{K4A} * \text{CHCHO10} - \text{K4B} * \text{CHCHO10} * \text{COH10} - \text{K5} * \text{CHCHO10} * \text{COH10} + \text{EHCHO}$$

$$\text{CHCHO0} = 0.01$$

$$\text{CHCHO1}(0) = 0.1$$

$$\text{CHCHO2}(0) = 0.1$$

$$\text{CHCHO3}(0) = 0.1$$

$$\text{CHCHO4}(0) = 0.1$$

$$\text{CHCHO5}(0) = 0.1$$

$$\text{CHCHO6}(0) = 0.1$$

$$\text{CHCHO7}(0) = 0.1$$

$$\text{CHCHO8}(0) = 0.1$$

$$\text{CHCHO9}(0) = 0.1$$

$$\text{CHCHO10}(0) = 0.1$$

$$d(\text{CO21})/d(t) = -V * (\text{CO21} - \text{CO20}) / \text{DX} - \text{K2} * \text{CO1} * \text{CO21} * \text{CM} + \text{K3} * \text{CO31} * \text{CNO1} + \text{EO2}$$

$$d(\text{CO22})/d(t) = -V * (\text{CO22} - \text{CO21}) / \text{DX} - \text{K2} * \text{CO2} * \text{CO22} * \text{CM} + \text{K3} * \text{CO32} * \text{CNO2} + \text{EO2}$$

$$d(\text{CO23})/d(t) = -V * (\text{CO23} - \text{CO22}) / \text{DX} - \text{K2} * \text{CO3} * \text{CO23} * \text{CM} + \text{K3} * \text{CO33} * \text{CNO3} + \text{EO2}$$

$$d(\text{CO24})/d(t) = -V * (\text{CO24} - \text{CO23}) / \text{DX} - \text{K2} * \text{CO4} * \text{CO24} * \text{CM} + \text{K3} * \text{CO34} * \text{CNO4} + \text{EO2}$$

$$d(\text{CO25})/d(t) = -V * (\text{CO25} - \text{CO24}) / \text{DX} - \text{K2} * \text{CO5} * \text{CO25} * \text{CM} + \text{K3} * \text{CO35} * \text{CNO5} + \text{EO2}$$

$$d(\text{CO26})/d(t) = -V * (\text{CO26} - \text{CO25}) / \text{DX} - \text{K2} * \text{CO6} * \text{CO26} * \text{CM} + \text{K3} * \text{CO36} * \text{CNO6} + \text{EO2}$$

$$d(\text{CO27})/d(t) = -V * (\text{CO27} - \text{CO26}) / \text{DX} - \text{K2} * \text{CO7} * \text{CO27} * \text{CM} + \text{K3} * \text{CO37} * \text{CNO7} + \text{EO2}$$

$$d(\text{CO28})/d(t) = -V * (\text{CO28} - \text{CO27}) / \text{DX} - \text{K2} * \text{CO8} * \text{CO28} * \text{CM} + \text{K3} * \text{CO38} * \text{CNO8} + \text{EO2}$$

$$d(\text{CO29})/d(t) = -V * (\text{CO29} - \text{CO28}) / \text{DX} - \text{K2} * \text{CO9} * \text{CO29} * \text{CM} + \text{K3} * \text{CO39} * \text{CNO9} + \text{EO2}$$

$$d(\text{CO210})/d(t) = -V * (\text{CO210} - \text{CO29}) / \text{DX} - \text{K2} * \text{CO10} * \text{CO210} * \text{CM} + \text{K3} * \text{CO310} * \text{CNO10} + \text{EO2}$$

$$\text{CO20} = 210000$$

$$\text{CO21}(0) = 210000$$

$$\text{CO22}(0) = 210000$$

$$\text{CO23}(0) = 210000$$

$$\text{CO24}(0) = 210000$$

$$\text{CO25}(0) = 210000$$

$$\text{CO26}(0) = 210000$$

$$\text{CO27}(0) = 210000$$

$$\text{CO28}(0) = 210000$$

$$\text{CO29}(0) = 210000$$

$$\text{CO210}(0) = 210000$$

$$\text{K1} = \text{If} (\text{sign}(\sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) <= 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.533 * 60) * \sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$$

$$\text{K2} = 0.0000221 * 60$$

$$\text{K3} = 26.7 * 60$$

$$\text{K4A} = \text{If} (\text{sign}(\sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) <= 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.0016 * 60) * \sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$$

$$\text{K4B} = \text{If} (\text{sign}(\sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) <= 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.00211 * 60) * \sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$$

$$\text{K5} = 16200 * 60$$

$$\text{K6} = 12200 * 60$$

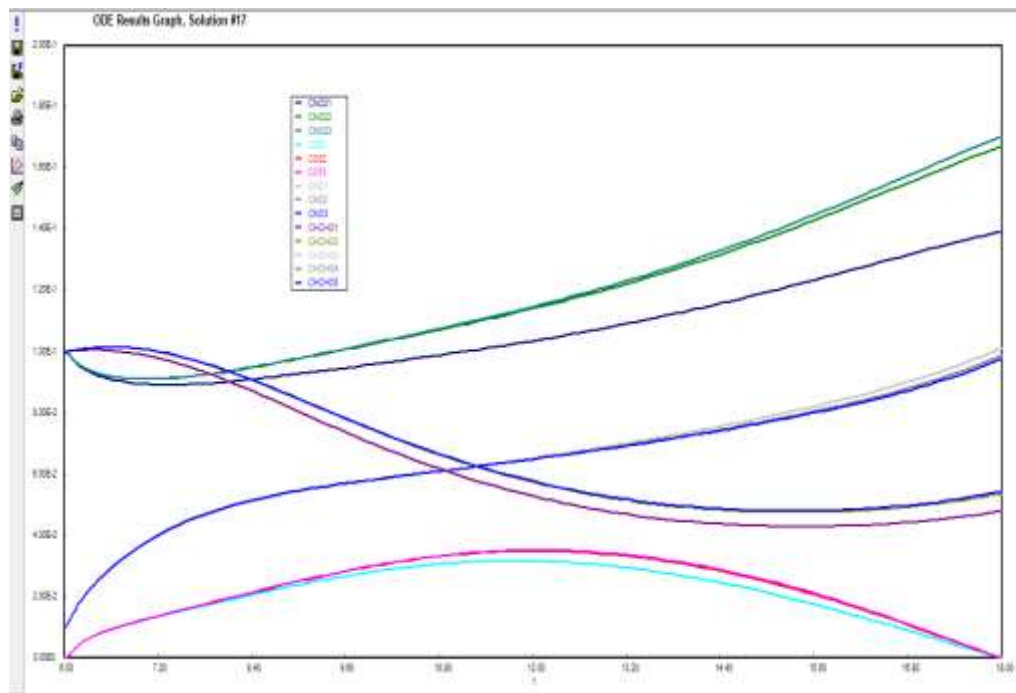
$$\text{K7} = 16200 * 60$$



$CM = 1000000$
 $ENO2 = 0.001$
 $ENO = 0.02$
 $EO3 = 0$
 $EHCHO = 0.005$
 $EHO2 = 0$
 $EO2 = 0$
 $EO = 0$
 $EOH = 0$
 $DX = 10$
 $V = 0.2$
 $t(0) = 6$
 $t(f) = 18$

Figura 29:

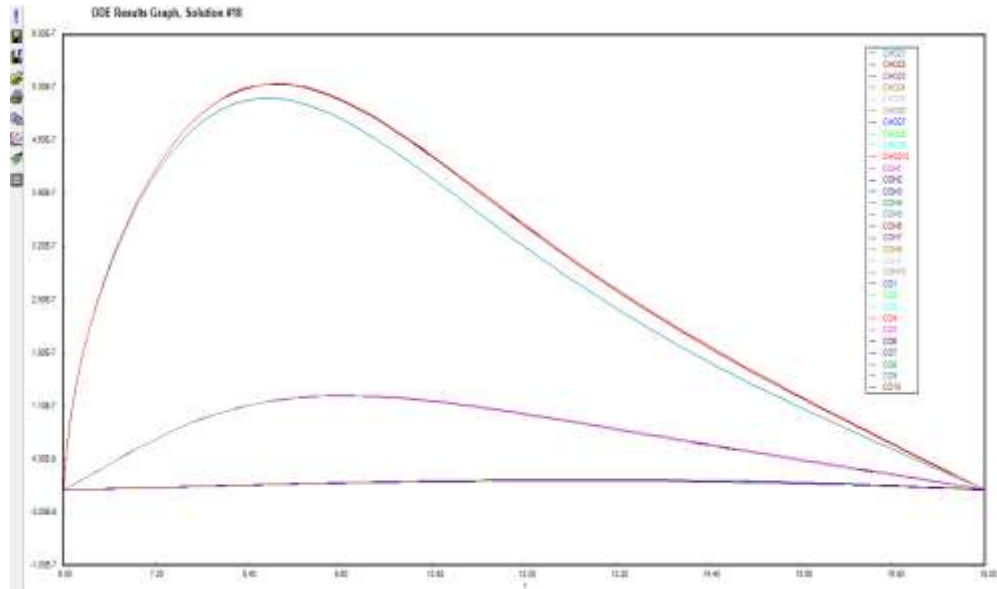
Perfil de concentración del dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, ozono y acetaldehído en algunos puntos como función del tiempo.



Fuente: Elaboración propia.

Figura 30:

Perfil de concentración de los radicales oxidrilos, hidropéroxido y oxígeno atómico en algunos puntos como función del tiempo.



Fuente: Elaboración propia.

Modelo de caja con advección, difusión y reacción

En este caso, consideramos que el transporte de contaminantes se produce por advección, difusión longitudinal y reacción.

A partir de la ecuación (36) se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -V \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + r \tag{89}$$

Para el dióxido de nitrógeno

$$\begin{aligned} \frac{d[NO_2]_1}{dt} &= -V \frac{[NO_2]_1 - [NO_2]_0}{\Delta x} - k_1 [NO_2]_1 + k_3 [O_3]_1 [NO]_1 + k_6 [HO_2^*]_1 [NO]_1 - k_7 [OH^*]_1 [NO_2]_1 \\ &+ D_x \frac{([NO_2]_2 - 2[NO_2]_1 + [NO_2]_0)}{\Delta x^2} \\ \frac{d[NO_2]_2}{dt} &= -V \frac{[NO_2]_2 - [NO_2]_1}{\Delta x} - k_1 [NO_2]_2 + k_3 [O_3]_2 [NO]_2 + k_6 [HO_2^*]_2 [NO]_2 - k_7 [OH^*]_2 [NO_2]_2 \end{aligned}$$

$$+D_x \frac{([NO_2]_3 - 2[NO_2]_2 + [NO_2]_1)}{\Delta x^2}$$

$$\frac{d[NO_2]_3}{dt} = -V \frac{[NO_2]_3 - [NO_2]_2}{\Delta x} - k_1[NO_2]_3 + k_3[O_3]_3[NO]_3 + k_6[HO_2^*]_3[NO]_3 - k_7[OH^*]_3[NO_2]_3$$

$$+D_x \frac{([NO_2]_4 - 2[NO_2]_3 + [NO_2]_2)}{\Delta x^2}$$

y así sucesivamente

$$\frac{d[NO_2]_{10}}{dt} = -V \frac{[NO_2]_{10} - [NO_2]_9}{\Delta x} - k_1[NO_2]_{10} + k_3[O_3]_{10}[NO]_{10} + k_6[HO_2^*]_{10}[NO]_{10} - k_7[OH^*]_{10}[NO_2]_{10}$$

$$+D_x \frac{([NO_2]_{11} - 2[NO_2]_{10} + [NO_2]_9)}{\Delta x^2}$$

Para el ozono

$$\frac{d[O_3]_1}{dt} = -V \frac{[O_3]_1 - [O_3]_0}{\Delta x} + k_2[O]_1[O_2]_1[M] - k_3[O_3]_1[NO]_1$$

$$+D_x \frac{([O_3]_2 - 2[O_3]_1 + [O_3]_0)}{\Delta x^2}$$

$$\frac{d[O_3]_2}{dt} = -V \frac{[O_3]_2 - [O_3]_1}{\Delta x} + k_2[O]_2[O_2]_2[M] - k_3[O_3]_2[NO]_2$$

$$+D_x \frac{([O_3]_3 - 2[O_3]_2 + [O_3]_1)}{\Delta x^2}$$

$$\frac{d[O_3]_3}{dt} = -V \frac{[O_3]_3 - [O_3]_2}{\Delta x} + k_2[O]_3[O_2]_3[M] - k_3[O_3]_3[NO]_3$$

$$+D_x \frac{([O_3]_4 - 2[O_3]_3 + [O_3]_2)}{\Delta x^2}$$

Y así sucesivamente

$$\frac{d[O_3]_{10}}{dt} = -V \frac{[O_3]_{10} - [O_3]_9}{\Delta x} + k_2[O]_{10}[O_2]_{10}[M] - k_3[O_3]_{10}[NO]_{10}$$

$$+D_x \frac{([O_3]_{11} - 2[O_3]_{10} + [O_3]_9)}{\Delta x^2}$$

Y así sucesivamente para todos los componentes

$$\frac{d[O_2]_1}{dt} = \frac{[O_2]_1 - [O_2]_0}{\Delta x} - k_2 [O]_1 [O_2]_1 [M] + k_3 [O_3]_1 [NO]_1$$

$$+D_x \frac{([O_2]_2 - 2[O_2]_1 + [O_2]_0)}{\Delta x^2}$$

$$\frac{d[O_2]_2}{dt} = \frac{[O_2]_2 - [O_2]_1}{\Delta x} - k_2 [O]_2 [O_2]_2 [M] + k_3 [O_3]_2 [NO]_2$$

$$+D_x \frac{([O_2]_3 - 2[O_2]_2 + [O_2]_1)}{\Delta x^2}$$

$$\frac{d[O_2]_3}{dt} = \frac{[O_2]_3 - [O_2]_2}{\Delta x} - k_2 [O]_3 [O_2]_3 [M] + k_3 [O_3]_3 [NO]_3$$

$$+D_x \frac{([O_2]_4 - 2[O_2]_3 + [O_2]_2)}{\Delta x^2}$$

Y si sucesivamente

$$\frac{d[O_2]_{10}}{dt} = \frac{[O_2]_{10} - [O_2]_9}{\Delta x} - k_2 [O]_{10} [O_2]_{10} [M] + k_3 [O_3]_{10} [NO]_{10}$$

$$+D_x \frac{([O_2]_{11} - 2[O_2]_{10} + [O_2]_9)}{\Delta x^2}$$

Modelo de caja con advección, difusión tridimensional reacción y emisión

En este caso, consideramos que el transporte de contaminantes se produce por advección, difusión longitudinal y reacción.

A partir de la ecuación (86) se obtiene:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -V \frac{\partial C}{\partial x} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + r + E \quad (90)$$

Esta ecuación se discretiza y se aplica a cada uno de

$$\frac{dC_{ijk}}{dt} = -V \frac{C_{ijk} - C_{i-1jk}}{\Delta x} + D_x \frac{C_{i+1jk} - 2C_{ijk} + C_{i-1jk}}{\Delta x^2} + D_y \frac{C_{ij+1k} - 2C_{ijk} + C_{ij-1k}}{\Delta y^2} + D_z \frac{C_{ijk+1} - 2C_{ijk} + C_{ijk-1}}{\Delta z^2} + r_{ijk} + E_{ijk}$$

(91)

Este esquema requiere un lenguaje de programación de alto nivel, que permita manejar un sistema de ecuaciones diferenciales muy grande; para nuestro caso, se requiere 8 ecuaciones por cada nodo. El número de nodos que se forma depende de la longitud, ancho y altura. Suponiendo que la longitud se divide en 10 partes, el ancho en 5 y la altura en 5, entonces el número total de ecuaciones será: $10 \times 6 \times 6 \times 8 = 2880$ ecuaciones diferenciales ordinarias.

En este caso proponemos el modelo de advección, difusión en una sola dirección, reacción y emisión

Los resultados expresados en forma de figuras han sido obtenidos mediante la ejecución del Programa 5

Programa 5:

Modelo de caja abierta con advección y difusión en la dirección x para cinética simple.

$$\begin{aligned} d(CNO21)/d(t) &= -V * (CNO21 - CNO20) / DX - K1 * CNO21 + K3 * CO31 * CNO1 + K6 * CHO21 * CNO1 - K7 * COH1 * CNO21 + ENO2 + Kx * (CNO22 - 2 * CNO21 + CNO20) / (DX)^2 \\ d(CNO22)/d(t) &= -V * (CNO22 - CNO21) / DX - K1 * CNO22 + K3 * CO32 * CNO2 + K6 * CHO22 * CNO2 - K7 * COH2 * CNO22 + ENO2 + Kx * (CNO23 - 2 * CNO22 + CNO21) / (DX)^2 \\ d(CNO23)/d(t) &= -V * (CNO23 - CNO22) / DX - K1 * CNO23 + K3 * CO33 * CNO3 + K6 * CHO23 * CNO3 - K7 * COH3 * CNO23 + ENO2 + Kx * (CNO24 - 2 * CNO23 + CNO22) / (DX)^2 \\ d(CNO24)/d(t) &= -V * (CNO24 - CNO23) / DX - K1 * CNO24 + K3 * CO34 * CNO4 + K6 * CHO24 * CNO4 - K7 * COH4 * CNO24 + ENO2 + Kx * (CNO25 - 2 * CNO24 + CNO23) / (DX)^2 \\ d(CNO25)/d(t) &= -V * (CNO25 - CNO24) / DX - K1 * CNO25 + K3 * CO35 * CNO5 + K6 * CHO25 * CNO5 - K7 * COH5 * CNO25 + ENO2 + Kx * (CNO26 - 2 * CNO25 + CNO24) / (DX)^2 \\ d(CNO26)/d(t) &= -V * (CNO26 - CNO25) / DX - K1 * CNO26 + K3 * CO36 * CNO6 + K6 * CHO26 * CNO6 - K7 * COH6 * CNO26 + ENO2 + Kx * (CNO27 - 2 * CNO26 + CNO25) / (DX)^2 \\ d(CNO27)/d(t) &= -V * (CNO27 - CNO26) / DX - K1 * CNO27 + K3 * CO37 * CNO7 + K6 * CHO27 * CNO7 - K7 * COH7 * CNO27 + ENO2 + Kx * (CNO28 - 2 * CNO27 + CNO26) / (DX)^2 \\ d(CNO28)/d(t) &= -V * (CNO28 - CNO27) / DX - K1 * CNO28 + K3 * CO38 * CNO8 + K6 * CHO28 * CNO8 - K7 * COH8 * CNO28 + ENO2 + Kx * (CNO29 - 2 * CNO28 + CNO27) / (DX)^2 \\ d(CNO29)/d(t) &= -V * (CNO29 - CNO28) / DX - K1 * CNO29 + K3 * CO39 * CNO9 + K6 * CHO29 * CNO9 - K7 * COH9 * CNO29 + ENO2 + Kx * (CNO10 - 2 * CNO29 + CNO28) / (DX)^2 \\ d(CNO210)/d(t) &= -V * (CNO210 - CNO29) / DX - K1 * CNO210 + K3 * CO310 * CNO10 + K6 * CHO210 * CNO10 - K7 * COH10 * CNO210 + ENO2 + Kx * (CNO211 - 2 * CNO210 + CNO29) / (DX)^2 \end{aligned}$$

$$CNO20 = 0.01$$

$CNO21(0) = 0.1$
 $CNO22(0) = 0.1$
 $CNO23(0) = 0.1$
 $CNO24(0) = 0.1$
 $CNO25(0) = 0.1$
 $CNO26(0) = 0.1$
 $CNO27(0) = 0.1$
 $CNO28(0) = 0.1$
 $CNO29(0) = 0.1$
 $CNO210(0) = 0.1$
 $Kx=5$
 $CNO211=CNO210$

$d(CO31)/d(t) = -V * (CO31 - CO30) / DX + K2 * CO1 * CO21 * CM - K3 * CO31 * CNO1 + E03+Kx*(CO32-2*CO31+CO30)/(DX)^2$
 $d(CO32)/d(t) = -V * (CO32 - CO31) / DX + K2 * CO2 * CO22 * CM - K3 * CO32 * CNO2 + E03+Kx*(CO33-2*CO32+CO31)/(DX)^2$
 $d(CO33)/d(t) = -V * (CO33 - CO32) / DX + K2 * CO3 * CO23 * CM - K3 * CO33 * CNO3 + E03+Kx*(CO34-2*CO33+CO32)/(DX)^2$
 $d(CO34)/d(t) = -V * (CO34 - CO33) / DX + K2 * CO4 * CO24 * CM - K3 * CO34 * CNO4 + E03+Kx*(CO35-2*CO34+CO33)/(DX)^2$
 $d(CO35)/d(t) = -V * (CO35 - CO34) / DX + K2 * CO5 * CO25 * CM - K3 * CO35 * CNO5 + E03+Kx*(CO36-2*CO35+CO34)/(DX)^2$
 $d(CO36)/d(t) = -V * (CO36 - CO35) / DX + K2 * CO6 * CO26 * CM - K3 * CO36 * CNO6 + E03+Kx*(CO37-2*CO36+CO35)/(DX)^2$
 $d(CO37)/d(t) = -V * (CO37 - CO36) / DX + K2 * CO7 * CO27 * CM - K3 * CO37 * CNO7 + E03+Kx*(CO38-2*CO37+CO36)/(DX)^2$
 $d(CO38)/d(t) = -V * (CO38 - CO37) / DX + K2 * CO8 * CO28 * CM - K3 * CO38 * CNO8 + E03+Kx*(CO39-2*CO38+CO37)/(DX)^2$
 $d(CO39)/d(t) = -V * (CO39 - CO38) / DX + K2 * CO9 * CO29 * CM - K3 * CO39 * CNO9 + E03+Kx*(CO310-2*CO39+CO38)/(DX)^2$
 $d(CO310)/d(t) = -V * (CO310 - CO39) / DX + K2 * CO10 * CO210 * CM - K3 * CO310 * CNO10 + E03+Kx*(CO311-2*CO310+CO39)/(DX)^2$
 $CO30 = 0$
 $CO31(0) = 0$
 $CO32(0) = 0$
 $CO33(0) = 0$
 $CO34(0) = 0$
 $CO35(0) = 0$
 $CO36(0) = 0$
 $CO37(0) = 0$
 $CO38(0) = 0$
 $CO39(0) = 0$
 $CO310(0) = 0$
 $CO311=C0310$
 $d(CNO1)/d(t) = -V * (CNO1 - CNO0) / DX + K1 * CNO21 - K3 * CO31 * CNO1 - K6 * CHO21 * CNO1 + ENO+Kx*(CNO2-2*CNO1+CNO0)/(DX)^2$
 $d(CNO2)/d(t) = -V * (CNO2 - CNO1) / DX + K1 * CNO22 - K3 * CO32 * CNO2 - K6 * CHO22 * CNO2 + ENO+Kx*(CNO3-2*CNO2+CNO1)/(DX)^2$



$$d(\text{CNO3})/d(t) = -V * (\text{CNO3} - \text{CNO2}) / \text{DX} + \text{K1} * \text{CNO23} - \text{K3} * \text{CO33} * \text{CNO3} - \text{K6} * \text{CHO23} * \text{CNO3} + \text{ENO} + \text{Kx} * (\text{CNO4} - 2 * \text{CNO3} + \text{CNO2}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CNO4})/d(t) = -V * (\text{CNO4} - \text{CNO3}) / \text{DX} + \text{K1} * \text{CNO24} - \text{K3} * \text{CO34} * \text{CNO4} - \text{K6} * \text{CHO24} * \text{CNO4} + \text{ENO} + \text{Kx} * (\text{CNO5} - 2 * \text{CNO4} + \text{CNO3}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CNO5})/d(t) = -V * (\text{CNO5} - \text{CNO4}) / \text{DX} + \text{K1} * \text{CNO25} - \text{K3} * \text{CO35} * \text{CNO5} - \text{K6} * \text{CHO25} * \text{CNO5} + \text{ENO} + \text{Kx} * (\text{CNO6} - 2 * \text{CNO5} + \text{CNO4}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CNO6})/d(t) = -V * (\text{CNO6} - \text{CNO5}) / \text{DX} + \text{K1} * \text{CNO26} - \text{K3} * \text{CO36} * \text{CNO6} - \text{K6} * \text{CHO26} * \text{CNO6} + \text{ENO} + \text{Kx} * (\text{CNO7} - 2 * \text{CNO6} + \text{CNO5}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CNO7})/d(t) = -V * (\text{CNO7} - \text{CNO6}) / \text{DX} + \text{K1} * \text{CNO27} - \text{K3} * \text{CO37} * \text{CNO7} - \text{K6} * \text{CHO27} * \text{CNO7} + \text{ENO} + \text{Kx} * (\text{CNO8} - 2 * \text{CNO7} + \text{CNO6}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CNO8})/d(t) = -V * (\text{CNO8} - \text{CNO7}) / \text{DX} + \text{K1} * \text{CNO28} - \text{K3} * \text{CO38} * \text{CNO8} - \text{K6} * \text{CHO28} * \text{CNO8} + \text{ENO} + \text{Kx} * (\text{CNO9} - 2 * \text{CNO8} + \text{CNO7}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CNO9})/d(t) = -V * (\text{CNO9} - \text{CNO8}) / \text{DX} + \text{K1} * \text{CNO29} - \text{K3} * \text{CO39} * \text{CNO9} - \text{K6} * \text{CHO29} * \text{CNO9} + \text{ENO} + \text{Kx} * (\text{CNO10} - 2 * \text{CNO9} + \text{CNO8}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CNO10})/d(t) = -V * (\text{CNO10} - \text{CNO9}) / \text{DX} + \text{K1} * \text{CNO210} - \text{K3} * \text{CO310} * \text{CNO10} - \text{K6} * \text{CHO210} * \text{CNO10} + \text{ENO} + \text{Kx} * (\text{CNO11} - 2 * \text{CNO10} + \text{CNO9}) / (\text{DX})^2$$

$\text{CNO0} = 0.02$
 $\text{CNO1}(0) = 0.01$
 $\text{CNO2}(0) = 0.01$
 $\text{CNO3}(0) = 0.01$
 $\text{CNO4}(0) = 0.01$
 $\text{CNO5}(0) = 0.01$
 $\text{CNO6}(0) = 0.01$
 $\text{CNO7}(0) = 0.01$
 $\text{CNO8}(0) = 0.01$
 $\text{CNO9}(0) = 0.01$
 $\text{CNO10}(0) = 0.01$
 $\text{CNO11} = \text{CNO10}$

$$d(\text{CHO21})/d(t) = -V * (\text{CHO21} - \text{CHO20}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO1} + \text{K5} * \text{CHCHO1} * \text{COH1} - \text{K6} * \text{CHO21} * \text{CNO1} + \text{EHO2} + \text{Kx} * (\text{CHO22} - 2 * \text{CHO21} + \text{CHO20}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CHO22})/d(t) = -V * (\text{CHO22} - \text{CHO21}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO2} + \text{K5} * \text{CHCHO2} * \text{COH2} - \text{K6} * \text{CHO22} * \text{CNO2} + \text{EHO2} + \text{Kx} * (\text{CHO23} - 2 * \text{CHO22} + \text{CHO21}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CHO23})/d(t) = -V * (\text{CHO23} - \text{CHO22}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO3} + \text{K5} * \text{CHCHO3} * \text{COH3} - \text{K6} * \text{CHO23} * \text{CNO3} + \text{EHO2} + \text{Kx} * (\text{CHO24} - 2 * \text{CHO23} + \text{CHO22}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CHO24})/d(t) = -V * (\text{CHO24} - \text{CHO23}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO4} + \text{K5} * \text{CHCHO4} * \text{COH4} - \text{K6} * \text{CHO24} * \text{CNO4} + \text{EHO2} + \text{Kx} * (\text{CHO25} - 2 * \text{CHO24} + \text{CHO23}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CHO25})/d(t) = -V * (\text{CHO25} - \text{CHO24}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO5} + \text{K5} * \text{CHCHO5} * \text{COH5} - \text{K6} * \text{CHO25} * \text{CNO5} + \text{EHO2} + \text{Kx} * (\text{CHO26} - 2 * \text{CHO25} + \text{CHO24}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CHO26})/d(t) = -V * (\text{CHO26} - \text{CHO25}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO6} + \text{K5} * \text{CHCHO6} * \text{COH6} - \text{K6} * \text{CHO26} * \text{CNO6} + \text{EHO2} + \text{Kx} * (\text{CHO27} - 2 * \text{CHO26} + \text{CHO25}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CHO27})/d(t) = -V * (\text{CHO27} - \text{CHO26}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO7} + \text{K5} * \text{CHCHO7} * \text{COH7} - \text{K6} * \text{CHO27} * \text{CNO7} + \text{EHO2} + \text{Kx} * (\text{CHO28} - 2 * \text{CHO27} + \text{CHO26}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CHO28})/d(t) = -V * (\text{CHO28} - \text{CHO27}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO8} + \text{K5} * \text{CHCHO8} * \text{COH8} - \text{K6} * \text{CHO28} * \text{CNO8} + \text{EHO2} + \text{Kx} * (\text{CHO29} - 2 * \text{CHO28} + \text{CHO27}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CHO29})/d(t) = -V * (\text{CHO29} - \text{CHO28}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO9} + \text{K5} * \text{CHCHO9} * \text{COH9} - \text{K6} * \text{CHO29} * \text{CNO9} + \text{EHO2} + \text{Kx} * (\text{CHO210} - 2 * \text{CHO29} + \text{CHO28}) / (\text{DX})^2$$

$$d(\text{CHO210})/d(t) = -V * (\text{CHO210} - \text{CHO29}) / \text{DX} + 2 * \text{K4A} * \text{CHCHO10} + \text{K5} * \text{CHCHO10} * \text{COH10} - \text{K6} * \text{CHO210} * \text{CNO10} + \text{EHO2} + \text{Kx} * (\text{CHO211} - 2 * \text{CHO210} + \text{CHO29}) / (\text{DX})^2$$

$\text{CHO20} = 0$
 $\text{CHO21}(0) = 0$
 $\text{CHO22}(0) = 0$



$CHO23(0) = 0$
 $CHO24(0) = 0$
 $CHO25(0) = 0$
 $CHO26(0) = 0$
 $CHO27(0) = 0$
 $CHO28(0) = 0$
 $CHO29(0) = 0$
 $CHO210(0) = 0$
 $CHO211=CHO210$
 $d(COH1)/d(t) = -V * (COH1 - COH0) / DX - K5 * CHCHO1 * COH1 + K6 * CHO21 * CNO1 - K7 * COH1 * CNO21 + EOH+Kx*(COH2-2*COH1+COH0)/(DX)^2$
 $d(COH2)/d(t) = -V * (COH2 - COH1) / DX - K5 * CHCHO2 * COH2 + K6 * CHO22 * CNO2 - K7 * COH2 * CNO22 + EOH+Kx*(COH3-2*COH2+COH1)/(DX)^2$
 $d(COH3)/d(t) = -V * (COH3 - COH2) / DX - K5 * CHCHO3 * COH3 + K6 * CHO23 * CNO3 - K7 * COH3 * CNO23 + EOH+Kx*(COH4-2*COH3+COH2)/(DX)^2$
 $d(COH4)/d(t) = -V * (COH4 - COH3) / DX - K5 * CHCHO4 * COH4 + K6 * CHO24 * CNO4 - K7 * COH4 * CNO24 + EOH+Kx*(COH5-2*COH4+COH3)/(DX)^2$
 $d(COH5)/d(t) = -V * (COH5 - COH4) / DX - K5 * CHCHO5 * COH5 + K6 * CHO25 * CNO5 - K7 * COH5 * CNO25 + EOH+Kx*(COH6-2*COH5+COH4)/(DX)^2$
 $d(COH6)/d(t) = -V * (COH6 - COH5) / DX - K5 * CHCHO6 * COH6 + K6 * CHO26 * CNO6 - K7 * COH6 * CNO26 + EOH+Kx*(COH7-2*COH6+COH5)/(DX)^2$
 $d(COH7)/d(t) = -V * (COH7 - COH6) / DX - K5 * CHCHO7 * COH7 + K6 * CHO27 * CNO7 - K7 * COH7 * CNO27 + EOH+Kx*(COH8-2*COH7+COH6)/(DX)^2$
 $d(COH8)/d(t) = -V * (COH8 - COH7) / DX - K5 * CHCHO8 * COH8 + K6 * CHO28 * CNO8 - K7 * COH8 * CNO28 + EOH+Kx*(COH9-2*COH8+COH7)/(DX)^2$
 $d(COH9)/d(t) = -V * (COH9 - COH8) / DX - K5 * CHCHO9 * COH9 + K6 * CHO29 * CNO9 - K7 * COH9 * CNO29 + EOH+Kx*(COH10-2*COH9+COH8)/(DX)^2$
 $d(COH10)/d(t) = -V * (COH10 - COH9) / DX - K5 * CHCHO10 * COH10 + K6 * CHO210 * CNO10 - K7 * COH10 * CNO210 + EOH+Kx*(COH11-2*COH10+COH9)/(DX)^2$
 $COH0 = 0.001$
 $COH1(0) = 0$
 $COH2(0) = 0$
 $COH3(0) = 0$
 $COH4(0) = 0$
 $COH5(0) = 0$
 $COH6(0) = 0$
 $COH7(0) = 0$
 $COH8(0) = 0$
 $COH9(0) = 0$
 $COH10(0) = 0$
 $COH11=COH10$
 $d(CO1)/d(t) = -V * (CO1 - CO0) / DX + K1 * CNO21 - K2 * CO1 * CO21 * CM + EO+Kx*(CO2-2*CO1+CO0)/(DX)^2$
 $d(CO2)/d(t) = -V * (CO2 - CO1) / DX + K1 * CNO22 - K2 * CO2 * CO22 * CM + EO+Kx*(CO3-2*CO2+CO1)/(DX)^2$
 $d(CO3)/d(t) = -V * (CO3 - CO2) / DX + K1 * CNO23 - K2 * CO3 * CO23 * CM + EO+Kx*(CO4-2*CO3+CO2)/(DX)^2$
 $d(CO4)/d(t) = -V * (CO4 - CO3) / DX + K1 * CNO24 - K2 * CO4 * CO24 * CM + EO+Kx*(CO5-2*CO4+CO3)/(DX)^2$

$$d(CO5)/d(t) = -V * (CO5 - CO4) / DX + K1 * CNO25 - K2 * CO5 * CO25 * CM + EO + Kx * (CO6 - 2 * CO5 + CO4) / (DX)^2$$

$$d(CO6)/d(t) = -V * (CO6 - CO5) / DX + K1 * CNO26 - K2 * CO6 * CO26 * CM + EO + Kx * (CO7 - 2 * CO6 + CO5) / (DX)^2$$

$$d(CO7)/d(t) = -V * (CO7 - CO6) / DX + K1 * CNO27 - K2 * CO7 * CO27 * CM + EO + Kx * (CO8 - 2 * CO7 + CO6) / (DX)^2$$

$$d(CO8)/d(t) = -V * (CO8 - CO7) / DX + K1 * CNO28 - K2 * CO8 * CO28 * CM + EO + Kx * (CO9 - 2 * CO8 + CO7) / (DX)^2$$

$$d(CO9)/d(t) = -V * (CO9 - CO8) / DX + K1 * CNO29 - K2 * CO9 * CO29 * CM + EO + Kx * (CO10 - 2 * CO9 + CO8) / (DX)^2$$

$$d(CO10)/d(t) = -V * (CO10 - CO9) / DX + K1 * CNO210 - K2 * CO10 * CO210 * CM + EO + Kx * (CO11 - 2 * CO10 + CO9) / (DX)^2$$

$$CO0 = 0.001$$

$$CO1(0) = 0$$

$$CO2(0) = 0$$

$$CO3(0) = 0$$

$$CO4(0) = 0$$

$$CO5(0) = 0$$

$$CO6(0) = 0$$

$$CO7(0) = 0$$

$$CO8(0) = 0$$

$$CO9(0) = 0$$

$$CO10(0) = 0$$

$$CO11 = CO10$$

$$d(CHCHO1)/d(t) = -V * (CHCHO1 - CHCHO0) / DX - K4A * CHCHO1 - K4B * CHCHO1 * COH1 - K5 * CHCHO1 * COH1 + EHCHO + Kx * (CHCHO2 - 2 * CHCHO1 + CHCHO0) / (DX)^2$$

$$d(CHCHO2)/d(t) = -V * (CHCHO2 - CHCHO1) / DX - K4A * CHCHO2 - K4B * CHCHO2 * COH2 - K5 * CHCHO2 * COH2 + EHCHO + Kx * (CHCHO3 - 2 * CHCHO2 + CHCHO1) / (DX)^2$$

$$d(CHCHO3)/d(t) = -V * (CHCHO3 - CHCHO2) / DX - K4A * CHCHO3 - K4B * CHCHO3 * COH3 - K5 * CHCHO3 * COH3 + EHCHO + Kx * (CHCHO4 - 2 * CHCHO3 + CHCHO2) / (DX)^2$$

$$d(CHCHO4)/d(t) = -V * (CHCHO4 - CHCHO3) / DX - K4A * CHCHO4 - K4B * CHCHO4 * COH4 - K5 * CHCHO4 * COH4 + EHCHO + Kx * (CHCHO5 - 2 * CHCHO4 + CHCHO3) / (DX)^2$$

$$d(CHCHO5)/d(t) = -V * (CHCHO5 - CHCHO4) / DX - K4A * CHCHO5 - K4B * CHCHO5 * COH5 - K5 * CHCHO5 * COH5 + EHCHO + Kx * (CHCHO6 - 2 * CHCHO5 + CHCHO4) / (DX)^2$$

$$d(CHCHO6)/d(t) = -V * (CHCHO6 - CHCHO5) / DX - K4A * CHCHO6 - K4B * CHCHO6 * COH6 - K5 * CHCHO6 * COH6 + EHCHO + Kx * (CHCHO7 - 2 * CHCHO6 + CHCHO5) / (DX)^2$$

$$d(CHCHO7)/d(t) = -V * (CHCHO7 - CHCHO6) / DX - K4A * CHCHO7 - K4B * CHCHO7 * COH7 - K5 * CHCHO7 * COH7 + EHCHO + Kx * (CHCHO8 - 2 * CHCHO7 + CHCHO6) / (DX)^2$$

$$d(CHCHO8)/d(t) = -V * (CHCHO8 - CHCHO7) / DX - K4A * CHCHO8 - K4B * CHCHO8 * COH8 - K5 * CHCHO8 * COH8 + EHCHO + Kx * (CHCHO9 - 2 * CHCHO8 + CHCHO7) / (DX)^2$$

$$d(CHCHO9)/d(t) = -V * (CHCHO9 - CHCHO8) / DX - K4A * CHCHO9 - K4B * CHCHO9 * COH9 - K5 * CHCHO9 * COH9 + EHCHO + Kx * (CHCHO10 - 2 * CHCHO9 + CHCHO8) / (DX)^2$$

$$d(CHCHO10)/d(t) = -V * (CHCHO10 - CHCHO9) / DX - K4A * CHCHO10 - K4B * CHCHO10 * COH10 - K5 * CHCHO10 * COH10 + EHCHO + Kx * (CHCHO11 - 2 * CHCHO10 + CHCHO9) / (DX)^2$$

$$CHCHO0 = 0.01$$

$$CHCHO1(0) = 0.1$$

$$CHCHO2(0) = 0.1$$

$$CHCHO3(0) = 0.1$$

$$CHCHO4(0) = 0.1$$



$CHCHO5(0) = 0.1$
 $CHCHO6(0) = 0.1$
 $CHCHO7(0) = 0.1$
 $CHCHO8(0) = 0.1$
 $CHCHO9(0) = 0.1$
 $CHCHO10(0) = 0.1$
 $CHCHO11=CHCHO10$

$d(CO21)/d(t) = -V * (CO21 - CO20) / DX - K2 * CO1 * CO21 * CM + K3 * CO31 * CNO1 + E02$
 $d(CO22)/d(t) = -V * (CO22 - CO21) / DX - K2 * CO2 * CO22 * CM + K3 * CO32 * CNO2 + E02$
 $d(CO23)/d(t) = -V * (CO23 - CO22) / DX - K2 * CO3 * CO23 * CM + K3 * CO33 * CNO3 + E02$
 $d(CO24)/d(t) = -V * (CO24 - CO23) / DX - K2 * CO4 * CO24 * CM + K3 * CO34 * CNO4 + E02$
 $d(CO25)/d(t) = -V * (CO25 - CO24) / DX - K2 * CO5 * CO25 * CM + K3 * CO35 * CNO5 + E02$
 $d(CO26)/d(t) = -V * (CO26 - CO25) / DX - K2 * CO6 * CO26 * CM + K3 * CO36 * CNO6 + E02$
 $d(CO27)/d(t) = -V * (CO27 - CO26) / DX - K2 * CO7 * CO27 * CM + K3 * CO37 * CNO7 + E02$
 $d(CO28)/d(t) = -V * (CO28 - CO27) / DX - K2 * CO8 * CO28 * CM + K3 * CO38 * CNO8 + E02$
 $d(CO29)/d(t) = -V * (CO29 - CO28) / DX - K2 * CO9 * CO29 * CM + K3 * CO39 * CNO9 + E02$
 $d(CO210)/d(t) = -V * (CO210 - CO29) / DX - K2 * CO10 * CO210 * CM + K3 * CO310 * CNO10 + E02$

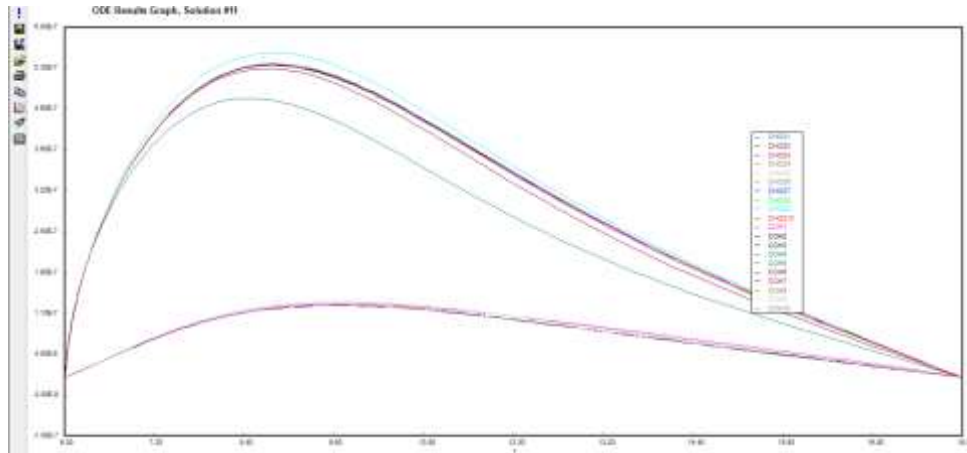
$CO20 = 210000$
 $CO21(0) = 210000$
 $CO22(0) = 210000$
 $CO23(0) = 210000$
 $CO24(0) = 210000$
 $CO25(0) = 210000$
 $CO26(0) = 210000$
 $CO27(0) = 210000$
 $CO28(0) = 210000$
 $CO29(0) = 210000$
 $CO210(0) = 210000$

$K1 = \text{If} (\text{sign}(\sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) \leq 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.533 * 60) * \sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$
 $K2 = 0.0000221 * 60$
 $K3 = 26.7 * 60$
 $K4A = \text{If} (\text{sign}(\sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) \leq 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.0016 * 60) * \sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$
 $K4B = \text{If} (\text{sign}(\sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6))) \leq 0) \text{ Then } (0) \text{ Else } ((0.00211 * 60) * \sin(2 * 3.1416 / 24 * (t - 6)))$
 $K5 = 16200 * 60$
 $K6 = 12200 * 60$
 $K7 = 16200 * 60$
 $CM = 1000000$
 $ENO2 = 0.001$
 $ENO = 0.02$
 $E03 = 0$
 $EHCHO = 0.005$



Figura 32:

Perfil de concentración de los radicales oxidrilos, hidroperóxido y oxígeno atómico en algunos puntos como función del tiempo.



Fuente: Elaboración propia.

Modelo de cinética compleja

Falls and Seinfeld (1978), Falls et al. (1979), Hampson and Garvin (1978) and Baulch et al. (1980) presentan las reacciones químicas y los datos cinéticos de un mecanismo complejo de las interacciones químicas y fotoquímicas en la atmosfera compuesta por un sistema de 52 ecuaciones químicas los que se describen a continuación.

Tabla 10:

Modelo cinético y constantes de velocidad de reacción químicas y fotoquímicas.

<i>Fotólisis del NO₂ y el ciclo fotolítico básico del NO-NO₂-O₃</i>		
01	$NO_2 + hv \xrightarrow{1} NO + O(^3P)$	$k_1 = 0.533^*$
02	$O(^3P) + O_2 + M \xrightarrow{2} O_3 + M$	$k_2 = 3.9 \times 10^{-6} \times \exp(510/T)$

03	$O_3 + NO \xrightarrow{3} NO_2 + O_2$	$k_3 = 3.1 \times 10^3 \times \exp(-1450/T)$
04	$NO_2 + O(^3P) \xrightarrow{4} NO + O_2$	$k_4 = 1.34 \times 10^4$
05	$NO + O(^3P) \xrightarrow{5} NO_2$	$k_5 = 5.6 \times 10^2 \times \exp(584/T)$
Química del trióxido de nitrógeno (NO_3)		
06	$NO_2 + O(^3P) \xrightarrow{6} NO_3$	$k_6 = 3.6 \times 10^3$
07	$O_3 + NO_2 \xrightarrow{7} O_2 + NO_3$	$k_7 = 3.6 \times 10^3 \times \exp(-2450/T)$
08	$NO_3 + NO \xrightarrow{8} 2NO_2$	$k_8 = 2.7 \times 10^4$
Química del ácido nitroso y del ácido peroxi nitroso		
09	$NO + OH \xrightarrow{9} HONO$	$k_9 = 1.7 \times 10^4$
Photolysis del ácido nitroso ($HONO$)		
10	$HONO + h\nu \xrightarrow{10} OH + NO$	$k_{10} = 0.0631^*$
Química del ácido nitroso		
11	$HO_2 + NO_2 \xrightarrow{11} HONO + O_2$	$k_{11} = 5.82 \times 10^{-2} \times \exp(1006/T)$
12	$HONO + OH \xrightarrow{12} NO_2 + H_2O$	$k_{12} = 9.75 \times 10^3$
13	$NO_2 + HO_2 \xrightarrow{13} HO_2NO_2$	$k_{13} = 58.2 \times \exp(1006/T)$
14	$HO_2NO_2 \xrightarrow{14} NO_2 + HO_2$	$k_{14} = 1.61 \times 10^{18} \times \exp(-11575/T)$
Conversion del NO a NO_2		
15	$HO_2 + NO \xrightarrow{15} NO_2 + OH$	$k_{15} = 1.2 \times 10^4$
16	$RO_2 + NO \xrightarrow{16} NO_2 + RO$	$k_{16} = 1.2 \times 10^4$

17	$RCO_3 + NO \xrightarrow{17} NO_2 + RO_2 + CO_2$	$k_{17} = 3.8 \times 10^3$
	<i>Formación del ácido nítrico (HONO₂)</i>	
18	$NO_2 + OH \xrightarrow{18} HONO_2$	$k_{18} = 1.52 \times 10^{4(**)}$
	<i>Formación del radical hidropéroxido</i>	
19	$CO + OH \xrightarrow{19} HO_2 + CO_2$	$k_{19} = 4.4 \times 10^2$
	<i>Fotólisis del ozono</i>	
20	$O_3 + hv \xrightarrow{20} O(^3P) + O_2$	$k_{20} = 0.0232^*$
	<i>Fotólisis del formaldehído</i>	
21	$HCHO + hv \xrightarrow{21} 2HO_2 + CO$	$k_{21} = 0.00163^*$
22	$HCHO + hv \xrightarrow{22} H_2 + CO$	$k_{22} = 0.00296^*$
	<i>Química del formaldehído</i>	
23	$HCHO + OH \xrightarrow{23} HO_2 + H_2O + CO$	$k_{23} = 19200.0$
24	$RCHO + hv \xrightarrow{24} RO_2 + HO_2 + CO$	$k_{24} = 25680.0^*$
	<i>Química de aldehídos superiores</i>	
25	$RCHO + OH \xrightarrow{25} RCO_3$	$k_{25} = 0.00145$
	<i>Química de las olefinas</i>	
26	$C_2H_4 + OH \xrightarrow{26} RO_2$	$k_{26} = 11660.0$
27	$C_2H_4 + O \xrightarrow{27} RO_2 + HO_2$	$k_{27} = 1219.0$
28	$OLE + OH \xrightarrow{28} RO_2$	$k_{28} = 89142$
29	$OLE + O \xrightarrow{29} RO_2 + RCO_3$	$k_{29} = 29118.0$
30	$OLE + O_3 \xrightarrow{30} (a_1)RCHO + (a_2)HCHO$	$k_{30} = 0.136$

	$+(a_3)HO_2 + (a_4)RO_2 + (a_5)OH + (a_6)RO$	
	<i>Química de los alcanos</i>	
31	$ALK + OH \xrightarrow{31} RO_2$	$k_{31} = 4700.0$
32	$ALK + O \xrightarrow{32} RO_2 + OH$	$k_{32} = 99.8$
	<i>Química de los aromáticos</i>	
33	$ARO + OH \xrightarrow{33} RO_2 + RCHO$	$k_{33} = 16112.0$
34	$RO \xrightarrow{34} b_1HO_2 + b_2HCHO + b_3RCHO + (1-b_1)RO_2$	$k_{34} = 3.6 \times 10^5$
	<i>Fotólisis y química del RONO</i>	
35	$RONO + hv \xrightarrow{35} NO + RO$	$k_{35} = 0.0158$
36	$RO + NO \xrightarrow{36} RONO$	$k_{36} = 4.9 \times 10^4$
37	$RO + NO_2 \xrightarrow{37} RONO_2$	$k_{37} = 1.55 \times 10^4$
38	$RO + NO_2 \xrightarrow{38} RCHO + HONO$	$k_{38} = 0.087k_{37}$
	<i>Química del nitrato alquil peróxido</i>	
39	$NO_2 + RO_2 \xrightarrow{39} RO_2NO_2$	$k_{39} = 5.5 \times 10^3$
40	$NO_2 + RO_2 \xrightarrow{40} RCHO + HONO_2$	$k_{40} = 5.5$
41	$RO_2NO_2 \xrightarrow{41} NO_2 + RO_2$	$k_{41} = 0.5$
	<i>Química del peroxiacetil nitrato (PAN)</i>	
42	$RCO_3 + NO_2 \xrightarrow{42} PAN$	$k_{42} = 2.07 \times 10^3$
43	$PAN \xrightarrow{43} RCO_3 + NO_2$	$k_{43} = 4.77 \times 10^{16} \times \exp(-12516/T)$
	<i>Química del pentóxido de nitrógeno</i>	
44	$NO_2 + NO_3 \xrightarrow{44} N_2O_5$	$k_{44} = 2.19 \times 10^2 \times \exp(861/T)$
45	$N_2O_5 \xrightarrow{45} NO_2 + NO_3$	$k_{45} = 7.44 \times 10^{15} \times \exp(-10317/T)$

46	$H_2O + N_2O_5 \xrightarrow{46} 2HONO_2$	$k_{46} = 1.5 \times 10^{-5}$
<i>Etapas de remoción del ozono</i>		
47	$O_3 + OH \xrightarrow{47} HO_2 + O_2$	$k_{47} = 2.22 \times 10^3 \times \exp(-1000/T)$
48	$O_3 + HO_2 \xrightarrow{48} OH + 2O_2$	$k_{48} = 107.9 \times \exp(-1275/T)$
<i>Termino de perdida de ozono por experimentos en cámaras de smog</i>		
49	$O_3 \xrightarrow{49} wall - loss$	$k_{49} = 0.0$
<i>Produccion y fotolisis de peroxido de hidrogeno</i>		
50	$HO_2 + HO_2 \xrightarrow{50} H_2O_2 + O_2$	$k_{50} = 3700$
51	$H_2O_2 + hv \xrightarrow{51} 2OH$	$k_{51} = 0.00098^*$
<i>Reacción de recombinación de radicales alquil peroxi</i>		
52	$RO_2 + RO_2 \xrightarrow{52} 2RO$	$k_{52} = 196.0$

Fuente: Falls and Seinfeld (1978), Falls et al. (1979), Hampson and Garvin (1978) and Baulch et al. (1980)

Nota: Las constantes están expresadas en (ppm¹⁻ⁿmin⁻¹)

(*) Los valores de las constantes fotoquímicas son los valores tomados a la hora de mayor radiación solar (12 m), para las otras horas debe utilizarse una ecuación de transformación.

$$k_{11} = 0.001k_{13}$$

$$\frac{k_{37}}{k_{37} + k_{38}} = 0.92 \quad \text{para } CH_3 \quad k_{38} = 0.087k_{37}$$

El valor de k_{49} en cámaras de smog depende de las condiciones experimentales.

Las constantes de velocidad para las reacciones 39 y 40 se basan en el supuesto

$$\text{de que. } \frac{k_{16}}{k_{39} + k_{40}} = 2.2$$

(**) Determinado a partir de: $k_{18} = 1.477 \times 10^{15} \times 10^{-\left(\frac{11.6T}{17.4+T}\right)} \times \sqrt{\frac{280}{T}}$, $T(K)$

Con: $b_1 = 1$ $b_2 = b_3 = 0.5$

Coefficiente estequiométrico variable para la reacción $OLE + O_3$

$a_1 = a_2 = 0.5$ $a_3 = 0.30$ $a_4 = 0.31$ $a_5 = 0.14$

Las condiciones meteorológicas pueden ser incorporadas mediante

$$\tau = v / \dot{v} \quad (92)$$

$$v = LWh \quad (93)$$

$$\dot{v} = \rho VA = \rho VhW \quad (94)$$

$$\rho = \frac{P_r M}{RT} \quad (95)$$

$$P_r = P_s \times \left(\frac{H}{h}\right) \times (1 - \exp(-h / H)) \quad (96)$$

$$H = Rd * T / g \quad (97)$$

$$T = 290 + 5 \text{sen}(t \times 7.27E - 5 - 1.96) \quad (98)$$

$$Rd = 287 J / KgK \quad (99)$$

Dado la complejidad del modelo, se desarrollará el modelo de caja abierta, sin considerar el termino de difusión debido al gran número de ecuaciones diferenciales que se forman y que sobrepasan la capacidad del software usado en este proceso.

Los resultados expresados en forma de figuras han sido obtenidos mediante la ejecución del Programa 6

Programa 6:

Modelo de caja abierta para una cinética compleja.

Balance de especies reaccionantes

$$d(NO)/d(t) = (NO_e - NO) / \tau - K_3 * O_3 * NO + K_4 * NO_2 * O_3P - K_5 * NO * O_3P - K_8 * NO_3 * NO - K_9 * NO * OH - K_{15} * HO_2 * NO - K_{16} * RO_2 * NO - K_{17} * RCO_3 * NO - K_{36} * RO * NO + K_1 * NO_2 + K_{10} * HONO + K_{35} * RONO + eNO$$

$$d(NO_2)/d(t) = K_3 * O_3 * NO - K_4 * NO_2 * O_3P + K_5 * NO * O_3P - K_6 * NO_2 * O_3P - K_7 * O_3 * NO_2 + K_8 * NO_3 * NO - K_{11} * HO_2 * NO_2 + K_{12} * HONO * OH - K_{13} * NO_2 * HO_2 + K_{14} * HO_2NO_2 + K_{15} * HO_2 * NO + K_{16} * RO_2 * NO + K_{17} * RCO_3 * NO - K_{18} * NO_2 * OH - K_{37} * RO * NO_2 - K_{38} * RO * NO_2 - K_{39} * NO_2 * RO_2 - K_{40} * NO_2 * RO_2 + K_{41} * RO_2NO_2 - K_{42} * RCO_3 * NO_2 + K_{42} * RCO_3 * NO_2 - K_{44} * NO_2 * NO_3 + K_{45} * N_2O_5 - K_1 * NO_2$$

$$d(NO_3)/d(t) = K_6 * NO_2 * O_3P + K_7 * O_3 * NO_2 - K_8 * NO_3 * NO - K_{44} * NO_2 * NO_3 + K_{45} * N_2O_5$$

$$d(CO)/d(t) = (CO_e - CO) / \tau - K_{19} * CO * OH + K_{23} * HCHO * OH + K_{21} * HCHO + K_{22} * HCHO + K_{24} * RCHO + eCO$$

$$d(CO_2)/d(t) = K_{17} * RCO_3 * NO + K_{19} * CO * OH$$

$$d(O_3P)/d(t) = -K_2 * O_3P * O_2 * M - K_4 * NO_2 * O_3P - K_5 * NO * O_3P - K_6 * NO_2 * O_3P + K_1 * NO_2 + K_{20} * O_3$$

$$d(O_2)/d(t) = -K_2 * O_3P * O_2 * M + K_3 * O_3 * NO + K_4 * NO_2 * O_3P + K_7 * O_3 * NO_2 + K_{11} * HO_2 * NO_2 + K_{47} * O_3 * OH + 2 * K_{48} * O_3 * HO_2 + K_{50} * HO_2 + K_{20} * O_3$$

$$d(O_3)/d(t) = (O_{3e} - O_3) / \tau + K_2 * O_3P * O_2 * M - K_3 * O_3 * NO - K_7 * O_3 * NO_2 - K_{47} * O_3 * OH - K_{48} * O_3 * HO_2 - K_{49} * O_3 - K_{30} * OLE * O_3 - K_{20} * O_3 + eO_3$$

$$d(H_2O)/d(t) = K_{12} * HONO * OH - K_{46} * H_2O * N_2O_5 + K_{23} * HCHO * OH$$

$$d(H_2O_2)/d(t) = K_{50} * HO_2 - K_{51} * H_2O_2$$

$$d(HCHO)/d(t) = 0.5 * K_{34} * RO - K_{23} * HCHO * OH + 0.5 * K_{30} * OLE * O_3 - K_{21} * HCHO - K_{22} * HCHO$$

$$d(HO_2)/d(t) = -K_{11} * HO_2 * NO_2 - K_{13} * NO_2 * HO_2 + K_{14} * HO_2NO_2 - K_{15} * HO_2 * NO + K_{19} * CO * OH + 1 * K_{34} * RO + K_{47} * O_3 * OH - K_{48} * O_3 * HO_2 - K_{50} * HO_2 + K_{23} * HCHO * OH + K_{27} * C_2H_4 * O + 0.3 * K_{30} * OLE * O_3 + 2 * K_{21} * HCHO + K_{24} * RCHO$$

$$d(HO_2NO_2)/d(t) = K_{13} * NO_2 * HO_2 - K_{14} * HO_2NO_2$$

$$d(HONO)/d(t) = K_9 * NO * OH + K_{11} * HO_2 * NO_2 - K_{12} * HONO * OH + K_{38} * RO * NO_2 - K_{10} * HONO$$

$$d(HONO_2)/d(t) = K_{18} * NO_2 * OH + K_{40} * NO_2 * RO_2 + 2 * K_{46} * H_2O * N_2O_5$$

$$d(N_2O_5)/d(t) = K_{44} * NO_2 * NO_3 - K_{45} * N_2O_5 - K_{46} * H_2O * N_2O_5$$

$$d(OH)/d(t) = -K_9 * NO * OH - K_{12} * HONO * OH + K_{15} * HO_2 * NO - K_{18} * NO_2 * OH - K_{19} * CO * OH - K_{47} * O_3 * OH + K_{48} * O_3 * HO_2 - K_{23} * HCHO * OH - K_{25} * RCHO * OH - K_{26} * C_2H_4 * OH - K_{28} * OLE * OH + 0.14 * K_{30} * OLE * O_3 - K_{31} * ALK * OH + K_{32} * ALK * O - K_{33} * ARO * OH + K_{10} * HONO + 2 * K_{51} * H_2O_2$$

$$d(PAN)/d(t) = K_{42} * RCO_3 * NO_2 - K_{43} * PAN$$

$$d(RCHO)/d(t) = 0.5 * K_{34} * RO + K_{38} * RO * NO_2 + K_{40} * NO_2 * RO_2 - K_{25} * RCHO * OH + 0.5 * K_{30} * OLE * O_3 + K_{33} * ARO * OH - K_{24} * RCHO$$

$$d(RCO_3)/d(t) = -K_{17} * RCO_3 * NO - K_{42} * RCO_3 * NO_2 + K_{43} * PAN + K_{25} * RCHO * OH + K_{29} * OLE * O$$

$$d(RO)/d(t) = K_{16} * RO_2 * NO - K_{34} * RO - K_{36} * RO * NO - K_{37} * RO * NO_2 - K_{38} * RO * NO_2 + 2 * K_{52} * RO_2 + 0.03 * K_{30} * OLE * O_3 + K_{35} * RONO$$

$$d(RO_2)/d(t) = -K_{16} * RO_2 * NO + K_{17} * RCO_3 * NO + (1 - 1) * K_{34} * RO - K_{39} * NO_2 * RO_2 - K_{40} * NO_2 * RO_2 + K_{41} * RO_2NO_2 - K_{52} * RO_2 + K_{26} * C_2H_4 * OH + K_{27} * C_2H_4 * O + K_{28} * OLE * OH + K_{29} * OLE * O + 0.31 * K_{30} * OLE * O_3 + K_{31} * ALK * OH + K_{32} * ALK * O + K_{33} * ARO * OH + K_{24} * RCHO$$

$$d(RO_2NO_2)/d(t) = K_{39} * NO_2 * RO_2 - K_{41} * RO_2NO_2$$

$$d(RONO)/d(t) = K_{36} * RO * NO - K_{35} * RONO$$

$$d(RONO_2)/d(t) = K_{37} * RO * NO_2$$

$$d(ALK)/d(t) = -K_{31} * ALK * OH - K_{32} * ALK * O$$

$$d(ARO)/d(t) = -K_{33} * ARO * OH$$

$d(C2H4)/d(t) = (C2H4e - C2H4) / TAU - K26 * C2H4 * OH - K27 * C2H4 * O + eC2H4$
 $d(H2)/d(t) = K22 * HCHO$
 $d(O)/d(t) = -K27 * C2H4 * O - K29 * OLE * O - K32 * ALK * O + eO$
 $d(OLE)/d(t) = (OLEe - OLE) / TAU - K28 * OLE * OH - K29 * OLE * O - K30 * OLE * O3 + eOLE$

Modelo de caja abierta con emisión

$eNO = 0.01$
 $eCO = 0.03$
 $eO3 = 0.01$
 $eC2H4 = 0.005$
 $eOLE = 0.005$
 $eO = 1E-4$
 $NOe = 0.01$
 $COe = 0.0001$
 $O3e = 0$
 $C2H4e = 0.002$
 $OLEe = 0.00002$

$TAU = V / V0$
 $V = L * W * H$
 $H = 100$
 $L = 100$
 $W = 100$
 $V0 = DENS * VEL * A$
 $VEL = 20$
 $A = L * W$

$DENS = Pr * MM / (R * (T))$
 $Pr = Ps * (Hg / h) * (1 - exp(-h / Hg))$
 $Hg = (Rd * (T) / g)$
 $R = 0.082$
 $Rd = 287$
 $Ps = 1$
 $g = 9.81$
 $h = 100$
 $MM = 28.84$
 $T = 293$
 $M = 1000000$

Constantes de reacción

$K2 = 3.9 * 10 ^ (-6) * exp(510 / T) * 60$
 $K3 = 3.1 * 10 ^ (3) * exp(-1450 / T) * 60$
 $K4 = 1.34 * 10 ^ (4) * 60$
 $K5 = 5.6 * 10 ^ (2) * exp(584 / T) * 60$
 $K6 = 3.6 * 10 ^ (3) * 60$
 $K7 = 1.74 * 10 ^ (2) * exp(-2450 / T) * 60$
 $K8 = 2.7 * 10 ^ (4) * 60$
 $K9 = 1.7 * 10 ^ (4) * 60$
 $K11 = 5.82 * 10 ^ (-2) * exp(1006 / T) * 60$
 $K12 = 9.75 * 10 ^ (3) * 60$
 $K13 = 58.2 * exp(1006 / T) * 60$
 $K14 = 1.61 * 10 ^ (18) * exp(-11575 / T) * 60$
 $K15 = 1.2 * 10 ^ (4) * 60$



```

K16 = 1.2 * 10 ^ (4) * 60
K17 = 3.8 * 10 ^ (3) * 60
K18 = 1.52 * 10 ^ (4) * 60
K19 = 4.4 * 10 ^ (2) * 60
K34 = 3.6 * 10 ^ (5) * 60
K36 = 4.9 * 10 ^ (4) * 60
K37 = 1.55 * 10 ^ (4) * 60
K38 = 0.087 * 1.55 * 10 ^ (4) * 60
K39 = 5.5 * 10 ^ (3) * 60
K40 = 5.5 * 60
K41 = 0.5 * 60
K42 = 2.07 * 10 ^ (3) * 60
K43 = 4.77 * 10 ^ (16) * exp(-12516 / T) * 60
K44 = 2.19 * 10 ^ (2) * exp(861 / T) * 60
K45 = 7.44 * 10 ^ (15) * exp(-10317 / T) * 60
K46 = 1.5 * 10 ^ (-5) * 60
K47 = 2.22 * 10 ^ (3) * exp(-1000 / T) * 60
K48 = 107.9 * exp(-1275 / T) * 60
# Falta buscar su cinética y la reacción para completar el sistema
K49 = 0 * 60
K50 = 3700 * 60
K52 = 196 * 60
K23 = 19200 * 60
K25 = 25680 * 60
K26 = 11660 * 60
K27 = 1219 * 60
K28 = 89142 * 60
K29 = 22118 * 60
K30 = 0.136 * 60
K31 = 4700 * 60
K32 = 99.8 * 60
K33 = 16112 * 60
K1 = If (sign(sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.339 * 60) * sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6)))
K10 = If (sign(sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.0631 * 60) * sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6)))
K20 = If (sign(sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.0232 * 60) * sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6)))
K21 = If (sign(sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.00163 * 60) * sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6)))
K22 = If (sign(sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.00296 * 60) * sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6)))
K24 = If (sign(sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.00145 * 60) * sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6)))
K35 = If (sign(sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.0158 * 60) * sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6)))
K51 = If (sign(sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6))) <= 0) Then (0) Else ((0.00098 * 60) * sin(2 * 3.14159 / 24 * (t - 6)))
# TAU = 1.6
# Tiempo (horas)
t(0) = 6
t(f) = 18
# Condiciones iniciales
NO(0) = 0.05

```

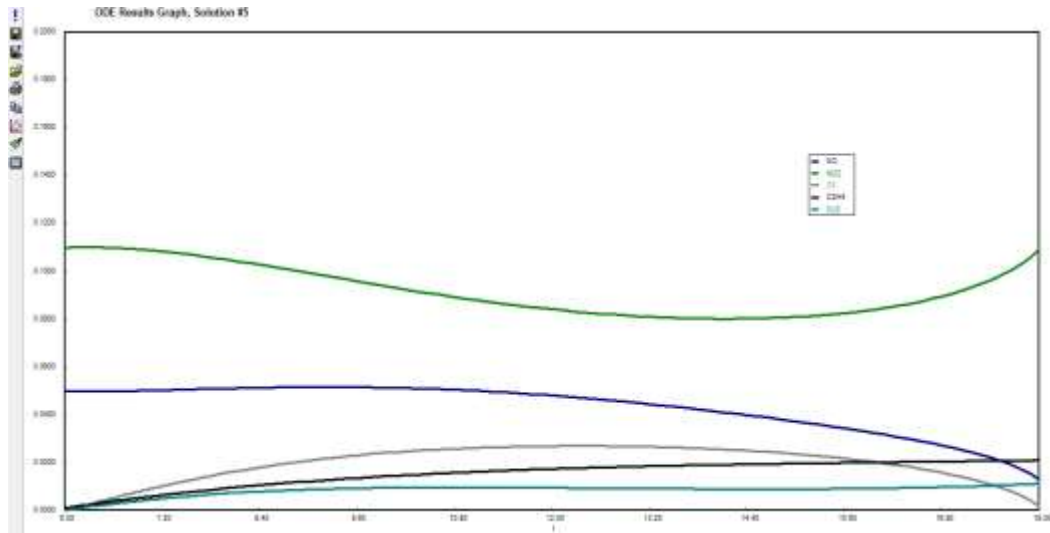


$NO_2(0) = 0.11$
 $NO_3(0) = 0.000001$
 $N_2O_5(0) = 0$
 $O_3P(0) = 0$
 $O_2(0) = 210000$
 $O_3(0) = 0$
 $CO(0) = 0.000005$
 $CO_2(0) = 340$
 $H_2O(0) = 2500$
 $H_2O_2(0) = 0.0005$
 $HCHO(0) = 0$
 $HO_2(0) = 0$
 $HO_2NO_2(0) = 0$
 $HONO(0) = 0$
 $HONO_2(0) = 0$
 $OH(0) = 0$
 $PAN(0) = 0$
 $RCHO(0) = 0.002$
 $RCO_3(0) = 0$
 $RO(0) = 0$
 $RO_2(0) = 0$
 $RO_2NO_2(0) = 0$
 $RONO(0) = 0$
 $RONO_2(0) = 0$
 $ALK(0) = 0.0001$
 $ARO(0) = 0.0001$
 $C_2H_4(0) = 0.001$
 $H_2(0) = 0$
 $O(0) = 0$
 $OLE(0) = 0.0001$



Figura 34:

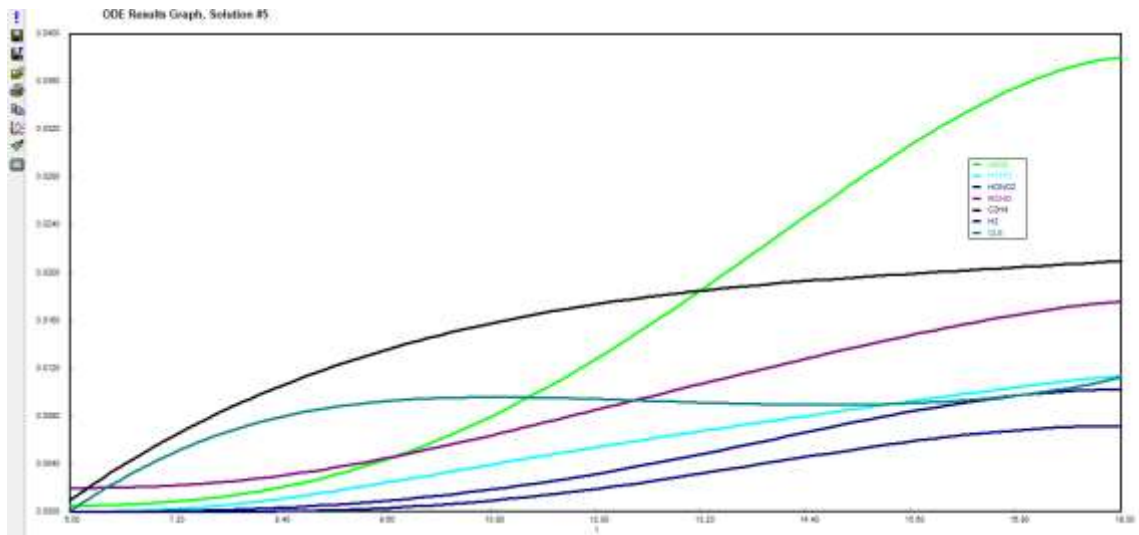
Perfil de concentración temporal del dióxido de nitrógeno, monóxido de nitrógeno, etino y olefinas.



Fuente: Elaboración propia.

Figura 35:

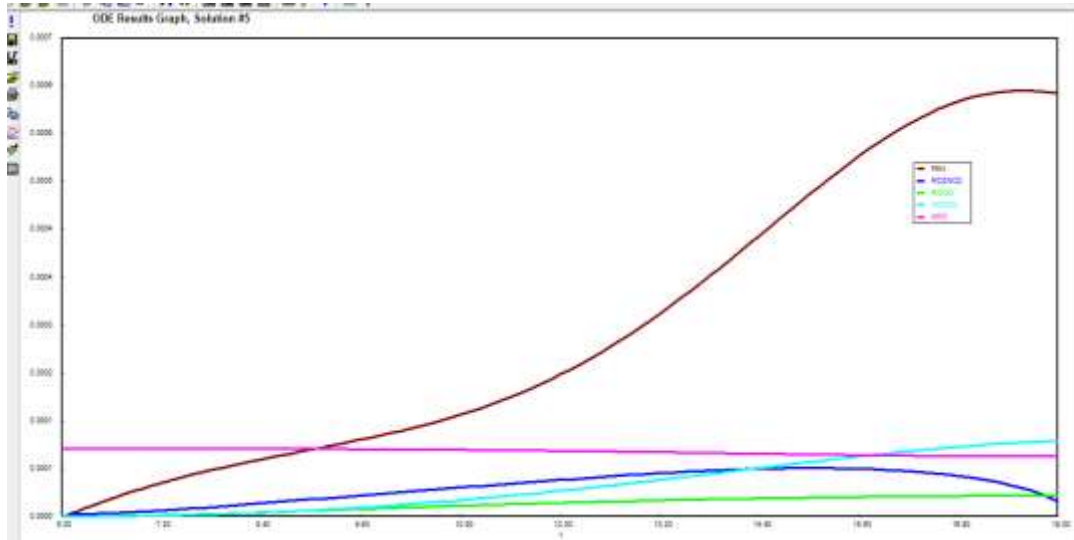
Perfil de concentración temporal del peróxido de hidrogeno, hidrogeno, formaldehido, aldehídos(R-CHO), ácido nítrico, acetileno y olefinas.



Fuente: Elaboración propia.

Figura 36:

Perfil de concentración temporal del peróxiacetil nitrilo (PAN), nitrato de alquil peróxido (RO₂NO₂), nitrito de alcoxido (RONO), nitrato de alcóxido (RONO₂), aromáticos (ARO).



Fuente: Elaboración propia.

5.3.2. Desarrollo de los modelos de dispersión lagrangianos

A continuación, se presentarán todos los elementos requeridos para desarrollar un modelo de dispersión gaussiana

En la Tabla 10 se muestran todas las ecuaciones necesarias para el cálculo de los perfiles de concentración para diversas condiciones que se indican.

Tabla 11:

Principales ecuaciones para el cálculo de los perfiles de concentración estacionarios de un modelo de dispersión gaussiano.

Tipo de Dispersión	Modelo matemático
Con reflexión con foco emisor en H	$C(x, y, z; H) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-H}{\sigma_z}\right)^2\right] + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-(-H)}{\sigma_z}\right)^2\right] \right\}$
Sin reflexión con foco emisor en H	$C(x, y, z; H) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z-H}{\sigma_z}\right)^2\right]$
Sin reflexión a nivel de terreno con foco emisor en H	$C(x, y, z; H) = \frac{Q}{\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{H}{\sigma_z}\right)^2\right]$
Sin reflexión a partir del nivel de terreno con foco emisor en Z=0	$C(x, y, z; 0) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z}{\sigma_z}\right)^2\right]$
Idéntica a la ecuación anterior	$C(x, y, z; 0) = \frac{Q}{2\pi(x/t)\sigma_y\sigma_z} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z}{\sigma_z}\right)^2\right]$
A lo largo de la línea central en Y=0	$C(x, 0, 0; H) = \frac{Q}{\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{H}{\sigma_z}\right)^2\right]$
Al nivel del suelo y con foco emisor en Z=0	$C(x, y, 0; 0) = \frac{Q}{\pi\sigma_y\sigma_zU} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right]$
A nivel de terreno sin aumento efectivo de la pluma.	$C(x, 0, 0; 0) = \frac{Q}{\pi\sigma_y\sigma_zU}$

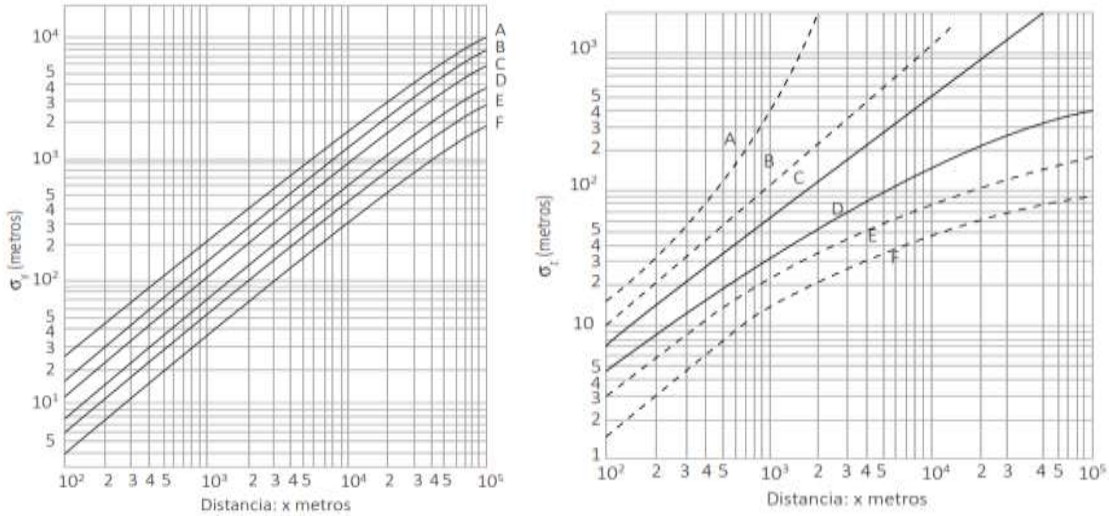
Fuente: Carson, Moses (1969).



Las desviaciones normales pueden ser obtenidas mediante la lectura directa de los gráficos o a través de las correlaciones de McMullen o Delance

Figura 37:

Desviaciones normales para el cálculo de las desviaciones normales.



Fuente: Turner, 1970

McMullen propuso las siguientes correlaciones para estimar las desviaciones normales

$$\sigma_y = \exp \left[I_y + J_y \ln(x) + K_y (\ln x)^2 \right]$$

$$\sigma_z = \exp \left[I_z + J_z \ln(x) + K_z (\ln x)^2 \right]$$

x : Representa la distancia horizontal a nivel del suelo expresada en Km.

Tabla 12:

Parámetros para el cálculo de las desviaciones normales en función al tipo de estabilidad.

Estabilidad	I_y	J_y	K_y	I_z	J_z	K_z
A	5.3570	0.8828	-0.0076	6.0350	2.1097	0.2770
B	5.0580	0.9024	-0.0096	4.6940	1.0629	0.0136
C	4.6510	0.9181	-0.0076	4.1100	0.9201	-0.0020
D	4.2300	0.9222	-0.0087	3.4140	0.7371	-0.0316
E	3.9920	0.9222	-0.0064	3.0570	0.6794	-0.0450
F	3.5530	0.9181	-0.0070	2.6210	0.6564	-0.0540

Fuente: D. O Martín. Journal of Air Pollution C control Association 26, N°2, (1976).

Delance O. Martín propuso otras correlaciones para estimar los valores de σ_y y σ_z , las cuales son:

$$\sigma_y = a x^b$$

$$\sigma_z = c x^d + f$$

Tabla 13:

Valores de las constantes para el cálculo de σ_y y σ_z como una función de la distancia y de la estabilidad atmosférica.

Estabilidad	x<1km					x>1 km				
	a	b	c	d	f	a	b	c	D	f
A	213.000	0.894	440.800	1.941	9.270	213.000	0.894	459.700	2.094	-9.600
B	156.000	0.894	106.600	1.149	3.300	156.000	0.894	108.200	1.098	2.000
C	104.000	0.894	61.000	0.911	0.000	104.000	0.894	61.000	0.911	0.000
D	68.000	0.894	33.200	0.725	-1.700	68.000	0.894	44.500	0.516	-13.000
E	50.500	0.894	22.800	0.678	-1.300	50.500	0.894	55.400	0.305	-34.000
F	34.000	0.894	14.350	0.740	-0.350	34.000	0.894	62.600	0.180	-48.600

Fuente: D. O Martín. Journal of Air Pollution Control Association 26, N°2, (1976).

Tabla 14:

Clases de atmosfera según su estabilidad (Turner).

Vientos de superficie (m/s) (a 10 m de altura)	Día			Noche*	
	Radiación solar (w/m ²)			Nubes** ≥4/8	Nubes** ≥3/8
	Fuerte >580 (1)	Moderada 290-580 (2)	Débil < 290 (3)	(4)	(5)
0-2	A	A-B	B	E	F
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
>=6	C	D	D	D	D

Fuente: Turner, (1970).

Nota: Para cielos totalmente nublados, tanto para el día como para la noche debe asumirse la clase de estabilidad D.

(*) La noche se define como el periodo desde una hora después de la puesta del sol hasta una hora antes de la salida de este.

(**) Nubosidad expresado en octavos de bóveda celeste cubierta por nubes.

Tabla 15:

Categoría de estabilidad según Pasquill y Gifford.

Velocidad del viento superficial (a 10 m). m/s	Día			Noche	
	Radiación solar entrante			Nubosidad =4/8	Nubosidad =3/8
	Fuerte (mayor de 50 cal /cm ² h)	Moderado (entre 25 y 50 cal /cm ² h)	Débil (mayor de 50 cal /cm ² h)		
<2	A	A-B	B	F	F
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
>6	C	D	D	D	D

Fuente: D. O Martín. Journal of Air Pollution C control Association 26, N°2, (1976).

Tabla 16:

Categorías de estabilidad atmosférica.

Categoría	Estabilidad
A	Extremadamente inestable
B	Moderadamente inestable
C	Ligeramente inestable
D	Neutra
E	Ligeramente estable
F	Moderadamente estable

Fuente: Turner, (1970).

Tabla 17:

Valores de las constantes para la corrección de la velocidad del gas.

Estabilidad atmosférica	Superficie rural (n)	Superficie urbana (n)
A	0.1	0.15
B	0.15	0.15
C	0.2	0.2
D	0.25	0.25
E	0.25	0.4
F	0.3	0.6

Fuente: D. O Martín. Journal of Air Pollution C control Association 26, N°2, (1976).



Tabla 18:

Ecuaciones para el cálculo de la elevación de la pluma.

Descripción	Ecuaciones básicas
Flujo de masa Kg/s	$\dot{m} = \frac{\pi d^2 V_s P}{4RT_s}$ $Rd = 287 J / KgK$ $P (kPa)$
Flujo de calor en Kj/s	$Q_h = \dot{m}C_p(T_s - T_a)$
Flujo de calor en Kcal/s	$Q_h = \dot{m}C_p(T_s - T_a)$
	Elevación de la pluma
Holland	$\Delta h = \frac{1.5V_s d + 0.04Q_h}{U}$
Holland modificado	$\Delta h = \frac{V_s d}{u} \left[1.5 + 2.68 \times 10^{-3} Pd \frac{(T_s - T_a)}{T_s} \right]$ $\Delta h = \frac{V_s d}{u} \left[1.5 + 0.0096 \frac{Q_h}{V_s d} \right]$ $P (milibares)$
Stumke	$\Delta h = \frac{1}{U} \times \left[1.5V_s d + 65d^{3/2} \left(\frac{T_a - T_s}{T_s} \right)^{1/4} \right]$
Concawe y Concawe modificado	$\Delta h = 2.71 \frac{(Q_h)^{0.5}}{u^{3/4}}$ $\Delta h = 4.71 \frac{(Q_h)^{0.444}}{u^{0.694}}$
Lucas-Moore-Spurr	$\Delta h = \left[135 \times \frac{Q_h^{3/4}}{U} \right]$

Carson y Moses, independiente de la estabilidad atmosférica	$\Delta h = \left[4.12 \frac{V_s d}{U} + 2.92 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right]$		
Carson y Moses, dependiente de la estabilidad atmosférica	Inestable $\Delta h = \left[-1.28 \frac{V_s d}{U} + 15.65 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right]$	Neutral $\Delta h = \left[3.72 \frac{V_s d}{U} + 3.15 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right]$	Estable $\Delta h = \left[1.22 \frac{V_s d}{U} + 4.90 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right]$
Carson y Moses, independiente de la estabilidad atmosférica modificada	$\Delta h = -0.029 \times \frac{V_s d}{u} + 2.62 \frac{(Q_h)^{0.5}}{u} \quad \Delta h = \left[-0.029 \frac{V_s d}{U} + 5.35 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right]$		
Carson y Moses, dependiente de la estabilidad atmosférica	Inestable $\Delta h = \left[3.47 \frac{V_s d}{U} + 10.53 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right]$	Neutral $\Delta h = \left[0.35 \frac{V_s d}{U} + 5.41 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right]$	Estable $\Delta h = \left[-1.04 \frac{V_s d}{U} + 4.58 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right]$
Carson y Moses, dependiente de la estabilidad atmosférica	Inestable $\Delta h = \left[3.47 \frac{V_s d}{U} + 5.15 \frac{Q_h^{1/2}}{U} \right]$	Neutral $\Delta h = 0.35 \times \frac{V_s d}{u} + 2.64 \frac{(Q_h)^{0.5}}{u}$	Estable $\Delta h = -1.04 \times \frac{V_s d}{u} + 2.24 \frac{(Q_h)^{0.5}}{u}$
Modelo de Briggs (Método de la EPA)	$\Delta h = 114 \frac{C \times F^{1/3}}{u_2} \quad F = \frac{g V_s d^2 (T_s - T_a)}{4 T_s} \quad C = 1.58 - 41.4 \left(\frac{\Delta \theta}{\Delta z} \right)$ $u_2 = u_1 (H_2 / H_1)^n, \quad H_1 = 10m \quad H_2 = h + \Delta h$		

Fuente: Carson, Moses (1969).

Nota: Con la información de la Tablas 10 y 17 se ha elaborado un programa que permite obtener los diversos perfiles de concentración desde una fuente de emisión de contaminante gaseoso.

Los resultados expresados en forma de figuras han sido obtenidos mediante la ejecución del Programa 7

Programa 7:

Modelo de dispersión gaussiana.

```

d(R1)/d(Y) = 1
R1(0) = 0
# Con reflexion y fuente en H
C1 = (Q/(2 * pi * U * SY * SZ)) * exp(-0.5 * (Y / SY) ^ 2) * (exp(-0.5 * ((Z - H1) / SZ) ^ 2) + exp(-0.5 * ((Z + H1) / SZ) ^ 2))
# Sin reflexion con fuente en H
C2 = (Q/(2 * pi * U * SY * SZ)) * exp(-0.5 * (Y / SY) ^ 2) * exp(-0.5 * ((Z - H1) / SZ) ^ 2)
# Sin reflexion con dispersion a la altura del foco
C3 = (Q/(2 * pi * U * SY * SZ)) * exp(-0.5 * (Y / SY) ^ 2) * exp(-0.5 * ((H1) / SZ) ^ 2)
# Emision a ras de suelo con elevacion paulatina
C4 = (Q/(2 * pi * U * SY * SZ)) * exp(-0.5 * (Y / SY) ^ 2) * exp(-0.5 * ((Z) / SZ) ^ 2)
# Emision a ras de suelo con elevacion paulatina (igual al anterior)
C5 = (Q/(2 * pi * (X1 / t) * (SY * SZ))) * exp(-0.5 * (Y / SY) ^ 2) * exp(-0.5 * ((Z) / SZ) ^ 2)
# Fuente en H y con dispersion a lo largo de x (eje central)
C6 = (Q/(2 * pi * U * SY * SZ)) * exp(-0.5 * ((H1) / SZ) ^ 2)
# Emision a ras del suelo y sin elevacion
C7 = (Q/(2 * pi * U * SY * SZ)) * exp(-0.5 * ((Y) / SY) ^ 2)
# Fuente a ras de suelo y dispersion en x
C8 = (Q/(2 * pi * U * SY * SZ))
# Modelo de Pasquill
SY = a * X ^ b # Desviación normal en Y (m)
SZ = c * X ^ d + f # Desviación normal en Z (m)
X = 0.5 # Distancia (Km)
t = X1 / U # Tiempo de dispersión (s)
X1 = X * 1000 # Distancia (m)
# Para una distancia menor a 1 Km y una estabilidad atmosférica B (moderadamente estable)
a = 156
b = 0.894
c = 106.6
d = 1.149
f = 3.3
# Modelo de McMullen
SY1 = exp(IY + JY * ln(X) + KY * ln(X) ^ 2)
SZ1 = exp(IZ + JZ * ln(X) + KZ * ln(X) ^ 2)
# Valores para una estabilidad tipo B (Moderadamente estable)
IY = 5.0580
JY = 0.9024
KY = -0.0096

```

```

IZ = 4.6940
KZ = 0.0136
JZ = 1.0649
h = 25 # Altura de la chimenea (m)
D = 0.7635 # Diámetro de la chimenea (m)
U = 4 # Velocidad del viento a 10 m de altura (m/s)
Q = 7300 # Tasa de emisión (g/s)
# Dispersión con reflexión C1
# Zona urbana
# Condición de estabilidad B
VS = 13.52 # Velocidad de salida del gas (m/s)
Ts = 293.2 # Temperatura de salida del gas de chimenea (K)
Ta = 290.2 # Temperatura del ambiente (K)
P = 101.325 # Presión barométrica (kPa)
R = 0.287 # KJ/Kg K Constante universal de los gases
DT_DZ = 0.01 # Kelvin/m
# Flujo de masa de gas de chimenea
m = (pi * D ^ 2 * VS * P / (4 * R * Ts))
# Flujo de calor
Qh = m * Cp * (Ts - Ta)
Cp = 1.00518 # KJ/Kg K
# Elevación de la pluma sin considerar la condición de estabilidad
# pues esta formula agrupa a todas según Carson y Moses
Dh = -0.029 * VS * D / U + 2.62 * (Qh) ^ 0.5 / U
H = h + Dh # Altura efectiva de la chimenea
# Según Briggs se debe considerar la presencia de arboles, edificios, etc.
Dh1 = 114 * C * F ^ (1 / 3) / U2
C = 1.58 - 41.4 * DT_DZ
F = g * VS * D ^ 2 * (Ts - Ta) / (4 * Ta)
g = 9.81 # m/s2
U2 = U * (h / h1) ^ n
h1 = 10 # Altura de referencia (m)
h2 = H
n = 0.15 # Para zona rural
H1 = h + Dh1
Z = 10 # Este valor puede ser cambiado a voluntad.

pi = 3.1416
Y(0) = 0
Y(f) = 0.5

```

Nota: En la Tabla 18 se muestra el resultado de la ejecución del programa respectivo. La nomenclatura utilizada es la misma que se encuentra en las ecuaciones mostradas en los ítems anteriores; se ha desarrollado el programa considerando una longitud y altura constante y varando la concentración en términos de la variable y.



Tabla 19:*Resultado de la ejecución del modelo gaussiano .*

	<i>Variable</i>	<i>Valores iniciales</i>	<i>Valores mínimos</i>	<i>Valores máximos</i>	<i>Valores finales</i>
1	Y	0	0	0.5	0.5
3	Ta	290.2	290.2	290.2	290.2
4	g	9.81	9.81	9.81	9.81
5	h1	10	10	10	10
6	d	1.149	1.149	1.149	1.149
7	Z	10	10	10	10
8	n	0.15	0.15	0.15	0.15
9	Q	7300	7300	7300	7300
10	pi	3.1416	3.1416	3.1416	3.1416
11	b	0.894	0.894	0.894	0.894
12	f	3.3	3.3	3.3	3.3
13	X	0.5	0.5	0.5	0.5
14	U	4	4	4	4
15	X1	500	500	500	500
16	a	156	156	156	156
17	SY	83.94673	83.94673	83.94673	83.94673
18	c	106.6	106.6	106.6	106.6
19	SZ	51.36996	51.36996	51.36996	51.36996
20	C4	0.0660907	0.0660895	0.0660907	0.0660895
21	KY	-0.0096	-0.0096	-0.0096	-0.0096
22	JZ	1.0649	1.0649	1.0649	1.0649
23	IY	5.058	5.058	5.058	5.058
24	JY	0.9024	0.9024	0.9024	0.9024
25	SY1	83.75465	83.75465	83.75465	83.75465
26	IZ	4.694	4.694	4.694	4.694
27	KZ	0.0136	0.0136	0.0136	0.0136
28	SZ1	52.58347	52.58347	52.58347	52.58347
29	h	25	25	25	25
30	D	0.7635	0.7635	0.7635	0.7635
31	t	125	125	125	125
32	C7	0.0673549	0.0673537	0.0673549	0.0673537
33	VS	13.52	13.52	13.52	13.52
34	Ts	293.2	293.2	293.2	293.2
35	F	0.1998148	0.1998148	0.1998148	0.1998148
36	P	101.325	101.325	101.325	101.325
37	R	0.287	0.287	0.287	0.287
38	DT_DZ	0.01	0.01	0.01	0.01
39	C8	0.0673549	0.0673549	0.0673549	0.0673549

40	m	7.453434	7.453434	7.453434	7.453434
41	Cp	1.00518	1.00518	1.00518	1.00518
42	Qh	22.47613	22.47613	22.47613	22.47613
43	Dh	3.030451	3.030451	3.030451	3.030451
44	U2	4.589348	4.589348	4.589348	4.589348
45	C	1.166	1.166	1.166	1.166
46	Dh1	16.93278	16.93278	16.93278	16.93278
47	H1	41.93278	41.93278	41.93278	41.93278
48	C1	0.0959265	0.0959248	0.0959265	0.0959248
49	C2	0.0555213	0.0555203	0.0555213	0.0555203
50	H	28.03045	28.03045	28.03045	28.03045
51	C3	0.04827	0.0482692	0.04827	0.0482692
52	C6	0.04827	0.04827	0.04827	0.04827
53	C5	0.0660907	0.0660895	0.0660907	0.0660895
54	h2	28.03045	28.03045	28.03045	28.03045

Fuente: Elaboración propia.

Asimismo con la información dada se ha desarrollado un programa en excel que calcula todos los parámetros y gráficos a partir de datos de entrada, los mismos que han sido dados en el Programa7, pero con la diferencia que para el calculo de los diferentes parámetros como son la estabilidad atmosféricas, desviación estándar, condición de reflexión, así como la velocidad del gas, se tiene una serie de opciones a considerar como ingreso. Los cálculos son mostrados en la figura 38,39 y 40.

Figura 38:

Parámetros atmosféricos del modelo gaussiano.

DATOS PRINCIPALES			
Descripción	Símbolo	Unidad	Valor
Emisión del Contaminante (sólo el contaminante)	Q	g/s	500
Velocidad del viento a nivel suelo	u_0	m/s	1.38
Altura de medición de la velocidad u_0	h_0	m	10
Exponente para cálculo de u	n	--	0.111
Velocidad del viento a la altura de la chimenea	u	m/s	1.74
Temperatura de salida del gas	T_r	K	348.15
Temperatura ambiental	T_a	K	298.15
Distancia en el eje y	y	m	300
Distancia en el eje z	z	m	1000
Distancia en el eje x	x	m	5000
Seleccionar Condición de Estabilidad: (<i>Ver Tabla inferior</i>)			A
¿Considerar reflexión desde el suelo?			Si
Método para calcular las desviaciones:			D. O. Martin
¿Insertar o calcular Altura Efectiva de Chimenea (H)?			Calcular
¿Insertar o calcular la altura de la Chimenea (h_p)?			Calcular
Concentración de Contaminantes en (x,y,z)			D
		g/m ³	7.1971E-06

Vientos de superficie (m/s) (a 10 m de altura)	Día			Noche [*]	
	Radiación solar (w/m ²)			Nubes ^{**} ≥ 4/8	Nubes ^{**} ≥ 3/8
	Fuerte >580 (1)	Moderada 290-580 (2)	Débil <290 (3)	(4)	(5)
0-2	A	A-B	B	E	F
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
≥6	C	D	D	D	D

Categoría	Estabilidad
A	Extremadamente inestable
B	Moderadamente inestable
C	Ligeramente inestable
D	Neutra
E	Ligeramente estable
F	Moderadamente estable

(*) La noche se define como el periodo desde una hora después de la puesta del sol hasta una hora antes de la salida del mismo

(**) Nubosidad expresado en octavos de bóveda celeste cubierta por nubes.

Fuente: Elaboración propia

Figura 39:

Parámetros de la fuente de emisión.

CÁLCULO DE LA ALTURA			
Descripción	Símbolo	Unidad	Valor
Total del gas emitido por la chimenea	M	g/s	7336.24
Calor específico de la mezcla	C_p	cal/(g.K)	0.25
Razón de emisión de calor	Q_h	kcal/s	91.703
Variación de la Temperatura con z	$60/z$	K/m	0.03 (Aprox.)
Altura máxima de una estructura adyacente o cercana	h'	m	50
La menor dimensión de la altura o espesor proyectado de una estructura adyacente o cercana	L	m	20
Altura de la chimenea	h_p	m	80
Método de Cálculo de la Pluma			Holland
Velocidad de Salida del Gas de la Chimenea	V_z	m/s	5
Diámetro de la Salida de la Chimenea	d	m	10
Elevación de la pluma	Δh	m	45.26
Altura efectiva de la chimenea	H	m	125.26

Fuente: Elaboración propia

Figura 40:

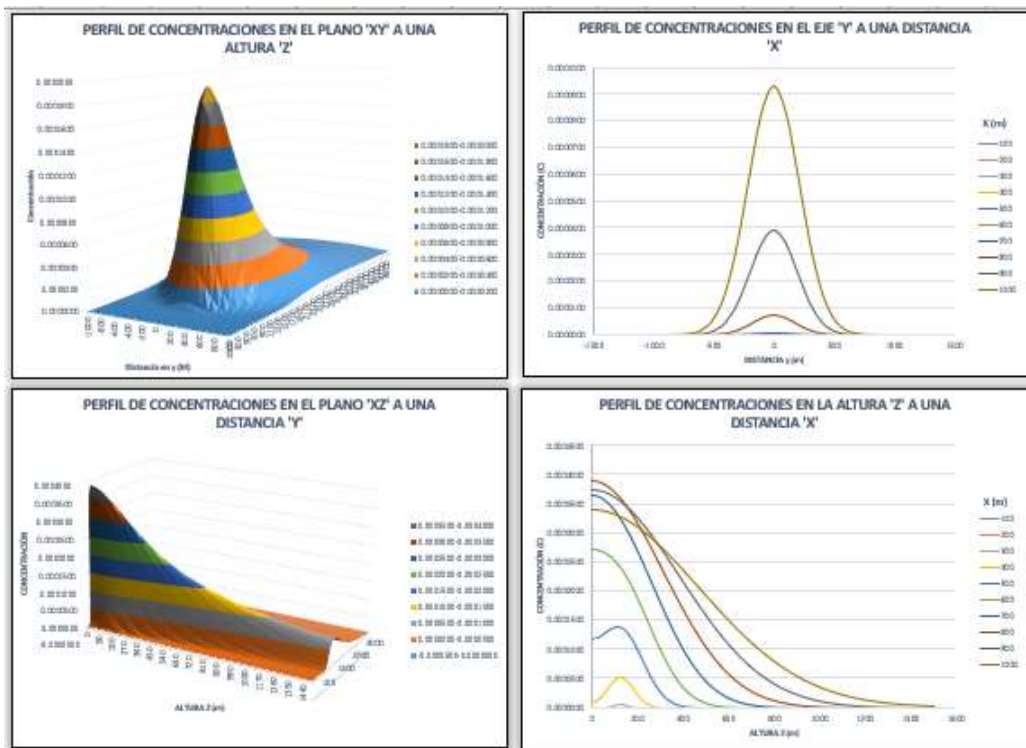
Parámetros para el cálculo de la desviación.

CÁLCULO DE LAS DESVIACIONES			
COEFICIENTES MÉTODO McMULLEN			
	σ_y	σ_x	
Parámetro I	5.357	6.035	$\sigma = \exp\{I + J(\ln x) + K(\ln x)^2\}$
Parámetro J	0.8828	2.1097	
Parámetro K	-0.0076	0.277	
0.0000059			
Constante	Valor		
a	213		$\sigma_y = ax^b$ $\sigma_z = cx^d + f$
b	0.894		
c	459.7		
d	2.094		
f	-9.6		
VALORES CALCULADOS SEGÚN MÉTODO ELEGIDO			
Descripción	Símbolo	Unidad	Valor
Desviación normal horizontal	σ_y	m	897.96
Desviación normal vertical	σ_z	m	13359.98

Fuente: Elaboración propia

Figura 41:

Perfiles de concentración del contaminante en función a la distancia.



Fuente: Elaboración propia

VI.- DISCUSION DE RESULTADOS

El modelo matemático para un periodo de inversión térmica fue propuesto por Cutlip et al (2008), el mismo que ha sido acoplado con el modelo cinético propuesto por Seinfeld et al. (1978), para obtener un modelo de “reactor batch” conocido como modelo de “caja fija”, lo cual permite encontrar la concentración de los diversos contaminantes en función a la hora del día. El modelo de Seinfeld considera la concentración de oxígeno igual a 0.21 ppm; sin embargo, este valor en realidad es de 210000 ppm. El resultado grafico obtenido en este trabajo es similar al desarrollado por Cutlip et. al. En este modelo cinético se pudo encontrar la relación directa existente entre el monóxido y dióxido de nitrógeno y ozono en la atmosfera; a medio día los niveles de ozono y monóxido de nitrógeno están en su nivel máximo, mientras que el nivel de dióxido de nitrógeno está en su nivel más bajo.

A partir del modelo básico de “caja cerrada” se ha implementado otros modelos como el de “reactor semicontinuo” o de caja abierta, el modelo de “reactor tubular” o de caja abierta; en todos los casos, se desarrolla los programas teniendo en cuenta o no las fuentes de emisión y la difusión longitudinal. No se dispone de datos experimentales en este caso; sin embargo, están respaldados por los principios de conservación de materia y los modelos cinéticos obtenidos experimentalmente por otros autores como Enfield (1978) lo cual garantiza el adecuado modelamiento de la dispersión siguiendo el modelo euleriano.

Con base a lo desarrollado para el caso de una cinética sencilla, se ha modelado el caso de una reacción compleja compuesta por 52 reacciones químicas y fotoquímicas, para el caso de un modelo de caja abierta con emisión de contaminantes. Los valores de las condiciones iniciales fueron asignados considerando los valores típicos para los componentes mayoritarios y cero para el caso de los radicales y productos intermedios que se forman como consecuencia de la radiación solar. No se dispone de datos experimentales de los perfiles de concentración en función a la hora del día; sin embargo, como en el caso anterior están fundamentadas en las leyes de conservación de materia y el modelo cinético propuesto por Falls and Seinfeld (1 978), Falls et al. (1979), Hampson and Garvin (1978) and Baulch et al. (1980).



Para el caso del modelo gaussiano, se ha explorado todas las posibilidades de realizar el modelamiento desde las ecuaciones que permiten calcular la concentración en función de los datos asignados, así como de las condiciones medioambientales requeridas para el reporte de los resultados. Este modelo es permite calcular la concentración en función a x , y y z a partir de la altura efectiva de la chimenea la cual puede estar a una determinada altura respecto al nivel del suelo o la dispersión a partir del ras del suelo. El tipo de estabilidad atmosférica es muy importante en el desarrollo del modelo gaussiano. Su gran limitación es la dificultad de usar las reacciones químicas que están involucrados en los procesos. Las ecuaciones para el cálculo de la elevación de la pluma fueron validadas por Carson, J., Moses, H. (2012); asimismo ejemplos de cálculo del modelamiento gaussiano son mostrados por Turner, B. (1970), los cuales son coincidentes con los resultados de nuestro modelamiento.

CONCLUSIONES

Se ha logrado establecer las bases del modelamiento de la dispersión de contaminantes atmosféricos en el aire desde el punto de vista euleriano y lagrangiano; además, se ha elaborado programas para casos específicos; cada uno de estos modelos presentan ventajas y desventajas, cuya aplicación va a depender del objetivo del modelamiento.

Los modelos de dispersión, desde el punto de vista del transporte de los contaminantes son los modelos basados en los principios eulerianos, es decir considerando un volumen de control fijo y los lagrangianos considerando que los contaminantes se mueven junto con el volumen de control. Los primeros tienen la ventaja de admitir las reacciones químicas y fotoquímicas, mientras que los segundos permiten conocer el destino de los contaminantes con mayor facilidad, pero prescindiendo de dichas reacciones químicas.

Los parámetros requeridos para el modelamiento de la dispersión de los contaminantes son múltiples los cuales dependerán del modelo elegido. Para el caso euleriano se requiere principalmente los modelos cinéticos químicos y fotoquímicos, las condiciones atmosféricas, el periodo del día desde las 6 am. Hasta las 18 pm. Para el caso lagrangiano (gaussiano), se requiere la altura efectiva de la chimenea, la condición de estabilidad atmosférica, las desviaciones normales, la temperatura, el flujo masico, el flujo de calor, etc.



RECOMENDACIONES

Se recomienda usar un lenguaje de alto nivel para modelar en tres dimensiones los sistemas que contienen reacciones químicas complejas como el caso desarrollado en este trabajo que fue en una sola dimensión y los dos casos cuya cinética se encuentra en el anexo correspondiente.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'C. C. C.', located in the bottom right corner of the page.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Andrades, M., Muñoz, C. (2012). *Fundamentos de climatología*. Universidad la Rioja, Servicio de Publicaciones.
- Arregui, B. (2014). *Modelos de dispersión de contaminantes atmosféricos*. Sistema de generación eléctrica, ADELCA.
- Asencio, J., & Vega, L. (2020). *Análisis de dispersión de contaminantes utilizando el Modelo Gaussiano*.
- Atkinson, R., Baulch, D., Cox, R., Hampson, R., Kerr, J., Rossi, M., and Troe, J. (1997) *Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement V*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 26, 1125–1568. [10524](#), [10548](#), [10587](#)
- Baldasano J., Cremades, L., and Soriano, C. (1994) *Circulation of air pollutants over the Barcelona geographical area in summer*. Proceedings of Sixth European Symposium Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants. Varese, Italy, 18-22, 1993. Report EUR 15609/1 EN: 474-479.
- Baldasano J. (1996) *Modelización Atmosférica*. UPC.
- Baldarrago, J. (2017). *“Eficacia del modelo CALINE4 en la evaluación de la dispersión de monóxido de carbono: parque automotor, distrito de Santa Anita”*. Tesis de pregrado. Universidad Nacional Federico Villarreal.
- Cutlip, M; Shacham, M. (2008). *Resolución de problemas en ingeniería química y bioquímica con polymath, excel y matlab*. 2da edic. Edit. Pearson Prentice Hall, España.
- Cheremisinoff, P. (1993). *Air pollution control and design for industry; Thermal Incineration*. 1ra Edic., Edit. Imprint Rouge.
- Cabrera Fernández, J. A. (2012). *Aplicación de un modelo de dispersión atmosférica*. In *Tesis de Pregrado*. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.
- Carson, J., Moses, H. (1969). *The validity of several plume rise formulas*. Journal, of the Air Pollution Control Association, Taylor y Francis, 19:11, 862-866
- Carrasco, L. (2018). *Modelamiento de los fenómenos de transporte*. Primera Ed., Edit. Macro, Lima, Perú.

- Carrillo, R. (2009) "Evaluación de la eficiencia de modelos de dispersión de contaminación atmosférica de una fuente puntual.". Tesis de Grado. Facultad de Ingeniería Ambiental, UNALM.
- Dirección General de Salud Ambiental DIGESA (2011) "Estudio de saturación, Lima Metropolitana y Callao, año 2011", Perú. p. 02.
- EPA (s.f.) *Methodology for determining emission thresholds based on EPA significance levels.* Air Quality Control, Reporting, and Compliance. Proposed rule.
- Fluidomanos, (2020), "¿Cuáles son los enfoques que describen el movimiento de un fluido? - lagrangiano y euleriano", [Video]. YouTube. https://www.youtube.com/watch?v=Kg_u-qbjGZI.
- Fluidomanos,(2020),"Campo de aceleraciones. desde lagrangiano hasta euleriano",[Video]. YouTube. <https://www.youtube.com/watch?v=opvYs2zmkPc&t=901s>.
- Folberh, G., Hauglustaine, D., Lathiere, J., Brocheton, F. (2005). Impact of biogenic hydrocarbons on tropospheric chemistry: results from a global chemistry-climate model. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*,5, 10517-10612
- Fuentes, R. (s. f.). *Cinética química.* Facultad de ingeniería Química de la Universidad Autónoma de México.
- IDEAM (s.f.). *Guía para la utilización de modelos de calidad del aire. Auditoria a la red de monitoreo de la calidad del aire de Bogotá.* Departamento Técnico Administrativo.
- Kazil, J., Wang, H., Feingold, G., & Bandy, A. R. (2011). *Chemical and aerosol processes in the transition from closed to open cells during VOCALS-REx.* In *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* (Vol. 11, Issue 2). <https://doi.org/10.5194/acpd-11-4687-2011>
- Kiely, G. (1999). *Ingeniería Ambiental, Vol III y IV.* Edit Mc Graw Hill, 7ma. Edic.
- Liñán, R. (2011). *Nivel de confiabilidad de la modelación usada en la aplicación de los modelos de dispersión de contaminantes atmosféricos en los estudios de impacto ambiental en el Perú 2005-2010,* Tesis de Maestría. Universidad Nacional Jorge Basadre Grohoman.
- Manzur, M., Benzal, G., Gonzáles, S., (2017). *Modelo de dispersión de contaminantes atmosféricos.* 7mo Congreso de Medio Ambiente, AUGMA, la Plata, Argentina.

- Maestre, E. (2019). La atmosfera [Diapositiva de PowerPoint]. SlidePlayer.<https://slideplayer.es/slide/13270229/>
- McMullen, R. (1975). Journal of Air Pollution Control Associations 25, Nro. 10.
- McRae, G., Goodin, W., Seinfeld, J. (1982). *Mathematical modelling of photochemical air pollution*. Environmental Quality Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125. Final Report to the State of California Air Resources Board in Completion of research Under ARB Contract Nos. A5-046-87 and A7-187-30
- Moreno, D. (2010). Contaminación Atmosférica. In Journal of Chemical Information and Modeling (Vol. 53, Issue 9). <http://www.tesoem.edu.mx/alumnos/cuadernillos/2010.030.pdf>
- Nigro, N. y Storti, M. (2007) *Métodos Numéricos en fenómenos de transporte*. Centro Internacional de Métodos Computacionales en Ingeniería.
- Ordóñez, Y., Reinoso, M., Hernández, A., & Canciano, J. (2017). Aplicación de modelos simplificados para la dispersión de contaminantes atmosféricos. Caso de estudio Application of simplified models for dispersion of air pollutants. Case study. Rev. Cubana Quím, 30(1), 90–103.
- Pereyra-Peláez, D. (2017). *Simulación de la dispersión de contaminantes en la atmósfera de una planta de generación de electricidad a biomasa*. Empresa GREENCON S.R.L. Consultora en Desarrollo y Medio Sopocachi, La Paz, Bolivia ACTA NOVA; Vol. 8, Nº 3, marzo 2018, pp. 376 - 396 ISSN: 1683-0768.
- Rojas, Ch. (2017). “*Modelación numérica del transporte de contaminantes atmosféricos y su relación con las condiciones meteorológicas en Lima metropolitana*”, Tesis para optar el grado de doctoris philosophiae en ingeniería y ciencias ambientales. Universidad Agraria, La Molina.
- Samano, D., Sen, M. (2009). *Mecánica de Fluidos*. Ecología y Energía, Cuernavaca, México; Universidad de Notre Dame, Indiana, USA.
- Turner, B. (1970). *Workbook of atmospheric dispersion estimates*. Public health service, Environmental health service, National air pollution, control administration. Cincinnati, Ohio.
- Universidad Pablo de Olavide. (2005). *Dispersión de contaminantes atmosféricos: Modelo gaussiano de la columna de humo*. Sevilla, España.

Villar Lagos, G. (2017). Estudio de modelos de dispersión y su aplicación industrial [Universidad de Alcalá]. In *Universidad de Alcalá*. [https://ebuah.uah.es/dspace/bitstream/handle/10017/30263/PFC Villar Lagos 2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://ebuah.uah.es/dspace/bitstream/handle/10017/30263/PFC_Villar_Lagos_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'G. Villar Lagos', located in the bottom right corner of the page.

ANEXO

ANEXO 1

Estimación de la concentración total de hidrocarburos durante la hora punta del tráfico

Encuentre la concentración de hidrocarburos en una zona que se encuentra a 300 m de una nueva carretera en proyecto.

Datos requeridos:

El flujo de vehículos 6000 vehículos/hora a 65 km/h

Tasa de emisión por vehículo es: 2×10^{-2} g/s del total de hidrocarburos por vehículo a una velocidad de 65 Km/h

Velocidad del viento: 4 m/s en un cielo cubierto con un viento soplando directamente de la carretera.

Calcular la emisión total de hidrocarburos de un vehículo medio a la velocidad media durante las horas punta

Solución

Consideremos que la carretera es un foco lineal infinito y continuo. La intensidad del foco q , se calcula mediante:

Concentración lineal de la fuente

$$C = 6000 \text{ vehiculos / hr} / 65 \text{ km / h} = 9.23 \times 10^{-2} \text{ vehiculos / m}$$

Intensidad de la fuente

$$q = (9.23 \times 10^{-2} \text{ vehiculos / m}) \times (2 \times 10^{-2} \text{ g / s}) = 1.846 \times 10^{-3} \text{ g / ms}$$

Bajo condiciones de cielo cubierto con una velocidad de viento de 4 m/s se aplica la estabilidad D. Para una estabilidad D a una distancia $x = 300 \text{ m}$ se tiene $\sigma_z = 12 \text{ m}$

La ecuación de concentración a partir de un foco lineal infinito esta dado por (Turner, 1964)

$$C(x, 0, 0) = \frac{2q}{\sqrt{2\pi}\sigma_z U} = \frac{2 \times 1.846 \times 10^{-3} \text{ g / ms}}{\sqrt{2 \times \pi} \times 12 \text{ m} \times 4 \text{ m / s}} = 3.1 \times 10^{-5} \text{ g / m}^3 \text{ HC}$$

$$C(x, 0, 0) = 31 \mu\text{g / m}^3$$



ANEXO 2

Procesos químicos y aerosoles en la transición de celdas cerradas a abiertas durante VOCALS-Rex

Tabla 20:

Especies químicas en fase gaseosa utilizadas en este trabajo.

Formula	Nombre
H_2	Hidrógeno molecular
$O(^3P)$	Oxígeno atómico (estado fundamental)
$O(^1D)$	Oxígeno atómico (estado excitado)
CH_4	Metano
OH	Radical hidroxilo
NH_3	Amoníaco
H_2O	Agua
CO	Monóxido de carbono
N_2	Nitrógeno molecular
NO	Óxido nítrico
$HCHO$	Formaldehido
O_2	Oxígeno molecular
HO_2	Radical hidroperóxido
H_2O_2	Peróxido de hidrógeno
CO_2	Dióxido de carbono
NO_2	Dióxido de nitrógeno
CH_3O_2	Radical de metilo
O_3	Ozono
NO_3	Radical nitrato
CH_3SCH_3	Sulfuro de dimetilo (DMS)
HNO_3	Ácido nítrico
SO_2	Dióxido de azufre
HNO_4	Nitrato de hidroxilo
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
N_2O_5	Pentóxido de dinitrógeno

Fuente: adaptada de Kazil et al., (2011).

Tabla 21:

Reacciones en fase gaseosa (del mecanismo químico RADM2, Stockwell et al., 1990) utilizado en este trabajo con un coeficiente de velocidad $k(T) = Ae^{-B/T}$ T es la temperatura en Kelvin, las unidades de

A son $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ para reacciones de segundo orden y para reacciones de tercer orden, las unidades de B son Kelvin.

Reacción	A	B	Reference
$O(^3P) + NO_2 \rightarrow NO + O_2$	6.5×10^{-12}	-120	DeMore et al. (1988)
$O(^1P) + N_2 \rightarrow O(^3P) + N_2$	1.8×10^{-11}	-110	DeMore et al. (1988)
$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$	3.2×10^{-11}	-70	DeMore et al. (1988)
$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	2.2×10^{-10}	0	DeMore et al. (1988)
$O_3 + NO \rightarrow 2NO_2 + O_2$	2.0×10^{-12}	1400	DeMore et al. (1988)
$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	1.6×10^{-12}	940	DeMore et al. (1988)
$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	1.1×10^{-14}	500	DeMore et al. (1988)
$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$	3.7×10^{-12}	-240	DeMore et al. (1988)
$H_2O_2 + OH \rightarrow HO_2 + H_2O$	3.3×10^{-12}	200	DeMore et al. (1988)
$NO + NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$	3.3×10^{-39}	-530	Atkinson y Lloyd (1984)
$O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	1.4×10^{-13}	2500	DeMore et al. (1988)
$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + O_2$	1.7×10^{-11}	-150	DeMore et al. (1988)
$NO_3 + NO_2 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$	2.5×10^{-14}	1230	Atkinson y Lloyd (1984)
$NO_3 + HO_2 \rightarrow HNO_3 + O_2$	2.5×10^{-12}		Cantrell et al. (1985)
$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$	2.0×10^{-21}		DeMore et al. (1988)
$OH + HNO_4 \rightarrow NO_2 + H_2O + O_2$	1.3×10^{-12}	-380	DeMore et al. (1988); Uselman et al. (1979)
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	4.6×10^{-11}	-230	DeMore et al. (1988)
$HCHO + OH(+O_2) \rightarrow HO_2 + CO + HO_2$	9.0×10^{-12}		Atkinson (1986)
$CH_3O_2 + NO(+O_2) \rightarrow HCHO + HO_2 + NO_2$	4.2×10^{-12}	-180	DeMore et al. (1988)
$HCHO + NO_3(+O_2) \rightarrow HO_2 + HNO_3 + CO$	6.0×10^{-13}	2058	Cantrell et al. (1985)
$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 1.5HCHO + HO_2...$	1.9×10^{-13}	-220	DeMore et al. (1988); Uselman et al. (1979)

Fuente: adaptada de Kazil et al., (2011).

Tabla 22:

Reacciones en fase gaseosa (del mecanismo químico RADM2, Stockwell et al., 1990).

Reacción	k_0^{300}	n	k_∞^{300}	M
$OH + SO_2(+H_2O + O_2) \rightarrow H_2SO_4 + HO_2$	1.8×10^{-31}	3.2	4.7×10^{-12}	1.4
$NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$	2.2×10^{-30}	4.2	1.5×10^{-12}	0.5
$OH + NO_2 \rightarrow HNO_3$	2.6×10^{-30}	3.2	2.4×10^{-11}	1.3
$OH + SO_2(+H_2O + O_2) \rightarrow H_2SO_4 + HO_2$	3.0×10^{-31}	3.3	1.5×10^{-12}	0

Fuente: adaptada de Kazil et al., (2011).

Los coeficientes respectivos para la estimación de la constante de velocidad de reacción están dados por:

$$K(T, [M]) = K_0(T)[M] / (1 + K_0(T)[M] / K_\infty(T)) 0.6^{\left\{1 + \left[\log_{10}(K_0(T)[M] / K_\infty(T))\right]^2\right\}^{-1}}, \quad \text{como}$$

$$K_0(T) = k_0^{300} (T/300)^{-n} \quad \text{y} \quad K_\infty(T) = k_\infty^{300} (T/300)^{-m} \quad (\text{DeMore et al., 1988}).$$

T es la temperatura en Kelvin y $[M]$ la concentración de moléculas de aire en cm^{-3} . Las unidades de k_0^{300} son $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$, y de k_∞^{300} $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

Tabla 23:

Reacciones unimoleculares en fase gaseosa y coeficientes de velocidad (del mecanismo químico RADM2, Stockwell et al., 1990).

Son utilizados en este trabajo, que se calculan a partir de equilibrios. El coeficiente de tasa calculado como $K(T) = K_r(T) A e^{-B/T}$ (DeMore et al., 1988), donde $K_r(T)$ es el coeficiente de velocidad de la reacción de formación correspondiente Tabla 20 y T la temperatura en Kelvin. Las unidades de A son cm^{-3} , las unidades de B son Kelvin.

Reacción	A	B
$HNO_4 \rightarrow HO_2 + NO_2$	4.76×10^{26}	10900
$N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$	9.09×10^{26}	11200

Fuente: adaptada de Kazil et al., (2011).

Tabla 24:

Reacciones en fase gaseosa y coeficientes de velocidad (del mecanismo químico RADM2, Stockwell et al., 1990) utilizado en este trabajo con expresiones de tasa especiales. T es la temperatura en Kelvin y $[M]$ la concentración de moléculas de aire en cm^{-3} .

Reacción	Coefficiente de tasa ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	Referencia
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$6 \times 10^{-34} (T / 300)^{-23} [M]$	DeMore et al. (1988)
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2.2 \times 10^{-13} e^{620/T} + 1.9 \times 10^{-33} e^{980/T} [M]$	Sander et al. (1982)
		Kirtcher and Sander (1984)
$HO_2 + HO_2 + H_2O \rightarrow H_2O_2 + \dots$	$3.08 \times 10^{-34} e^{820/T} + 2.66 \times 10^{-54} e^{3180/T} [M]$	Sander et al. (1982)
$OH + HNO_3 \rightarrow NO_3 + H_2O$	$k = k_1 + k_3 / (1 + k_3 / k_2)$ $k_1 = 7.2 \times 10^{-15} e^{785/T}$ $k_2 = 4.1 \times 10^{-16} e^{1440/T}$ $k_3 = 1.9 \times 10^{-33} e^{725/T} [M]$	Devore et al. (1988)
$CO + OH (+O_2) \rightarrow CO_2$	$1.5 \times 10^{-13} (1 + 2.439 \times 10^{-20} [M])$	Devore (1988)
$CH_4 + OH (+O_2) \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$	$6.95 \times 10^{-18} T^2 e^{(-1280/T)}$	Atkinson (1986)

Fuente: adaptada de Kazil et al., (2011).

Tabla 25:

Reacciones de oxidación de DMS. T es la temperatura en K.

Reacción	Coefficiente de tasa ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)	Referencia
	$(T e^{-234/T} + 8.46 \times 10^{-10} e^{7230/T} + 2.68 \times 10^{-10} e^{7810/T})$ $/(1.04 \times 10^{11} T + 88.1 e^{7460/T})$	Kynes et al. (1986)
$CH_3SCH_3 + OH \rightarrow SO_2 + \dots$	$/(1.04 \times 10^{11} T + 88.1 e^{7460/T})$	
$CH_3SCH_3 + NO_3 \rightarrow SO_2 + HNO_3 + \dots$	$1.9 \times 10^{-13} e^{520/T}$	Atkinson et al. (1992)

Fuente: adaptada de Kazil et al., (2011).

Tabla 26:

Reacciones de fotodisociación, secciones transversales y rendimientos cuánticos (del RADM2 mecanismo químico, Stockwell et al., 1990).

Reacción	Sección transversal	Rendimiento cuántico
$NO_2 + hv \rightarrow O(^3P) + NO$	Bass et al. (1976); Davenport (1978)	Gardner y col. (1987)
$O_3 + hv \rightarrow O(^1D) + O_2$	DeMore et al. (1988)	Moortgat y Kudszus (1987), escalado en 0,9
$O_3 + hv \rightarrow O(^3P) + O_2$	DeMore et al. (1988)	Rendimiento total para D) y O (3P) asumió la unidad
$HNO_3 + hv \rightarrow HO_2 + NO_2$	Molina y Molina (1981)	Supuesto = 1 sobre el rango de absorción UV
$HNO_4 + hv \rightarrow HO_2 + NO_2$	Molina y Molina (1981)	Supuesto = 1 sobre el rango de absorción UV
$NO_3 + hv \rightarrow NO + O_2$	$\lambda < 570$ nm Graham y Johnston (1978), $\lambda > 570$ nm average de Graham y Johnston (1978) Y Ravishankara y Wine (1983)	Graham y Johnston (1978); escalado a un rendimiento total de la unidad Magnotta y Johnston (1980), escalado a un rendimiento total de la unidad
$NO_3 + hv \rightarrow NO_2 + O(^3P)$	$\lambda < 570$ nm Graham y Johnston (1978), $\lambda > 570$ nm average de Graham y Johnston (1978) Y Ravishankara y Wine (1983)	Graham y Johnston (1978); escalado a un rendimiento total de la unidad Magnotta y Johnston (1980), escalado a un rendimiento total de la unidad.
$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH + \dots$	Average of Lin et al. (1978) y Molina y Molina (1981)	Supuesto = 1 sobre el rango de absorción UV
$HCHO + hv \rightarrow CO + H_2$	Average of Moortgat et al. (1978, 1983) y Bass et al. (1980)	Horowitz y Catvert (1978); Moortgat y col. (1983) ver Stockwell et al. (1990) para la dependencia de la presión.
$HCHO + hv(+202) \rightarrow 2HO_2 + CO$	Average of Moortgat et al. (1978, 1983) y Bass et al. (1980)	Horowitz y Catvert (1978); Moortgat y col. (1983), ver Stockwell et al. (1990) para la dependencia de la presión.

Fuente: adaptada de Kazil et al.,(2011).

ANEXO 3

Tabla 27:

Constantes de velocidad de reacción del impacto de hidrocarburos biogénicos en la química de la troposfera.

#	reaction	rate coefficient	refs.
k1	$O(^3P)+O_2+M \rightarrow O_3+M$	$6.0 \times 10^{-34} (300/T)^{2.3}$	2
k2	$O(^3P)+O(^3P)+M \rightarrow O_2+M$	$4.23 \times 10^{-28} T^{-2.0}$	14,15
k3	$O(^3P)+O_3 \rightarrow 2 O_2$	$8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/T)$	1
k4	$O(^1D)+O_3 \rightarrow 2 O_2$	1.2×10^{-10}	2
k5	$O(^1D)+N_2 \rightarrow O(^3P)+N_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(107/T)$	1
k6	$O(^1D)+O_2 \rightarrow O(^3P)+O_2$	$3.2 \times 10^{-11} \exp(67/T)$	1
k7	$O(^1D)+H_2O \rightarrow 2 OH$	2.2×10^{-10}	2
k8	$O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$	1.1×10^{-10}	1,2
k9	$O(^1D)+N_2O \rightarrow 2 NO$	6.7×10^{-11}	2
k10	$O(^1D)+N_2O \rightarrow N_2+O_2$	4.4×10^{-11}	1
k11	$O_2+N \rightarrow NO+O(^3P)$	$1.5 \times 10^{-11} \exp(-3600/T)$	2
k12	$O_2+H+M \rightarrow HO_2+M$	$k_0 = 5.69 \times 10^{-32} (T/298)^{-1.6}$ $k_{\infty} = 7.5 \times 10^{-11}$ $F_c = 0.6$	2
k13	$O_3+H \rightarrow OH+O_2$	$1.0 \times 10^{-10} \exp(-367/T)$	5
k14	$OH+O(^3P) \rightarrow H+O_2$	$2.2 \times 10^{-11} \exp(120/T)$	2
k15	$OH+O_3 \rightarrow HO_2+O_2$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(-1000/T)$	1
k16	$OH+H_2 \rightarrow H_2O+H$	$5.5 \times 10^{-12} \exp(-2000/T)$	2
k17	$OH+OH \rightarrow H_2O+O(^3P)$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(-240/T)$	2
k18	$OH+HO_2 \rightarrow H_2O+O_2$	$4.8 \times 10^{-11} \exp(250/T)$	1,2
k19	$OH+H_2O_2 \rightarrow H_2O+HO_2$	$2.9 \times 10^{-12} \exp(-160/T)$	1,2
k20	$OH+HNO_2 \rightarrow H_2O+NO_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(-390/T)$	2
k21	$OH+HNO_3 \rightarrow H_2O+NO_3$	$k_1 = 7.2 \times 10^{-15} \exp(785/T)$ $k_2 = 4.1 \times 10^{-16} \exp(1440/T)$ $k_3 = 1.9 \times 10^{-33} \exp(725/T) [M]$ $k = k_1 + \frac{k_3}{1 + \frac{k_1}{k_2}}$	13
k22	$OH+HNO_4 \rightarrow H_2O+NO_2+O_2$	$1.3 \times 10^{-12} \exp(380/T)$	2
k23	$HO_2+O(^3P) \rightarrow OH+O_2$	$3.0 \times 10^{-11} \exp(200/T)$	2
k24	$HO_2+O_3 \rightarrow OH+2 O_2$	$1.1 \times 10^{-14} \exp(-500/T)$	2
k25	$HO_2+H \rightarrow 2 OH$	7.2×10^{-11}	1
k26	$HO_2+H \rightarrow H_2+O_2$	5.6×10^{-12}	1
k27	$HO_2+H \rightarrow H_2O+O(^3P)$	2.4×10^{-12}	1

Continuación Tabla 22

#	reaction	rate coefficient	refs.
k28	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_0 = 2.3 \times 10^{-13} (600/T)$ $k_{\infty} = 1.7 \times 10^{-33} [\text{M}] \exp(1000/T)$ $F_c = 1.0 + 1.4 \times 10^{-21} [\text{H}_2\text{O}] \exp(2200/T)$ $k = (k_0 + k_{\infty}) F_c$	14,15
k29	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-12} \exp(-1370/T)$	1
k30	$\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 7.01 \times 10^{-31} (T/298)^{-2.6}$ $k_{\infty} = 3.6 \times 10^{-11} (T/298)^{-0.1}$ $F_c = 0.6$	2
k31	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3.5 \times 10^{-12} \exp(250/T)$	2
k32	$\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}({}^3\text{P})$	$2.1 \times 10^{-11} \exp(100/T)$	2
k33	$\text{NO}_2 + \text{O}({}^3\text{P}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$6.5 \times 10^{-12} \exp(120/T)$	1,2
k34	$\text{NO}_2 + \text{O}({}^3\text{P}) + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$	$k_0 = 9.0 \times 10^{-32} (T/298)^{-2.0}$ $k_{\infty} = 2.2 \times 10^{-11}$ $F_c = 0.6$	2
k35	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$	2
k36	$\text{NO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$4.0 \times 10^{-10} \exp(-340/T)$	2
k37	$\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$k_0 = 2.6 \times 10^{-30} (T/298)^{-2.9}$ $k_{\infty} = 7.5 \times 10^{-11} (T/298)^{-0.6}$ $F_c = 0.6$	1
k38	$\text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_4 + \text{M}$	$k_0 = 1.8 \times 10^{-31} (T/298)^{-3.2}$ $k_{\infty} = 4.7 \times 10^{-12} (T/298)^{-1.4}$ $F_c = 0.6$	13
k39	$\text{HNO}_4 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{M}$	$k_0 = 1.8 \times 10^{-31} (T/298)^{-3.2}$ $k_{\infty} = 4.7 \times 10^{-12} (T/298)^{-1.4}$ $k_{\text{TW}} = 2.1 \times 10^{-27} \exp(10900/T)$ $F_c = 0.6$	13
k40	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$k_0 = 2.0 \times 10^{-30} (T/298)^{-4.4}$ $k_{\infty} = 1.4 \times 10^{-12} (T/298)^{-0.7}$ $F_c = 0.6$	14,15
k41	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$k_0 = 2.0 \times 10^{-30} (T/298)^{-4.4}$ $k_{\infty} = 1.4 \times 10^{-12} (T/298)^{-0.7}$ $k_{\text{TW}} = 3.0 \times 10^{-27} \exp(10991/T)$ $F_c = 0.6$	14,15
k42	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(110/T)$	1

Continuación Tabla 22

#	reaction	rate coefficient	refs.
k43	$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow 0.4\text{HNO}_3 + 0.6\text{OH} + 0.6\text{NO}_2$	$2.3 \times 10^{-12} \exp(170/T)$	6
k44	$\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$1.8 \times 10^{-12} \exp(-1550/T)$	2
k45	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.45 \times 10^{-12} \exp(-1775/T)$	2
k46	$\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$	2.25×10^{-10}	7
k47	$\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	1.65×10^{-11}	1,2,8
k48	$\text{CH}_4 + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	4.98×10^{-11}	9
k49	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$3.0 \times 10^{-12} \exp(280/T)$	2
k50	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	3.1×10^{-12}	10
k51	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$3.8 \times 10^{-13} \exp(800/T)$	1,2
k52	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.5 \times 10^{-13} \exp(190/T)$	2,11
k53	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{-13} \exp(190/T)$	2,11
k54	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$3.9 \times 10^{-14} \exp(-900/T)$	2
k55	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}_2$	$1.1 \times 10^{-11} \exp(-1200/T)$	2
k56	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.1 \times 10^{-12} \exp(-360/T)$	1
k57	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	1
k58	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	1
k59	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$8.59 \times 10^{-12} \exp(20/T)$	1
k60	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 + \text{HNO}_3$	5.8×10^{-10}	1
k61	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 + \text{OH}$	$3.4 \times 10^{-11} \exp(-1600/T)$	2,12
k62	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$1.57 \times 10^{-13} + 3.54 \times 10^{-33} [\text{M}]$	16
k63	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.52 \times 10^{-17} \exp(-498/T) \text{ T}^2$	13
k64	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k65	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	2.4×10^{-12}	13
k66	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} + \text{O}_2$	$4.4 \times 10^{-13} \exp(900/T)$	13
k67	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.74\text{CH}_2\text{O} + 0.74\text{CH}_3\text{CHO} + 0.96\text{HO}_2 + 0.26\text{CH}_3\text{OH} + 0.26\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2.0×10^{-13}	13
k68	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \rightarrow 1.63\text{CH}_3\text{CHO} + 1.26\text{HO}_2 + 0.37\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$9.8 \times 10^{-14} \exp(100/T)$	13
k69	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k70	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$7.69 \times 10^{-17} \exp(253/T) \text{ T}^2$	13
k71	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.18 \times 10^{-18} \exp(532/T) \text{ T}^2$	13
k72	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.55 \times 10^{-17} \exp(-61/T) \text{ T}^2$	13
k73	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow 0.72\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 0.94\text{NO}_2 + 0.22\text{CH}_3\text{CHO} + 0.94\text{HO}_2 + 0.06\text{ONITU}$	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k74	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow 0.234\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + 0.766\text{CH}_3\text{COCH}_3$	2.4×10^{-12}	13
k75	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OOH} + \text{O}_2$	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13

Continuación Tabla 22

#	reaction	rate coefficient	refs.
k76	$C_3H_7O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 0.128CH_3COCH_3 + 0.78HO_2 + 0.695CH_2O + 0.305CH_3OH + 0.567CH_3CHO$	5.18×10^{-12}	13
k77	$C_3H_7OOH + OH \rightarrow C_3H_7O_2 + H_2O$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k78	$C_3H_7OOH + OH \rightarrow CH_3CHO + OH + H_2O$	$1.67 \times 10^{-17} \exp(253/T) T^2$	13
k79	$CH_3COCH_3 + OH \rightarrow PROPAO_2 + H_2O$	$2.81 \times 10^{-12} \exp(-760/T)$	1
k80	$PROPAO_2 + NO \rightarrow CH_3CO_3 + CH_2O + NO_2$	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k81	$PROPAO_2 + NO_3 \rightarrow CH_3CO_3 + CH_2O + NO_2 + O_2$	2.4×10^{-12}	13
k82	$PROPAO_2 + HO_2 \rightarrow PROPAOOH + O_2$	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k83	$PROPAO_2 + CH_3O_2 \rightarrow 1.31CH_2O + 0.23CH_3OH + 0.23CH_3COCHO + 0.54HO_2 + 0.54CH_3CO_3$	3.8×10^{-12}	13
k84	$PROPAOOH + OH \rightarrow PROPAO_2 + H_2O$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k85	$PROPAOOH + OH \rightarrow CH_3COCHO + OH + H_2O$	$4.69 \times 10^{-17} \exp(253/T) T^2$	13
k86	$C_2H_4 + OH + M \rightarrow 0.667PROPEO_2 + M$	$k_0 = 1.0 \times 10^{-28} (T/298)^{-0.8}$ $k_{\infty} = 8.79 \times 10^{-12}$ $F_c = 0.7$	2
k87	$C_2H_4 + O_3 \rightarrow CH_2O + 0.46CO + 0.16HO_2 + 0.08OH + 0.17CO_2$	$1.2 \times 10^{-14} \exp(-2630/T)$	2
k88	$C_3H_6 + OH + M \rightarrow PROPEO_2 + M$	$k_0 = 2.94 \times 10^{-27} (T/298)^{-3.0}$ $k_{\infty} = 2.775 \times 10^{-11} (T/298)^{-1.3}$ $F_c = 0.5$	13
k89	$C_3H_6 + O_3 \rightarrow 0.63248CH_2O + 0.341CH_3O_2 + 0.0868CH_4 + 0.4166CO + 0.0124CH_3OH + 0.2096HO_2 + 0.2474OH + 0.38CH_3CHO + 0.2754CO_2$	$6.51 \times 10^{-15} \exp(-1900/T)$	2
k90	$PROPEO_2 + NO \rightarrow CH_3CHO + CH_2O + HO_2 + NO_2$	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k91	$PROPEO_2 + NO_3 \rightarrow CH_3CHO + CH_2O + HO_2 + NO_2 + O_2$	2.4×10^{-12}	13
k92	$PROPEO_2 + HO_2 \rightarrow PROPEOOH + O_2$	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k93	$PROPEO_2 + CH_3O_2 \rightarrow 0.305CH_3OH + 0.78HO_2 + 1.085CH_2O + 0.39CH_3CHO + 0.305CH_3COCHO$	7.583×10^{-13}	13
k94	$PROPEOOH + OH \rightarrow PROPEO_2 + H_2O$	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k95	$PROPEOOH + OH \rightarrow CH_3COCHO + OH + H_2O$	$2.35 \times 10^{-17} \exp(696/T) T^2$	13
k96	$PROPEOOH + OH \rightarrow CH_3COCHO + OH + H_2O$	$2.69 \times 10^{-17} \exp(253/T) T^2$	13
k97	$PROPEOOH + OH \rightarrow CH_3CHO + HO_2 + H_2O$	$1.26 \times 10^{-17} \exp(253/T) T^2$	13
k98	$PROPEOOH + OH \rightarrow PROPAOOH + HO_2 + H_2O$	$3.19 \times 10^{-18} \exp(696/T) T^2$	13

Continuación Tabla 22

#	reaction	rate coefficient	refs.
k99	CH ₃ CHO+OH → CH ₃ CO ₃ +H ₂ O	5.6×10 ⁻¹² exp(270/T)	2
k100	CH ₃ CHO+NO ₃ → CH ₃ CO ₃ +HNO ₃	1.4×10 ⁻¹² exp(-1860/T)	13
k101	CH ₃ CO ₃ +NO → CH ₃ O ₂ +NO ₂ +CO ₂	5.3×10 ⁻¹² exp(360/T)	13
k102	CH ₃ CO ₃ +NO ₂ +M → PAN+M	k ₀ = 2.7×10 ⁻²⁸ (T/298) ^{-7.1} k _∞ = 1.2×10 ⁻¹¹ (T/298) ^{-0.9} F _c = 0.3	13
k103	PAN+M → CH ₃ CO ₃ +NO ₂ +M	k ₀ = 5.0×10 ⁻² exp(-12875/T) k _∞ = 2.2×10 ⁺¹⁶ exp(-13435/T) F _c = 0.27	13
k104	CH ₃ CO ₃ +NO ₃ → CH ₃ O ₂ +NO ₂ +CO ₂ +O ₂	5.0×10 ⁻¹²	13
k105	CH ₃ CO ₃ +HO ₂ → 0.3O ₃ +0.3CH ₃ OOH+ 0.7O ₂ +0.7CH ₃ C(O)OOH	4.3×10 ⁻¹³ exp(1040/T)	13
k106	CH ₃ CO ₃ +CH ₃ O ₂ → CH ₂ O+0.86CH ₃ O ₂ + 0.86HO ₂ +0.86CO ₂ +O ₂ + 0.14CH ₃ COOH	1.3×10 ⁻¹² exp(640/T)	13
k107	CH ₃ CO ₃ +CH ₃ CO ₃ → 2CH ₃ O ₂ +2CO ₂	2.3×10 ⁻¹² exp(530/T)	13
k108	CH ₃ C(O)OOH+OH → CH ₃ CO ₃ +H ₂ O	1.9×10 ⁻¹² exp(190/T)	13
k109	C ₂ H ₂ +OH+M → 0.36CO+0.64CH ₃ COCHO+ 0.36HO ₂ +0.65OH+M	k ₀ = 5.01×10 ⁻³⁰ (T/298) ^{-1.5} k _∞ = 9.0×10 ⁻¹³ (T/298) ^{2.0} F _c = 0.62	1
k110	ISOP+OH → ISOPO ₂	2.89×10 ⁻¹¹ exp(335/T)	1,2
k111	ISOP+O ₃ → 0.42MACR+0.16MVK+ 0.05C ₃ H ₆ +0.18OH+ 0.09HO ₂ +0.42CH ₂ O+ 0.27CO+0.07H ₂ +0.15CO ₂	9.36×10 ⁻¹⁵ exp(-1913/T)	13
k112	ISOP+NO ₃ → ISOPNO ₃	3.03×10 ⁻¹² exp(-446/T)	13
k113	ISOPO ₂ +NO → 0.12ONITR+0.88NO ₂ + 0.76HO ₂ +0.608CH ₂ O+ 0.404MACR+0.354MVK+0.12XO ₂	2.7×10 ⁻¹² exp(360/T)	13
k114	ISOPO ₂ +NO ₃ → 0.864HO ₂ +NO ₂ +0.69CH ₂ O+ 0.46MACR+0.403MVK+0.136XO ₂	2.4×10 ⁻¹²	13
k115	ISOPO ₂ +HO ₂ → 0.867HO ₂ +0.739CH ₂ O+ 0.506MACR+0.429MVK+ 0.133XO ₂ +XOOH	1.9×10 ⁻¹³ exp(1300/T)	13
k116	ISOPO ₂ +CH ₃ O ₂ → 0.305CH ₃ OH+0.703HO ₂ + 0.91CH ₂ O+0.137XO ₂ + 0.351MACR+0.205MVK	1.33×10 ⁻¹²	13

Continuación Tabla 22

#	reaction	rate coefficient	refs.
k117	ISOPO2+CH ₃ CO ₃ → 0.275CH ₃ COOH+0.58HO ₂ + 0.725CO+0.725CH ₃ O ₂ + 0.198XO+20.397CH ₂ O+ 0.504MACR+0.296MVK	7.96 × 10 ⁻¹²	13
k118	ISOPNO3+NO → 1.206NO ₂ +0.794HO ₂ + 0.072CH ₂ O+0.167MACR+ 0.039MVK+0.794ONITR	2.7 × 10 ⁻¹² exp(360/T)	13
k119	ISOPNO3+NO ₃ → 1.206NO ₂ +0.794HO ₂ + 0.072CH ₂ O+0.167MACR+ 0.039MVK+0.794ONITR	2.4 × 10 ⁻¹²	13
k120	ISOPNO3+HO ₂ → 0.206NO ₂ +0.794HO ₂ + 0.008CH ₂ O+0.167MACR+ 0.039MVK+0.794ONITR+XOOH	1.9 × 10 ⁻¹³ exp(1300/T)	13
k121	ISOPNO3+CH ₃ O ₂ → 0.305CH ₃ OH+0.711HO ₂ + 0.697CH ₂ O+0.06NO ₂ + 0.059MACR+0.001MVK+ 0.635ONITR	1.749 × 10 ⁻¹²	13
k122	APIN+OH → APINO2	1.08 × 10 ⁻¹¹ exp(444/T)	13
k123	APIN+O ₃ → 0.56OH+0.56APINO3	1.1615 × 10 ⁻¹⁵ exp(-732/T)	13
k124	APIN+NO ₃ → APINO2+NO ₂	1.19 × 10 ⁻¹² exp(490/T)	13
k125	APINO2+NO → PCHO+NO ₂ +HO ₂	2.7 × 10 ⁻¹² exp(360/T)	13
k126	APINO2+NO ₃ → PCHO+NO ₂ +HO ₂ +O ₂	2.4 × 10 ⁻¹²	13
k127	APINO2+HO ₂ → PCHO+HO ₂ +XOOH	1.9 × 10 ⁻¹³ exp(1300/T)	13
k128	APINO2+CH ₃ O ₂ → 0.305CH ₃ OH+0.695APINO3+HO ₂	1.22 × 10 ⁻¹³	13
k129	APINO2+CH ₃ CO ₃ → 0.725CO ₂ +0.725CH ₃ O ₂ + 0.725PCHO+0.725HO ₂ + 0.275CH ₃ COOH	7.37 × 10 ⁻¹³	13
k130	APINO3+NO → NO ₂ +CO ₂ +CH ₃ COCH ₃ + 2PROPEO2	5.3 × 10 ⁻¹² exp(360/T)	13
k131	APINO3+NO ₂ +M → APINPAN+M	k ₀ = 2.7 × 10 ⁻²⁸ (T/298) ^{-7.1} k _∞ = 1.2 × 10 ⁻¹¹ (T/298) ^{-0.9} F _c = 0.3	13
k132	APINPAN+M → APINO3+NO ₂ +M	k ₀ = 4.0 × 10 ⁻³ exp(-12100/T) k _∞ = 5.4 × 10 ⁺¹⁶ exp(-13830/T) F _c = 0.3	14,15
k133	APINO3+NO ₃ → NO ₂ +CO ₂ +CH ₃ COCH ₃ + 2PROPEO2+O ₂	5.0 × 10 ⁻¹²	13
k134	APINO3+HO ₂ → 0.3O ₃ +0.3CH ₃ COOH+ 0.7O ₂ +0.7CH ₃ C(O)OOH	4.3 × 10 ⁻¹³ exp(1040/T)	13

Continuación Tabla 22

#	reaction	rate coefficient	refs.
k135	APINO3+CH ₃ O ₂ → 0.335CH ₂ O+0.665CH ₂ O+ 0.665HO ₂ +0.665CH ₃ COCH ₃ + 1.33PROPEO2+CO ₂	4.52 × 10 ⁻¹²	13
k136	APINO3+CH ₃ CO ₃ → 2CO ₂ +CH ₃ O ₂ + CH ₃ COCH ₃ +2PROPEO2	4.6 × 10 ⁻¹² exp(530/T)	13
k137	APINO3+APINO3 → 2CO ₂ +2CH ₃ COCH ₃ +4PROPEO2	2.3 × 10 ⁻¹² exp(530/T)	13
k138	MACR+OH → 0.5MACRO2+0.5HO ₂ +0.5MCO3	1.86 × 10 ⁻¹¹ exp(175/T)	13
k139	MACR+O ₃ → 0.8CH ₃ COCHO+0.13HO ₂ + 0.37CO+0.1H ₂ +0.2OH+ 0.34CH ₂ O+0.14CO ₂	1.359 × 10 ⁻¹³ exp(-2112/T)	13
k140	MVK+OH → MACRO2	2.67 × 10 ⁻¹² exp(452/T)	13
k141	MVK+O3 → 0.05CH ₂ O+0.95CH ₃ COCHO+ 0.08OH+0.15HO ₂ +0.12H ₂ + 0.16CO ₂ +0.44CO	7.51 × 10 ⁻¹⁶ exp(-1521/T)	13
k142	MACRO2+NO → 0.015ONITR+0.985NO ₂ + 0.985HO ₂ +0.158CH ₂ O+ 0.158CH ₃ COCHO+0.828CO+ 0.828CH ₃ COCHO	2.7 × 10 ⁻¹² exp(360/T)	13
k143	MACRO2+NO ₃ → NO ₂ +HO ₂ +0.16CH ₂ O+ 0.16CH ₃ COCHO+0.84CO+ 0.84CH ₃ COCHO	2.4 × 10 ⁻¹²	13
k144	MACRO2+HO ₂ → MACROOH	1.9 × 10 ⁻¹³ exp(1300/T)	13
k145	MACRO2+CH ₃ O ₂ → 0.916HO ₂ +1.064CH ₂ O+ 0.458CO+0.458CH ₃ COCHO+ 0.229CH ₃ OH+0.458CH ₃ CHO+	4.1288 × 10 ⁻¹³	13
k146	MACRO2+CH ₃ CO ₃ → 0.794CO ₂ +0.794CH ₃ O ₂ + 0.412CH ₃ CHO+0.544CH ₂ O+ 0.794CH ₃ COCHO+0.794HO ₂ + 0.206CH ₃ COOH+0.25CO	2.475 × 10 ⁻¹²	13
k147	MACROOH+OH → MACRO2+H ₂ O	1.9 × 10 ⁻¹² exp(190/T)	13
k148	MACROOH+OH → 2CH ₃ CHO+OH+H ₂ O	3.9 × 10 ⁻¹⁷ exp(253/T)T ²	13
k149	MACROOH+OH → MCO3+H ₂ O	2.27 × 10 ⁻¹⁷ exp(696/T)T ²	13
k150	MACROOH+OH → 0.6C ₂ H ₅ OOH+HO ₂ + 0.4CH ₃ CHO+H ₂ O	5.16 × 10 ⁻¹⁷ exp(253/T)T ²	13
k151	MCO3+NO → CH ₃ CO ₃ +CH ₂ O+NO ₂	5.3 × 10 ⁻¹² exp(360/T)	13
k152	MCO3+NO ₂ +M → MPAN+M	k ₀ = 2.7 × 10 ⁻²⁸ (T/298) ^{-7.1} k _∞ = 1.2 × 10 ⁻¹¹ (T/298) ^{-0.9} F _c = 0.3	13

Continuación Tabla 22

#	reaction	rate coefficient	refs.
k153	MPAN+M → MCO3+NO ₂ +M	$k_0 = 5.0 \times 10^{-2} \exp(-12875/T)$ $k_{\infty} = 2.2 \times 10^{+16} \exp(-13435/T)$ $F_c = 0.27$	13
k154	MCO3+NO ₃ → CH ₃ CO ₃ +CH ₂ O+NO ₂ +O ₂	5.0×10^{-12}	13
k155	MCO3+HO ₂ → 0.3O ₃ +0.3CH ₃ COOH+ 0.7O ₂ +0.7CH ₃ C(O)OOH	$4.3 \times 10^{-13} \exp(1040/T)$	13
k156	MCO3+CH ₃ O ₂ → 1.655CH ₂ O+0.665HO ₂ + 0.665CH ₃ CO ₃ +0.665CO ₂	4.52×10^{-12}	13
k157	MCO3+CH ₃ CO ₃ → 2CO ₂ +CH ₃ O ₂ +CH ₂ O+CH ₃ CO ₃	$4.6 \times 10^{-12} \exp(530/T)$	13
k158	MCO3+MCO3 → 2CO ₂ +2CH ₃ O ₂ + 2CH ₂ O+2CH ₃ CO ₃	$2.3 \times 10^{-12} \exp(530/T)$	13
k159	CH ₃ COCHO+OH → CH ₃ CO ₃ +CO+H ₂ O	$8.4 \times 10^{-13} \exp(830/T)$	17
k160	CH ₃ COCHO+NO ₃ → CH ₃ CO ₃ +CO+HNO ₃	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-1860/T)$	13
k161	PCHO+OH → PCO3+H ₂ O	9.1×10^{-11}	13
k162	PCHO+NO ₃ → PCO3+HNO ₃	5.4×10^{-14}	13
k163	PCO3+NO → PROPEO2+NO ₂ +CO ₂ +XO2	$5.3 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k164	PCO3+NO ₂ +M → PCO3PAN+M	$k_0 = 2.7 \times 10^{-28} (T/298)^{-7.1}$ $k_{\infty} = 1.2 \times 10^{-11} (T/298)^{-0.9}$ $F_c = 0.3$	13
k165	PCO3PAN+M → PCO3+NO ₂ +M	$k_0 = 5.0 \times 10^{-2} \exp(-12875/T)$ $k_{\infty} = 2.2 \times 10^{+16} \exp(-13435/T)$ $F_c = 0.27$	13
k166	PCO3+NO ₃ → PROPEO2+NO ₂ +CO ₂ +XO2	5.0×10^{-12}	13
k167	PCO3+HO ₂ → 0.3O ₃ +0.3CH ₃ COOH+ 0.7O ₂ +0.7CH ₃ C(O)OOH	$4.3 \times 10^{-13} \exp(1040/T)$	13
k168	PCO3+CH ₃ O ₂ → 0.665PROPEO2+CH ₂ O+ 0.665HO ₂ +0.665XO2	4.52×10^{-12}	13
k169	PCO3+CH ₃ CO ₃ → 2CO ₂ +PROPEO2+XO2+CH ₃ O ₂	$4.6 \times 10^{-12} \exp(530/T)$	13
k170	PCO3+PCO3 → 2CO ₂ +2PROPEO2+2XO2	$2.3 \times 10^{-12} \exp(530/T)$	13
k171	ONITU+OH → 0.694ONITUO2+0.25HNO ₃ + 0.25HO ₂ +0.3CH ₃ COCH ₃ +0.05NO ₂	1.83×10^{-12}	13
k172	ONITUO2+NO → 1.294NO ₂ +0.706ONITR+ 0.4HO ₂ +0.116CH ₂ O+ 0.386CH ₃ CHO+0.209MEK+ 0.395XO2	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k173	ONITUO2+NO ₃ → 1.294NO ₂ +0.706ONITR+ 0.4HO ₂ +0.116CH ₂ O+ 0.386CH ₃ CHO+0.209MEK+ 0.395XO2	2.4×10^{-12}	13
k174	ONITUO2+HO ₂ → 0.7ONITR+0.3ONITUO2	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k175	ONITR+OH → MCO3+H ₂ O	1.5×10^{-11}	13

Continuación Tabla 2

#	reaction	rate coefficient	refs.
k176	ONITR+NO ₃ → MCO ₃ +HNO ₃	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-1860/T)$	13
k177	MEK+OH → MEKO ₂	$3.24 \times 10^{-18} \exp(414/T)T^2$	13
k178	MEKO ₂ +NO → NO ₂ +1.329CH ₃ CHO+ 0.6CH ₃ CO ₃ +0.07CH ₂ O+ 0.4HO ₂ +0.197MEK	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k179	MEKO ₂ +NO ₃ → NO ₂ +1.329CH ₃ CHO+ 0.6CH ₃ CO ₃ +0.07CH ₂ O+ 0.4HO ₂ +0.197MEK	2.4×10^{-12}	13
k180	MEKO ₂ +HO ₂ → MEKOOH	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k181	MEKO ₂ +CH ₃ O ₂ → 0.305CH ₃ OH+0.699HO ₂ + 0.75CH ₂ O+0.08CH ₃ CO ₃ + 0.295MEK+0.654CH ₃ CHO+ 0.042CH ₃ COCHO	9.764×10^{-13}	13
k182	MEKOOH+OH → MEKO ₂ +H ₂ O	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k183	MEKOOH+OH → MEK+ OH+H ₂ O	$1.17 \times 10^{-17} \exp(696/T)T^2$	13
k184	MEKOOH+OH → CH ₃ CHO+0.5MEK+OH+H ₂ O	$9.75 \times 10^{-17} \exp(253/T)T^2$	13
k185	MEKOOH+OH → CH ₃ COCHO+OH+H ₂ O	$3.28 \times 10^{-18} \exp(253/T)T^2$	13
k186	ALKEN+OH → ALKENO ₂	$9.19 \times 10^{-12} \exp(-522.22/T)$	13
k187	ALKEN+O ₃ → 0.9CH ₃ CHO+0.23ALKENO ₂ + 0.09CH ₃ COCH ₃ +0.34CH ₃ O ₂ + 0.08CH ₄ +0.02C ₂ H ₆ +0.3CO+ 0.01CH ₃ OH+0.42OH	$4.95 \times 10^{-15} \exp(-1054.84/T)$	13
k188	ALKEN+NO ₃ → ALKENO ₂ +NO ₂	$3.95 \times 10^{-12} \exp(-327.93/T)$	13
k189	ALKENO ₂ +NO → 0.034ONITU+0.406CH ₂ O+ 1.666CH ₃ CHO+0.966NO ₂ + 0.38CH ₃ COCH ₃ +0.966HO ₂	$2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$	13
k190	ALKENO ₂ +NO ₃ → 0.393CH ₃ COCH ₃ +NO ₂ +HO ₂ + 0.724CH ₃ CHO+0.42CH ₂ O	2.4×10^{-12}	13
k191	ALKENO ₂ +HO ₂ → ALKENOOH	$1.9 \times 10^{-13} \exp(1300/T)$	13
k192	ALKENO ₂ +CH ₃ O ₂ → 0.305CH ₃ OH+0.265CH ₃ CHO+ 0.695CH ₂ O+0.06CH ₃ COCH ₃ + 0.305CH ₃ COCHO+0.78HO ₂	1.22×10^{-13}	13
k193	ALKENOOH+OH → ALKENO ₂ +H ₂ O	$1.9 \times 10^{-12} \exp(190/T)$	13
k194	ALKENOOH+OH → CH ₃ COCHO+OH+H ₂ O	$9.46 \times 10^{-17} \exp(253/T)T^2$	13
k195	ALKAN+OH → ALKANO ₂	$1.63 \times 10^{-17} \exp(385.22/T)T^2$	13
k196	ALKANO ₂ +NO → 0.007CH ₂ O+0.362CH ₃ CHO+ 0.289CH ₃ COCH ₃ +0.799NO ₂ + 0.412MEK+0.082CH ₃ O ₂ + 0.2ONITU+0.268XO ₂ + 0.449HO ₂	$2.7 \times 10^{-12} \exp(260/T)$	13

Continuación Tabla 22

#	reaction	rate coefficient	refs.
k197	ALKANO2+NO ₃ → NO ₂ +0.562HO ₂ +0.336XO2+ 0.101CH ₃ O ₂ +0.517MEK+ 0.001CH ₂ O+0.454CH ₃ CHO	2.4×10 ⁻¹²	13
k198	ALKANO2+HO ₂ → ALKANO ₂ OOH	1.9×10 ⁻¹³ exp(1300/T)	13
k199	ALKANO2+CH ₃ O ₂ → 0.045CH ₃ COCH ₃ +0.626HO ₂ + 0.305CH ₃ OH+0.696CH ₂ O+ 0.315MEK+0.012CH ₃ O ₂ + 0.442CH ₃ CHO+0.14XO2	3.7652×10 ⁻¹³	13
k200	ALKANO ₂ OOH+OH → ALKANO2+H ₂ O	1.9×10 ⁻¹² exp(190/T)	13
k201	ALKANO ₂ OOH+OH → CH ₃ CHO+OH+H ₂ O	1.07×10 ⁻¹⁷ exp(253/T)	13
k202	ALKANO ₂ OOH+OH → MEK+OH+H ₂ O	3.82×10 ⁻¹⁷ exp(696/T)T ²	13
k203	AROM+OH → 0.77AROMO2+0.212HO ₂	1.01×10 ⁻¹¹ exp(58.45/T)	13
k204	AROMO2+NO → 0.423CH ₃ COCHO+NO ₂ + 0.658CH ₃ CO ₃ +0.658CO+1.658HO ₂	2.7×10 ⁻¹² exp(360/T)	13
k205	AROMO2+NO ₃ → 0.423CH ₃ COCHO+NO ₂ + 0.658CH ₃ CO ₃ +0.658CO+1.658HO ₂	2.4×10 ⁻¹²	13
k206	AROMO2+HO ₂ → AROMO ₂ OOH	1.9×10 ⁻¹³ exp(1300/T)	13
k207	AROMO2+CH ₃ O ₂ → 0.087*CH ₃ COCHO + 0.135*CO+ 0.135*CH ₃ CO ₃ + 0.305*CH ₃ OH+ 0.695*CH ₂ O + 0.915*HO ₂	2.31×10 ⁻¹³	13
k208	AROMO ₂ OOH+OH → AROMO2 + H ₂ O	1.9×10 ⁻¹² exp(190/T)	13
k209	AROMO ₂ OOH+OH → OH+H ₂ O	4.61×10 ⁻¹⁸ exp(253/T)T ²	13
k210	AROMO ₂ OOH+OH → CH ₃ CO ₃ +CO+OH+ HO ₂ +H ₂ O	4.19×10 ⁻¹⁷ exp(696/T)T ²	13
k211	XO2+NO → NO ₂ +HO ₂	2.7×10 ⁻¹² exp(360/T)	13
k212	XO2+NO ₃ → NO ₂ +HO ₂	2.4×10 ⁻¹²	13
k213	XO2+HO ₂ → XOOH	1.9×10 ⁻¹³ exp(1300/T)	13
k214	XO2+CH ₃ O ₂ → 0.305CH ₃ O ₂ +0.695CH ₂ O+0.39HO ₂	1.22×10 ⁻¹³	13
k215	XO2+CH ₃ CO ₃ → 0.275CH ₃ COOH+0.725CO ₂ + 0.725CH ₃ O ₂	7.37×10 ⁻¹³	13
k216	XOOH+OH → XO2+H ₂ O	1.9×10 ⁻¹² exp(190/T)	13
k217	XOOH+OH → OH+H ₂ O	7.69×10 ⁻¹⁷ exp(253/T)T ²	13

T = temperature (K); M = air density (molecules cm⁻³)
 Rate coefficients are in cm³ molecules⁻¹ s⁻¹ for bimolecular reactions
 and in cm⁶ molecules⁻² s⁻¹ for termolecular reactions.
 In the latter case, the rate coefficient is defined by

$$k(T, M) = \left[\frac{k_0(T) \cdot [M]}{1 + \frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_{\infty}(T)}} \right] \cdot F_c \left\{ 1 + \left[\log_{10} \left(\frac{k_0(T) \cdot [M]}{k_{\infty}(T)} \right) \right]^2 \right\}^{-1}$$

Fuente: Folberth, et al., (2005).