Desarrollo de un programa de computadora para analizar y elucidar mecanismos de reacción basado en el análisis de sensibilidad: estudio del oscilador de bromato no catalizado

Iván Francisco Robayo Molina

Universidad Nacional de Colombia
Departamento de Química
Bogotá, Colombia
Diciembre, 2014

Desarrollo de un programa de computadora para analizar y elucidar mecanismos de reacción basado en el análisis de sensibilidad: estudio del oscilador de bromato no catalizado

Iván Francisco Robayo Molina

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magíster en Ciencias-Química

Director:
Dr.Sc. Jesús Alberto Ágreda Bastidas

Línea de Investigación:
Cinética química
Grupo de Investigación:
GERMINA

Universidad Nacional de Colombia
Departamento de Química
Bogotá, Colombia
Diciembre, 2014

A propósito de nieve derretida

Cuando el ardor de mi palabra persuasiva,
retiró del abismo oscuro del error
tu alma caída en el fondo,
y tú, presa de un dolor atroz,
maldijiste, retorciéndote los brazos,
El vicio que te había fascinado;
cuando, castigando a tu conciencia,
renunciando a tu existencia pasada
y, ocultando el rostro en las manos,
llena repentinamente de horror y de vergüenza,
lloraste...

Nikolái Nekrásov

Agradecimientos

Son muchos los agradecimientos que aquí puedo poner de manifiesto. Podría llenar páginas enteras agradeciendo a cada una de las personas que he conocido a lo largo de todos estos años y han contribuido de forma especial a mi *modus operandi* y a mi forma de pensar, cuya influenica va más alla del presente trabajo; sin embargo, debo dar agradecimientos especiales a la Universidad Nacional de Colombia, por haberme acogido a lo largo de estos 21 años, por brindarme la oportunidad de estudiar, apoyarme ecónomicamente con la beca asistente docente y mediante los proyectos DIB-14234 y 19076 y por permitirme el uso de las instalaciones físicas y, en su inmenso universo y diversidad de gente, haberme enriquecido profundamente, lo cual valoraré simepre.

Agradezo también al profesor Jesús Alberto Ágreda Bastidas por su dirección, guía, colaboración y paciencia a lo largo del presente trabajo, al profesor Carlos Alexander Trujillo por habernos permitido el uso del espectrofotómetro, al club de ajedrez *Maestro Pini*. A mi familia por haber sido un apoyo incondicional, a mi gata, Juana Smyerdakov, por acompañarme en todas mis noches de desvelo, a Nathalia Flórez Gómez por su compañia y a Fiódor Mijáilovich Dostoyevsky, por haber sido un gran guía existencial.

Resumen

En este trabajo se desarrolló un paquete computacional que sirve de apoyo a la elucidación, comprensión y mejora de mecanismos de reacción. El paquete consta de cuatro programas: `ProgPrincipal`, que resuelve las ecuaciones diferenciales de un mecanismo de reacción usando el método de Gear; `Raskolnikov` y `Dostoyevsky` que realizan análisis de sensibilidad en la concentración y en la velocidad de reacción respectivamente y `Karamazov`, que realiza el ajuste no lineal de los parámetros de un modelo para hacerlo coincidir con los datos experimentales, usando el algoritmo de Levenberg-Marquardt. El paquete se aplicó a diferentes mecanismos de reacciones con el propósito de verificar su correcto funcionamiento y, además, demostrar su utilidad para el trabajo en cinética química. Paralelamente, se realizó un estudio cinético del oscilador de bromato no catalizado con fenol, usando espectrofotometría UV/Vis y aplicando la resolución de curvas multivariante. Los resultados de este estudio sirvieron de apoyo para proponer un mecanismo mejorado de reacción para el oscilador químico mencionado. En el proceso llevado a cabo para elaborar la propuesta de mecanismo, se utilizó el paquete de cálculo desarrollado.

Palabras clave: Software para análisis de datos cinéticos, mecanismos de reacción, análisis de sensibilidad, resolución de curvas multivariante por mínimos cuadrados alternantes, oscilador de bromato no catalizado,ajuste no lineal.

Abstract

A computational package was developed to support the elucidation, understanding and improvement of reaction mechanisms. The package has four programs: `ProgPrincipal` resolves the differential equations of a reaction mechanism using the Gear algorithm, `Raskolnikov` and `Dostoyevsky` make concentration and reaction rate sensitivity analysis respectively and, `Karamazov` performs linear fitting with the Levenberg-Marquardt algorithm. The package was applied to different reaction mechanisms with the purpose of verification and to show its usefulness in the chemical kinetic's work. Also, a kinetic UV/Vis spectrophotometric study of the uncatalyzed bromate oscillator with phenol was done and the data analysed by multivariate curve resolution. The results was used to propouse a reaction mechanism of the chemical oscillator assisted by the developed computational package.

Keywords: Kinetic data analysed software, reaction mechanism, sensitivity analysis, multivariade curve resolution with alternate least squares, uncatalyzed bromate, non linear fitting oscillator.

Contenido

Agradecimientos vii

Resumen ix

1. Introducción 1

2. Análisis de sensibilidad 4
2.1. Métodos usados para el análisis de sensibilidad . . . 5
2.1.1. El método de las diferencias finitas . . . 6
2.1.2. Otras formas de calcular las sensibilidades locales . . . 7
2.2. Paquete computacional . . . 7
2.3. Verificación y aplicaciones del paquete computacional . . . 9
2.3.1. Pirólisis del etano . . . 9
2.3.2. Oxidación del formaldehído . . . 13
2.3.3. Modelo de remoción de Cr(VI) con compost . . . 19
2.4. Conclusiones . . . 21

3. Modelamiento suave utilizando resolución de curvas 23
3.1. Introducción . . . 23
3.2. Marco teórico . . . 25
3.2.1. Resolución de curvas por mínimos cuadrados alternantes . . . 25
3.3. Materiales y métodos . . . 27
3.3.1. Reactivos . . . 27
3.3.2. Instrumentación y software . . . 28
3.3.3. Procedimiento experimental . . . 28
3.3.4. Procedimiento quimiométrico . . . 28
3.4. Resultados y discusión . . . 29
3.4.1. Análisis por MCR-ALS . . . 30
3.4.2. Análisis por MCR-ALS de la matriz aumentada . . . 33
3.4.3. Análisis espectral . . . 35
3.5. Conclusiones . . . 36

4. Ajuste no lineal de parámetros 38
4.1. Marco teórico . . . 39

4.2. Verificación del programa 41
4.3. Aplicación a datos experimentales 44
4.3.1. Modelo de remoción de Cr(VI) con compost 44
4.3.2. Mecanismo de la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada con Fe(II) 46
4.4. Conclusiones 50

5. Mecanismo del oscilador de bromato no catalizado con fenol 51
5.1. Introducción 51
5.2. Propuesta de mecanismo 51
5.3. Conclusiones 55

6. Conclusiones 57

A. Anexos 58
A.1. Gráficos del seguimiento espectrofotométrico del UBO. 58
A.2. Manual para el usuario del paquete computacional 60
A.2.1. Reacción modelo a seguir 60
A.2.2. Programa principal, `ProgPrincipal` 60
A.2.3. Análisis de sensibilidad, `Raskolnikov` 65
A.2.4. Reducción de un mecanismo, `Dostoyevsky` 68
A.2.5. Ajuste no lineal, `Karamazov`. 70

Bibliografía 74

Lista de símbolos

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
ε	Coeficiente de absortividad molar	$\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{cm.mol}}$	Ver sección 3.2
λ	Longitud de onda	nm	

Subíndices

Subíndice	Término
b	reacción inversa
f	reacción directa

Abreviaturas

Abreviatura	Término
ALM	Algoritmo de Levenberg-Marquardt
BZ	Reacción de Belousov-Zhabotinsky
DDM	Direct Decoupled Method
EDO	Ecuaciones diferenciales ordinarias
EFA	Evolving Facto Analysis
FAST	Fourier Amplitude Sensitivity Test
GFM	Green Function Method
GFM/AIM	Green Function Mehtod/Analytically Integrated Magnus
GN	Algoritmo de Gauss-Newton
GVFKR	Mecanismo del UBO propuesto por György, Varga, Field, Körös y Ruoff
HMP	1-hidroxi-2-[2-metilamino)]benceno
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ITTFA	Iterative Target Factor Analysis
LOF	Lack of Fit
MCR	Multivariate Curve Resolution

Abreviatura	**Término**
MCR-ALS	Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares
OPA	Orthogonal Projection Analysis
PCA	Principal Component Analysis
SSQ	Sum of Squares of the Residuals
SVD	Singular Value Descomposition
UBO	Uncatalyzed Bromate Oscillator
UV/Vis	Radiación Ultravioleta Visible
WFA	Windows Factor Analysis

1. Introducción

La química gira en torno a las transformaciones de la materia, es decir a las reacciones; por tanto, saber la rapidez con la que ocurren estos procesos es de gran importancia tanto a nivel teórico como práctico. La forma más usual que emplean los químicos para explicar la cinética de una reacción es a través de modelos que describen cómo es la ruta de reacción, estos modelos resumen las principales características cualitativas y cuantitativas del proceso[67]. Dichos modelos, frecuentemente, se representan por ecuaciones matemáticas complejas y multiparamétricas cuya resolución solo es posible a través de métodos numéricos. El uso de estas ecuaciones matemáticas implica la elucidación de la relación entre los parámetros y las soluciones del modelo, y su posterior confrontación con los datos experimentales; sin embargo este proceso puede llegar a ser verdaderamente difícil en la medida en que el modelo sea más complejo.

Existen otros métodos para analizar la cinética de una reacción química, por ejemplo aquellos que no se basan en un modelo químico en especial, sino simplemente en restricciones físicas tales como el hecho de que las concentraciones no pueden ser negativas. Estos métodos, comúnmente llamados de modelamiento suave[27], son una herramienta muy útil, en especial en aquellos casos donde no es clara la relación entre el modelo químico y los datos experimentales. Así, el modelamiento suave puede ser una herramienta invaluable en la elucidación de un mecanismo de reacción. De esta manera se puede concluir que la búsqueda de la explicación de la cinética de una reacción no es un proceso unidireccional que parte exclusivamente de la propuesta de un modelo para llegar a la justificación de los datos experimentales, lo que por lo general se conoce como modelamiento duro. En cambio, resulta deseable tener diferentes aproximaciones a una misma situación, y así construir desde diferentes puntos de vista un mecanismo de reacción, que por tanto se espera resulte más descriptivo y fiel a lo que el sistema en estudio es en realidad.

Teniendo en cuenta el anterior panorama, se pueden identificar cuatro aspectos importantes en el proceso de elucidación de un modelo o mecanismo de reacción química, los cuales se presentan a continuación, no necesariamente en orden:

- La parte experimental, que puede ser el punto de partida, o la parte final si lo que se busca es soportar y verificar un cierto mecanismo propuesto.

- El modelamiento duro en donde se ajustan algunos o todos los parámetros del modelo a los datos experimentales.

- El modelamiento suave, que permite explotar al máximo los datos experimentales y cuyo constraste con el modelamiento duro permite verificiar la calidad del mecanismo propuesto.
- El conocimiento de la relación entre los parámetros del modelo y sus soluciones explícitas. Esto se conoce como análisis de sensibilidad.

La figura **1-1** resume a través de un mapa mental el proceso mencionado. En dicha figura se muestra que el eje central es el mecanismo de reacción y, a partir de este, podemos ir y venir hacia cualquiera de los cuatro nodos.

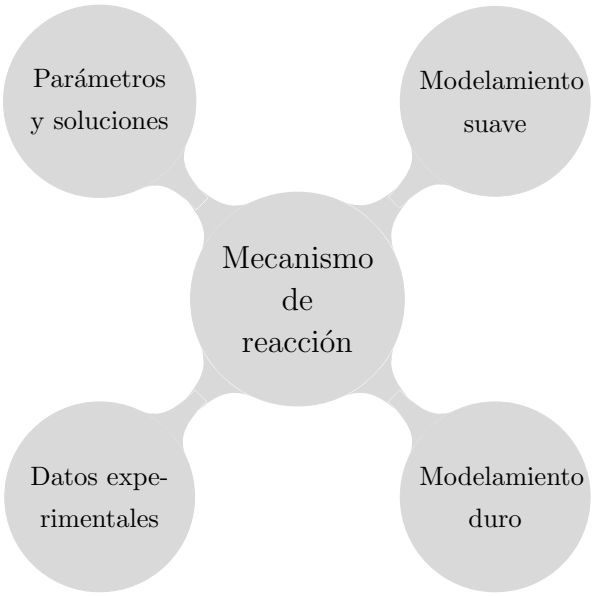

Figura 1-1.: Representación de los aspectos básicos que conciernen a la elucidación y modelamiento cinético de un mecanismo de reacción.

El objeto de la presente tesis es desarrollar un paquete computacional basado en el análisis de sensibilidad que ayude en el estudio y elucidación de un mecanismo de reacción. El mecanismo de reacción escogido para poner a prueba el programa de computadora desarrollado es el oscilador de bromato no catalizado que usa como substrato orgánico al fenol[40, 56]. Esta es una reacción compleja cuyo mecanismo no se encuentra elucidado completamente. La elucidación del mecanismo de este oscilador servirá de prueba para mostrar la validez y utilidad del paquete computacional desarrollado.
La secuencia del desarrollo de la presente tesis según lo discutido es la siguiente: en el capítulo 2 se presentan los programas del paquete computacional, se discute la utilidad del análisis de sensibilidad aplicado a la cinética química y finalmente se muestra la verificación y aplicaciones de los programas desarrollados. El capítulo 3 muestra el estudio experimental del oscilador de bromato no catalizado con fenol como sustrato orgánico empleando espectrofotometría UV/Vis con arreglo de diodos. En este mismo capítulo, los datos adquiridos se

analizan usando el modelamiento suave, mediante el uso de la resolución de curvas multivariante. En el capítulo 4 se discute el modelamiento duro y se emplea el ajuste no lineal de parámetros. En este capítulo también se presenta la verificación y aplicación del programa que realiza el ajuste no lineal de parámetros. Igualmente, se desarrolla el mecanismo del UBO basado principalmente en los resultados del capítulo 3. En el último capítulo se dan las conclusiones del trabajo.

2. Análisis de sensibilidad

Los mecanismos de reacciones complejas como las atmosféricas[11], de combustión[61] u oscilantes [22, 24], usualmente implican mecanismos con muchos pasos elementales y decenas de reactivos, intermediarios y productos. Estos mecanismos pueden describirse a través de modelos matemáticos complejos, los cuales usualmente son un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO), que pueden ser descritas por la siguiente ecuación vectorial:

$$\frac{d\vec{C}}{dt} = f(\vec{C}(t), \vec{k}) \quad \text{cuyas condiciones iniciales son} \quad \vec{C}(0) = C^0 \tag{2-1}$$

Donde $\vec{C}(t)$ es el vector de concentraciones de las n especies del sistema ($\vec{C}(t) = c_1, c_2, \cdots, c_n$), $\vec{k}$ es el vector de los m parámetros ($\vec{k} = k_1, k_2, \cdots, k_m$), $\vec{C}(0)^*$ el vector de concentraciones iniciales y f la velocidad de cada uno de los pasos del mecanismo. La integración de estas EDOs fue una tarea ardua hasta la década de 1970[77], debido principalmente al insuficiente desarrollo computacional. Actualmente, la gran capacidad de cómputo y la disponibilidad de paquetes de computadora rápidos y eficientes han permitido modelar reacciones complejas como las ya mencionadas anteriormente. No obstante, si se considera un número elevado de reacciones elementales, la calidad de los resultados depende, indiscutiblemente, de los parámetros de entrada; es decir, de las constantes cinéticas de cada uno de los pasos elementales. Desfortundamente, los métodos empleados para resolver las EDOs no proporcionan información acerca de los parámetros, por lo que es incierta la relación que hay entre los paramétros y las soluciones de las EDOs; resulta entonces necesario el uso de métodos que permitan conocer dicha relación. El método usado para investigar esta relación es conocido como análisis de sensibilidad.

El análisis de sensibilidad estudia el efecto de la perturbación de los parámetros sobre la solución de los modelos matemáticos. Al respecto existen muchas publicaciones aplicadas a la cinética química, como lo ponen de manifiesto las revisiones bibliográficas realizadas por Rabitz *et al.*[65], Turányi[77], Tomlin *et al.*[74], Varma *et al.*[87] y Saltelli *et al.*[67]. Éste tipo de análisis permite determinar las reacciones más importantes y más irrelevantes de un modelo, lo que posibilita, por ejemplo, la reducción de un mecanismo extenso, al eliminar los pasos o las especies redundantes, sin la pérdida significativa de información[75, 79]. También es posible observar la estabilidad de un modelo, determinar las condiciones límite y elucidar mecanismos de reacción. A pesar de estas aplicaciones, y sobre todo de la considerable cantidad de publicaciones realizadas sobre este tema, gran parte de los trabajos publicados se

*Para reacciones en medio homogéneo

enfocan más en la fundamentación matemática que en las aplicaciones prácticas, interpretación y comunicación de los resultados. Así, el presente capítulo se enfoca en las aplicaciones y resultados obtenidos a través del análisis de sensibilidad sobre algunos modelos químicos, utilizando para tal fin un paquete computacional desarrollado por el autor.

El presente capítulo se desarrolla en tres secciones; la primera esquematiza los métodos usados en el análisis de sensibilidad, poniendo énfasis en el método de las diferencias finitas. En la segunda sección se presenta el paquete computacional desarrollado, mientras que la tercera y última está enfocada hacia la verificación y la aplicación del paquete computacional, para lo cual se utilizarán tres modelos de mecanismos de reacción. Los dos primeros son mecanismos rígidos: la oxidación del formaldehído en presencia de CO[83] y la pirólisis del etano[44]. El tercer modelo es una propuesta de mecanismo, basada en estudios previos[85], sobre la remoción del Cr(IV) de soluciones acuosas usando compost.

2.1. Métodos usados para el análisis de sensibilidad

Los métodos usados para el análisis de sensibilidad están divididos en dos grupos: métodos globales y métodos locales. Los primeros tienen en cuenta la variación simultánea de todos los parámetros de entrada sobre la región de incertidumbre de éstos y calculan una medida de la sensibilidad global. Técnicas como la prueba de sensibilidad sobre la amplitud de Fourier (Fourier amplitude sensitivity test, Fast)[14, 70, 15], análisis de sensibilidad estocástico[59, 13] y métodos basados en Monte Carlo[67] corresponden a este tipo de métodos. Por otra parte, los métodos locales pueden ser vistos como el gradiente alrededor de un punto nominal. En estos métodos se aplica una pequeña perturbación sobre los parámetros, variando un parámetro a la vez mientras los demás permanecen constantes. Ahora, y dado que $\vec{C}$ es una función continua con respecto a k_j, éste tipo de análisis se hace a través de una expansión de Taylor:

$$c_i(t, k + \Delta k) = c_i(t, k) + \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} \Delta k_j + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \frac{\partial^2 c_i}{\partial k_l k_j} \Delta k_l \Delta k_j + \cdots \tag{2-2}$$

Las derivadas parciales de la expansión de Taylor se conocen como los coeficientes de sensibilidad, y usualmente solo se estudian los coeficientes de sensibilidad de primer orden ($S_{ij} = \partial c_i / \partial k_j$)[77, 65, 87]. El número de coeficientes de sensibilidad (S_{ij}) depende del número de especies y parámetros del modelo en estudio. El conjunto de coeficientes de sensibilidad se agrupa en una matriz de i especies por j parámetros llamada matriz de sensibilidades locales, $\mathbf{S}$.

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \frac{\partial c_1}{\partial k_1} & \frac{\partial c_1}{\partial k_2} & \cdots & \frac{\partial c_1}{\partial k_j} \\ \frac{\partial c_2}{\partial k_1} & \frac{\partial c_2}{\partial k_2} & \cdots & \frac{\partial c_2}{\partial k_j} \\ & \cdots\cdots\cdots & & \\ \frac{\partial c_i}{\partial k_1} & \frac{\partial c_i}{\partial k_2} & \cdots & \frac{\partial c_i}{\partial k_j} \end{pmatrix} \tag{2-3}$$

El objetivo de los métodos locales es encontrar cada uno de los coeficientes de la matriz (2-3), la cual representa una aproximación lineal a la dependencia de las soluciones de los modelos cinéticos (o a cualquier otro sistema de EDOs) respecto a los cambios de los parámetros. Otro aspecto importante a resaltar es la dependencia de los coeficientes de sensibilidad respecto al tiempo; por ejemplo, si se perturba el parámetro de una reacción que involucra la formación de un producto, éste solamente puede tener un efecto significativo una vez la velocidad de este paso sea apreciable, es decir cuando se tenga una cantidad apreciable de producto.
Por otra parte, el esfuerzo computacional para calcular las medidas de sensibilidad global es más grande que el necesario para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad; más aun, los métodos globales asumen que todos los parámetros de entrada son variables aleatorias, por lo que requieren de una función de densidad de probabilidad para poder calcular la sensibilidad global, función que usualmente se desconce. Además, los coeficientes de sensibilidad pueden ser manipulados para obtener información derivada[17, 18, 8], en cambio, la sensiblidad global no puede ser manipulada de tal forma. Finalmente, usando los coeficientes de sensibilidad es posible calcular una medida de la sensibilidad global[21]. Así, al considerar los hechos anteriores, se puede afirmar que es preferible el uso de métodos locales antes que los métodos globales. Teniendo esto en cuenta, a continuación se desarrolla un método local basado en las diferencias finitas.

2.1.1. El método de las diferencias finitas

Varias aproximaciones se han desarrollado para calcular los coeficientes de sensibilidad, pero sin duda alguna el método más simple es el que emplea la aproximación por diferencias finitas (DF), a veces llamado método indirecto o de la *fuerza bruta*. Aplicando este método, el j-ésimo término de $\vec{k}$ es perturbado en un tiempo t por un Δk, mientras los otros parámetros se mantienen constantes. Entonces, se calcula la matriz $\mathbf{S}$ con la diferencia entre las soluciones perturbadas y las originales(2-4).

$$\frac{\partial c_i(t)}{\partial k_j} = \frac{c_i(t, k_j + \Delta k_j) - c_i(t, k_j)}{\Delta k_j} \tag{2-4}$$

El método de las diferencias finitas se ha usado ampliamente[77, 65, 87] debido a su simplicidad, dado que no requiere código extra al empleado para resolver las EDOs. Una de las

principales desventajas del método tiene que ver con la selección de un valor adecuado de Δk, ya que si se utiliza un valor grande de Δk la aproximación lineal se pierde, mientras que si es demasiado pequeño, el error computacional se amplifica[65]. Otra desventaja que se menciona bastante es la ineficiencia del método, especialmente para sistemas complejos, ya que requiere resolver $m+1$ veces el sistema de EDOs, siendo m el número de especies. Sin embargo, dada la gran capacidad de cómputo existente hoy en día, esta desventaja resulta ser un problema menor. Así que, debido a su simplicidad y robustez, el método de las diferencias finitas fue el escogido para desarrollar el paquete computacional que se presentará más adelante.

2.1.2. Otras formas de calcular las sensibilidades locales

Los llamados métodos directos son aquellos en los que los coeficientes de sensibilidad son calculados empleando un conjunto de ecuaciones auxiliares, que se refieren a la llamada ecuación fundamental de la sensibilidad, que se obtiene de derivar la sensibilidad Sij en función del tiempo:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial c_i}{\partial k_j}\right) = \frac{\partial}{\partial k_j}\left(\frac{dc_i}{dt}\right) = \frac{\partial f_i}{\partial c_i}\frac{\partial c_i}{\partial k_j} + \frac{\partial f_i}{\partial k_j}\frac{\partial k_j}{\partial k_j} \tag{2-5}$$

para finalmente obtener:

$$\frac{dS_{ij}}{dt} = \frac{\partial f_i}{\partial c_i}S_{ij} + \frac{\partial f_i}{\partial k_j} \tag{2-6}$$

El conjunto de EDOs y de ecuaciones auxiliares pueden resolverse de manera acoplada o desacoplada; sin embargo, en la resolución de modelos rígidos, estos métodos resultan inestables[17, 18, 42, 26] e ineficientes[77, 65]. Una modificación importante a estos métodos fue la desarrollada por Dunker[20], quien utilizando la subroutina LSODE de Hindmarsh[32], mejoró el método directo desacoplado y posibilitó la resolución de modelos rígidos. También se han desarrollado otros métodos más sofisticados, como los que emplean funciones de Green (Green Function Method, GFM), en el cual los coeficienes de sensibilidad se obtienen a través de integrales sobre la función de Green, o el desarrollado por Hwang[35], en el que las ecuaciones auxiliares son transformadas por un conjunto de ecuaciones algebraicas y los coeficientes de sensibilidad son calculados por interpolación a través de polinomios de Lagrange.

2.2. Paquete computacional

Teniendo en cuenta que el estudio apropiado de un mecanismo de reacción requiere la solución del conjunto de EDOs, conocer la relación de éstas con los parámetros del mecanismo (análisis de sensibilidad) y, a partir de este conocimiento comprender, mejorar y, de ser necesario,

reducir el mecanismo de reacción, se desarrolló un paquete computacional que cubre los anteriores puntos y que consta de cuatro programas llamados `ProgPrincipal`, `Raskolnikov`, `Dostoyevsky` y `Karamazov`. El primer programa está escrito en `Fortran 95`, mientras que los tres restantes en `C++`. La secuencia lógica de ejecución de los programas y su respectiva explicación se describen a continuación.

1. `ProgPrincipal`: La función de este programa es resolver el sistema de EDOs y, para ello, emplea el algoritmo de Gear[25], implementado en la subrutina `DLSODE`[**]. El programa recibe como datos de entrada el vector de parámetros y concentraciones iniciales, los tiempos de integración y las ecuaciones diferenciales. Como salida de datos, guarda los tiempos y concentraciones de las soluciones sin perturbar y las perturbadas en $k + \Delta k$ y en $k - \Delta k$.

2. `Raskolnikov`: Empleando el conjunto de soluciones dadas por `ProgPrincipal` y utilizando el método de las diferencias finitas, este programa calcula los coeficientes normalizados de sensibilidad de primer orden, definidos según la ecuación (2-7).

$$\bar{S}_{ij} = \frac{k_j}{c_i}\frac{\partial c_i}{\partial k_j} \tag{2-7}$$

   Los coeficientes pueden ser guardados como una lista en función del tiempo. Adicionalmente, se calcula la sensibilidad total (B_j), la cual se almacena en función del tiempo y se define como:

$$B_j = \sum_i^n \left(\frac{k_j}{c_i}\frac{\partial c_i}{\partial k_j}\right)^2 \tag{2-8}$$

   siendo n el tiempo total de especies.

3. `Dostoyevsky`: Turányi *et al.*[75] han mostrado que para el análisis de sensibilidad se pueden usar otras matrices diferentes a $\mathbf{S}$, como la matriz de sensibilidad en velocidad, $\mathbf{F}$, definida como:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial k_1} & \frac{\partial f_1}{\partial k_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial k_j} \\ \frac{\partial f_2}{\partial k_1} & \frac{\partial f_2}{\partial k_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial k_j} \\ & \cdots\cdots\cdots & & \\ \frac{\partial f_i}{\partial k_1} & \frac{\partial f_i}{\partial k_2} & \cdots & \frac{\partial f_i}{\partial k_j} \end{pmatrix} \tag{2-9}$$

   La subrutina `Dostoyevsky` emplea el conjunto de soluciones de `ProgPrincipal` para calcular $\mathbf{F}$ mediante diferencias finitas. Con esta matriz es posible, por ejemplo, reducir un mecanismo de reacción aplicando análisis por componentes principales (Principal Component Analysis, PCA), como se muestra en la sección 2.3.2.

[**]Esta subrutina es la misma `LSODE`, pero emplea variables con precisión doble.

4. `Karamazov`: Esta subrutina realiza un ajuste no lineal de los parámetros de un mecanismo propuesto a un conjunto de datos experimentales, utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Este programa se explica con más detalle en el capítulo 4.

Información más detallada sobre el uso del programa se muestra en el anexo A.2 del presente escrito.

2.3. Verificación y aplicaciones del paquete computacional

Los mecanismos de la pirólisis del etano y de la oxidación del formaldehído en presencia de monóxido de carbono fueron propuestos en la decada de los años setenta. En los años ochenta, fueron objeto de estudio por parte de los investigadores interesados en desarrollar y aplicar nuevos métodos para calcular coeficientes de sensibilidad, principalmente por ser sistemas rígidos y de tamaño razonable. A pesar de no ser recientes, estos estudios nos permiten validar el cálculo de los coeficientes de sensibilidad realizados por el paquete computacional desarrollado. Eventualmente se pueden usar trabajos más recientes; sin embargo, hasta donde el autor pudo encontrar, estos mecanimos son bastante extensos, como por ejemplo la oxidación del metano por especies de NO_x(77 especies y 484 reacciones)[6, 7, 8]. Debido a su extensión, estos mecanismos transcienden los límites del presente trabajo.

2.3.1. Pirólisis del etano

El mecanismo de la pirólisis del etano (tabla **2-1**), pese a ser un mecanismo pequeño (5 reacciones y 7 especies), resulta ser un sistema muy rígido. Los coeficientes de sensibilidad para esta reacción han sido reportados por Kramer *et al.*[42] y por Dunker[20], quienes emplearon diferentes métodos; sin embargo, algunos resultaron ser inestables, como el método directo acoplado y desacoplado, o resultaron imprecisos, como el GFM. Los métodos que no presentaron dificultad alguna fueron el método directo desacoplado y modificado (Direct Decoupled Method, DDM), el GFM con integrales analíticas de Magnus (Green Function Mehtod/Analytically Integrated Magnus, GFM/AIM) y el DF.
Los coeficientes de sensibilidad del mecanismo de la tabla **2-1** fueron calculados satisfactoriamente utilizando el programa `Raskolnikov`. La tabla **2-2** muestra los coeficientes normalizados, calculados para todas las especies con respecto al primer parámetro, k_1, a los 1,0 y 20,0 segundos, junto con los reportados por Dunker[20] empleando el DDM, GFM/AIM y DF. En la resolución de las EDOs de la pirólisis del etano, se tomaron las mismas condiciones inciales reportadas por Dunker: 923 K, una concentración inicial de $5,951 \times 10^{-6}\text{mol}\,\text{cm}^{-3}$ para el C_2H_6 y de $0{,}0\text{mol}\,\text{cm}^{-3}$ para las demás especies. Además, se utilizaron tolerancias en DLSODE de 10^{-16} para el error por tolerancia (RTOL) y para el error límite (ATOL).

Tabla 2-1.: Mecanismo de reacción de la pirólisis del etano.

No.	Reacción	Constante cinética[b]
1	$C_2H_6 \longrightarrow 2\,CH_3\cdot$	$1,14 \times 10^{-2}\,s^{-1}$
2	$CH_3\cdot + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5\cdot$	$1,19 \times 10^{6}\,s^{-1}\,mM^{-1}$
3	$C_2H_5\cdot \longrightarrow C_2H_4 + H\cdot$	$1,57 \times 10^{4}\,s^{-1}$
4	$H\cdot + C_2H_6 \longrightarrow H_2 + C_2H_5\cdot$	$9,72 \times 10^{8}\,s^{-1}\,mM^{-1}$
5	$2\,H\cdot \longrightarrow H_2$	$6,99 \times 10^{13}\,s^{-1}\,mM^{-1}$

[b] La temperatura es 923 K.

En este punto, vale la pena precisar que el cálculo de S_{ij} a partir de la ecuación (2-4) requiere que exista una relación lineal entre la variación c_i y k_j. Esta condición se verificó usando la relación, R, según se muestra en la ecuación (2-10). Según esta relación, cuando el valor de R es 1 o muy cercano a este valor, la variación de c_i con respecto a k es esencialmente lineal, y el cálculo de $\bar{S}_{ij}$ por diferencias finitas es adecuado y confiable.

$$R = \frac{c_i(t, k + \delta k) - c_i(t, k)}{c_i(t, k) - c_i(t, k - \delta k)} \tag{2-10}$$

Como se observa en la tabla **2-2**, el rango de R se encuentra entre 0,913 y 1,006, lo que demuestra que el uso de las diferencias finitas para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad es adecuado. Ahora, al comparar los coeficientes obtenidos con los reportados por Dunker, se observan discrepancias, sobre todo a los 20,0 s. Estas diferencias pueden atribuirse a las tolerancias usadas en `DLSODE`, ya que Dunker utilizó un valor de 10^{-6} para RTOL y de 10^{-8} para ATOL, una diferencia de ocho órdenes de magnitud con respecto a las tolerancias utilizadas en este trabajo.

La figura **2-1** muestra las curvas de concentración y los coeficientes de sensibilidad del etano en función del tiempo. El primer gráfico permite observar cómo evoluciona la concentración de las diferentes especies durante la reacción, mientras que el segundo gráfico muestra cómo la velocidad de consumo del etano se afecta debido a cada una de las reacciones. A través del último gráfico y basados en el signo y en la magnitud de los respectivos coeficientes de sensibilidad, se observa que al aumentar la velocidad de las reacciones 1 y 4, se aumenta la velocidad de consumo del etano. Este análisis puede resultar obvio si se tiene en cuenta que tales reacciones involucran directamente el consumo del etano; sin embargo se logra establecer además que la reacción 1 es más importante a lo largo de todo el proceso y que además la reacción 2, que involucra el consumo directo de etano, tiene una importancia nula en dicho proceso. De otra parte, se observa que a medida que la velocidad de la reacción 5 se incrementa, se inhibe el consumo de etano, ya que esta reacción implica la disminución de $H\cdot$, especie involucrada en la reacción 4. Por último, se evidencia que un aumento o disminución en la velocidad de la reacción 2 ó 3, no afecta en absoluto el consumo de etano.

Tabla 2-2.: Comparación entre los coeficientes de sensibilidad normalizados para la pirólisis del etano obtenidos por el paquete computacional desarrollado en este trabajo y los reportados por Dunker[20] a 1,0 y 20,0 segundos.

	S_{i1} a 1.0 s						S_{i1} a 20.0 s					
Especie	DDM	GFM/AIM	DF	RK[a]	R^b	%E$_r$ [†]	DDM	GFM/AIM	DF	RK[a]	R^b	%E$_r$ [†]
C_2H_6	-0.044	-0.044	-0.044	-0.057	0.997	29.6	-0.820	-0.824	-0.823	-0.904	0.987	9.9
$CH_3\cdot$	1.000	0.999	1.000	1.000	1.001	0.03	1.000	0.692	0.999	1.000	1.000	11.5
CH_4	0.976	0.977	0.978	0.969	0.999	0.8	0.643	0.652	0.646	0.607	0.991	6.2
$C_2H_5\cdot$	0.662	0.688	0.663	0.646	0.997	3.7	-0.210	-0.266	-0.211	-0.279	1.006	21.8
C_2H_4	0.681	0.682	0.681	0.672	0.997	1.4	0.323	0.325	0.323	0.300	0.989	7.3
H_2	0.602	0.604	0.602	0.593	0.996	1.6	0.221	0.220	0.220	0.199	0.987	9.7
H	0.478	0.493	0.480	0.470	0.994	2.8	0.090	0.080	0.091	0.043	0.913	50.6

[a] RK: Coeficientes de sensibilidad calculados por `Raskolnikov` con un 1 % de perturbación.

[b] R: Relación para medir linealidad en diferencias finitas, según la ecuación (2-10).

[†] Porcentaje de error relativo con respecto al promedio de los coeficientes obtenidos por los otros métodos.

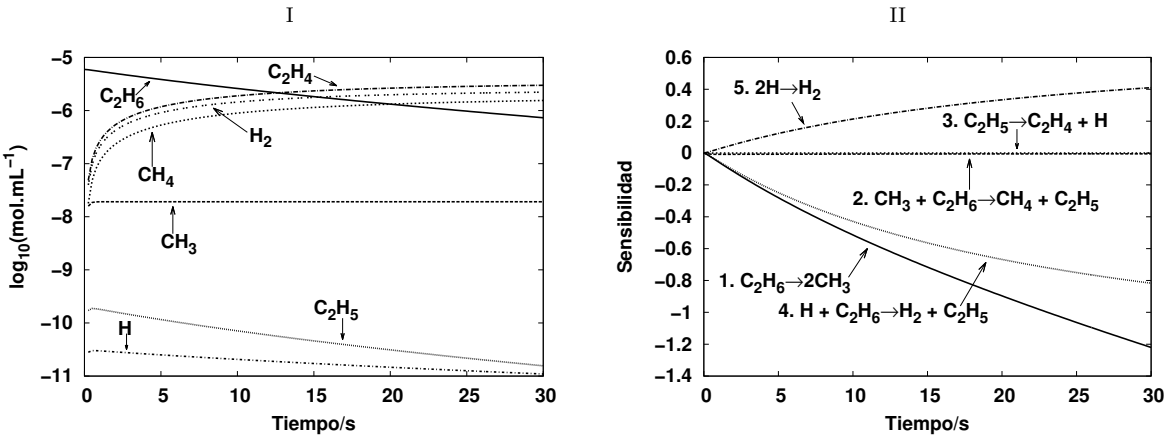

Figura 2-1.: Mecanismo de la pirólisis del etano. I. Logaritmo de la concentración en función del tiempo de cada una de las especies involucradas. II. Sensibilidades normalizadas para el etano en función del tiempo. Concentración incial de C_2H_6 igual a $5,951 \times 10^{-6}$mol cm^{-3}; las demás especies iguales a cero.

Basados en el anterior análisis, se pueden eliminar las reacciones 2 y 3, si se quiere modelar únicamente la evolución de la concentración de etano. Un análisis análogo puede realizarse para las otras especies del mecanismo, estableciendo fácilmente cuáles son las reacciones que más afectan la producción o el consumo de una especie. Este análisis lleva a establecer un escalafón de las reacciones de acuerdo a su nivel de importancia en el mecanismo, lo cual se puede inspeccionar visualmente a través de un gráfico de la sensibilidad total, B_j, en función del tiempo, como se ilustra en la figura **2-2**, en donde además se observa que la importancia de cada reacción no es algo estático, sino dinámico.

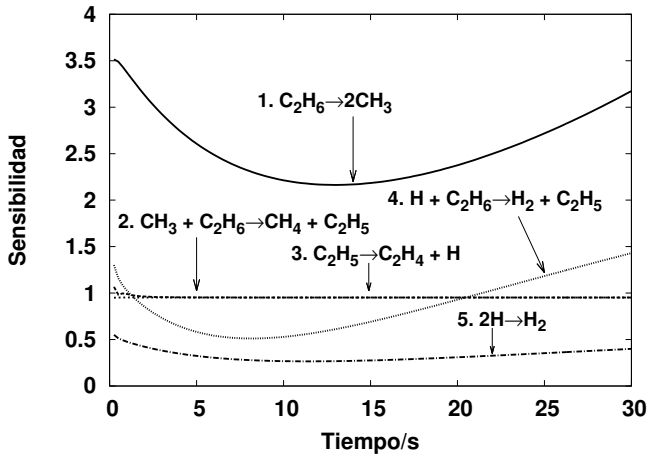

Figura 2-2.: Sensibilidad total, B_j, como función del tiempo para cada una de los parámetros de la pirólisis del etano.

2.3.2. Oxidación del formaldehído

Esta reacción en presencia de monóxido de carbono fue estudiada por Vardanyan *et al.*[83], con el propósito de determinar la constante cinética de la reacción:

$$HO_2\cdot + CO \longrightarrow CO_2 + OH\cdot \tag{2-11}$$

Los autores propusieron un mecanismo detallado de la reacción, el cual consta de 25 pasos elementales y 13 especies, como se ilusta en la tabla **2-3**.

Tabla 2-3.: Mecanismo de la oxidación del formaldehído en presencia de monóxido de carbono.

No.	Reacción	Constante cinética
1	$CH_2O + O_2 \longrightarrow HCO\cdot + HO_2\cdot$	$2{,}90 \times 10^{-20}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
2	$HCO\cdot + O_2 \longrightarrow HO_2\cdot + CO$	$1{,}00 \times 10^{-13}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
3	$HO_2\cdot + CH_2O \longrightarrow H_2O_2 + HCO\cdot$	$5{,}70 \times 10^{-14}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
4	$H_2O_2 + M \longrightarrow 2\,OH\cdot + M^{\dagger}$	$6{,}66 \times 10^{-18}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
5	$OH\cdot + CH_2O \longrightarrow H_2O + HCO\cdot$	$1{,}60 \times 10^{-10}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
6	$OH\cdot + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2\cdot$	$5{,}10 \times 10^{-12}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
7	$H_2O_2 \longrightarrow$ Destrucción	$1{,}05 \times 10^{2}$ s^{-1}
8	$HO_2\cdot \longrightarrow$ Destrucción	$1{,}05 \times 10^{1}$ s^{-1}
9	$2\,HO_2\cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$3{,}00 \times 10^{-12}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
10	$OH\cdot + CO \longrightarrow CO_2 + H\cdot$	$3{,}30 \times 10^{-13}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
11	$HO_2\cdot + CO \longrightarrow CO_2 + OH\cdot$	$1{,}20 \times 10^{-15}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
12	$H\cdot + CH_2O \longrightarrow H_2 + HCO\cdot$	$2{,}70 \times 10^{-12}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
13	$H\cdot + O_2 \longrightarrow OH\cdot + O\cdot$	$5{,}51 \times 10^{-14}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
14	$H\cdot + O_2 + M \longrightarrow HO_2\cdot + M$	$1{,}00 \times 10^{-32}$ moléculas^{-2} cm^6 s^{-1}
15	$HO_2\cdot + M \longrightarrow H\cdot + O_2 + M$	$4{,}70 \times 10^{-19}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
16	$O\cdot + H_2 \longrightarrow OH\cdot + H\cdot$	$3{,}02 \times 10^{-13}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
17	$O\cdot + CH_2O \longrightarrow OH\cdot + HCO\cdot$	$1{,}00 \times 10^{-10}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
18	$H\cdot + H_2O_2 \longrightarrow HO_2\cdot + H_2$	$1{,}30 \times 10^{-12}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
19	$H\cdot + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + OH\cdot$	$5{,}90 \times 10^{-12}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
20	$O\cdot + H_2O_2 \longrightarrow OH\cdot + HO_2\cdot$	$1{,}00 \times 10^{-13}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
21	$HCO\cdot \longrightarrow H\cdot + CO$	$4{,}60 \times 10^{-12}$ s^{-1}
22	$OH\cdot + H_2 \longrightarrow H_2O + H\cdot$	$1{,}00 \times 10^{-11}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
23	$H\cdot + HO_2\cdot \longrightarrow 2\,OH\cdot$	$5{,}00 \times 10^{-12}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
24	$H\cdot + HO_2\cdot \longrightarrow H_2O + O\cdot$	$5{,}00 \times 10^{-11}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
25	$H\cdot + HO_2\cdot \longrightarrow H_2 + O_2$	$4{,}50 \times 10^{-11}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}

† Gas de choque

Vardanyan *et al.* suponen que la velocidad de producción del dióxido de carbono solo depende de las reacciones 10 y 11, según la siguiente ecuación:

$$\frac{d[\mathrm{CO_2}]}{dt} = k_{10}[\mathrm{CO}][\mathrm{OH}\cdot] + k_{11}[\mathrm{CO}][\mathrm{HO_2}\cdot] \tag{2-12}$$

Asumiendo que la concentración del monóxido de carbono es constante y que la contribución de la reacción 10 es despreciable, Vardanyan calculó la constante k_{11}, tras haber medido la concentración de $\mathrm{HO_2}\cdot$ y la velocidad de producción de $\mathrm{CO_2}$ a los 5×10^{-3} s.
En el presente trabajo se emplearon las siguientes condiciones iniciales[17]: $C_{\mathrm{CH_2O}} = 6,77 \times 10^{16}\,\mathrm{moléculas\,cm^{-3}}$, $C_{\mathrm{O_2}} = 1,27 \times 10^{18}\,\mathrm{moléculas\,cm^{-3}}$, $C_{\mathrm{CO}} = 2,83 \times 10^{18}\,\mathrm{moléculas\,cm^{-3}}$, $C_{\mathrm{M}} = 7,09 \times 10^{18}\,\mathrm{moléculas\,cm^{-3}}$, mientras que la concentración de las demás especies fue cero, asumiendo además que el sistema se encuentra a temperatura constante de 952 K. Los parámetros del `DLSODE` para resolver las EDOs fueron de ATOL=10^{-14} y RTOL=10^{-14}. Las curvas de concentración en función del tiempo se muestran en la figura **2-3**, donde se puede ver que justo antes de los 0,21 s ocurre un aumento súbito en la concentración de algunas especies, así como un descenso súbito en la concentración de las especies $\mathrm{HCO}\cdot$ y $\mathrm{CH_2O}$, lo que corresponde a un proceso de combustión.

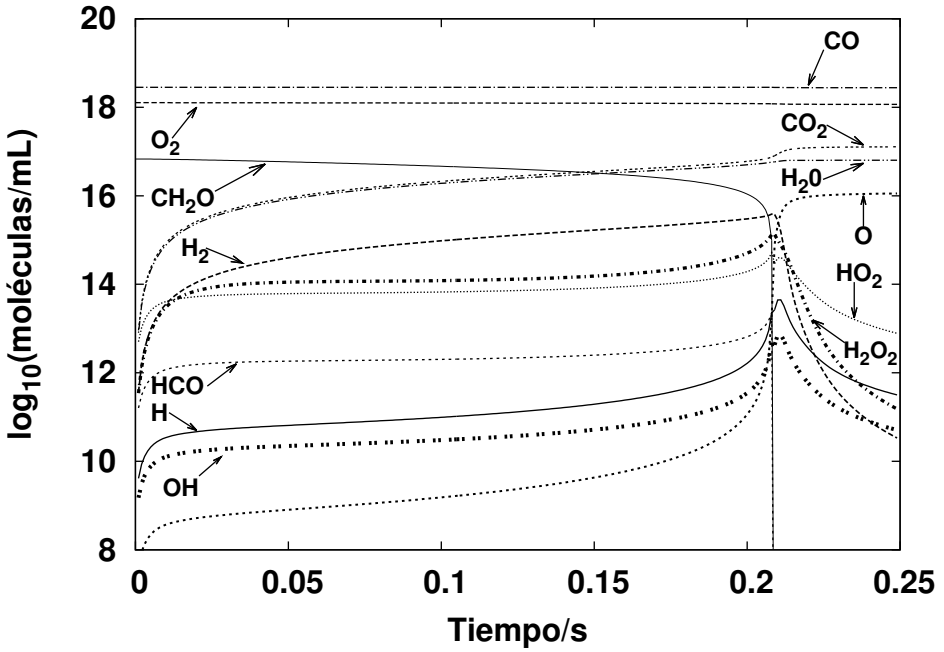

Figura 2-3.: Concentración de las especies en función del tiempo para el mecanismo de la oxidación del $\mathrm{CH_2O}$ en presencia de CO (tabla **2-3**). Condiciones inciales: T=952 K, $C_{\mathrm{CH_2O}} = 6,77 \times 10^{16}\mathrm{moléculas\,cm^{-3}}$, $C_{\mathrm{O_2}} = 1,27 \times 10^{18}\mathrm{moléculas\,cm^{-3}}$, $C_{\mathrm{CO}} = 2,83 \times 10^{18}\mathrm{moléculas\,cm^{-3}}$, $C_{\mathrm{M}} = 7,09 \times 10^{18}\mathrm{moléculas\,cm^{-3}}$.

Dougherty *et al.*[17], Dunker[20] y Turányi[80, 76] han estudiado extensivamente este mecanimo para mostrar el uso del análisis de sensibilidad, y sobre todo, para validar los métodos

desarrollados. Dougherty *et al.* calculó los coeficientes de sensibilidad usando el método directo acoplado y el GFM; sin embargo, el método directo mostró ser inestable para este mecanismo. Posteriormente, Dunker logró calcular todo el conjunto de los coeficientes de sensibilidad empleando el DDM, y los comparó con los obtenidos mediante el DF y el GFM/AIM, obteniendo similitudes satisfactorias. La tabla **2-4** muestra los coeficientes de sensibilidad más significativos (>0,01), de las especies $O\cdot$ y $HO_2\cdot$, obtenidos mediante el programa `Raskolnikov`, junto con los coeficientes reportados por Dunker a los 5×10^{-3} s. Los resultados mostrados en la tabla **2-4** indican que el uso de la aproximación por diferencias finitas fue adecuado, ya que el valor de R varió entre 0,966 y 1,007. La concordancia de los datos con respecto a los reportados para DDM, GFM/AIM y DF fue satisfactoria, y las discrepancias encontradas, una vez más, se atribuyen a los errores de límite y tolerancia del `DLSODE`, ya que Dunker empleó valores de 10^{-8} y 10^{-6} para ATOL y RTOL respectivamente.

Tabla 2-4.: Comparación entre los coeficientes normalizados de sensibilidad del mecanismo de oxidación del formaldehído en presencia de CO obtenidos con el paquete computacional desarrollado en este trabajo, y los reportados por Dunker[20] a los $5,0 \times 10^{-3}$ s.

	S_{ij}					
Constante cinética	DDM	GFM/AIM	DF	RK[a]	R^b	$\%E_r$ †
			Especie $O\cdot$			
1	0,737	0,726	0,731	0,805	0,994	10.1
5	-1,157	-1,145	-1,159	-1,148	0,966	0.5
9	-0,300	-0,302	-0,302	-0,207	0,993	31.3
10	1,158	1,150	1,157	1,171	1,005	1.4
11	1,031	1,017	1,028	1,243	1,007	21.2
12	-0,660	-0,655	-0,660	-0,670	0,981	1.8
13	0,980	0,978	0,979	1,007	1,000	2.9
14	-0,327	-0,325	-0,327	-0,333	0,990	2.0
17	-1,000	-0,996	-1,002	-0,985	0,971	1.4
			Especie HO_2			
1	0,682	0,693	0,675	0,786	0,994	15.0
5	-0,210	-0,217	-0,210	-0,218	0,967	2.7
9	-0,309	-0,320	-0,311	-0,207	0,992	33.9
10	0,211	0,217	0,208	0,222	1,002	4.7
11	0,165	0,170	0,162	0,240	1,003	44.9
12	-0,122	-0,125	-0,121	-0,128	0,980	4.4
13	0,190	0,195	0,188	0,197	0,967	3.1

[a] RK: Coeficientes de sensibilidad calculados por `Raskolnikov` con un 1 % de perturbación.

[b] R: Relación para medir linealidad en diferencias finitas según la ecuación (2-10).

† Porcentaje de error relativo con respecto al promedio de los coeficientes obtenidos por los otros métodos.

Dado que la matriz de sensibilidad, **S**, para esta reacción consta de 325 elementos, el análisis realizado en la anterior sección (2.3.1), resulta arduo y tedioso. No es fortuito entonces el uso de nuevas herramientas para analizar de forma simultánea la matriz **S**. Turányi *et al.*[75, 79] han sido pioneros en el uso de herramientas multivariadas para la interpretación apropiada de la matriz **S**, específicamente en la aplicación e interpretación del análisis por PCA. Otro aspecto importante a resaltar de estos autores, es que el análisis por PCA no se ha limitado al uso exclusivo de la matriz **S**, sino que también se aplica a la matriz de velocidades normalizadas, $\bar{\mathbf{F}}$, definida como:

$$\bar{F}_{ij} = \frac{k_j}{f_i(t)} \frac{\partial f_i(t)}{\partial k_j} \tag{2-13}$$

siendo $f_i(t)$ la velocidad de la i-esima reacción al tiempo t. Esta matriz resulta ser más apropiada para el estudio y reducción de una reacción, como lo ha demostrado minuciosamente Turányi en la referencia [75]. La matriz $\bar{\mathbf{F}}$ fue calculada en tiempos cercanos a la ignición: 0,190, 0,200 y 0,201 s, utilizando el programa `Dostoyevsky`. El análisis por PCA sin auto escalado fue realizado a través del paquete **FactoMineR**[34] del programa **R** (The R foundation for statistical computers, versión 2.14.1)[64]. La tabla **2-5** muestra los valores propios y la varianza acumulada para cada uno de los componentes principales (Ψ_n) obtenidos mediante el uso de PCA sobre la matriz $\bar{\mathbf{F}}$ obtenida a los 0,190 s.
En base a lo observado con los valores propios de cada uno de los componentes principales, se establece que solamente los tres primeros componentes son los que resultan ser significativos debido a que presentan un valor propio $\geq 10^{-4}$**. Además, estos resultados concuerdan con los obtenidos a través de la varianza acumulada, debido a que estos tres componentes acumulan el 99.9 % de la varianza total explicada. La contribución de cada uno de los parámetros a estos componentes principales, permite establecer cuáles son las reacciones más importantes y cuáles pueden ser eliminadas. La tabla **2-6** muestra el porcentaje de contribución de cada uno de los parámetros a los tres primeros componentes principales.

Tabla 2-5.: Valores propios y varianza acumulada de los primeros cinco componentes obtenidos por PCA sobre la matriz $\bar{\mathbf{F}}$ a los 0,190 s obtenidos con `Dostoyevsky`, para el mecanismo de oxidación del CH_2O.

Ψ_n	Valor propio	Porcentaje de varianza	Varianza acumulada
1	$1{,}38\times10^{-1}$	96,8	96,8
2	$4{,}07\times10^{-3}$	$2{,}86\times10^{-1}$	99,6
3	$3{,}80\times10^{-4}$	$2{,}68\times10^{-1}$	99,9
4	$3{,}45\times10^{-5}$	$5{,}38\times10^{-4}$	100,0
5	$2{,}50\times10^{-5}$	$3{,}90\times10^{-4}$	100,0

**Este valor fue establecido por Turányi y es arbitrario pero soportado por la experiencia del investigador.

Tabla 2-6.: Porcentaje de contribución de cada uno de los parámetros del mecanismo de oxidación del CH_2O a los respectivos componentes principales[a].

Constante cinética	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3
k_1	$3{,}47\times10^{-1}$	$1{,}35\times10^{1}$	3,54
k_2	$2{,}90\times10^{-1}$	1,78	1,38
k_3	$3{,}40\times10^{-1}$	$1{,}35\times10^{1}$	3,53
k_4	1,69	$1{,}16\times10^{1}$	$1{,}97\times10^{-1}$
k_5	2,52	$2{,}13\times10^{1}$	8,37
k_6	$9{,}24\times10^{-6}$	$6{,}20\times10^{-5}$	$7{,}53\times10^{-7}$
k_7	$8{,}67\times10^{-1}$	6,61	2,31
k_8	$8{,}45\times10^{-3}$	$4{,}92\times10^{-2}$	$1{,}21\times10^{-2}$
k_9	3,75	$1{,}37\times10^{-1}$	$2{,}76\times10^{1}$
k_{10}	4,96	$2{,}12\times10^{1}$	$1{,}85\times10^{1}$
k_{11}	$7{,}87\times10^{1}$	$4{,}85\times10^{-1}$	$1{,}89\times10^{1}$
k_{12}	$5{,}96\times10^{-1}$	3,84	$6{,}22\times10^{-1}$
k_{13}	5,20	$4{,}50\times10^{-1}$	9,77
k_{14}	$7{,}35\times10^{-1}$	5,44	3,52
k_{15}	$2{,}19\times10^{-4}$	$1{,}31\times10^{-3}$	$1{,}27\times10^{-3}$
k_{16}	$3{,}80\times10^{-8}$	$6{,}24\times10^{-6}$	$5{,}68\times10^{-4}$
k_{17}	$4{,}51\times10^{-3}$	$2{,}99\times10^{-4}$	1,35
k_{18}	$2{,}87\times10^{-5}$	$1{,}57\times10^{-4}$	$1{,}49\times10^{-4}$
k_{19}	$1{,}85\times10^{-3}$	$9{,}83\times10^{-5}$	$1{,}14\times10^{-1}$
k_{20}	$5{,}84\times10^{-8}$	$2{,}74\times10^{-7}$	$8{,}25\times10^{-8}$
k_{21}	0,00	0,00	0,00
k_{22}	$8{,}83\times10^{-4}$	$4{,}61\times10^{-3}$	$2{,}51\times10^{-3}$
k_{23}	$4{,}47\times10^{-6}$	$8{,}26\times10^{-6}$	$6{,}80\times10^{-5}$
k_{24}	$3{,}35\times10^{-4}$	$3{,}99\times10^{-3}$	$3{,}89\times10^{-2}$
k_{25}	$2{,}61\times10^{-2}$	$1{,}73\times10^{-1}$	$2{,}99\times10^{-1}$

[a]El color rojo indica el de mayor contribución, el azul el segundo en mayor contribución y el verde el tercero.

En estos resultados se puede observar que la reacción más importante es la número 11, debido a que es la que contribuye mayoritariamente a Ψ_1 ($\sim 76\,\%$), además su contribución es muy superior a la de la reacción 10. Este resultado valida la suposición realizada por Vardanyan. Otras reacciones que contribuyen de manera relevante, organizadas en orden decreciente de importancia, son las número 13, 10, 9, 5 y 4. Este conjunto de reacciones resaltan la importancia del radical $OH\cdot$ dentro de la reacción, ya que es éste el principal agente oxidante del formaldehído (reacción 5). Además, las reacciones 4, 11 y 13 resultan ser las principales fuentes de producción de esta especie. De otro lado, se observa que la reacción 9 compite con la 11 en el consumo del radical $HO_2\cdot$, especie que ha evidenciado ser el principal agente oxidante del monóxido de carbono. A través de Ψ_2 se observa que las reacciones que más contribuyen son las número 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 12 y 14. Este conjunto de reacciones englo-

ba las principales reaccciones de consumo y producción de las especies altamente reactivas $HCO\cdot$,H_2O_2, $H\cdot$ y $HO_2\cdot$. Por último, en Ψ_3 se observa que las reacciones que contribuyen, en su mayoría, son las mismas reacciones que previamente se habían mencionado, pero se hace un énfasis especial en las reacciones 17 y 13, las cuales toman importancia, según los resultados de la matriz $\bar{\mathbf{F}}$, a tiempos posteriores a 0,200 y 0,201 s. Estas reacciones corresponden a las de mayor producción (13) y consumo (17) de la especie $O\cdot$, especie que durante el proceso de ignición tiene un papel muy importante en la oxidación del formaldehído.

La información presentada en la tabla **2-6** permite eliminar los pasos irrelevantes del mecanismo. Para esto, se consideran aquellas reacciones que no contribuyen de manera significativa a los tres componentes principales. Se considera una reacción significativa, si su contribución es $\geq 1\times10^{-3}\,\%$ en los Ψ_n seleccionados como relevantes. Con base en esto, las reacciones 6, 8, 15, 16, 18, 20, 21, 22, 23 y 24 pueden ser eliminadas. La tabla **2-7** muestra el mecanismo final luego de eliminar las reacciones mencionadas. Esta reducción del mecanismo es del 40 % con respecto al mecanismo original.

Tabla 2-7.: Mecanismo reducido de la oxidación del formaldehído en presencia de monóxido de carbono.

No.	Reacción	Constante cinética
1	$CH_2O + O_2 \longrightarrow HCO\cdot + HO_2\cdot$	$2{,}90\times10^{-20}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
2	$HCO\cdot + O_2 \longrightarrow HO_2\cdot + CO$	$1{,}00\times10^{-13}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
3	$HO_2\cdot + CH_2O \longrightarrow H_2O_2 + HCO\cdot$	$5{,}70\times10^{-14}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
4	$H_2O_2 + M \longrightarrow 2\,OH\cdot + M$	$6{,}66\times10^{-18}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
5	$OH\cdot + CH_2O \longrightarrow H_2O + HCO\cdot$	$1{,}60\times10^{-10}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
6	$H_2O_2 \xrightarrow{wall}$ Destrucción	$1{,}05\times10^{2}$ s^{-1}
7	$2\,HO_2\cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$3{,}00\times10^{-12}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
8	$OH\cdot + CO \longrightarrow CO_2 + H\cdot$	$3{,}30\times10^{-13}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
9	$HO_2\cdot + CO \longrightarrow CO_2 + OH\cdot$	$1{,}20\times10^{-15}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
10	$H\cdot + CH_2O \longrightarrow H_2 + HCO\cdot$	$2{,}70\times10^{-12}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
11	$H\cdot + O_2 \longrightarrow OH\cdot + O\cdot$	$5{,}51\times10^{-14}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
12	$H\cdot + O_2 + M \longrightarrow HO_2\cdot + M$	$1{,}00\times10^{-32}$ moléculas^{-2} cm^6 s^{-1}
13	$O\cdot + CH_2O \longrightarrow OH\cdot + HCO\cdot$	$1{,}00\times10^{-10}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
14	$H\cdot + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + OH\cdot$	$5{,}90\times10^{-12}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}
15	$H\cdot + HO_2\cdot \longrightarrow H_2 + O_2$	$4{,}50\times10^{-11}$ moléculas^{-1} cm^3 s^{-1}

Los resultados de las curvas de concentración en función del tiempo, para el mecanismo reducido, se muestran en la figura **2-4**, en la cual se observa que el comportamieno general del mecanismo original, figura **2-3**, se mantiene a pesar de haber eliminado una gran cantidad de pasos.

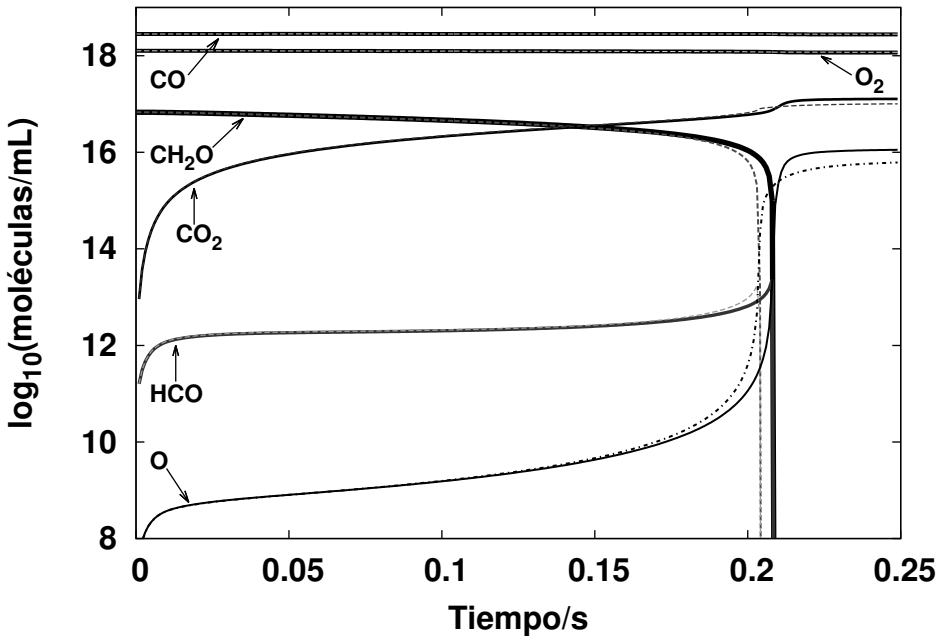

Figura 2-4.: Comparación de las curvas de concentración en función del tiempo obtenidas con el mecanismo original (líneas sólidas) y el reducido (líneas punteadas) para las especies CH_2O, O_2, $HCO\cdot$, CO_2 y $O\cdot$

2.3.3. Modelo de remoción de Cr(VI) con compost

La viabilidad del uso de compost obtenido a partir de la estabilización de residuos de clavel como sistema remediador de Cr(VI) en soluciones acuosas fue estudiado por Vargas[86]. Los principales resultados obtenidos que conciernen a la cinética del proceso se enuncian a continuación:

- El fenómeno de remoción del Cr(VI) es netamente fisicoquímico, por lo que no hay efecto metabólico de los microorganismos.
- La disminución de la concentración de los iones H^+ y de Cr(VI) sigue una cinética de orden 2.
- El cromo es adsorbido sobre la superficie del compost.
- La adsorción sigue un modelo tipo Langmuir.

A partir de los resultados enunciados, Vargas *et al.*[84] propusieron un modelo que describe la remoción de Cr(VI) con compost, el cual se ilustra en la tabla **2-8**. Según este modelo, la remoción del Cr(VI) puede ocurrir por dos rutas: reducción directa y reducción acoplada a adsorción. La primera ruta implica la reducción del Cr(VI) a Cr(III) por parte de grupos electrodonores de la superficie sin que este sea adsorbido, mientras que la segunda ruta

implica primero la adsorción de Cr(VI) en la superficie y luego su reducción y desorción. Por último, el modelo también contempla la adsoción del Cr(III) obtenido en el proceso, sobre la superficie del compost.

Tabla 2-8.: Mecanismo propuesto para la remoción de Cr(VI) con compost de acuerdo a la referencia [84].

No.	Reacción	k_f	k_b
1	$S_{red} + H^+ \rightleftharpoons S_{red}H^+$	8×10^{-3}	$1,9 \times 10^{-3}$
2	$S_{red}H^+ + Cr(VI)_{(ac)} \rightleftharpoons S_{red}HCr(VI)^+_{ads}$	$2,85 \times 10^3$	1×10^{-3}
3	$S_{red}HCr(VI)^+_{ads} \rightleftharpoons S_{ox}HCr(III)^+_{ads}$	$1,9 \times 10^3$	1×10^{-3}
4	$S_{ox}HCr(III)^+_{ads} \rightleftharpoons S_{ox}H^+ + Cr(III)_{(ac)}$	1×10^{-3}	1×10^{-3}
5	$S_{red}H^+ + Cr(VI)_{(ac)} \rightleftharpoons S_{ox}H^+ + Cr(III)_{(ac)}$	1×10^2	1
6	$S_2 + Cr(III)_{(ac)} \rightleftharpoons S_2Cr(III)_{(ads)}$	1×10^3	1×10^{-2}
7	$S_{red} + H^+ \longrightarrow S_d$	$2,67 \times 10^{-2}$	

Las condiciones óptimas de remoción de Cr(VI) con compost encontradas por Vargas fueron: 10 g de adsorbente por litro de solución contaminada con Cr(VI), agitación circular durante un período de 3 horas en un intervalo de concentración inicial de Cr(VI) de 3 a 200 mg L^{-1} y un pH de 2.0. La figura **2-5** ilustra cómo el modelo predice la disminución de la concentración de Cr(VI), partiendo de una concentración inicial de 50 mg L^{-1} y, también como disminuye la concentración de H^+, cuando inicialmente el pH es de 2.

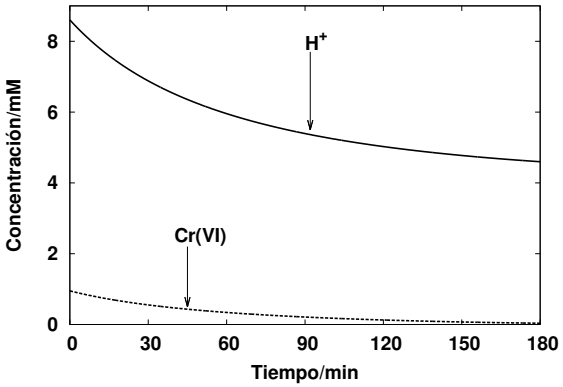

Figura 2-5.: Concentración en función del tiempo de las especies H^+ y Cr(VI) según el modelo de la tabla **2-8**.

Las sensibilidades normalizadas de la concentración del Cr(VI) y del Cr(III) con respecto a las reacciones más importantes se muestran en las figuras **2-6**I y **2-6**II, respectivamente. En este caso se consideraron relevantes aquellas reacciones que presentaron sensibilidades normalizadas por encima de 0,01. Según la figura **2-6**, las reacciones más importante son las paralelas 1 y 7, ya que hay una competencia entre la protonación de la superficie y la

degradación de la misma. Es preciso aclarar en este punto que la remoción del Cr(VI) requiere la protonación previa de la superficie del compost, de ahí la importancia de estos dos pasos (1 y 7). Además, se logra establecer que la ruta de reacción por la cual el Cr(VI) es removido, principalmente a través de la reducción directa sin adsorción, un aporte importante a la discusión sobre este mecanismo, ya que existe controversia al respecto [3, 5, 60].
Finalmente, el análisis de la matriz $\bar{\mathbf{F}}$, a los 2880 s y usando PCA, mostró que 5 componentes explican el 99,14 % de la varianza acumulada y que las reacciones reversas de 2 y 4 no contribuyen en absoluto, lo que implica que la adsorción de Cr(VI) y la oxidación de Cr(VI) sin adsorción se pueden considerar como pasos irreversibles.

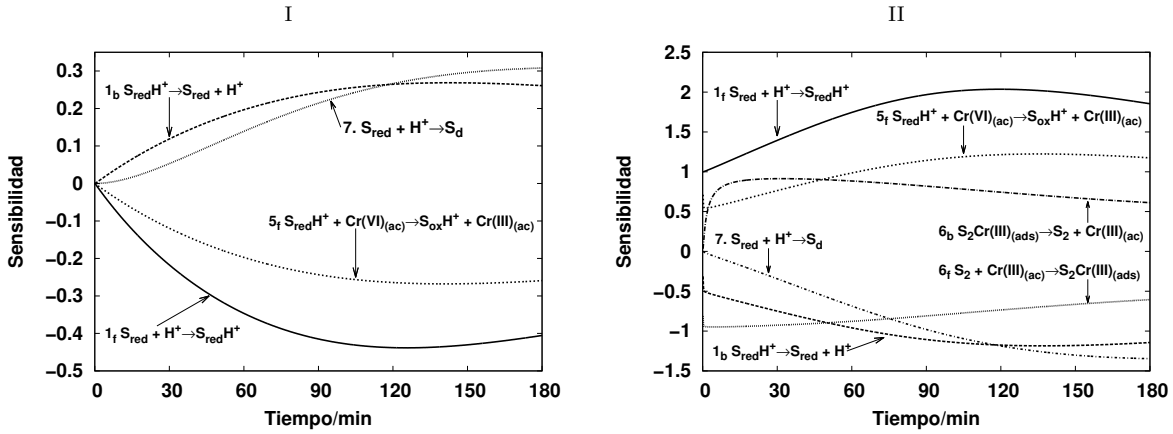

Figura 2-6.: Evolución a través del tiempo de los coeficientes de sensibilidad normalizados de la concentración de I, Cr(VI); y II, Cr(III), con respecto a las reacciones más importantes del modelo de la tabla **2-8**.

2.4. Conclusiones

Se desarrolló un paquete computacional que permite analizar detalladamente la cinética de un mecanismo de reacción. El paquete está basado en el cálculo de las sensibilidades locales, usando la aproximación de las diferencias finitas. La comparación de los coeficientes de sensibilidad obtenidos con el paquete desarrollado en este trabajo y aquellos reportados en la literatura para los mecanismos de la pirólisis del etano y la oxidación del CH_2O en presencia de CO, permitieron validar la confiabilidad de los datos obtenidos por el paquete elaborado.
Por otra parte, la aplicación del paquete computacional a reacciones sencillas mostró la gran utilidad del análisis de sensibilidad, ya que fue posible analizar en detalle tres mecanismos de reacción, y establecer en ellos las reacciones más importantes, identificar las principales rutas de reacción del mecanismo o de una especie en específico, y examinar cómo la velocidad de una reacción afecta el consumo o la producción de un especie. Más aun, al acoplar este

algoritmo con técnicas de análisis multivariado, en particular PCA, se logró reducir un mecanismo de reacción, sin alterar su comportamiento cualitativo general.

3. Modelamiento suave utilizando resolución de curvas

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos tras realizar un estudio cinético utilizando espectrofotometría UV/Vis del oscilador de bromato no catalizado (Uncatalyzed Bromate Oscillator, UBO) usando fenol como sustrato orgánico. Los espectros tomados durante todo el proceso de reacción se estudiaron usando el análisis multivariado por resolución de curvas. El UBO fue estudiado bajo diferentes concentraciones iniciales de los reactivos, y sus espectros de absorbancia UV/VIS en función del tiempo fueron ordenados en forma matricial. El número de especies presentes en cada espectro fue establecido por descomposición de valores singulares y por el parámetro de ajuste residual. La información sobre las diferentes especies químicas, en relación a sus espectros y perfiles de concentración, fue obtenida mediante la resolución de curvas por mínimos cuadrados alternantes. Estos resultados muestran la presencia de cuatro especies: dos intermediarios y dos productos. Los productos fueron identificados como o-quinona y 4,4'-difenoquinona, mientras que los intermediarios no pudieron ser identificados usando este procedimiento.

3.1. Introducción

Los "osciladores impulsados por bromato" son aquellos osciladores químicos que involucran al ion bromato como agente oxidante en una solución muy ácida. Este tipo de osciladores se pueden clasificar en dos tipos: catalizados[54] y no catalizados[40, 56]. La primera clase contiene un ion metálico y un substrato orgánico, como en el caso de la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ), la reacción oscilante más famosa y más estudiada[22, 24], y que consiste en la oxidación del ácido cítrico o malónico por el ion bromato en presencia de un catalizador redox, p. ej. Ce^{4+}/Ce^{3+}.

Por otra parte, los osciladores no catalizados, mejor conocidos como osciladores de bromato no catalizados (UBO, de su sigla en inglés), no necesitan un ion metálico como catalizador; en cambio, ellos emplean un substrato orgánico que usualmente es un derivado del fenol o de la anilina[56] y que además juega un papel complejo dentro del mecanismo de la reacción[58, 29]. Para explicar este comportamiento se han planteado muchos mecanismos[57, 31, 29, 45], pero el más satisfactorio es el de György, Varga, Field, Körös y Ruoff (GVFKR)[29], el cual emplea el 1-hidroxi-2-[2-(metilamino)]benceno (HMP) como sustrato orgánico modelo.

No obstante, la reacción prototipo del UBO corresponde al sistema Bromo-Fenol (UBO-fenol), del cual aún no se ha propuesto un mecanismo de reacción razonable. Orbán *et al.*[58] analizaron minuciosamente los intermediarios y productos formados durante la reacción a través de cromatagrafía líquida de alta eficiencia (HPLC, de su sigla en inglés). Estos autores identificaron la o-quinona como el principal producto de la reacción, y el catecol, la hidroquinona y compuestos bromofenólicos como intermediarios estables. Adicionalmente, ellos sugirieron la 4,4'-difenoquinona como un posible producto de la reacción. La figura **3-1** ilustra las especies identificadas por estos autores. Además, Orbán encontró que durante el período de inducción de la reacción el fenol es bromado, de manera que al reemplazar el fenol por sus derivados bromados en las mismas condiciones experimentales, encontraron que el período de inducción decrece significativamente. Sin embargo, toda esta información obtenida a través de HPLC solamente es de carácter cualitativo, e incluso al usar esta técnica *ex situ* no es posible obtener información cinética, lo que dificulta la elucidación del mecanismo de reacción.

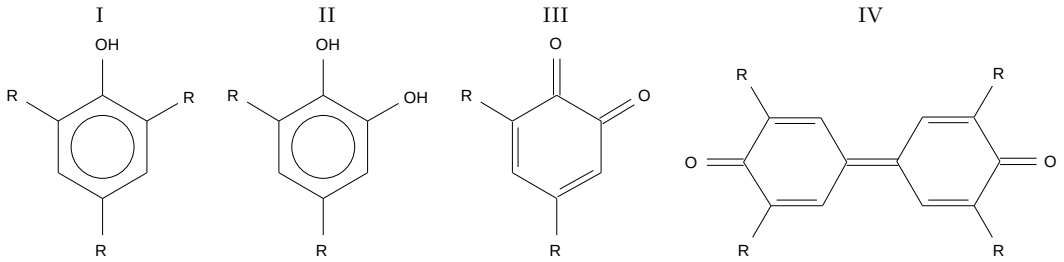

Figura 3-1.: Algunos intermediarios (I, II) y productos (III, IV) del oscilador UBO-phenol donde R puede ser Br or H.

En cuanto a las técnicas *in situ*, se han empleado varias para estudiar el UBO, pero la falta de selectividad de algunas de ellas hace difícil obtener conclusiones indiscutibles de los experimentos. Entre las técnicas *in situ* que se han usado se encuentran la espectrofotometría UV/VIS[39], la calorimetría[53] y, la más empleada, la potenciometría usando electrodos de platino[41, 23, 1, 39, 2, 72] o selectivos a iones bromuro[23, 39, 2]. El problema de las técnicas potenciométricas redox usadas en el UBO, es que no se puede asociar el origen del potencial redox de las oscilaciones, de forma tan clara como en el caso de los sistemas catalizados con Ce, Fe u otros metales. Además, la interferencia del medio altamente pasivante (sobre el electrodo), es una gran desventaja de estas técnicas potenciométricas[12]. Ahora, y quizá sorpresivamente, la espectrofotometría UV/VIS no ha sido suficientemente utilizada. Esto se debe, en parte, a la formación de un sólido que causa turbidez en el medio de la reacción, y que afecta las medidas espectrofotométricas. La naturaleza de este sólido no es clara pero se piensa que es un polímero orgánico generado a partir de quinonas e hidroquinonas[51].
De otra parte, la espectrofotometría UV/VIS es una técnica fácil de usar, sus datos espectrales pueden ser fácilmente entendidos y analizados y, adicional a esto, durante los últimos

años las aproximaciones quimiométricas[27] como la resolución de curvas (Multivariate Curve Resolution, MCR)[43, 71, 30, 38, 37] permiten explotar profundamente la información espectral, ya que se hace uso de todas las medidas analíticas de manera simultánera y sobre todo el espectro, lo que permite resolver sistemas con un gran solapamiento espectral e, incluso, es posible ayudar a elucidar y validar un mecanismo de reacción.
Considerando los hechos mencionados anteriormente, el objetivo en este capítulo es estudiar el oscilador UBO-fenol mediante espectrofotometría UV/VIS, y aplicar MCR con mínimos cuadrados alternantes (MCR-Alternating Least Square, MCR-ALS) con el objetivo de poder obtener información cinética y espectral de más de una espcie. Esta información será útil para elucidar el mecanismo del UBO-fenol. Para lograr estos objetivos, el primer paso es encontrar un rango de concentración de los reactivos (fenol, bromato y ácido sulfúrico), en el que el sólido (que se forma a veces durante la reacción), no esté presente y que además las medidas espectrofotométricas sigan la ley de Lambert-Beer, permitiendo así la aplicación del MCR-ALS a los datos espectrofotométricos del UBO. Adicionalmente, se estudiará el UBO usando 2-bromofenol y 4-bromofenol como sustratos orgánicos para comprobar la hipótesis de Orbán, que indica que cuando estos compuestos son usados como sustratos orgánicos el mecanismo de reacción es enteramente el mismo del oscilador UBO-fenol. Está hipótesis será verificada con MCR-ALS y la información obtenida ayudará a la elucidación del mecanismo del UBO-fenol.

3.2. Marco teórico

Los llamados métodos de modelamiento suave o métodos libres, son aquellos que no se basan en un modelo químico o físico, sino solamente en restricciones físicas, por ejemplo en que las concentraciones o las absortividades molares sean siempre positivas. Estos métodos tienden a ser significativamente menos robustos que los métodos duros (Capítulo 4), pero a pesar de esta limitante son una herramienta muy poderosa que permite el desarrollo de un modelo cinético. Además, no se ven afectados de manera significativa por inconsistencias intrumentales o reacciones que no se incluyan dentro del modelo químico.
Dentro de los métodos de modelación suave se encuentra el análisis factorial por ventanas (WFA, de su sigla en inglés), el análisis factorial por transformaciones de objetos iterativos (ITTFA, de su sigla en inglés) y la resolución de curvas por mínimos cuadrados alternantes (MCR-ALS)[43, 71, 30, 38, 37] (otros métodos pueden ser consultados en la referencia [27]). El MCR-ALS es el método más usado y el mejor establecido[66]; en la siguiente sección se explica en que consiste el MCR-ALS.

3.2.1. Resolución de curvas por mínimos cuadrados alternantes

La ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia total, y_λ, de una solución a una longitud de onda particular, λ, es la suma de todos los n componentes que absorben, $A_1, A_2, \ldots, A_n$,

cuyas absortividades molares son $\varepsilon_{1,\lambda}, \varepsilon_{2,\lambda}, \ldots, \varepsilon_{3,\lambda}$. Por consiguiente se obtiene la siguiente relación lineal:

$$y_\lambda = [A_1]\varepsilon_{1,\lambda} + [A_2]\varepsilon_{2,\lambda} + \cdots + [A_n]\varepsilon_{n,\lambda} \tag{3-1}$$

si se mide la absortividad molar en todo el espectro, por ejemplo UV-VIS y en función del tiempo, la ecuación 3-1 se puede escribir en notación matricial:

$$\mathbf{Y}_{(r\times c)} = \mathbf{C}_{(r\times n)}\mathbf{S}^T_{(n\times c)} + \mathbf{E}_{(r\times c)} \tag{3-2}$$

donde $\mathbf{C}$ es la matriz de concentración de los n componentes puros, $\mathbf{S}^T$ la matriz de absortividades molares de los respectivos espectros puros, $\mathbf{Y}$ la matriz de absorbancias cuyas filas (r) son los espectros medidos a diferentes tiempos y sus columnas (c) las absorbancias medidas a diferentes longitudes de onda, y $\mathbf{E}$ la matriz de residuales o errores experimentales. El objetivo del MCR-ALS es descomponer la matriz $\mathbf{Y}$ en sus respectivos componentes, $\mathbf{C}$ y $\mathbf{S}^T$. Esta descomposición se realiza tomando como punto de partida bien sea la matriz $\mathbf{C}$ o la matriz $\mathbf{S}^T$. Si $\mathbf{C}$ es el punto de partida, la matriz $\mathbf{S}^T$ se calcula con la ecuación (3-3),

$$\hat{\mathbf{S}} = \mathbf{Y}^T\mathbf{C}\left(\mathbf{C}^T\mathbf{C}\right)^{-1} = \mathbf{Y}^T\mathbf{C}^+ \tag{3-3}$$

pero si el punto de partida es $\mathbf{S}^T$ la solución es la ecuación (3-4),

$$\hat{\mathbf{C}} = \mathbf{Y}^T\mathbf{S}\left(\mathbf{S}^T\mathbf{S}\right)^{-1} = \mathbf{Y}^T\mathbf{S}^+ \tag{3-4}$$

siendo $\mathbf{S}^+$ y $\mathbf{C}^+$ las matrices pseudoinversas y $\hat{\mathbf{S}}$ y $\hat{\mathbf{C}}$ las matrices calculadas. Del producto de $\hat{\mathbf{C}}$ y $\hat{\mathbf{S}}^T$ se obtiene la matriz de datos originales calculada, $\hat{\mathbf{Y}}$. Esta matriz, calculada, se vuelve a descomponer con las ecuaciones (3-3) y (3-4), generando nuevos valores de $\hat{\mathbf{C}}$ y $\hat{\mathbf{S}}$. Entonces, el proceso se repite y se alterna continuamente hasta que se encuentre convergencia, lo cual ocurre al minimizar la suma de los cuadrados, ssq, de la matriz de residuales, $\mathbf{R} = \mathbf{Y} - \hat{\mathbf{Y}}$, según la siguiente ecuación:

$$ssq = \sum_{i=1}^{r}\sum_{j=1}^{c} r_{i,j}^2 \tag{3-5}$$

Estimaciones iniciales

Como todos los métodos iterativos, la calidad de los resultados finales del MCR-ALS depende de los valores inciales. La información de partida necesaria para iniciar el algoritmo es el número de especies involucradas en el proceso y los perfiles cinéticos o espectros de absorbancia de las respectivas especies; existen varias herramientas matemáticas diseñadas para determinarlos[88, 27, 38]. Un buen método de partida es conocer el sistema profundamente y *a priori*: número de especies, espectros de absorbancia o perfiles cinéticos de las respectivas especies u otras que correspondan. Esto reduce las ambigüedades en los resultados finales obtenidos (sección 3.2.1).

Desafortunadamente, está información no siempre esta disponible, y por tanto, debe ser estimada inicialmente. Lo primero es obtener el número de especies, lo cual se hace, generalmente, mediante un análisis de rango de la matriz, en el que se determina el número de columnas y filas que son linealmente independientes, lo que a su vez se establece realizando una descomposición por valores singulares (Singular Value Descomposition, SVD)[82]. Para estimar los perfiles de concentración en función del tiempo, gran parte de las herramientas desarrolladas se basan en el SVD, como el análisis evolutivo de factores (Evolving Facto Analysis, EFA)[47]. De otra parte, las herramientas que permiten estimar los espectros puros se basan en encontrar disimilitudes en los espectros medidos a lo largo de todo el proceso, como el caso del análisis por proyecciones ortogonales (Orthogonal Projection Analysis, OPA)[68] y SIMPLISMA[89].

Ambigüedades en MCR

Las ambigüedades se definen como el conjunto de soluciones que cumplen con las restricciones aplicadas y presentan un buen ajuste a los datos esperimentales. De esta definición se puede sacar la principal ambigüedad: la no unicidad de las soluciones[28]. Las multiples soluciones pueden deberse a ambigüedades por intensidad o por rotación. La primera se relaciona con problemas de escalamiento y se puede superar multiplicando la solución por un factor apropiado de ajuste, mientras que la segunda resulta ser la más problemática por la robustez y la interpretación de los resultados[66]. La manera usual de explicar la ambigüedad por rotación es a través de la descomposción correspondiente a la ecuación (3-2), ya que puede ser escrita como

$$\mathbf{Y} = \mathbf{C}\left(\mathbf{R}\mathbf{R}^{-1}\right)\mathbf{S}^{T} + \mathbf{E} \tag{3-6}$$

$$\mathbf{C}' = \mathbf{C}\mathbf{R} \tag{3-7}$$

$$\mathbf{S}'^{T} = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{S}^{T} \tag{3-8}$$

donde $\mathbf{R}$ es una matriz de rotación, siendo las matrices $\mathbf{C}'$ y $\mathbf{S}'^{T}$ rotablemente equivalentes a las matrices reales $\mathbf{C}$ y $\mathbf{S}$. La descomposición de $\mathbf{Y}$ basada en $\mathbf{C}'$ y $\mathbf{S}'^{T}$ produce los mismos residuales que la descomposición basada en $\mathbf{C}$ y $\mathbf{S}$ y, además, si $\mathbf{R}$ resulta ser una matriz diagonal, se afecta no solamente la escala sino también la forma de los espectros y de los perfiles de concentración.

3.3. Materiales y métodos

3.3.1. Reactivos

Todos los reactivos usados en este estudio fueron grado analítico. El fenol (99 %), 2-bromofenol (98 %) y 4-bromofenol (99 %) fueron comprados de la casa Sigma-Aldrich Co., el ácido sulfúrico (98 %) de Merck y el bromato de potasio (99.5 %) de Carlo Erba.

3.3.2. Instrumentación y software

Los datos espectrofotométricos UV/VIS fueron obtenidos usando un espectrofotómetro de arreglo de diodos (Ocean Optics), y utilizando una celda de cuarzo de 10 mm de diámetro. El software OOIBase32 fue usado para grabar los espectros UV/VIS de las muestras de reacción con una resolución espectral de 0,36 nm, utilizando un rango de 310,36 a 550,12 nm. Los cálculos fueron realizados en **R** (The R foundation for statistical computers, versión 2.14.1)[64]. La resolución de curvas multivariada fue utilizada de acuerdo a las funciones del paquete **ALS**[52]. El algoritmo OPA fue implementado de acuerdo al código presentado en la referencia [88]. Otros códigos adicionales fueron escritos en **R** por el autor y empleados para el procesamiento de datos.

3.3.3. Procedimiento experimental

Las soluciones de $KBrO_3$ (0,150 mol L^{-1}), fenol (0,150 mol L^{-1}), 2-bromofenol (0,0345 mol L^{-1}) y 4-bromofenol (0,0500 mol L^{-1}) se preparon en agua desionizada. En la mezcla de reacción los substratos orgánicos fueron siempre $1,00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}. La tabla **3-1** muestra las concentraciónes finales de H_2SO_4 y $KBrO_3$ empleadas en cada mezcla de reacción. Cuando se empleó 2-bromofenol y 4-bromofenol solamente se realizó el primer experimento (Y_1). La concentracion de los reactivos se estableció a partir de lo descrito en la literatura[56] y con base en estudios preliminares. Cada reacción comenzó una vez la solución del substrato orgánico se adicionó a la mezcla $KBrO_3$-H_2SO_4. Esta mezcla de reacción fue agitada constantemente a 650 rpm y a 18 °C. Los espectros ultravioleta fueron grabados justo después de que la mezcla fuera hecha ($t = 0$), y obtenidos cada 2 segundos hasta un tiempo total de 42 minutos.

Tabla 3-1.: Concentraciones de los reactivos en cada una de las mezclas de reacción. La concentración del substrato orgánico fue $1,00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} en todos los casos.

Nombre de la matriz	H_2SO_4 (mol/L)	$KBrO_3$ (mol/L)
Y_1	0,50	0,030
Y_2	0,50	0,070
Y_3	1,5	0,030
Y_4	1,5	0,070

3.3.4. Procedimiento quimiométrico

Todos los espectros guardados durante la reacción se colocaron en una matriz de datos $\mathbf{Y}(\mathbf{r} \times \mathbf{c})$ donde r es el número de espectros (uno por cada unidad de tiempo) y c es el número de longitutes de onda en cada espectro, siendo $r = 1280$ y $c = 666$.
El número de componentes involucrados (n) en los datos experimentales se determinó por la descomposición por SVD y utilizando el método propuesto por Olivieri[55], el cual considera

los residuales del ajuste dados por:

$$S_{fit} = \sqrt{\frac{ssq}{r \times c \times k}} \tag{3-9}$$

donde k es el número de matrices, y ssq es la suma de los errores al cuadrado de la matriz de residuales (**E**):

$$ssq = \sum_{i}^{r} \sum_{j}^{c} e_{ij}^2 \tag{3-10}$$

El parámetro S_{fit} como función del número de componentes se aproxima asintóticamente a un cercano a cero una vez se encuentra el número adecuado de componentes.
El algoritmo OPA fue aplicado para obtener conocimiento sobre los espectros de cada uno de los componentes. Esta información fue utilizada, posteriormente, como los valores iniciales para el análisis por MCR-ALS. En este modelamiento suave, la restricción de no tener valores negativos fue aplicada tanto a los espectros como a los perfiles cinéticos. De otra parte, y con el objeto de reducir la deficiencia de rango[4] y la ambigüedad[28] de los resultados obtenidos, todo el conjunto de reacciones del UBO-fenol de la tabla **3-1** fue arreglado inteligentemente en una matriz aumentada por columnas[73, 36, 69], y analizada mediante MCR-ALS utilizando como valores inciales el conjunto de espectros obtenidos por OPA. Los resultados del modelo se evaluaron con base en el parámetro de falta de ajuste (LOF, de su sigla en inglés):

$$\%LOF = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i}^{r} \sum_{j}^{c} (y_{ij} - y_{ij}^*)^2}{\sum_{i}^{r} \sum_{j}^{c} y_{ij}^2}} \tag{3-11}$$

donde y_{ij} y y_{ij}^* son los valores experimentales y calculados, respectivamente. La calidad de los resultados obtenidos por MCR-ALS se corroboró con un segundo parámetro, el porcentaje de varianza explicada (r^2), definido como:

$$r^2 = 100 \times \frac{\sum_{i}^{r} \sum_{j}^{c} \left(y_{ij}^*\right)^2}{\sum_{i}^{r} \sum_{j}^{c} y_{ij}^2} \tag{3-12}$$

3.4. Resultados y discusión

El estudio espectrofotométrico UV/VIS del oscilador UBO-fenol en una celda de 10 mm de camino óptico requiere un rango adecuado de concentraciones, según está descrito en la tabla **3-1**. Fuera de este rango de concentraciones no hubo proceso oscilatorio, y al emplear concentraciones más grandes de fenol, la ley de Lambert-Beer no se cumple y la mezcla

de reacción se torna turbia. La figura **3-2** muestra la secuencia espectral del UBO con fenol (figura **3-2**I), 2-bromofenol (figura **3-2**II) y 4-bromofenol (figura **3-2**III). Los diferentes conjuntos de datos muestran que se forma un pico en aproximadamente 390 nm para el fenol y el 4-bromofenol, mientras que para el 2-bromofenol dicho pico está alrededor de los 400 nm (una versión en 3D de estos gráficos se encuentra en el anexo). En los tres substratos, una vez el pico de absorción alcanza el máximo de absorbancia, este comienza a decrecer y cambia ligeramente, moviéndose hacia longitudes de onda más pequeñas. La figura **3-2** también muestra que el número de oscilaciones es diferente para cada uno de los substratos orgánicos, obteniéndose cinco oscilaciones para el fenol y tres para el 2-bromofenol y el 4-bromofenol. Estos resultados demuestran que la dinámica de la reacción cambia completamente tras cambiar el fenol por derivados bromados, contrario a lo afirmado por Orbán et. al. [58], quienes argumentaron que, en las condiciones antes descritas, se daba solamente la reducción del tiempo de inducción. Este hallazgo hace énfasis en el hecho de que la oxidación del fenol no solamente es por bromación, sino también por formación de radicales tales como el fenóxido, el cual aparece durante el período de inducción[57, 31, 29], y cuya formación depende del reactivo de partida, generando al final una cinética diferente si el reactivo inicial es diferente.

3.4.1. Análisis por MCR-ALS

Los resultados del analisis de la matriz de datos por SVD se muestran en la tabla **3-2**. En dicha tabla, cada valor propio se expresa como porcentaje del total de la suma de todos los valores propios. Tomando en consideración aquellos componentes cuyos valores están sobre el 1 %, se encuentra que la mezcla de reacción con fenol presenta dos especies que absorben, mientras las mezclas que contienen 2-bromofenol y 4-bromofenol tienen tres especies absorbentes. Por otra parte, los resultados encontrados a través del parámetro S_{fit} predicen que hay tres compuestos en todos los casos, como se muestra en la figura **3-3**.

Tabla 3-2.: Valores propios de los primeros seis componentes obtenidos por SVD, expresados como el porcentaje de la suma total de los valores propios de la matriz de datos de la mezcla de reacción Y_1 (tabla **3-1**).

Componente	C_6H_5OH	2-BrC_6H_4OH	4-BrC_6H_4OH
1	**88,69**	**88,78**	**92,58**
2	**7,71**	**6,58**	**4,17**
3	0,77	**2,91**	**1,60**
4	0,25	0,29	0,30
5	0,18	0,16	0,12
6	0,04	0,08	0,07

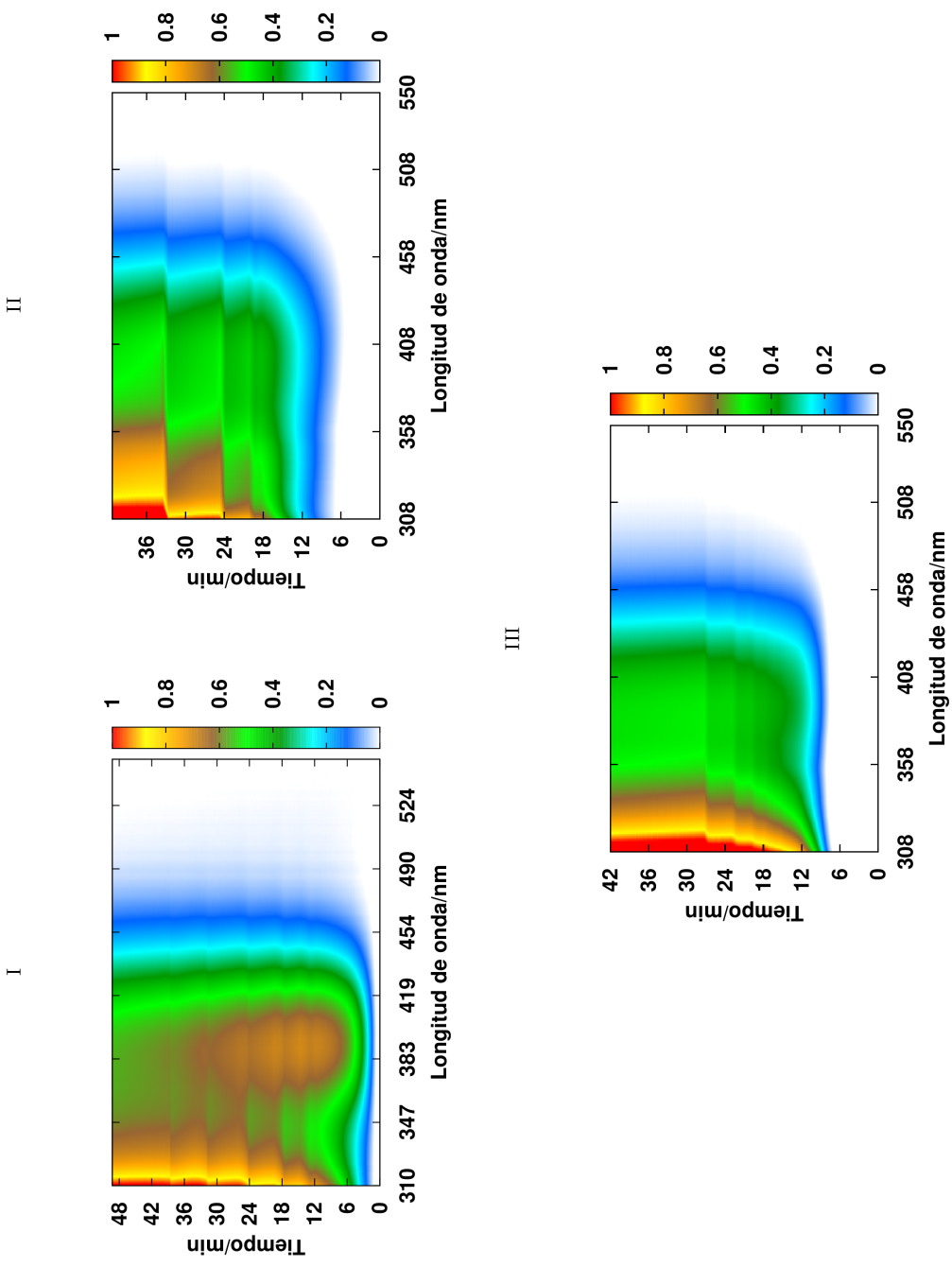

Figura 3-2.: Espectros del UBO en función del tiempo. (I) fenol, (II) 2-bromofenol y (III) 4-bromofenol. Substrato orgánico 0,0010 mol L^{-1}, $KBrO_3$ 0,03 mol L^{-1} y H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}. La escala de colores representa la absorbancia.

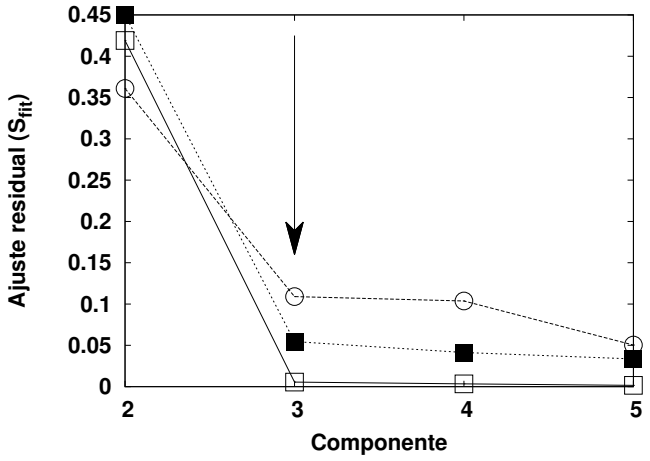

Figura 3-3.: El parámetro de ajuste, S_{fit}, como función del número de componentes. Fenol (□), 2-bromofenol (◯) y 4-bromofenol (■).

Teniendo en cuenta lo anterior, el estudio usando el algoritmo MCR-ALS se realizó la primera vez con dos componentes, y la segunda con tres. Los resultados al usar tres componentes mostraron que el tercer componente fue bastante cercano a cero a lo largo de toda la reacción, lo cual significa que el perfil cinético o espectral están muy solapados. Por esto, de aquí en adelante, la discusión será abordada solamente para el caso en que se usan dos componentes.

La figura **3-4** muestra los perfiles de concentración ($\mathbf{C}$) y los espectros ($\mathbf{S}^T$) calculados. Los porcentajes de LOF fueron aproximadamente 1 % para el fenol, y alrededor del 6 % para el 2-bromofenol y 4-bromofenol, y los porcentajes de varianza explicada, r^2, fueron siempre superiores al 99,5 %, como se muestra en la tabla **3-3**. En cada caso se identificó un componente claramente definido como un intermediario, y otro cuyo perfil cinético está relacionado con un producto. La producción de ambas especies comienza durante el período de inducción, donde el intermediario también alcanza su máximo de concentración. Después de que el proceso oscilatorio ha terminado, el producto deja de acumularse, ya que su absorbancia permanece aproximadamente constante a través del tiempo, como lo muestra la figura **3-4** en su parte inferior.

Las formas espectrales de ambas especies (intermediario y producto), al usarse el 4-bromofenol y el fenol como substrato orgánico, son similares con un mínimo cambio en la longitud de máxima absorbancia, como se muestra en la tabla **3-3**. En cambio, cuando se emplea el 2-bromofenol, las dos especies presentan un pico adicional cercano a 341 nm (ver figura **3-4**II, parte superior). Los anteriores resultados y otros datos de interés sobre el sistema en estudio se resumen en la tabla **3-3**. Es importante hacer notar que los componentes previamente identificados como un intermediario y un producto pueden ser la mezcla de varios componentes químicos con diferentes estructuras moleculares pero espectros UV/VIS similares (figura **3-1**).

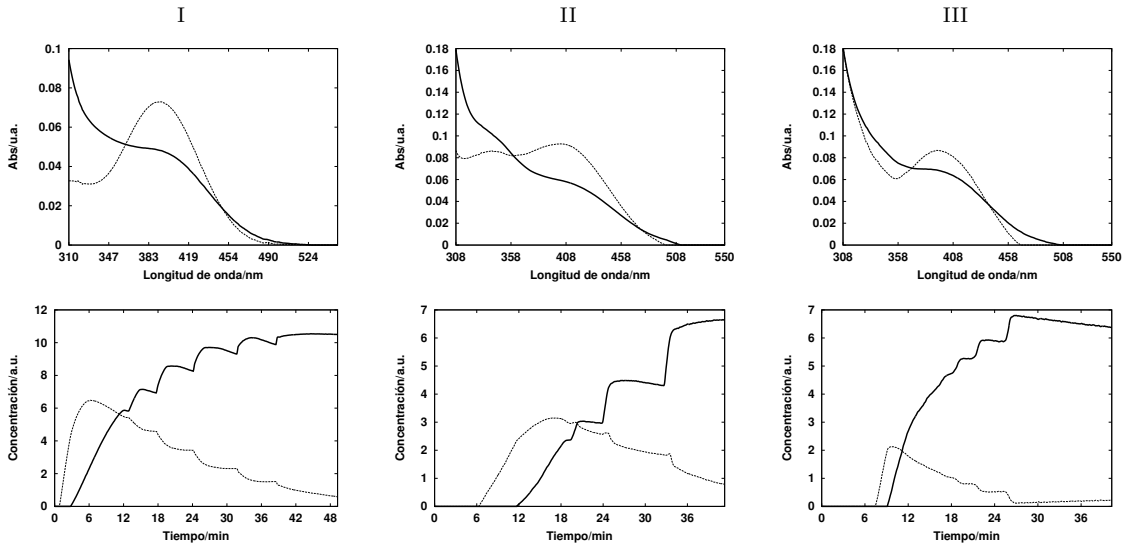

Figura 3-4.: Perfiles cinéticos (**C**, parte inferior) y sus respectivos espectros de absorbancia ($\mathbf{S}^T$, parte superior) obtenidos a través de MCR-ALS. (I) fenol, (II) 2-bromofenol y (III) 4-bromofenol. Las líneas sólidas y punteadas representan al primer y segundo componentes, respectivamente.

3.4.2. Análisis por MCR-ALS de la matriz aumentada

Las principales desventajas del MCR-ALS son la ambigüedad rotacional asociada con los perfiles obtenidos[28], y la deficiencia de rango de las matrices debido a la formación de multiples especies con perfiles espectrales y cinéticos similares[73, 36, 69]. La resolución

Tabla 3-3.: Resultados más destacados, obtenidos por MCR-ALS, para los tres substratos orgánicos: fenol, 2-bromofenol y 4-bromofenol usando las concentraciones de la mezcla de reacción Y_1 de la tabla **3-1**.

	C_6H_5OH	2-BrC_6H_4OH	4-BrC_6H_4OH
LOF %	1,203	6,016	6,889
r^2	99,986	99,638	99,525
Oscilaciones	5	3	3
Período de inducción / s	727	856	832
Tiempo de producción / s			
Intermediario	28	336	450
Producto	84	602	590
Máximo de absorbancia / nm			
Intermediario	394,5	341; 403	393
Producto	389,5	∼350; 400	390

de curvas multivariable de datos de segundo orden, aumentando la matriz a través de las columnas, permite mejores recuperaciones de los perfiles respecto al caso en el que solo se utiliza la matriz individual. Este tipo de arreglo de datos asume que el espectro de las especies comunes es igual en cada matriz[73], esto es, en cada experimento diferente que se usa para aumentar la matriz. En esta sección solamente se aumentará la matriz relacionada con el fenol, ya que los otros substratos (2-bromofenol y 4-bromofenol) no corresponden exactamente al mismo oscilador químico y por tanto no se cumple la premisa anterior.
El análisis por SVD de la matriz aumentada por columnas (Y_1;Y_2;Y_3;Y_4) se muestra en la tabla **3-4**, en donde se establece que son cuatro las especies que absorben. Estos resultados están de acuerdo con aquellos encontrados a través del parámetro S_{fit}, como se muestra en la figura **3-5**.

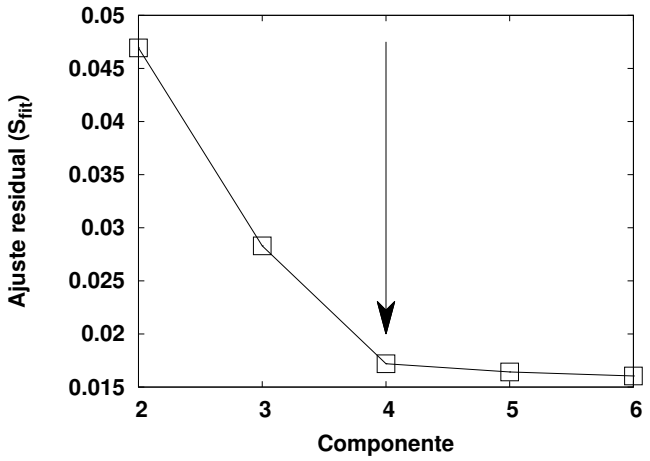

Figura 3-5.: Residual del ajuste, S_{fit}, como función del número de componentes para la matriz aumentada empleando fenol como substrato orgánico.

Los perfiles de concentración y espectros de absorbancia obtenidos por MCR-ALS aplicado a la matriz aumentada, se muestran en la figura **3-6**. El comportamiento en todas las mezclas

Tabla 3-4.: Valores propios expresados como porcentaje de la suma total para las matrices individuales (Y_x) y aumentadas ($Y_1; Y_2; Y_3; Y_4$) usando las condiciones experimentales de la tabla **3-1** y fenol como substrato orgánico.

Componente	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	$Y_1; Y_2; Y_3; Y_4$
1	**88,69**	**90,66**	**88,67**	**88,69**	**85,73**
2	**7,71**	**6,07**	**7,74**	**6,93**	**7,61**
3	0.77	0,78	0,95	**1,57**	**2,30**
4	0,25	0,19	0,16	0,11	**1,13**
5	0,18	0,10	0,10	0,09	0,54

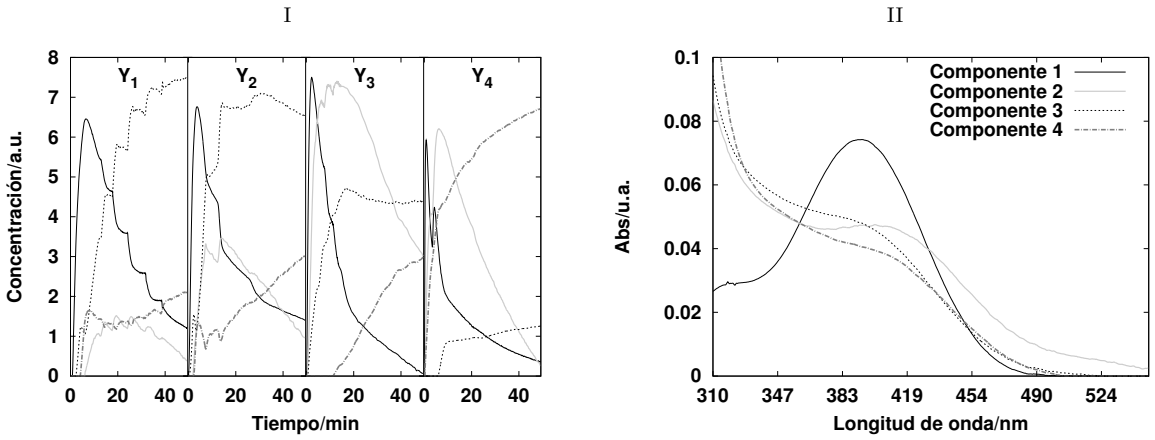

Figura 3-6.: Resolución simultánea del MCR-ALS para la matriz aumentada del UBO-fenol usando cuatro componentes. (I) perfiles cinéticos resueltos ($\mathbf{C}$) y (II) los respectivos espectros puros ($\mathbf{S}^T$).

de reacción es representado por dos intermediarios (componente 1 y 2) y dos productos (componente 3 y 4). Sin embargo, los perfiles cinéticos del cuarto componente no son tan claros en los experimentos Y_1 y Y_2 como lo son en los experimentos Y_3 y Y_4 (ver figura **3-6**). Estos experimentos tienen una concentración baja de ácido sulfúrico, lo que conlleva a reacciones más lentas que aquellos experimentos con una concentración alta de H_2SO_4 (Y_3 y Y_4). Este hecho, probablemente, implica el solapamiento del cuarto componente, tal vez debido al segundo componente. Como consecuencia de lo anterior, el MCR-ALS no puede resolver satisfactoriamente estos dos componentes. Adicionalmente, es importante mencionar que los resultados obtenidos por SVD indican que el cuarto componente tiene valores propios muy bajos, siendo esta tal vez la razón del comportamiento observado en la figura **3-6** (Y_1 y Y_2). De otra parte, la figura **3-6** muestra que todos los componentes son producidos durante el período de inducción, y que el tiempo durante el cual ellos se producen cambia de manera no lineal respecto al cambio de la concentración incial de los reactivos. Todo esto se ilustra con números en la tabla **3-5**.

3.4.3. Análisis espectral

Los espectros de los componentes tres y cuatro (los productos) fueron comparados con la o-quinona, la p-quinona y la 4,4'-difenoquinona, que son reconocidos como los productos principales, más probables, de la reacción. No se encontró coincidencia alguna con la p-quinona. En cambio, la o-quinona y la 4,4'-difenoquinona presentaron coincidencias satisfactorias, como se observa en la tabla **3-6**. Las longitudes de onda de máxima absorbancia encontradas, sugieren que el tecer y cuarto componentes son la o-quinona y la 4,4'-difenoquinona, respectivamente. Sin embargo, los intermediarios no se pudieron identificar con la misma certeza,

Tabla 3-5.: Resultados más destacados, obtenidos por MCR-ALS, para la matriz aumentada.

	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
Oscilaciones	5	2	3	1
Período de inducción / s	727	438	408	206
Tiempo de incio de producción de intermediarios y productos / s				
Componente 1^a	52	4	4	8
Componente 2^a	368	120	28	20
Componente 3^b	136	8	36	360
Componente 4^b	252	140	680	20

[a] Intermediario, [b] Producto

de manera que será necesaria más investigación para poder confirmar su naturaleza.

Tabla 3-6.: Comparación de los espectros obtenidos por MCR-ALS y algunos productos encontrados experimentalmente para el oscilador UBO-fenol.

Compuesto	Solvente	$\lambda_{max}(\log \varepsilon)$
o-quinona[33]	Et_2O	385(3.20), 580(1.47)
p-quinona[10]	H_2O	295(2.7), 425(1.4)
4,4'-difenoquinona[9]	C_6H_6	398.5(4.73)
Componente 1 → ¿?		393.5
Componente 2 → ¿?		409.6
Componente 3 → o-quinona		∼389
Componente 4 → 4,4'-difenoquinona		∼397

3.5. Conclusiones

Las medidas espectrofotométricas UV/VIS acopladas con la resolución de curvas multivariada (MCR) son una poderosa combinación que da luces durante los estudios de reacciones complejas, como es el caso del oscilador UBO-fenol. Este análisis quimiométrico aplica, solamente, si los datos cinéticos de absorbancia se encuentran por debajo de 1.2 u.a; lo que se logra, en el caso del oscilador estudiado y en una celda de 1 cm de camino óptico, cuando se tienen los siguientes intervalos de concentración: bromato de potasio 0,030 a 0,070 M, ácido sulfúrico 0,50 a 1,0 M y fenol $1,00 \times 10^{-3}$ M. En este rango de concentraciones, se encontró una gran variedad de dinámicas para la reacción UBO-fenol. También, bajo las condiciones que se acaban de mencionar, cuando se usan los *orto* y *para* bromofenoles en vez del fenol, el período de inducción se incrementa, contrario a lo propuesto por Orbán et.

al.[58]; y además, la dinámica de las reacciones cambia completamente.
Los resultados obtenidos con MCR-ALS aplicado al análisis simultáneo del UBO-fenol bajo diferentes condiciones experimentales, sugieren la existencia de cuatro especies orgánicas: dos productos y dos intermediarios cuyos perfiles cinéticos y espectrales fueron resueltos. Con respecto a los productos, estos fueron identificados como o-quinona (componente 3) y 4,4'-difenoquinona (componente 4). Sin embargo, en cuanto a los intermediarios, es necesario realizar más trabajo experimental para poder identificarlos con la misma certeza con que se han identificado los dos productos principales. Así, estos resultados muestran las ventajas del MCR-ALS para obtener información cinética y espectroscópica a partir de los datos UV/VIS del oscilador UBO-fenol. Este conocimiento es difícil de obtener usando las técnicas tradicionales (principalmente la potenciometría) que se han empleado para estudiar la reacción UBO-fenol.

4. Ajuste no lineal de parámetros

El análisis cinético de una reacción química reside esencialmente en su mecanismo de reacción, de manera que resulta imperativo identificar el conjunto de reacciones que lo conforman y sus respectivas constantes cinéticas, todo lo cual debe estar en concordancia con las evidencias experimentales y teóricas. El conjunto de reacciones puede ser grande o pequeño, y puede ser elucidado empleando la "intuición química". De otro lado, encontrar los valores de las constantes cinéticas de cada reacción elemental resulta ser una tarea más complicada, ya que ellas no son siempre fáciles de medir experimentalmente, ni de determinarse teóricamente[61, 59], además de que no se pueden establecer únicamente a partir de solo la "intuición química". Por estas razones se hace necesario el uso de herramientas que permitan ajustar las constantes cinéticas a una serie de medidas experimentales. En este sentido, los métodos basados en ajustes no lineales son una herramienta invaluable para el análisis cuantitativo de los datos cinéticos medidos. Su rango de aplicación va desde el ajuste a una línea recta hasta el análisis global de una serie de medidas de un proceso químico complejo. Estos métodos están basados en tres aspectos importantes: la recolección de datos que pueden ser de naturaleza univariada o multivariada, la elección o elaboración de un modelo y, por último, el algoritmo para ajustar los parámetros cinéticos a los datos experimentales. Es en este último punto en donde el algoritmo de Levenberg-Marquardt (ALM) ha probado ser el mejor [77, 46].

El objetivo del presente capítulo es presentar el programa `Karamazov`. Este programa, desarrollado por el autor, realiza el ajuste no lineal de los parámetros cinéticos de un modelo a partir de una serie de datos experimentales. El programa está escrito en `C++`, utiliza el ALM y puede ser empleado en series de datos univariados o multivariados (más detalles acerca del programa y su manejo pueden ser consultados en el anexo del presente documento, sección A.2). Las pruebas y aplicaciones del programa se presentan en este capítulo según la siguiente estructura: En primer lugar se explica el funcionamiento del ALM, luego se realiza la verificación del programa a usando el mecanismo de la pirólisis del etano[44] y, finalmente ser aplicado a datos experimentales, empleando en este caso el modelo de la remoción de Cr(VI) con compost[84] y el mecanismo de la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por Fe(III)[50].

4.1. Marco teórico

El ajuste no lineal de los parámetros cinéticos de un modelo químico implica un conjunto de valores de los parámetros bajo ciertas restricciones; por ejemplo, los parámetros no pueden tomar valores negativos. Además, los parámetros mencionados se pueden agrupar en una función objetivo que, en general, se busca minimizar. En nuestro caso concreto, la función objetivo es la matriz de residuales definida a continuación:

$$\mathbf{R}_{(t\times n)} = \mathbf{Y}_{(t\times n)} - \hat{\mathbf{F}}(\vec{k}, t)_{(t\times n)} \tag{4-1}$$

donde $\mathbf{R}$ es la matriz de residuales, $\mathbf{Y}$ la matriz de datos experimentales, $\hat{\mathbf{F}}(\vec{k}, t)$ los datos modelados, $\vec{k}$ el vector de los parametros, t corresponde al tiempo y n al número de especies. La matriz de los residuales se mínimiza de acuerdo al criterio de los mínimos cuadrados, ssq (Sum of Squares of the residuals, ssq), como se muestra en la siguiente fórmula:

$$ssq = \sum_{i}^{t}\sum_{j}^{n} r_{i,j}^2 \tag{4-2}$$

Los algoritmos más comunes para minimizar el problema por mínimos cuadrados a través de un ajuste no lineal son el de Gauss-Newton (GN) y el ALM. Estos algoritmos son métodos de gradiente, esto quiere decir que se basan en el cálculo de las derivadas de la función a ser optimizada, en este caso la matriz de residuales. Estos métodos se caracterizan también por ser iterativos, lo que implica que se requiere de valores inciales para cada uno de los parámetros ($\vec{k}_0$) y en cada iteración se calcula un vector de cambio $\Delta\vec{k}$ que mejora los valores del vector de los parámetros ($\vec{k}$). El cálculo de $\Delta\vec{k}$ se basa en la variación de la matriz de los residuales ($\mathbf{R}$) con respecto a cada uno de los parámetros. La forma en que varía la matriz $\mathbf{R}$ en función de los parámetros se puede expresar en una serie de Taylor:

$$\mathbf{R}(\vec{k} + \delta\vec{k}) = \mathbf{R}(\vec{k}) + \frac{\partial\mathbf{R}(\vec{k})}{\partial\vec{k}}\delta\vec{k} + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2\mathbf{R}(\vec{k})}{\partial\vec{k}^2}\delta\vec{k}^2 + \cdots \tag{4-3}$$

Usualmente solo se trabaja con los términos de primer de orden[27, 48, 63, 46], lo que conlleva a una aproximación que, si bien no es exacta, es fácil de manejar ya que al final, el sistema se reduce a la resolución de ecuaciones lineales. Basados en el método de Newton-Raphson, esta aproximación permite encontrar el vector $\Delta\vec{k}$ en cada iteracción al resolver el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\mathbf{J}^T\mathbf{J}\Delta\vec{k} = -\mathbf{J}^T\vec{k} \tag{4-4}$$

$$\Delta\vec{k} = -(\mathbf{J}^T\mathbf{J})^{-1}\mathbf{J}^T\vec{k} \tag{4-5}$$

donde $\mathbf{J}$ es la matriz jacobiana, que corresponde a la matriz de derivadas parciales, $\partial\mathbf{R}(\vec{k})/\partial\vec{k}$, mientras que la matriz $\mathbf{J}^T\mathbf{J}$, constituye una aproximación lineal a la matriz Hessiana ($\mathbf{H}$),

la matriz de segundas derivadas $\partial^2\mathbf{R}(\vec{k})/\partial\vec{k}^2$. Este método es el que se conoce como GN, y es notable por su rápida convergencia cuando los valores iniciales están cerca de la solución; sin embargo, cuando los parámetros están mal estimados, el método tiende a diverger. La contribución de Levenberg y Marquardt al GN es la adición del parámetro de Marquart (pm) a la diagonal de la matriz Hessiana. Si el método de GN comienza a diverger, el pm se aumenta, y si el método de GN comienza a converger, el pm se disminuye. A partir del ALM el vector $\Delta\vec{k}$ se calcula bajo el siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$(\mathbf{H} + pm\mathbf{I})\Delta\vec{k} = -\mathbf{J}^T\vec{k} \tag{4-6}$$

$$\Delta\vec{k} = -(\mathbf{H} + pm\mathbf{I})^{-1}\mathbf{J}^T\vec{k} \tag{4-7}$$

donde $\mathbf{I}$ es la matriz identidad. La aplicación del ALM al algoritmo de GN presenta dos consecuencias importantes: reduce el vector $\Delta\vec{k}$ y cambia su dirección. Esto hace que el ALM sea más estable que el de GN. De otra parte, el parámetro de Marquardt presenta varias versiones[27], sin embargo, el que usamos es el siguiente: el valor inicial del parámetro de Marquardt es 1, cuando el sistema comienza a diverger el parámetro se incrementa en 10, mientras que cuando converge se disminuye en 10. El criterio de convergencia puede ser el decrecimimiento de los ssq hasta un valor fijo, sin embargo resulta mejor utilizar el cambio relativo de los ssq definido según la ecuación (4-8), en donde el subíndice m representa la m-ésima iteración y μ el valor de convergencia que puede ser de 10^{-4} o 10^{-5}.

$$\left|\frac{ssq_{m-1} - ssq_m}{ssq_{m-1}}\right| \leq \mu \tag{4-8}$$

Dado que nuestro interés es la aplicación del ALM a la cinética química, es importante destacar que usualmente no es posible encontrar una solución analítica al conjunto de EDO, por lo que la matriz jacobiana debe ser calculada numéricamente. Un buen método para calcular la matriz jacobiana, y que ha sido ampliamente usado, es el de las *diferencias finitas*[27, 48, 63, 46], de manera que la matriz jacobiana queda definida de la siguiente forma:

$$\frac{\partial\mathbf{R}}{\partial k_j} \approx \frac{\mathbf{R}(\vec{k} + \Delta k_j) - \mathbf{R}(\vec{k})}{\Delta k_j} \tag{4-9}$$

Otro aspecto importante a resaltar en el cálculo de la matriz jacobiana, concierne al número de parámetros del modelo, ya que con j parámetros a ser ajustados se crean j matrices jacobianas, lo que conlleva a la formación de un tensor, el cual es una forma de arreglar las matrices pero que es poco práctica a la hora de manipular en una computadora. La forma más usada para resolver este problema[27, 63, 46] es vectorizando cada una de las matrices jacobianas, como se ilustra en la figura **4-1**, para posteriormenente arreglar todos estos vectores en una sola matriz. Este tratamiento también conlleva a la vectorización de la matriz $\mathbf{J}^T\vec{k}$.

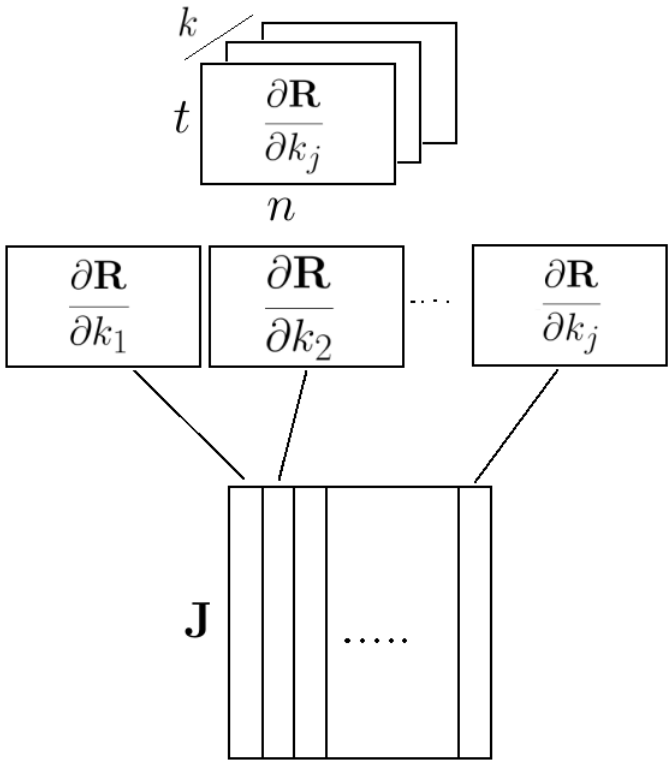

Figura 4-1.: Esquematización de la vectorización de cada una de la matrices **J**, para producir una única matriz.

4.2. Verificación del programa

En esta sección, la verificación del programa se mostrará a través de los parámetros del mecanismo de la pirólisis del etano, mostrado en la sección 2.3.1. Este mecanismo fue escogido debido a que, a pesar de ser un mecanismo pequeño, resulta bastante rígido, y la idea es probar el programa frente a constantes cinéticas que difieran significativamente entre si. Este ejemplo representa un caso ideal en cinética química, ya que todas las especies del mecanismo se siguen a través del tiempo. Las curvas de concentración en función del tiempo obtenidas a partir del mecanismo, se muestran en la figura **2-1**. Desafortunadamente, a nivel experimental no es posible seguir todas las especies. Incluso muchas veces, solamente se puede seguir una. En algunos casos, esto se puede mejorar usando el análisis multivariado, tal como se mostró en el capítulo 3.

Volviendo al modelo de prueba, la tabla **4-1** muestra las constantes cinéticas obtenidas tras emplear unas constantes iniciales que variaban aproximadamente un orden de magnitud con respecto a las orginales. Los resultados muestran que, a pesar de haber obtenido residuales pequeños ($7,86 \times 10^{-5}$), los parámetros finales, en su mayoría, variaron por lo menos en un orden de magnitud con respecto a las originales. Al observar gráficamente el ajuste de las curvas de concentración en función del tiempo (figura **4-2**) se observa que el ajuste fue

Tabla 4-1.: Comparación entre los parámetros reales, $\vec{k}_r$ (a los que se quiere llegar), los usados para iniciar la iteracción, $\vec{k}_0$ y los obtenidos por el programa `Karamazov`, $\vec{k}_f$, tras ocho iteraciones y residuales finales de $7,86 \times 10^{-5}$.

No.	$\vec{k}_r$	$\vec{k}_0$	$\vec{k}_f$
1	$1,14 \times 10^{-2}$	$0,001$	$4,16 \times 10^{-3}$
2	$1,19 \times 10^{6}$	$1,00 \times 10^{5}$	$2,47 \times 10^{6}$
3	$1,57 \times 10^{4}$	$2,00 \times 10^{3}$	$3,26 \times 10^{5}$
4	$9,72 \times 10^{8}$	$6,25 \times 10^{7}$	$2,57 \times 10^{10}$
5	$6,99 \times 10^{13}$	$7,50 \times 10^{12}$	$6,20 \times 10^{15}$

muy bueno para las especies más importantes (figura **4-2**I), aquellas cuya concentración es relevante (C_2H_6, C_2H_4 y H_2), mientras que las especies cuya concentración es relativamente menor tuvieron un ajuste pobre (figura **4-2**II). Sin embargo, está observación esta ligada a la definición misma del ajuste por ssq (ver ecuación (4-2)) y a la forma como se define el criterio de convergencia (ver ecuación (4-8)), que en este caso fue de 1×10^{-6}.

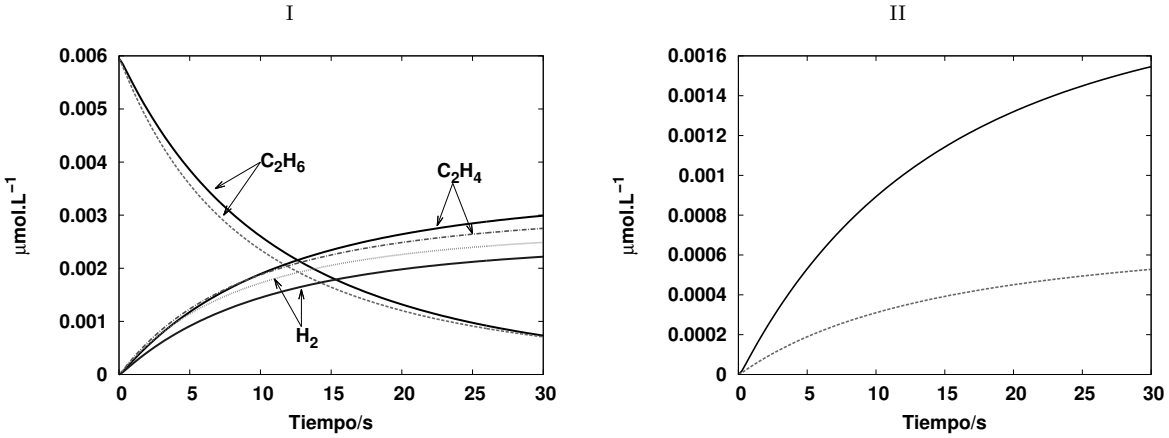

Figura 4-2.: Ajuste no lineal de los parámetros del mecanismo de la pirólisis del etano. La línea sólida representa los datos originales y la línea punteada los datos ajustados. I. Especies que presentaron un buen ajuste. II. Ajuste de la concentración del metano. $\vec{k}_0 = (1,0 \times 10^{-3},\ 1,00 \times 10^{5},\ 2,00 \times 10^{3},\ 6,25 \times 10^{7},\ 7,50 \times 10^{12})$.

Ahora, al realizar el ajuste con el siguiente vector como valor inicial: $\vec{k}_0 = (1,0 \times 10^{-4},\ 1,00 \times 10^{3},\ 2,00 \times 10^{2},\ 3,00 \times 10^{6},\ 1,00 \times 10^{9})$, se obtienen los siguientes parámetros para el mejor ajuste: $\vec{k}_f = (3,01 \times 10^{-3},\ 1,15 \times 10^{5},\ 1,66 \times 10^{6},\ 5,69 \times 10^{8},\ 1,66 \times 10^{13})$ tras 11 iteraciones y con residuales finales de $1,08 \times 10^{-4}$. De nuevo se observa que hay discrepancias significativas con respecto a los valores reales, aún así se logra describir de manera satisfactoria el comportamiento global de las especies más relevantes del mecanismo, como se observa en la figura **4-3**, la cual presenta un comportamiento muy similar al de la figura

4-2.

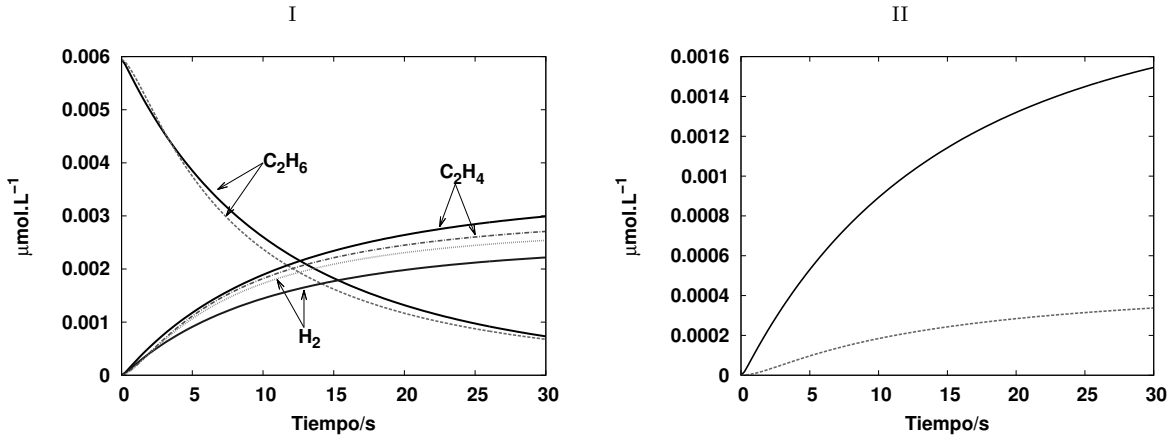

Figura 4-3.: Ajuste no lineal de los parámetros del mecanismo de la pirólisis del etano, la línea sólida representa los datos originales y la línea punteada los datos ajustados. I. Especies que presentaron un buen ajuste. II. Ajuste de la concentración del metano. $\vec{k}_0 = (1,0 \times 10^{-4},\ 1,00 \times 10^{3},\ 2,00 \times 10^{2},\ 3,00 \times 10^{6},\ 1,00 \times 10^{9})$.

Como se ha visto hasta el momento, partiendo de dos vectores iniciales diferentes se han obtenido distintos parámetros finales que se ajustan bien a los datos experimentales, pero que no corresponden a las constantes reales. Se puede intuir entonces, que nuestra función a optimizar (ecuación (4-2)) no es unimodal (esto es con un único mínimo), por tanto es necesario saber si el conjunto de datos encontrados realmente corresponde a un mínimo global. Desafortunadamente esta información es muy difícil de obtener, y hay que remitirse a identificar la probabilidad de que el conjunto de parámetros obtenidos sea el correcto, o al menos a obtener el conjunto de parámetros cuya ocurrencia sea la más alta, sin embargo, esta identificación no tiene una deducción matemática formal[62] y muchas veces hay que basarse en la intuición.

Por otra parte, el ajuste de los parámetros no es el único desafío al modelar reacciones químicas. La determinación del modelo correcto es la tarea más difícil en el proceso de ajuste de los datos, ya que si el modelo contiene varias reacciones de primer o segundo orden, no hay una única relación entre las curvas observadas y el mecanismo propuesto[78, 81]. Este aspecto puede llegar a ser un poco frustrante, y es conocido como el dogma fundamental de la cinética química, que de acuerdo a Epstein y Pojman dice lo siguiente: "It is not possible to *prove* that a reaction mechanism is correct. We can only *disprove* mechanisms. There are always additional candidates for the title of the <<true mechanism>>"[22].

La *intuición química* resulta entonces crucial, en muchos casos, para la elucidación de un mecanismo de reacción. Por consiguiente, el programa desarrollado y presentado en el presente capítulo hace más fácil el proceso de ajuste de los parámetros y resulta ser un muy buen estimador de los parámetros, por lo tanto ayuda a la elucidación de un mecanismo de

reacción, mas no soluciona el problema general que el científico debe afrontar al momento de buscar una explicación a la cinética de un proceso químico.

4.3. Aplicación a datos experimentales

Las constantes cinéticas del mecanismo de remoción del Cr(VI) con compost y de la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizado por Fe(III), revisadas en el capítulo 2, no fueron determinadas experimentalmente sino ajustadas a medidas univariadas utilizando un programa de computadora que utiliza el *simplex* como método de ajuste[50]. En el caso del mecanismo de remoción del Cr(VI) con compost, el ajuste se realizó con respecto a la concentración del H^+ en función del tiempo, y en el mecanismo de la descomposición del peróxido de hidrógeno el ajuste fue hecho a medidas de la temperatura en función del tiempo. El programa `Karamazov` fue utilizado para ajustar las constantes cinéticas de los mecanimos anteriormente mencionados, empleando como punto de partida las constantes cinéticas encontradas mediante el ajuste con el método *simplex*, lo que supone una mejora a los mecanismos ya propuestos.

4.3.1. Modelo de remoción de Cr(VI) con compost

El mecanismo de remoción del Cr(VI) con compost se muestra en la tabla **2-8**. El análisis de sensibilidad realizado en la sección 2.3.3 mostró que la principal ruta de remoción del Cr(VI) se realiza a través de la reducción directa sin necesidad de que ocurra el proceso de adsorción y, aunque el mecanismo logra describir el comportamiento general de la curva de concentración contra el tiempo del ion H^+, hay discrepancias significativas con respecto a la curva experimental[84]. El ajuste de los parámetros empleando el programa `Karamazov` bajo las condiciones experimentales reportadas por Vargas[86, 84], requirió de 12 iteraciones, con residuales finales de $3,44\times10^{-4}$. La tabla **4-2** muestra los parámetros obtenidos. Los cambios que se observan, respecto al mecanismo propuesto inicialmente, se presentan principalmente en las reacciones 1, 4 y 7.

Tabla 4-2.: Parámetros cinéticos del mecanismo de remoción de Cr(VI) usando compost[84], ajustados a través del programa `Karamazov`.

		`Karamazov`		Originales	
No.	Reacción	k_f	k_b	k_f	k_b
1	$S_{red} + H^+ \rightleftharpoons S_{red}H^+$	$8,69\times10^{-3}$	$1,73\times10^{-2}$	8×10^{-3}	$1,9\times10^{-2}$
2	$S_{red}H^+ + Cr(VI)_{(ac)} \rightleftharpoons S_{red}HCr(VI)^+_{ads}$	$2,85\times10^{3}$	$1,00\times10^{-3}$	$2,85\times10^{3}$	$1,00\times10^{-3}$
3	$S_{red}HCr(VI)^+_{ads} \rightleftharpoons S_{ox}HCr(III)^+_{ads}$	$1,90\times10^{3}$	$1,00\times10^{-3}$	$1,90\times10^{3}$	$1,00\times10^{-3}$
4	$S_{ox}HCr(III)^+_{ads} \rightleftharpoons S_{ox}H^+ + Cr(III)_{(ac)}$	$6,98\times10^{-4}$	$9{,}94\times10^{-4}$	1×10^{-3}	1×10^{-3}
5	$S_{red}H^+ + Cr(VI)_{(ac)} \rightleftharpoons S_{ox}H^+ + Cr(III)_{(ac)}$	$1,00\times10^{2}$	1,00	$1,00\times10^{2}$	1,00
6	$S_2 + Cr(III)_{(ac)} \rightleftharpoons S_2Cr(III)_{(ads)}$	$1,00\times10^{3}$	$9,72\times10^{-3}$	$1,00\times10^{3}$	1×10^{-2}
7	$S_{red} + H^+ \longrightarrow S_d$	$2,03\times10^{-2}$		$2,67\times10^{-2}$	

La figura **4-4** muestra la comparación entre la curva experimental* y las curvas obtenidas por ajuste mediante el método del *simplex* y el ALM, en donde se evidencia que la obtenida a través del ALM presentó un mejor ajuste. Es importante resaltar que la curva experimental de H^+ presenta un comportamiento "escalonado", lo que representa un problema adicional, dado que los datos no forman una función continua sino más bien un proceso discreto, en principio incompatible o al menos no ideal para el ajuste con el ALM, en el que se asume que la función subyacente a los datos experimentales es continua. A pesar de esta dificultad, el programa `Karamazov` logra ajustar los parámetros del modelo, de manera que se obtiene un buen ajuste entre los datos experimentales y el modelo propuesto.

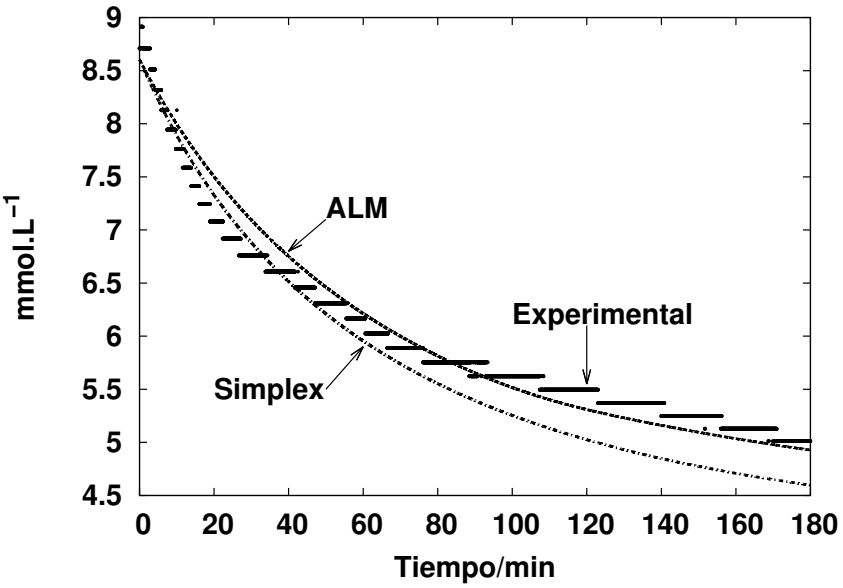

Figura 4-4.: Comparación entre los datos experimentales y el ajuste obtenido por el método del *simplex* y el ALM para la concentración de H^+ en función del tiempo del modelo de remoción de Cr(VI) con compost propuesto en la referencia [84].

El análisis de sensibilidad del mecanismo de remoción del Cr(VI) con compost con los nuevos parámetros ajustados, muestra que el proceso de adsorción del cromo y su posterior reducción y desorción conforman la ruta más importante de remoción del cromo, según se muestra en la figura **4-5**, en la que se tomaron como reacciones significativas aquellas que tuvieran unos coeficientes de sensibilidad superiores a 0,1. Estos resultados son opuestos a los obtenidos con los anteriores parámetros, en los que la principal ruta de remoción no implicaba el proceso de adsorción. De hecho, los resultados obtenidos por `Karamazov` tienen una mayor congruencia con las evidencias experimentales reportadas por Vargas[86], quien encontró que el cromo se adsorbe sobre la superficie del compost.

Al analizar la figura **4-5**, se puede apreciar que un aumento en la velocidad de las reacciones

*Datos tomados del trabajo de Vargas[84, 86]

7, 2_f y 1_b disminuye la velocidad de remoción del Cr(IV); por otra parte, el aumento de la velocidad de las reacciones 1_f y 4_f favorece el proceso de remoción del Cr(VI), mientras que en la producción del Cr(III), las reacciones 1_f, 4_f y 6_b aumentan la producción de este y las reacciones 7 y 6_f inhiben la producción del mismo. Adicionalmente, se observa un punto crítico alrededor de los 110 minutos (confluencia de puntos de inflexión, mínimos y máximos), en los coeficientes de sensibilidad del Cr(VI) (figura **4-5**I); esto, y de acuerdo al mecanismo propuesto [84], corresponde al tiempo en el que gran parte de la superficie del compost se ha degradado a causa de la concentración elevada de ácido que se emplea.

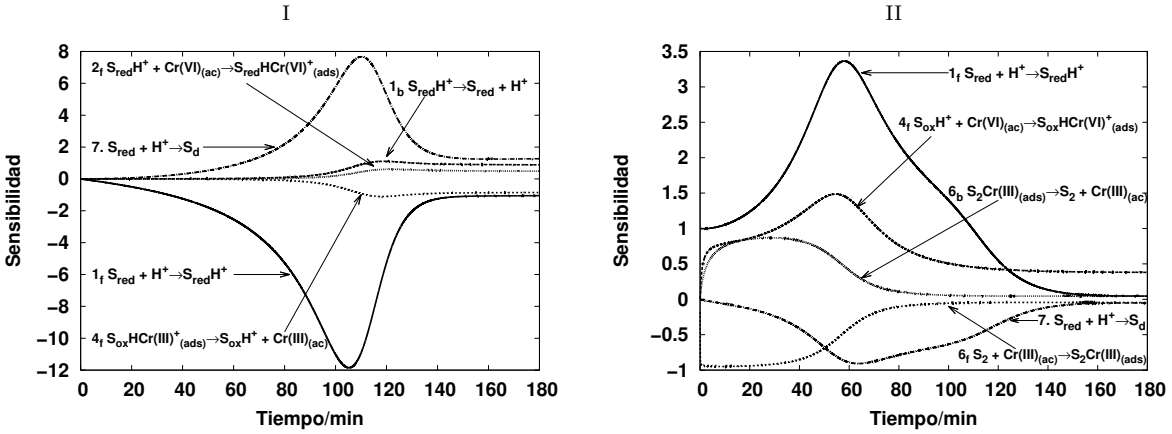

Figura 4-5.: Evolución a través del tiempo de los coeficientes de sensibilidad normalizados de la concentración de I, Cr(VI); y II, Cr(III), con respecto a las reacciones más importantes del modelo de la tabla **4-2**.

4.3.2. Mecanismo de la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada con Fe(II)

Este mecanismo fue planteado por Mendoza como una alternativa a los mecanismos anteriormente reportados por Duesterberg *et al.*[19] y por De Laat *et al.*[16], con el objetivo de explicar mejor los datos termocinéticos obtenidos por la autora[50]. El mecanismo, junto con las constantes cinéticas reportadas por Mendoza, se muestran en la tabla **4-3**. Este mecanismo consta de 13 pasos y 11 especies, lo que resulta relativamente corto en comparación con el de De Laat *et al.* (que consta de 36 pasos), pero no tan sencillo como el reportado por Duesterberg *et al.* (de 9 pasos).

La aplicación del programa `Karamazov` a los datos experimentales de la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada con Fe(II), para ajustar los parámetros del mecanismo propuesto por Mendoza, muestra la versatilidad del programa, ya que se demuestra que el programa `Karamazov` no solo puede trabajar con datos que representen la concentración de una especie en función del tiempo, sino que también, como en este caso particular, puede

Tabla 4-3.: Mecanismo de la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por Fe(II) propuesto por Mendoza[50].

No.	Reacción	Constante cinética
1	$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^-$	$30\,M^{-1}\,s^{-1}$
2	$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$	$8,99 \times 10^{-3}\,M^{-1}\,s^{-1}$
3	$H_2O_2 + OH\cdot \longrightarrow HO_2\cdot + H_2O$	$1,8 \times 10^{-7}\,M^{-1}\,s^{-1}$
4	$Fe^{3+} + HO_2\cdot \longrightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$2 \times 10^{-5}\,M^{-1}\,s^{-1}$
5	$Fe^{2+} + OH\cdot \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$3,20 \times 10^{8}\,M^{-1}\,s^{-1}$
6	$Fe^{2+} + HO_2\cdot \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$	$1,2 \times 10^{6}\,M^{-1}\,s^{-1}$
7	$2\,HO_2\cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$2,33 \times 10^{6}\,M^{-1}\,s^{-1}$
8	$HO_2\cdot + OH\cdot \longrightarrow O_2 + H_2O$	$7,15 \times 10^{9}\,M^{-1}\,s^{-1}$
9	$OH\cdot + OH\cdot \longrightarrow H_2O_2$	$5,20 \times 10^{9}\,M^{-1}\,s^{-1}$
10	$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$	$1 \times 10^{-20}\,M^{-1}\,s^{-1}$
11	$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$	$1 \times 10^{6}\,s^{-1}$
12	$HO_2^- + H^+ \longrightarrow H_2O_2$	$1 \times 10^{10}\,M^{-1}\,s^{-1}$
13	$H_2O_2 \longrightarrow HO_2^- + H^+$	$1,2 \times 10^{-2}\,s^{-1}$

trabajar con medidas de la temperatura en función del tiempo. En este caso en particular se hizo necesario incluir las ecuaciones diferenciales relacionadas con el calorímetro usado:

$$(K_{cal} + C_{ps})\frac{dT}{dt} = -(V_r \Delta H_r \nu) - (S_t K_t (T - T_{amb})) + W_p + i^2 R_0 \tag{4-10}$$

en donde V_r es el volumen de la reacción, ΔH_r es la entalpía de la reacción, ν es la velocidad de la reacción, S_t es el área de transferencia de calor del calorímetro, K_t es la constante de transferencia de calor del calorímetro, T es la temperatura al interior de la celda calorimétrica, T_{amb} es la temperatura de los alrededores, K_{cal} es la capacidad calorífica de las paredes del calorímetro, C_{ps} es la capacidad calorífica de la solución, W_p es una variable asociada con los factores internos y externos no considerados en las otras variables y, finalmente, el término $i^2 R_0$ representa el aporte de energía a la celda calorimétrica debido al paso de corriente a través del termistor y cuyo comportamiento se describe a continuación:

$$C_{pt}\left(\frac{dT_t}{dt}\right) \approx i^2 R_0 - K_t^*(T_t - T) \tag{4-11}$$

en donde C_{pt} es la capacidad calorífica del termistor, i es la corriente que circula por el termistor, R_0 es el valor nominal de la resistencia del termistor a la termperatura de referencia, T_t es la temperatura del termistor, K_t^* es la constante de transferencia de calor global del termistor y T es la temperatura de la celda calorimétrica. Información más detallada sobre las simulaciones calorimétricas puede consultarse en el trabajo de Mendoza *et al.*[50, 49].

Teniendo en cuenta las anteriores ecuaciones diferenciales, junto con los parámetros y entalpías reportadas por Mendoza, se procedió a realizar el ajuste de las constantes cinéticas del mecanismo. El proceso de ajuste requirió de 10 iteraciones con residuales finales de 1,32. La figura **4-6** muestra la comparación entre los ajustes obtenidos por el método *simplex* y por `Karamazov` (que emplea el ALM). Esta figura muestra que `Karamazov` presenta un mejor ajuste a los datos experimentales. Vale la pena destacar, de nuevo, que los datos de temperatura en función del tiempo se presentan en forma de escalones, algo que, como ya se mencionó, fue un reto adicional para el programa de computadora desarrollado.

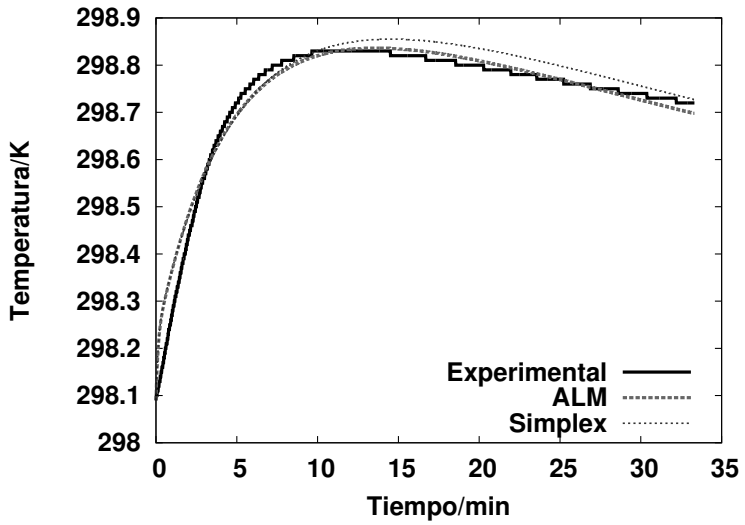

Figura 4-6.: Comparación entre los datos experimentales y el ajuste obtenido por el método *simplex* y el ALM para la temperatura en función del tiempo del mecanismo de la descomposicíon del peróxido de hidrógeno catalizada con Fe(II) y seguido calorimétricamente[50].

La tabla **4-4** muestra los parámetros finales obtenidos a través de `Karamazov`. Se observa que todos los parámetros cambiaron con respecto a los reportados orginalmente. Finalmente, el análisis de sensibilidad realizado a los parámetros obtenidos (figura **4-7**) muestra que un aumento de la velocidad de las reacciones 1, 2 y 3 favorece la descomposición del peróxido de hidrógeno, siendo la de mayor importancia la reacción 2, la cual corresponde a la descomposicíon del H_2O_2 producida por el ion Fe^{3+}. Por otra parte, la reacción 5, en la que el ion Fe^{2+} reacciona con el radical $OH\cdot$, resulta ser un paso inhibitorio en la descomposición del H_2O_2, como lo ponen de manifiesto los valores positivos de los coeficientes de sensibilidad.

Tabla 4-4.: Parámetros finales del mecanismo de la descomposición del H_2O_2 catalizada por Fe(II), obtenidos mediante el ALM y comparados con los originales

No.	Constantes cinéticas iniciales	Constantes cinéticas obtenidas por `Karamazov`
1	$30\,M^{-1}\,s^{-1}$	$28,77\,mM^{-1}\,s^{-1}$
2	$8,99\times10^{-3}\,M^{-1}\,s^{-1}$	$8,68\times10^{-4}\,mM^{-1}\,s^{-1}$
3	$1,8\times10^{-7}\,M^{-1}\,s^{-1}$	$2,34\times10^{7}\,mM^{-1}\,s^{-1}$
4	$2\times10^{-5}\,M^{-1}\,s^{-1}$	$2,24\times10^{5}\,mM^{-1}\,s^{-1}$
5	$3,20\times10^{8}\,M^{-1}\,s^{-1}$	$2,75\times10^{8}\,mM^{-1}\,s^{-1}$
6	$1,2\times10^{6}\,M^{-1}\,s^{-1}$	$1,15\times10^{6}\,mM^{-1}\,s^{-1}$
7	$2,33\times10^{6}\,M^{-1}\,s^{-1}$	$2,03\times10^{6}\,mM^{-1}\,s^{-1}$
8	$7,15\times10^{9}\,M^{-1}\,s^{-1}$	$2,39\times10^{9}\,mM^{-1}\,s^{-1}$
9	$5,20\times10^{9}\,M^{-1}\,s^{-1}$	$7,85\times10^{9}\,mM^{-1}\,s^{-1}$
10	$1\times10^{-20}\,M^{-1}\,s^{-1}$	$1,15\times10^{-20}\,mM^{-1}\,s^{-1}$
11	$1\times10^{6}\,s^{-1}$	$9,55\times10^{5}\,s^{-1}$
12	$1\times10^{10}\,M^{-1}\,s^{-1}$	$4,90\times10^{7}\,mM^{-1}\,s^{-1}$
13	$1,2\times10^{-2}\,s^{-1}$	$1,02\ s^{-1}$

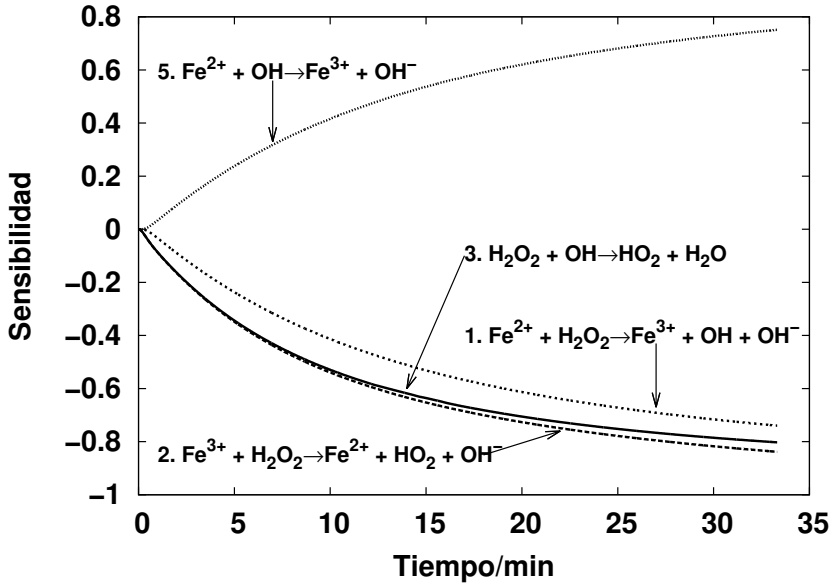

Figura 4-7.: La reacción de descomposición de H_2O_2 catalizada con Fe(II). Evolución en el tiempo de los coeficientes de sensibilidad normalizados de la concentración del peróxido de hidrógeno. En el análisis de sensibilidad se usaron los parámetros obtenidos con el ALM.

4.4. Conclusiones

Se desarrolló un programa de computadora que realiza ajuste no lineal de los parámetros de un modelo cinético a una serie de datos experimentales mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt. Su aplicación a los diferentes sistemas presentados a lo largo del capítulo muestra la versatilidad y utilidad del programa desarrollado. Adicionalmente, se mostró que empleando las ecuaciones diferenciales adecuadas es posible realizar un ajuste no lineal de parámetros a series de datos diferentes a la concentración en función del tiempo, por lo que el programa desarrollado es apto para el ajuste de cualquier sistema de datos experimentales.

5. Mecanismo del oscilador de bromato no catalizado con fenol

5.1. Introducción

Un mecanismo de reacción constituye el conjunto verdadero de reacciones elementales por el que transcurre la reacción, mientras que un modelo es el conjunto de reacciones que si bien no son las verdaderas, describen el comportamiento cinético de la reacción global[22]. Para ser considerado "el verdadero", un mecanismo debe tener un gran soporte experimental, pero como ya se discutió, según el dogma central de la cinética química, siempre van a haber varios candidatos a ganar el título de "mecanismo verdadero". Para efectos prácticos, un mecanismo de reacción puede verse como un modelo útil con un gran soporte experimental y teórico.

5.2. Propuesta de mecanismo

La situación que se acaba de plantear se va a transladar al caso particular de las reacciones oscilantes en las que, sin duda alguna, la más estudiada ha sido la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ)[24]. A pesar de la gran cantidad de trabajos realizados sobre esta reacción, la secuencia de reacciones que se ha propuesto no está comprobada experimentalmente de manera irrefutable[58]. De otra parte, en lo que se refiere al mecanismo del UBO con fenol, el panorama es más desalentador, como ya se discutió en el capítulo 3. Incluso, estudios más recientes [1, 2] han descubierto que la reacción del UBO con fenol presenta tres estados estacionarios y dos oscilatorios. Estos estados oscilatorios están separados por aproximadamente una hora y presentan frecuencias, amplitudes y tiempos de duración diferentes, por lo que se cree que la reacción UBO con fenol corresponde a un sistema acoplado, en el que se tienen dos subsistemas (A + B) y (C + B) acoplados a través del reactivo común B (bromato), siendo A el fenol y C un producto de oxidación del fenol o un intermediario de la reacción A + B. El acoplamiento químico es extremadamente difícil de caracterizar, ya que se requiere conocimiento de todas las posibles reacciones de los dos subsistemas y de las reacciones que ocurren entre tales sistemas, incluyendo las reacciones de los intermediarios de un sistema con los intermediarios del otro sistema. Por consiguiente, en este escrito no se pretende presentar un nuevo y completo mecanismo del UBO, ya que esto excedería los

límites del presente trabajo. Se presenta en cambio, un modelo que logra explicar los resultados espectrofotométricos obtenidos por MCR-ALS (capítulo 3) y que es resultado del uso del programa desarrollado y discutido en los capítulos anteriores.
El punto de partida para desarrollar el modelo que se acaba de mencionar es el mecanismo GVFKR (tabla **5-1**), un mecanismo de 21 especies y 23 pasos que describe cómo ocurre la retroalimentación de los iones bromuros en el sistema a partir de la oxidación por bromación del fenol y sus derivados, ya que como bien se ha establecido, el UBO puede exisitir bien sea en un estado reducido (alta concentración de Br^-) o en un estado oxidado (baja concentración de Br^-). El cambio del estado reducido al estado oxidado se produce cuando la concentración de iones Br^- llega a un valor crítico tal que le permite reaccionar a velocidad suficientemente rápida con el BrO_3^-. Una vez en el estado oxidado, los productos de la reacción dan como resultado la producción de iones Br^-, lo cual lleva al sistema de regreso al estado reducido. La figura **5-1** muestra cómo oscila el ion bromuro en relación a una de las especies oxidadas ($BrO_2\cdot$), según lo predice el modelo GVFKR de la tabla **5-1**. En la figura **5-1** se observa que las oscilaciones corresponden a cambios de un estado oxidado a uno reducido.

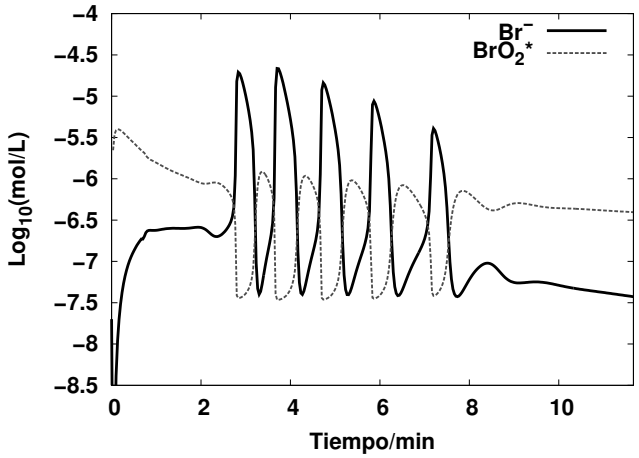

Figura 5-1.: Simulación del modelo de la tabla **5-1**, empleando una concentración inicial de $[H_2SO_4]$=1,0M, $[BrO_3^-]$=0,05M y [R]=0,02M.

Ahora, y a través de la sensibilidad total, se pudo establecer que la reacción es más sensible al comenzar y finalizar una oscilación. Durante el resto de la reacción la sensibilidad es casi cero. Así y apoyados en la sensibilidad total B_j, se pudo realizar un escalafón de importancia de los pasos del mecanismo GVFKR, el cual se muestra en la tabla **5-2**, siendo los parámetros del grupo 1 los de mayor importancia y los del grupo 7 los menos importantes. Este escalafón permite establecer que las reacciones en donde se forman las especies R_{ox2}, R_{ox3} y R_{ox4}, son las que que más contribuyen a la retroalimentación de iones bromuro. Es importante notar que los pasos en donde se forma la o-quinona o la bromoquinona no son determinantes, ya que estos compuestos se forman antes de que el proceso oscilatorio empiece.

Tabla 5-1.: Mecanismo GVFKR, donde R es el sustrato orgánico modelo y OQN la o-quinona.

Paso	**Reacción**	**Constante†**
1	$BrO_3^- + Br^- + 2\,H^+ \longrightarrow HBrO_2 + HOBr$	$2{,}0 M^{-3}s^{-1}$
2	$HBrO_2 + HOBr \longrightarrow BrO_3^- + Br^- + 2\,H^+$	$3{,}2 M^{-1}s^{-1}$
3	$HBrO_2 + Br^- + H^+ \longrightarrow 2\,HOBr$	$3{,}0\times10^{6} M^{-2}s^{-1}$
4	$2\,HOBr \longrightarrow HBrO_2 + Br^- + H^+$	$2{,}5\times10^{-5} M^{-1}s^{-1}$
5	$BrO_3^- + HBrO_2 + H^+ \longrightarrow 2\,BrO_2\cdot + H_2O$	$42 M^{-2}s^{-1}$
6	$2\,BrO_2\cdot + H_2O \longrightarrow BrO_3^- + HBrO_2 + H^+$	$4{,}2\times10^{7} M^{-1}s^{-1}$
7	$2\,HBrO_2 \longrightarrow BrO_3^- + HOBr + H^+$	$3\times10^{3} M^{-1}s^{-1}$
8	$HOBr + Br^- + H^+ \longrightarrow Br_2 + H_2O$	$3\times10^{9} M^{-2}s^{-1}$
9	$Br_2 + H_2O \longrightarrow HOBr + Br^- + H^+$	$110 s^{-1}$
10	$R + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow BrO_2\cdot + R\cdot + H_2O$	$0{,}01 M^{-2}s^{-1}$
11	$R + BrO_2\cdot \longrightarrow R\cdot + HBrO_2 + H^+$	$1{,}0\times10^{4} M^{-1}s^{-1}$
12	$R\cdot + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow R_{ox1} + BrO_2\cdot + H_2O$	$1{,}0\times10^{4} M^{-2}s^{-1}$
13	$R + Br_2 \longrightarrow RBr + Br^- + H^+$	$6{,}0\times10^{5} M^{-1}s^{-1}$
14	$RBr + Br_2 \longrightarrow RBr_2 + Br^- + H^+$	$2{,}0\times10^{3} M^{-1}s^{-1}$
15	$RBr + BrO_2\cdot \longrightarrow RBr\cdot + HBrO_2$	$1{,}0\times10^{4} M^{-1}s^{-1}$
16	$RBr\cdot + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow R(BrOH) + BrO_2\cdot$	$1{,}0\times10^{4} M^{-2}s^{-1}$
17	$RBr\cdot + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow BrO_2^* + R_{ox2}$	$1{,}0\times10^{4} M^{-2}s^{-1}$
18	$R(BrOH) \longrightarrow OQN + Br^- + H^+$	$0{,}2 s^{-1}$
19	$RBr_2 + BrO_2\cdot \longrightarrow RBr_2\cdot + HBrO_2$	$1{,}0\times10^{4} M^{-1}s^{-1}$
20	$RBr_2\cdot + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow RBr(BrOH) + BrO_2\cdot$	$1{,}0\times10^{4} M^{-2}s^{-1}$
21	$RBr\cdot + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow BrO_2^* + R_{ox3}$	$2{,}5\times10^{3} M^{-2}s^{-1}$
22	$RBr(BrOH) \longrightarrow BrOQN + Br^- + H^+$	$0{,}2 s^{-1}$
23	$Br_2 + R_{ox1} \longrightarrow Br^- + H^+ + R_{ox4}$	$100 M^{-1}s^{-1}$

†Las constantes cinéticas que van de la reacción 10 a la 23 fueron ajustadas por los autores del mecanismo[29].

Teniendo en cuenta lo anterior, y junto con los resultados obtenidos en el capítulo 3, se propuso el mecanismo que se muestra en la tabla **5-3**. Este mecanismo es una extensión del GVFKR cuando el sustrato orgánico presenta la posición *para* libre. Es bueno recordar en este punto que el mecanismo GVFKR fue desarrollado para el UBO cuando el substrato orgánico es el HMP, que tiene la posición *para* bloqueda. Asi en la propuesta hecha se han incluido reacciones que involucran la posición *para* del fenol, reacciones que no son consideradas en el mecanismo GVFKR. Ademas, al mecanismo propuesto para el UBO con fenol se le impusieron algunas restricciones, con el fin de no tener un mecanismo muy extenso. Una de las restricciones impuestas es que, después de la bromación inicial del fenol en la posición *para*, no ocurre una posterior adición de bromo al anillo. De esta manera se eliminan del mecanismo propuesto al menos tres pasos relacionados con la posterior bromación en las

Tabla 5-2.: Escalafón de importancia de los pasos del mecanismo GVFKR para el UBO-HMP, basados en el análisis de sensibilidad.

Escalafón	Parámetros
1	k_6, k_{21}, k_{22}, k_{23}, k_{17}
2	k_5, k_7, k_{15}, k_{19}, k_{20}
3	k_{14}, k_{16}
4	k_{11}, k_1
5	k_3, k_8, k_9
6	k_2, k_3, k_{10}, k_{18}
7	k_4, k_{13}

posiciones *orto* del fenol.

Ahora, y siguiendo la filosofía de trabajo , propuesta en la figura **1-1**, se realizó el ajuste de los datos espectrofotométricos experimentales de la reacción UBO con fenol con respecto a los resultados obtenidos por MCR-ALS; en concreto se ajustaron a las curvas de concentración en función del tiempo de los dos productos identificados: o-quinona y 4,4'-difenoquinona. Como punto de partida, se tomaron los datos del experimento Y_4 descrito en la sección 3.3.3, ya que para este experimento los perfiles cinéticos de los productos fueron resueltos satisfactoriamente. No se ultilizaron las curvas de los intermediarios, pues se desconoce su naturaleza química exacta.

Los espectros obtenidos por OPA para el experimento Y_4, cuya principal ambigüedad es por intensidad, se multiplicaron por una constante para obtener espectros en unidades de $M^{-1}\,cm^{-1}$. El valor de esta constante se tomó con base en los valores de los coeficientes de absortividad molar de estos compuestos reportados en la literatura[9, 10]. Los perfiles cinéticos obtenidos a partir de estos espectros tienen unidades de mol/L, y fue a esta serie de datos a la que se le realizó el ajuste. En el caso de la 4,4'-difenoquinona, se asumió que la especie corresponde al producto R_{ox4} del mecanismo, ya que se sabe que el radical fenóxido en presencia de un agente oxidante se puede dimerizar y así producir la 4,4'-difenoquinona[9].

Los valores inciales de los parámetros fueron estimados según los valores reportados para el mecanismo GVFKR. El proceso de ajuste no lineal de los parámetros usando la rutina `Karamazov` requirió del empleo del análisis de sensibilidad para determinar qué parámetros eran los más importantes y por tanto debían ser ajustados. Los demás parámetros no se ajustaron, debido a su poco efecto sobre los resultados de dicho ajuste. Al nuevo conjunto de parámetros obtenidos por `Karamazov`, se le hizo un nuevo análisis de sensbilidad y luego se repitió el ajuste con el ALM (programa `Karamazov`). Este proceso se repitió hasta llegar a un buen ajuste entre los datos experimentales y aquellos obtenidos mediante la simulación del modelo propuesto. La figura **5-2** muestra el ajuste final de las curvas experimentales de la o-quinona y la 4,4'-difenoquinona (R_{ox4}) con respecto a aquellas que se obtienen con el mecanismo propuesto y luego de los ajustes no lineales respectivos. La coincidencia encontrada

es aceptable y las discrepancias, por ejemplo en el caso de la o-quinona durante el período de inducción, se pueden entender si se recuerda que el mecanismo propuesto obvia algunos hechos experimentales, como por ejemplo la formación del 2,4,6-tribromofenol, el cual según la literatura se forma durante el proceso de inducción y que no fue considerado aquí, como ya se dijo, para no generar una propuesta de mecanismo demasiado extensa y sobre todo sin evidencia experimental contundente.

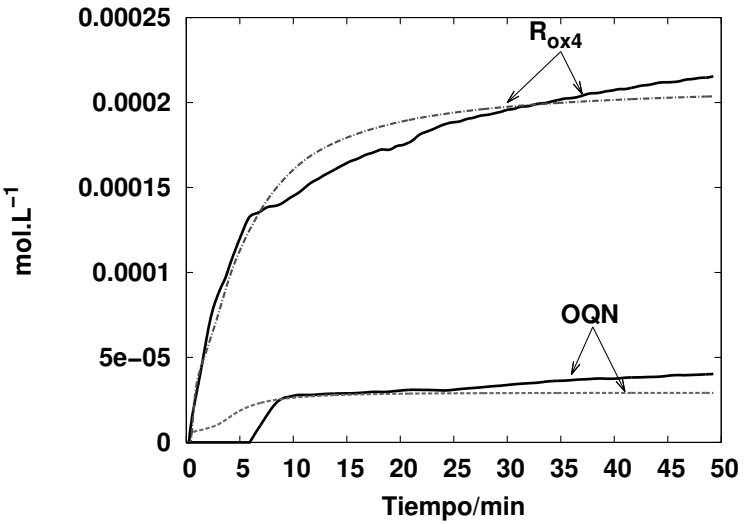

Figura 5-2.: Comparación entre las curvas experimentales (líneas sólidas) y las ajustadas, para el mecanismo propuesto en este trabajo, del UBO con fenol (líneas punteadas).

Es evidente que el mecanismo propuesto aún requiere ajustes si se quiere alcanzar una coincidencia más cercana con los datos experimentales. Sin embargo, también es claro que el ejercicio realizado demostró cómo, a partir de una serie de datos experimentales que se analizan de manera multivariada, se puede construir un modelo empleando para ello las herramientas de análisis de: sensbilidad, resolución de curvas multivariada y ajuste no lineal de parámetros usando el algoritmo de Levenberg-Marquardt.

5.3. Conclusiones

La combinación del análisis de sensibilidad junto con el modelamiento suave y el modelamiento duro demostró ser una herramienta batante útil para el modelamiento y elucidación de mecanismos de reacción complejos. En este trabajo en concreto, las herramientas mencionadas se utilizaron para proponer un mecanismo de reacción para el oscilador UBO con fenol y así ayudar a la elucidación de este complejo mecanismo de reacción.

Tabla 5-3.: Mecanismo propuesto en este trabajo para el UBO con fenol (R). OQN es la o-quinona y PQN la p-quinona.

Paso	**Reacción**	**Constante†**
1	$BrO_3^- + Br^- + 2\,H^+ \longrightarrow HBrO_2 + HOBr$	$2{,}0 M^{-3} s^{-1}$
2	$HBrO_2 + HOBr \longrightarrow BrO_3^- + Br^- + 2\,H^+$	$3{,}2 M^{-1} s^{-1}$
3	$HBrO_2 + Br^- + H^+ \longrightarrow 2\,HOBr$	$3{,}0\times10^{6}\,M^{-2}\,s^{-1}$
4	$2\,HOBr \longrightarrow HBrO_2 + Br^- + H^+$	$2{,}5\times10^{-5}$¿$M^{-1}\,s^{-1}$
5	$BrO_3^- + HBrO_2 + H^+ \longrightarrow 2\,BrO_2\cdot + H_2O$	$42 M^{-2} s^{-1}$
6	$2\,BrO_2\cdot + H_2O \longrightarrow BrO_3^- + HBrO_2 + H^+$	$4{,}2\times10^{7}\,M^{-1}\,s^{-1}$
7	$2\,HBrO_2 \longrightarrow BrO_3^- + HOBr + H^+$	$3\times10^{3}\,M^{-1}\,s^{-1}$
8	$HOBr + Br^- + H^+ \longrightarrow Br_2 + H_2O$	$3\times10^{9}\,M^{-2}\,s^{-1}$
9	$Br_2 + H_2O \longrightarrow HOBr + Br^- + H^+$	$110\,s^{-1}$
10	$R + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow BrO_2\cdot + R\cdot + H_2O$	$1{,}60\times10^{-2}\,M^{-2}\,s^{-1}$
11	$R + BrO_2\cdot \longrightarrow R\cdot + HBrO_2 + H^+$	$3.04\times10^{4}\,M^{-1}\,s^{-1}$
12	$R\cdot + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow R_{ox1} + BrO_2\cdot + H_2O$	$1{,}24\times10^{4}\,M^{-2}\,s^{-1}$
13	$R + Br_2 \longrightarrow oRBr + Br^- + H^+$	$5{,}90\times10^{5}\,M^{-1}\,s^{-1}$
14	$oRBr + Br_2 \longrightarrow RBr_2 + Br^- + H^+$	$3{,}30\times10^{2}\,M^{-1}\,s^{-1}$
15	$oRBr + BrO_2\cdot \longrightarrow oRBr\cdot + HBrO_2$	$5{,}98\times10^{3}\,M^{-1}\,s^{-1}$
16	$oRBr\cdot + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow R(BrOH) + BrO_2\cdot$	$3{,}96\times10^{3}\,M^{-2}\,s^{-1}$
17	$oRBr\cdot + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow BrO_2^* + R_{ox2}$	$1{,}73\times10^{4}\,M^{-2}\,s^{-1}$
18	$oR(BrOH) \longrightarrow OQN + Br^- + H^+$	$1{,}27\times10^{-1}\,s^{-1}$
19	$RBr_2 + BrO_2\cdot \longrightarrow RBr_2\cdot + HBrO_2$	$2{,}47\times10^{3}\,M^{-1}\,s^{-1}$
20	$RBr_2\cdot + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow RBr(BrOH) + BrO_2\cdot$	$1{,}95\times10^{3}\,M^{-2}\,s^{-1}$
21	$oRBr\cdot + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow BrO_2^* + R_{ox3}$	$2{,}06\times10^{3}\,M^{-2}\,s^{-1}$
22	$RBr(BrOH) \longrightarrow BrOQN + Br^- + H^+$	$8{,}97\times10^{-2}\,s^{-1}$
23	$Br_2 + R_{ox1} \longrightarrow Br^- + H^+ + R_{ox4}$	$2{,}62\times10^{2}\,M^{-1}\,s^{-1}$
24	$R + Br_2 \longrightarrow pRBr + Br^- + H^+$	$6{,}54\times10^{5}\,M^{-1}\,s^{-1}$
25	$pRBr + BrO_2\cdot \longrightarrow pRBr\cdot + HBrO_2$	$3{,}96\times10^{4}\,M^{-1}\,s^{-1}$
26	$pRBr\cdot + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow pR(BrOH) + BrO_2\cdot$	$7{,}98\times10^{2}\,M^{-2}\,s^{-1}$
27	$pRBr\cdot + BrO_3^- + H^+ \longrightarrow BrO_2\cdot + R_{ox5}$	$5{,}50\times10^{2}\,M^{-2}\,s^{-1}$
28	$pR(BrOH) \longrightarrow PQN + Br^- + H^+$	$2{,}08\times10^{-1}\,s^{-1}$

†Las constantes cinéticas que van de la reacción 10 a la 28 fueron ajustadas en el presente trabajo.

6. Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un paquete computacional que ayuda a la elucidación, comprensión y mejora de mecanismos de reacción. El paquete está compuesto por cuatro programas y se basa principalmente en el análisis de sensibilidad a través del método de las diferencias finitas. La aplicación del paquete a diferentes mecanismos de reacción permitió probar y mostrar la validez y utilidad del paquete.

Como primera verificación y aplicación del paquete, se realizó un análisis de sensibilidad a diferentes mecanismos de reacción: pirólisis del etano, oxidación del formaldehído, remoción de Cr(VI) con compost y descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada con Fe(III). El uso del programa `Raskolnikov` demostró no solamente ser confiable sino muy útil a la hora de comprender un mecanismo de reacción: determinación de las principales rutas de reacción, establecimiento de las reacciones más importantes y determinación de las reacciones que afectan el consumo o producción de una especie. Una aplicación muy llamativa del análisis de sensibilidad es la reducción de un mecanismo de reacción, el cual se aplicó utilizando el programa `Dostoyevsky` a la reducción del mecanismo de la oxidación del formaldehído, que se redujo de 25 a 15 pasos.

Como segunda aplicación del paquete, se realizó el ajuste no lineal de los parámetros de un modelo cinético a series de datos experimentales (modelamiento duro), utilizando el programa `Karamazov`. Como primer aporte, se mejoraron los mecanismos propuestos para la remoción del Cr(VI) con compost y la descomposición de peróxido de hidrógeno catalizada con Fe(III), los cuales originalmente habían sido ajustados por el método del simplex. Se resalta el hecho de que `Karamazov` no solo realiza ajustes a curvas de concentración en función del tiempo, sino también a medidas termocinéticas. En segunda instancia, se desarrolló un mecanismo del UBO con fenol, que a pesar de ser limitado sirvió de ejemplo para mostrar la potencialiad que tiene combinar el análisis de sensibilidad con el modelamiento duro y el modelamiento suave.

Finalmente y, adicional al desarrollo del paquete computacional, se realizó un estudio espectrofotométrico del UBO con fenol mediante MCR-ALS, un método de modelamiento suave que probó ser una herramienta muy útil para el estudio de reacciones complejas. Se logró determinar en el espectro de absorbancia de la reacción la existencia de cuatro especies orgánicas (dos intermediarios y dos productos). Los perfiles cinéticos de estas especies fueron resueltos satisfactoriamente. Incluso, por compración de los espectros UV/Vis obtenidos con los datos de literatura, se estableció que los productos son la o-quinona y el 4,4'-difenoquinona.

A. Anexos

A.1. Gráficos del seguimiento espectrofotométrico del UBO.

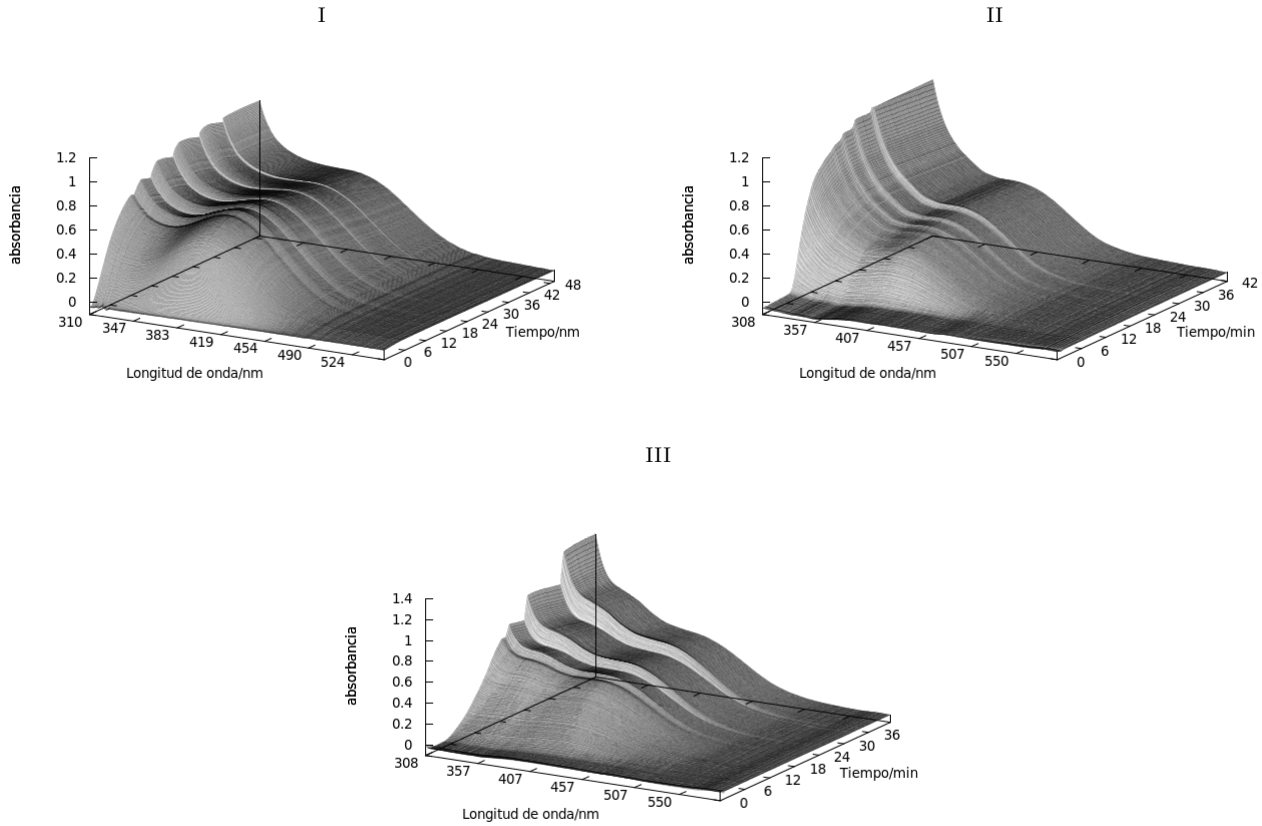

Figura A-1.: Espectros del UBO en función del tiempo usando (I) fenol, (II) 2-bromofenol y (III) 4-bromofenol. Substrato orgánico $1,00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, $KBrO_3$ 0,03 mol L^{-1} y H_2SO_4 0,50 mol L^{-1}.

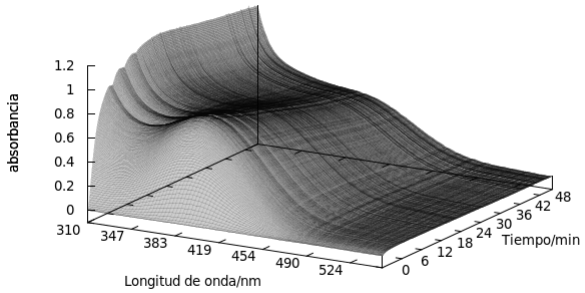

Figura A-2.: Espectros del UBO en función del tiempo usando fenol $1,00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, $KBrO_3$ 0,070 mol L^{-1} y H_2SO_4 0,50 mol L^{-1}.

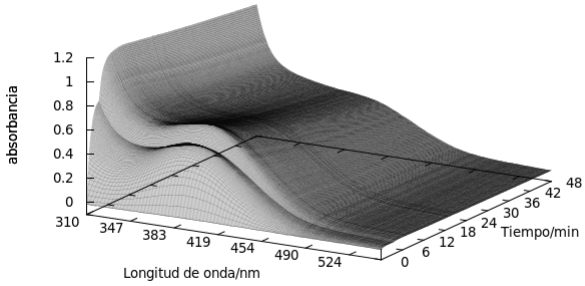

Figura A-3.: Espectros del UBO en función del tiempo usando fenol $1,00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}, $KBrO_3$ 0,070 mol L^{-1} y H_2SO_4 1,5 mol L^{-1}.

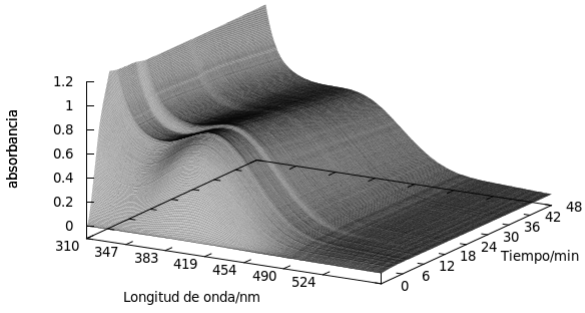

Figura A-4.: Espectros del UBO en función del tiempo usando fenol 0,001 mol L^{-1}, $KBrO_3$ 0,070 mol L^{-1} y H_2SO_4 1,5 mol L^{-1}.

A.2. Manual para el usuario del paquete computacional

El uso del programa de computadora desarrollado en este trabajo se presenta usando una reacción modelo, con el fin de lograr mayor claridad en la explicación. Se aclara también que todos los programas están escrtios para el ambiente GNU/Linux.

A.2.1. Reacción modelo a seguir

La reacción modelo que se usará es la pirólisis del etano: $3\,C_2H_6 \longrightarrow 2\,CH_4 + 2\,C_2H_4 + H_2$, cuyo mecanismo se muestra en la tabla **A-1**. Este mecanismo consta de siete especies: C_2H_6, $CH_3\cdot$, CH_4, $C_2H_5\cdot$, C_2H_4, $H\cdot$ y H_2, y cinco parámetros: k_1, k_2, k_3, k_4 y k_5. Las ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) que describen la cinética de cada una de las especies se presentan en la tabla **A-2**. La concentración inicial del etano usada en las simulaciones fue de $5,951 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol\,cm^{-3}}$, mientras que se usó $0\ \mathrm{mol\,cm^{-3}}$ para las demás especies del mecanismo. La reacción se simuló en un tiempo que va de 0 a 60 segundos con incrementos de 0.25 segundos.

Tabla A-1.: Mecanismo de reacción de la pirólisis del etano.

No.	Reacción	Velocidad (V_x)	k
1	$C_2H_6 \longrightarrow 2\,CH_3\cdot$	$k_1[C_2H_6]$	$1,14 \times 10^{-2}\,\mathrm{s^{-1}}$
2	$CH_3\cdot + C_2H_6 \longrightarrow CH_4 + C_2H_5\cdot$	$k_2[CH_3\cdot][C_2H_6]$	$1,19 \times 10^{6}\,\mathrm{s^{-1}\,mM^{-1}}$
3	$C_2H_5\cdot \longrightarrow C_2H_4 + H\cdot$	$k_3[C_2H_5\cdot][C_2H_4]$	$1,57 \times 10^{4}\,\mathrm{s^{-1}}$
4	$H\cdot + C_2H_6 \longrightarrow H_2 + C_2H_5\cdot$	$k_4[H\cdot][C_2H_6]$	$9,72 \times 10^{8}\,\mathrm{s^{-1}\,mM^{-1}}$
5	$2\,H\cdot \longrightarrow H_2$	$k_5[H\cdot]^2$	$6,99 \times 10^{13}\,\mathrm{s^{-1}\,mM^{-1}}$

Tabla A-2.: Ecuaciones cinéticas de cada una de las especies del mecanismo de la pirólisis del etano.

No.	Especie	EDO $d[\text{especie}]/dt =$
1	C_2H_6	$-V_1 - V_4 - V_3$
2	$CH_3\cdot$	$2V_1 - V_2$
3	CH_4	V_2
4	$C_2H_5\cdot$	$V_2 - V_3 + V_4$
5	C_2H_4	V_3
6	$H\cdot$	$V_3 - V_4 - 2V_5$
7	H_2	$V_4 + V_5$

A.2.2. Programa principal, `ProgPrincipal`

El programa `ProgPrincipal` está escrito en Fortran 95 y hace uso de la subrutina del DLSODE[32].

Datos de entrada

Parámetros. Se debe crear un archivo que contenga exclusivamente el valor de los parámetros del modelo. Su nombre debe ser "parametros"con la extensión txt: `parametros.txt`. Los parámetros deben ser digitados en una sola columna de manera secuencial, empezando por el parámetro número 1 y terminando con el último parámetro. Debe emplearse un punto para separar los decimales, y si es necesario usar notación científica, se debe emplear la letra `e` para indicar la base 10. El siguiente es un ejemplo de cómo deberían ser digitados los parámetros de la tabla **A-1**:

```
1.14e-2
1.19e6
1.57e3
9.72e8
6.99e13
```

Es importante mencionar que no importa si la base está en mayúsculas (`E`) o en minúsculas (`e`).

Número de especies, tiempo final, incremento de tiempo y perturbación. El valor de la perturbación se debe digitar en un archivo de nombre `Perturbacion.txt`, en donde la magnitud de la perturbación se digita como el porcentaje dividido 100, es decir que si se quiere perturbar un 2.5 % del valor original, se digita como `0.025`. En el caso del número de especies, tiempo final e incremento del tiempo, se debe crear un archivo de nombre `Adicional.txt`. El tiempo inicial por omisión siempre va a ser 0.0 segundos. El valor de cada uno de estos datos se separa mediante un espacio, digitando primero el número de especies, seguido del tiempo final y de último el incremento del tiempo:

```
7 60.0 0.25
```

El número de especies no puede ser escrito como un decimal (`7.0`), ya que se trata de un valor entero.

Concentraciones iniciales. Las concentraciones deben ser digitadas en forma de columna en un archivo llamado Concentraciones, de extesión txt: `Concentraciones.txt`. La secuencia de las respectivas concentraciones en la columna depende de la númeración que le asigne el usuario a cada una de las especies; en este caso se tomará la numeración que se muestra en la tabla **A-3**, siendo la columna de concentraciones la que se muestra a continuación:

```
5.951E-6
0.0
0.0
```

```
0.0
0.0
0.0
0.0
```

El usuario debe estar muy atento a la numeración asignada a cada una de las especies, ya que esta será crucial en el momento de escribir las velocidades de reacción y el sistema de EDOs.

Tabla A-3.: Numeración de las especies en el mecanismo de la pirólisis del etano.

Numeración	Especie
1	C_6H_6
2	$CH_3\cdot$
3	CH_4
4	$C_2H_5\cdot$
5	C_2H_4
6	$H\cdot$
7	H_2

Velocidades de reacción y EDOs. Es necesario abrir el archivo del código fuente del programa, `ProgPrincipal.f95` e ir a la subrutina `F`, donde se encuentra el siguiente comentario: `!Velocidades de reacción`. Después de este comentario se digitan las velocidades de reacción del modelo, descritas en la tabla **A-1**, como se muestra a continuación:

```
!Velocidades de reacción
     v(1)= k(1)*c(1)          !v1=k1[C2H6]
     v(2)= k(2)*c(1)*C(2)     !v2=k2[CH3][C2H6]
     v(3)= k(3)*c(4)          !v3=k3[C2H5]
     v(4)= k(4)*c(6)*c(1)     !v4=k4[H][C2H6]
     v(5)= k(5)*c(6)*c(6)     !v5=k5[H][H]
```

Los arreglos `k`, `c` y `v` corresponden a los vectores de los parámetros, las concentraciones y las velocidades, respectivamente. Estos deben digitarse en minúsculas y seguido de un número encerrado en paréntesis. En el arreglo `c`, este número corresponde a la secuencia numerada de especies asignada por el usuario (tabla **A-3**), y en los arreglos `v` y `k`, al orden secuencial descrito en el modelo (tabla **A-1**). Adicionalmente, se recomienda realizar comentarios sobre cada una de las velocidades, para facilitar la posterior manipulación del programa.
Las ecuaciones diferenciales se digitan después del comentario `!Ecuaciones diferenciales`, tal como se indica a continuación:

```
!Ecuaciones diferenciales
     YDOT(1)= -v(1) - v(3) - v(4)
     YDOT(2)= 2*v(1) - v(2)
     YDOT(3)= v(2)
     YDOT(4)= v(2) - v(3) + v(4)
     YDOT(5)= v(3)
     YDOT(6)= v(3) - v(4) - 2*v(5)
     YDOT(7)= v(4) + v(5)
```

Las ecuaciones diferenciales corresponden a las descritas en la tabla **A-2**. El arreglo `YDOT` contiene las ecuaciones diferenciales de cada una de las especies y su numeración secuencial corresponde exactamente a la del arreglo `c`.

Ejecución del programa

Los archivos de entrada con los datos de partida deben estar en la misma dirección donde se encuentran los archivos de código fuente, `ProgPrincipal.f95` y `dlsode2.for`. Desde una consola de comandos y situados en la dirección donde se encuentran los archivos, se procede a compilar el programa, empleando el compilardor `gfortran` de `GNU\Linux` mediante el siguiente comando:

```
$ gfortran ProgPrincipal.f95 dlsolde2.for -o Etano
```

Al compilar se produce un archivo ejecutable de nombre `Etano`, cuya ejecución se realiza al escribir el comando:

```
$ ./Etano
```

La salida que se obtiene en pantalla es la siguiente:

```
     ************************
     *     ProgPrincipal     *
     ************************
     Iván Robayo ver. 1.0
 *
 Parameters= 5
 Species= 7
 *
****K 0 +dk
  0.11400E-01  0.11900E+07  0.15700E+04  0.97200E+09  0.69900E+14
****K 1 +dk
  0.11685E-01  0.11900E+07  0.15700E+04  0.97200E+09  0.69900E+14
```

```
****K 2 +dk
  0.11400E-01  0.12198E+07  0.15700E+04  0.97200E+09  0.69900E+14
****K 3 +dk
  0.11400E-01  0.11900E+07  0.16092E+04  0.97200E+09  0.69900E+14
****K 4 +dk
  0.11400E-01  0.11900E+07  0.15700E+04  0.99630E+09  0.69900E+14
****K 5 +dk
  0.11400E-01  0.11900E+07  0.15700E+04  0.97200E+09  0.71648E+14
****K 1 -dk
  0.11115E-01  0.11900E+07  0.15700E+04  0.97200E+09  0.69900E+14
****K 2 -dk
  0.11400E-01  0.11602E+07  0.15700E+04  0.97200E+09  0.69900E+14
****K 3 -dk
  0.11400E-01  0.11900E+07  0.15308E+04  0.97200E+09  0.69900E+14
****K 4 -dk
  0.11400E-01  0.11900E+07  0.15700E+04  0.94770E+09  0.69900E+14
****K 5 -dk
  0.11400E-01  0.11900E+07  0.15700E+04  0.97200E+09  0.68152E+14
```

Esta salida consta de un encabezado que muestra el número de especies y parámetros (n). Junto a esto se presneta el vector de los parámetros $2n+1$ veces en donde sucesivamente se van perturbando cada uno de los parámetros en $k+\delta k$ y $k-\delta k$.

Datos de salida

Concentración de las especies. La concentración de cada una de las especies en función del tiempo es almacenada en archivos de texto plano con extensión txt. El programa crea tres conjuntos de archivos; el primer conjunto corresponde a los archivos en donde se almacenan las soluciones al perturbar los parámetros en $k+\delta k$, los cuales empienzan con las siglas `LV` seguidas de un número m que correponde al $m-1$ parámetro en ser perturbado: el archivo `LV-04.txt` corresponde a las concentraciones cuando se ha perturbado el tercer parámetro. El segundo conjunto corresponde a los archivos en donde se almacenan las concentraciones al perturbar los parámetros en $k-\delta k$, cuyos nombres presentan la misma nomenclatura empleada para los archivos del primer conjunto, excepto que inician con las siglas `MV`, y finalmente, el tercer conjunto corresponde a un único archivo en donde están las concentraciones de las especies sin perturbar ningún parámetro, cuyo nombre es `LV-01.txt`, de manera que el programa crea $2n+1$ archivos.

Las concentraciones en función del tiempo se enlistan en columnas, siendo la primera columna la correspondiente al tiempo, y cada una de las j-ésimas columnas siguientes corresponde a la concentración de cada una de las $j-1$-ésima especies. Como ejemplo, a continuación

se muestran los resultados obtenidos cuando se perturba el segundo parámetro (archivo `LV-02.txt`):

```
0.00000E+00  5.95100E-06  0.00000E+00  0.00000E+00  0.00000E+00  0.00000E+00  0.00000E+00  0.00000E+00
2.50000E-01  5.85319E-06  1.62531E-08  1.82713E-08  1.75041E-10  4.93243E-08  2.84339E-11  4.02619E-08
5.00000E-01  5.72148E-06  1.90336E-08  4.93067E-08  1.90382E-10  1.22232E-07  3.04452E-11  9.76582E-08
7.50000E-01  5.58855E-06  1.95261E-08  8.18524E-08  1.88179E-10  1.96713E-07  3.04795E-11  1.55866E-07
1.00000E+00  5.45877E-06  1.96169E-08  1.14032E-07  1.83222E-10  2.69628E-07  3.01940E-11  2.12688E-07
1.25000E+00  5.33276E-06  1.96343E-08  1.45537E-07  1.77949E-10  3.40507E-07  2.98567E-11  2.67812E-07
1.50000E+00  5.21051E-06  1.96377E-08  1.76332E-07  1.72782E-10  4.09333E-07  2.95151E-11  3.21239E-07
1.75000E+00  5.09190E-06  1.96385E-08  2.06425E-07  1.67787E-10  4.76163E-07  2.91777E-11  3.73020E-07
2.00000E+00  4.97680E-06  1.96386E-08  2.35836E-07  1.62973E-10  5.41069E-07  2.88462E-11  4.23218E-07
2.25000E+00  4.86507E-06  1.96386E-08  2.64585E-07  1.58334E-10  6.04120E-07  2.85205E-11  4.71893E-07
2.50000E+00  4.75661E-06  1.96387E-08  2.92691E-07  1.53862E-10  6.65384E-07  2.82008E-11  5.19101E-07
```

Otros datos. Adicionalmente el programa crea un archivo de texto plano llamado `npys.txt`, el cual contiene información del número de especies, parámetros, tiempo total de la simulación, el incremento del tiempo y la magnitud de la perturbación. Esta información es útil para los programas que realizan la sensibilidad en la concentración y en la velocidad. El siguiente es un ejemplo de salida del archivo `npys.txt`:

```
7  5 0.60000E+02 0.25000E+00 0.25000E-01
```

A.2.3. Análisis de sensibilidad, `Raskolnikov`

Este programa esta escrito en `C++`.

Datos de entrada

A diferencia del programa que realiza las simulaciones cinéticas, los datos de entrada que requiere el programa no van a ser ingresados directamente por el usuario en el código del programa. en cambio se deben escribir por completo en archivos de texto plano.

Datos simulados. Los datos simulados son el conjunto de archivos de texto plano cuyos nombre van de `LV-01.txt` o `MV-02.txt` hasta `LV-k.txt` o `MV-k`, siendo k un número de dos dígitos cuyo valor es del número de parámetros más uno. En estos archivos se encuentra almacenada la información de la concentración de cada una de las especies en función del tiempo, siendo `LV-01.txt` el archivo con los datos donde no se perturbó ningún parámetro, `LV-02.txt`/`MV-02` corresponden a la perturbación del primer parámetro, `LV-03.txt`/`MV-03.txt` corresponden a la perturbación del segundo parámetro y asi sucesivamente (ver sección A.2.2). La información almacenada en estos archivos es ncesaria para poder realizar los respectivos cálculos.

Parámetros. Ver sección A.2.2

Otros datos adicionales. Otros datos que deben ser ingresados en el programa corresponden al número de especies, parámetros, tiempo total, incremento de este y magnitud de la perturbación. Estos datos deben incluirse en un archivo de nombre `npys.txt`, el cual es generado por el programa `ProgPrincipal`; sin embargo, también puede ser generado por el usuario (ver sección A.2.2).

Ejecución del programa

Una vez situado en la dirección donde se encuentren los archivos generados por la simulación junto con los archivos `npys.txt` y `parametros.txt`, y el código fuente del programa (`Raskolnikov.cpp`), se procede a compilar empleando el compilador `g++` de `GNU/Linux` mediante el siguiente comando:

```
$ g++ Raskolnikov.cpp -o SensCon
```

Al compilar se produce un ejecutable de nombre `SensCon`, que se ejecuta al escribir el siguiente comando dentro del terminal de comandos:

```
$ ./SensCon
```

El programa imprime en pantalla el número de parámetros, especies, el valor de cada uno de los parámetros junto al valor tras ser perturbado y va imprimiendo los archivos donde se está almacenado y leyendo la información. El siguiente es un ejemplo de lo que aparece en pantalla:

```
        **********************************
        *         RASKÓLNIKOV            *
        *                                *
        *     Sensitivity Analysis       *
        **********************************
        Iván Robayo. Ver. 1.0
        ********************
        Parameters:: 5
        Species::    7
        Total time:: 60.000000
        d time::     0.250000
        ********************
        K  K+dk
1 1.140000e-02 1.168500e-02
2 1.190000e+06 1.219750e+06
3 1.570000e+03 1.609250e+03
4 9.720000e+08 9.963000e+08
```

```
5 6.990000e+13 7.164750e+13
        SK-01.txt LK-01.txt  LV-02.txt MV-02.txt  Contrib-01.txt
        SK-02.txt LK-02.txt  LV-03.txt MV-03.txt  Contrib-02.txt
        SK-03.txt LK-03.txt  LV-04.txt MV-04.txt  Contrib-03.txt
        SK-04.txt LK-04.txt  LV-05.txt MV-05.txt  Contrib-04.txt
        SK-05.txt LK-05.txt  LV-06.txt MV-06.txt  Contrib-05.txt
```

Datos de salida

Los datos son almacenados en archivos de texto plano con la extesión `.txt`. El programa crea tres conjuntos de archivo, cada uno de un tamaño de n de archivos. El primer conjunto de archivos corresponde a aquellos donde se calculan los coeficientes de sensibilidad en función del tiempo para cada una de las especies del sistema según la ecuación (A-1), los cuales se calculan empleando el método de las diferencias finitas (ecuacion A-2), además calcula la sensibilidad total según la ecuación (A-3). Estos archivos tienen como encabezado las letras `SK-` seguidas de dos dígitos que inidican el parámetro que fue perturbado, siendo el archivo `SK-01.txt` el que corresponde a los datos donde el primer parámetro fue perturbado.

$$S_{ij} = \frac{k_j}{c_i}\frac{\partial c_i}{\partial k_j} \tag{A-1}$$

$$S_{ij} \approx \frac{k_j}{c_i}\frac{c_i(t, k - \Delta k) - c_i(t, k)}{\Delta k} \tag{A-2}$$

$$B_j = \sum_j^n \left(\frac{k_j}{c_i}\frac{\partial c_i}{\partial k_j}\right)^2 \tag{A-3}$$

En cada uno de los archivos la información está almacenada en columnas, el número de columnas es $n+2$, siendo n el número de especies, y el número de filas corresponde al número total del tiempo (60 s, en el ejemplo que se está trabajando) dividido por el incremento de este (0.25). La primera columna corresponde al tiempo, la segunda columna hasta la $n+1$ columna corresponden a cada una de las respectivas especies de acuerdo al orden secuencial en el que se ingresaron en el programa que realiza las simulaciones cinéticas (ver A.2.2), mientras que la última columna corresponde a la sensibilidad total. El siguiente es un ejemplo de la información que se obtiene cuando el parámetro 2 del modelo es perturbado, en el que las letras `nan` son las siglas de *Not a number*, y se obtiene como resultado tras realizar la opreación 0/0.

```
0.00000 0.00000 -nan -nan -nan -nan -nan -nan -nan
2.50000e-01 -4.71408e-03 -6.27089e-01 5.53256e-01 2.46853e-01 3.88740e-01 1.77007e-01 3.51462e-01 1.06627e+00
```

```
5.00000e-01 -7.33596e-03 -8.72595e-01 3.30904e-01 6.64509e-02 2.40292e-01 4.93320e-02 2.17496e-01 9.82868e-01
7.50000e-01 -8.00807e-03 -9.48652e-01 2.19518e-01 9.72369e-03 1.61704e-01 9.95970e-03 1.46386e-01 9.95963e-01
1.00000e0 -8.12213e-03 -9.68937e-01 1.59517e-01 -5.54573e-03 1.17956e-01 -6.70134e-04 1.06875e-01 9.89718e-01
1.25000e0 -8.16113e-03 -9.73929e-01 1.23836e-01 -9.13200e-03 9.18332e-02 -3.11686e-03 8.30407e-02 9.79360e-01
1.50000e0 -8.04307e-03 -9.75218e-01 1.01030e-01 -1.01061e-02 7.46891e-02 -3.83761e-03 6.75733e-02 9.71583e-01
1.75000e0 -7.99229e-03 -9.75600e-01 8.50958e-02 -1.01604e-02 6.28281e-02 -3.88128e-03 5.66578e-02 9.66376e-01
2.00000e0 -7.93371e-03 -9.75595e-01 7.34286e-02 -1.02071e-02 5.40788e-02 -3.92517e-03 4.86814e-02 9.62653e-01
2.25000e0 -7.86711e-03 -9.75798e-01 6.46653e-02 -9.98943e-03 4.73492e-02 -3.96925e-03 4.25337e-02 9.60592e-01
```

El segundo conjunto de datos corresponde a los archivos en que se almacena la relación R (ecuación A-4) para examinar si los cambios en k son esencialmente lineales y asi saber que tán adecuado fue el uso de la ecuación (A-2). Estos archivos inician con las siglas `LK-`, seguidos de una secuencia de dos dígitos: 01, 02,$\cdots$,n, en el cual cada uno corresponde a los respectivos parámetros perturbados.

$$R = \frac{C_i(t, k + \delta k) - C_i(t, k)}{C_i(t, k) - C_i(k - \delta k)} \tag{A-4}$$

R se almacena en una estructura similar a la de los archivos `SK-`, en donde la primera columna corresponde al tiempo y las siguientes columnas a las respectivas especies, como se muestra a continuación, en los resultados obtenidos al perturbar el segundo parámetro:

```
0.000000e+00 -nan -nan -nan -nan -nan -nan -nan
2.500000e-01 0.958333 0.976050 0.975475 0.955896 0.973163 0.952490 0.972106
5.000000e-01 0.972222 0.961319 0.961362 0.909357 0.960106 0.911548 0.959993
7.500000e-01 0.957265 0.955180 0.954714 0.803571 0.955990 0.852273 0.954160
1.000000e+00 0.948718 0.952342 0.950749 1.136364 0.951338 5.000000 0.950764
```

El primer R de 0.958333 examina la linealidad del coeficiente $S_{1,2}$ a los 0.25 segundos, el cual representa la variación de la especie 1, en este caso etano, con respecto al parámetro 2. Por último, el tercer conjunto de archivos que inician con `Sens-` seguidos de la secuencia 00, 01, 02,$\cdots$, corresponde a las matrices $\mathbf{S}$, a los diferentes tiempos, indicados por la secuencia 00, 01, 02,$\cdots$, en donde el tiempo real resulta de multiplicar el dígito por el incremento del tiempo, por ejemplo, `Sens-05.txt` corresponde a la matriz a los 1,25 segundos.

A.2.4. Reducción de un mecanismo, `Dostoyevsky`

Datos de entrada

Al Igual que en `Raskolnikov`, los datos de entrada que requiere el programa son escritos en archivos de texto plano.

Datos simulados. Los datos simulados son el conjunto de archivos de texto plano cuyos nombres van de `LV-01.txt` hasta `LV-n.txt`, siendo n un número de dos dígitos cuyo valor es el número de parámetros más uno. En estos archivos está almacenada la información de la concentración de cada una de las especies en función del tiempo en columnas, correspondiendo `LV-01.txt` a los datos donde no se perturbó ningún parámetro, `LV-02.txt` a los datos donde se perturbó el primer parámetro, `LV-03.txt` a los datos donde se perturbó el segundo parámetro y así sucesivamente (ver sección A.2.2).
La información almacenada en estos archivos es necesario para poder realizar los respectivos cálculos.

Parámetros. Ver sección A.2.2

Otros datos adicionales. Otros datos que deben ser ingresados en el programa son el número de especies, parámetros, tiempo total, incremento del tiempo y la magnitud de la perturbación de los parámetros. Estos datos deben estar en un archivo de nombre `npys.txt`, el cual es generado por el programa que realiza las simulaciones cinéticas; sin embargo, puede ser creado por el usuario (ver sección A.2.2).

Ejecución del programa

Una vez en la dirección donde se encuentren los archivos generados por la simulación junto con los archivos `npys.txt` y `parametros.txt`, debe copiarse el archivo Dostoyevsky.cpp en la misma dirección, abrir una consola de comandos y navegar hasta dicha dirección. Para compilar el programa utilizando el compilador `g++` de `GNU/Linux` se escribe lo siguiente:

```
$ g++ Dostoyevsky.cpp -o Velocidad
```

Al compilar se produce un ejecutable de nombre `Velocidad`, y para ejecutarlo se procede a escribir el siguiente comando dentro del terminal de comandos:

```
$ ./Velocidad
```

El programa imprime en pantalla el número de especies, parámetros, tiempo total, incremento del tiempo y magnitud de la pertubación. A continuación se muestra la visualización en pantalla tras ejecutar el programa.

```
        ******************
        *   Dostoyevsky   *
        ******************
ver. 1.0
Iván Robayo
Species:     7
```

```
Parameters:  5
dK:          0.025000
Total time:  30.000000
dt:          0.250000
```

Datos de salida

Los datos son almacenados en archivos de texto plano con extesión `.txt`. El programa crea n número de archivos, siendo n el número total de unidades de tiempo de la simulación (tiempo total dividido el incremento del tiempo). Estos archivos tienen como encabezado las letras `FT` seguidas de cuatro dígitos que indican a qué tiempo de la simulación fue creada la matriz $\bar{\mathbf{F}}$ (por ejemplo, el archivo `FT0030.txt` fue creado a las 30 unidades de incremento de tiempo, siguiendo el ejemplo cuyo incremento fue de 0.25s, el tiempo sería 7.5s). En cada uno de los archivos se almacena la matriz $\bar{\mathbf{F}}$ cuyo tamaño es de $i \times j$, siendo i el número de parámetros y j el número de especies. Cada uno de los elementos de dicha matriz representa a los coeficientes de sensibilidad en velocidad. El siguiente es un ejemplo de la información que se obtiene a los 7.5s de haber empezado la reacción.

```
 4.645761e-03 -nan  1.420605e-02  1.873915e-02  5.590887e-03  2.170975e-02  2.625632e-03
-3.203973e-04 -nan -1.645488e-04 -3.160820e-04 -2.795443e-04 -4.430562e-04 -3.750903e-04
-1.601986e-04 -nan  5.807427e-15 -2.379646e-02  0.000000e+00 -0.000000e+00 -3.750903e-04
 2.563178e-03 -nan -8.556537e-03  1.440431e-02  1.118177e-03  7.088899e-03  4.125993e-03
-1.441788e-03 -nan  4.278268e-03 -7.179577e-03 -8.386330e-04 -1.550697e-02 -2.625632e-03
```

A.2.5. Ajuste no lineal, `Karamazov`.

Este programa realiza un ajuste no lineal de datos cinéticos utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt y usa la librería `Cholesky.h`, para resolver sistemas de ecuaciones líneales según el método de Cholesky. La resolución del conjunto de EDO se realiza a través de `ProgPrincipal`, por lo que se debe consultar la sección A.2.2.

Datos de entrada

Los datos de entrada que requiere el programa son los datos experimentales, los parámetros a ser ajustados, las concentraciones iniciales de cada una de las especies del modelo, el número de especies que pudieron ser seguidas experimentalmente y el conjunto de EDO del sistema.

Datos experimentales. Corresponden a las series de tiempo de cada una de las especies. Estas deben estar en columnas en función del tiempo en un archivo de texto de nombre `datos.txt`. A continuación se muestra un ejemplo para una medida univariada, midiendo solamente la concentración del etano en función del tiempo y con intervalos de tiempo iguales.

```
5.95100E-03
5.93014E-03
5.87292E-03
5.79074E-03
5.69464E-03
5.59238E-03
5.48846E-03
.
.
.
```

Hay que tener presente que cuando la medida es univariada y se desea a ajustar a muchos parámetros, el sistema de ecuaciones $(\mathbf{H} + pm\mathbf{I})\Delta\vec{k} = -\mathbf{J}^T\vec{k}$, computacionalmente no se puede solucionar, por lo que es necesario adicionar columnas de manera artificial.
El siguiente ejemplo es para una medida multivariada en donde se siguen todas las especies. Las columnas corresponden a las siguientes especies, según el orden: C_2H_6, $CH_3\cdot$, CH_4, $C_2H_5\cdot$, C_2H_4, $H\cdot$. y H_2

```
5.951E-03 0.000E+00 0.000E+00 0.000E+00 0.000E+00 0.000E+00 0.000E+00
5.930E-03 1.915E-08 1.336E-06 1.278E-06 1.012E-05 3.454-10 1.0092E-05
5.872E-03 1.915E-08 2.682E-06 2.280E-06 3.856E-05 6.178E-10 3.836E-05
5.790E-03 1.915E-08 4.012E-06 2.896E-06 7.968E-05 7.923E-10 7.912E-05
5.694E-03 1.915E-08 5.321E-06 3.204E-06 1.279E-04 8.889E-10 1.268E-04
5.592E-03 1.915E-08 6.608E-06 3.319E-06 1.792E-04 9.360E-10 1.776E-04
5.488E-03 1.915E-08 7.871E-06 3.327E-06 2.315E-04 9.553E-10 2.292E-04
.         .         .         .         .         .         .
.         .         .         .         .         .         .
.         .         .         .         .         .         .
```

Es necesario indicarle al programa si la medida es univariada o multivariada. Este se realiza inidican el número de especies que van a ser ajustadas en un archivo de texto plano de nombre `Ajuste.txt`. Si la medida es univariada se escribe solamente `1`, pero si es multivariada, es necesario escribir el número de especies, que en el caso anterior es: `7`.

Velocidades de reacción y EDOs. Las ecuaciones diferenciales del modelo deben ser ingresadas en el código fuente del programa, `ProgPrincipal`, según se mostró en la sección A.2.2, y teniendo en cuenta el orden de las columnas de los datos experimentales.

Parámetros. Los valores inciales de los parámetros a ser ajustados se insertan según la sección A.2.2. Aquellos parámetros que no van a ser ajustados se insertan directamente en las ecuaciones diferenciales del código fuente de `ProgPrincipal`, como se muestra a continuación:

```
!Velocidades de reacción
     v(1)= k(1)*c(1)          !v1=k1[C2H6]
     v(2)= k(2)*c(1)*C(2)     !v2=k2[CH3][C2H6]
     v(3)= 1.57E4*c(4)   !v3=k3[C2H5]
     v(4)= k(4)*c(6)*c(1)     !v4=k4[H][C2H6]
     v(5)= 6.99E13*c(6)*c(6) !v5=k5[H][H]
```

Se puede ver qué en este ejemplo solamente se ajustarán los parámetros de las reacciones 1, 2 y 4 van a ser ajustados.

Concentraciones iniciales. Ver sección A.2.2.

Otros datos adicionales. Otros datos que deben ser ingresados en el programa son el número de especies, parámetros, tiempo total, incremento de tiempo y la magnitud de la perturbación de los parámetros. Estos datos deben estar en un archivo de nombre `npys.txt` (ver sección A.2.2).

Ejecución del programa

Una vez en la dirección donde se encuentren los archivos y los datos experimentales, debe copiarse el archivo `Karamazov.cpp`, `Cholesky.h`, `ProgPrincipal.f95` y `dlsode.for` en la misma dirección, abrir una consola de comandos y navegar hasta dicha dirección. Para compilar el programa se utiliza el compilador `g++` de `GNU/Linux`, escribiendo el siguiente comando:

```
$ g++ Karamazov.cpp -o AjusteLM
```

Al compilar se produce un ejecutable de nombre `AjusteLM`, y para ejecutarlo se procede a escribir el siguiente comando dentro del terminal de comandos:

```
$ ./AjusteLM
```

El programa imprime en pantalla el número de especies, parámetros, tiempo total, incremento del tiempo y magnitud de la pertubación. A continuación se muestra la salida en pantalla tras ejecutar el programa.

```
*********************************
*          Karamazov            *
*                               *
*       Kinetic Modeling        *
*********************************
Iván Robayo. Ver. 1.0
```

```
**********************
Parameters:: 5
Species::    7
Total time:: 5.000000
d time::     0.010000
d k::        0.025000
```

Datos de salida

Los parámetros finales se despliegan en el archivo `parametros.txt` y en la pantalla:

```
        **Final parameters:
ssq=0.000003
Kj  Value
K1   0.018459
K2   52435521.216365
K3   21110421.625430
K4   2487456067.872860
K5   795848010718276.000000
```

El número de iteraciones y los respectivos residuales se despliegan en el archivo de nombre `Resumen.txt`.

Bibliografía

[1] Adamčíkova, Lubica ; Farbulová, Zuzana ; Ševčík, Peter: Dynamic behavior during the oxidation of phenol with bromate in a closed reactor. En: *New Journal of Chemistry.* 25 (2001), p. 487–490

[2] Adamčíková, Lubica ; Farbulová, Zuzana ; Ševčík, Peter ; Kawczynski, Andrzej L.: Sequential Oscillations in the Uncatalyzed Bromate Oscillator and Their Simple Qualitative Model. En: *J. Phys. Chem. A* 107 (2003), Nr. 4, p. 508–511

[3] Agarwal, G.S. ; Bhuptawat, Hitendra K. ; Chaudhari, Sanjeev: Biosorption of aqueous chromium(VI) by Tamarindus indica seeds. En: *Bioresource Technology* 97 (2006), Nr. 7, p. 949 – 956

[4] Amrhein, M. ; Srinivasan, B. ; Bonvin, D. ; Schumacher, M.M.: On the rank deficiency and rank augmentation of the spectral measurement matrix. En: *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 33 (1996), Nr. 1, p. 17 – 33

[5] Baral, Saroj S. ; Das, Surendra N. ; Rath, Pradip: Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. En: *Biochemical Engineering Journal* 31 (2006), Nr. 3, p. 216 – 222

[6] Bendtsen, Anders B. ; Glarborg, Peter ; Dam-Johansen, Kim: Chemometric analysis of a detailed chemical reaction mechanism for methane oxidation. En: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 44 (1998), Nr. 1–2, p. 353 – 361

[7] Bendtsen, Anders B. ; Glarborg, Peter ; Dam-Johansen, Kim: Low temperature oxidation of methane: the influence of nitrogen oxides. En: *Combustion Science and Technology* 151 (2000), Nr. 1, p. 31–71

[8] Bendtsen, Anders B. ; Glarborg, Peter ; Dam-Johansen, Kim: Visualization methods in analysis of detailed chemical kinetics modelling. En: *Computers & Chemistry* 25 (2001), Nr. 2, p. 161 – 170

[9] Bourdon, Jean ; Calvin, Melvin: Hindered Diphenoquinones: Diradicals of Oxygen1. En: *J. Org. Chem.* 22 (1957), Nr. 2, p. 101–116

[10] Brand, J. C. D. ; Goodwin, T. H.: The crystal spectrum of benzoquinone. En: *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957), p. 295–300

[11] Carter, William P.: A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. En: *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24 (1990), Nr. 3, p. 481 – 518

[12] Cortés-Salazar, Fernando ; Barragán, Daniel ; Suárez, Marco F.: In situ monitoring of the uncatalyzed oscillating reaction of phenol and bromate in an acidic medium by ultrasonically enhanced chronoamperommetry. En: *Electrochem. Commun.* 6 (2004), Nr. 5, p. 470 – 474

[13] Costanza, Vicente ; Seinfeld, John H.: Stochastic sensitivity analysis in chemical kinetics. En: *The Journal of Chemical Physics* 74 (1981), Nr. 7, p. 3852–3858

[14] Cukier, R. I. ; Fortuin, C. M. ; Shuler, K. E. ; Petschek, A. G. ; Schaibly, J. H.: Study of the sensitivity of coupled reaction systems to uncertainties in rate coefficients. I Theory. En: *The Journal of Chemical Physics* 59 (1973), Nr. 8, p. 3873–3878

[15] Cukier, R. I. ; Schaibly, J. H. ; Shuler, K. E.: Study of the sensitivity of coupled reaction systems to uncertainties in rate coefficients. III. Analysis of the approximations. En: *The Journal of Chemical Physics* 63 (1975), Nr. 3, p. 1140–1149

[16] De Laat, Joseph ; Giang Le, Truong: Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process. En: *Applied Catalysis B: Environmental* 66 (2006), Nr. 1-2, p. 137 – 146

[17] Dougherty, Eugene P. ; Hwang, JennTai ; Rabitz, Herschel: Further developments and applications of the Greens function method of sensitivity analysis in chemical kinetics. En: *The Journal of Chemical Physics* 71 (1979), Nr. 4, p. 1794–1808

[18] Dougherty, Eugene P. ; Rabitz, Herschel: Computational kinetics and sensitivity analysis of hydrogen-oxygen combustion. En: *The Journal of Chemical Physics* 72 (1980), Nr. 12, p. 6571–6586

[19] Duesterberg, Christopher K. ; Waite, T. D.: Process Optimization of Fenton Oxidation Using Kinetic Modeling. En: *Environmental Science & Technology* 40 (2006), Nr. 13, p. 4189–4195

[20] Dunker, Alan M.: The decoupled direct method for calculating sensitivity coefficients in chemical kinetics. En: *The Journal of Chemical Physics* 81 (1984), Nr. 5, p. 2385–2393

[21] Ehhalt, D. H. ; Chang, J. S. ; Butler, D. M.: The probability distribution of the predicted CFM-induced ozone depletion. En: *Journal of Geophysical Research: Oceans* 84, Nr. C12

[22] Epstein, I.R. ; Rubinstein, H. ; Pojman, J.: *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*

[23] Farage, Vincent J. ; Janjic, Desimir: Uncatalysed oscillatory chemical reactions. Oxidation of 1,4-cyclohexanedione by bromate in perchloric or orthophosphoric acid solution. En: *Inorg. Chim. Acta* 65 (1982), Nr. 0, p. L33 – L34

[24] Field, R.J. ; Burger, M.: *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*

[25] Gear, Charles W.: *Numerical initial values problems in ordinary differential equations.* 1971 (Automatic computation)

[26] Gelinas, Robert J. ; Skewes-Cox, Peter D.: Tropospheric photochemical mechanisms. En: *The Journal of Physical Chemistry* 81 (1977), Nr. 25, p. 2468–2479

[27] Gemperline, P.: *Practical Guide To Chemometrics, Second Edition.* Taylor & Francis, 2006

[28] Golshan, Azadeh ; Abdollahi, Hamid ; Maeder, Marcel: The reduction of rotational ambiguity in soft-modeling by introducing hard models. En: *Anal. Chim. Acta* 709 (2012), Nr. 0, p. 32 – 40

[29] Gyorgyi, Laszlo ; Varga, Margit ; Körös, Endre ; Field, Richard J. ; Ruoff, Peter: Simulations of the iodide ion perturbed uncatalyzed Belousov-Zhabotinskii oscillator with 1-hydroxy-4-(2-(methylamino)propyl)benzene. En: *J. Phys. Chem.* 93 (1989), Nr. 7, p. 2836–2842

[30] Hamilton, J. C. ; Gemperline, Paul J.: Mixture analysis using factor analysis. II: Self-modeling curve resolution. En: *J. Chemom.* 4 (1990), Nr. 1, p. 1–13

[31] Herbine, Peter ; Field, Richard J.: Simulation on the basis of a plausible skeleton mechanism of the chemical oscillations during the uncatalyzed reaction of aromatic compounds with bromate. En: *J. Phys. Chem.* 84 (1980), Nr. 11, p. 1330–1333

[32] Hindmarsh, Alan C.: LSODE and LSODI, Two New Initial Value Ordinary Differential Equation Solvers. En: *SIGNUM Newsl.* 15 (1980), Nr. 4

[33] Horner, Leopold ; Lang, Hermann: Zur Kenntnis der o-Chinone IX: Darstellung und Eigenschaften einiger Amino-o-chinone. En: *Chem. Ber.* 89 (1956), Nr. 12, p. 2768–2773

[34] Husson, Francois ; Josse, Julie ; Le, Sebastien ; Mazet, Jeremy: *FactoMineR: Multivariate Exploratory Data Analysis and Data Mining with R*, 2011. – R package version 1.16

[35] Hwang, Jenn-Tai: Sensitivity analysis in chemical kinetics by the method of polynomial approximations. En: *International Journal of Chemical Kinetics* 15 (1983), Nr. 10, p. 959–987

[36] Izquierdo-Ridorsa, A. ; Saurina, J. ; Hernández-Cassou, S. ; Tauler, R.: Second-order multivariate curve resolution applied to rank-deficient data obtained from acid-base spectrophotometric titrations of mixtures of nucleic bases. En: *Chemometr. Intell. Lab.* 38 (1997), Nr. 2, p. 183 – 196

[37] Jiang, J.H. ; Liang, Yizeng ; Ozaki, Yukihiro: Principles and methodologies in self-modeling curve resolution. En: *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 71 (2004), Nr. 1, p. 1 – 12

[38] Juan, A. d. ; Tauler, R.: Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures: Revisiting latest trends in multivariate resolution. En: *Anal. Chim. Acta* 500 (2003), Nr. 1-2, p. 195 – 210

[39] Jwo, Jing J. ; Chang, Eng F.: Kinetic study of the initial phase of the uncatalyzed oscillatory reaction of potassium bromate and gallic acid. En: *The Journal of Physical Chemistry* 93 (1989), Nr. 6, p. 2388–2392

[40] Körös, E. ; Orbán, M.: Uncatalysed oscillatory chemical reactions. En: *Nature* 273 (1978), Nr. 5661, p. 371–372

[41] Körös, E. ; Orbán, M. ; Habon, I.: Chemical oscillations during the uncatalyzed reaction of aromatic compounds with bromate. 3. Effect of one-electron redox couples on uncatalyzed bromate oscillators. En: *J. Phys. Chem.* 84 (1980), Nr. 5, p. 559–560

[42] Kramer, M.A. ; Calo, J.M. ; Rabitz, H.: An improved computational method for sensitivity analysis: Green's function method with AIM. En: *Applied Mathematical Modelling* 5 (1981), Nr. 6, p. 432 – 441

[43] Lawton, William H. ; Sylvestre, Edward A.: Self Modeling Curve Resolution. En: *Technometrics* 13 (1971), Nr. 3, p. 617–633

[44] Layokun, Stephen K. ; Slater, David H.: Mechanism and Kinetics of Propane Pyrolysis. En: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 18 (1979), Nr. 2, p. 232–236

[45] Liu, J. ; Scott, Stephen K.: Reduced models for the uncatalyzed Belousov-Zhabotinskii reaction. En: *J. Phys. Chem.* 96 (1992), Nr. 24, p. 9870–9875

[46] Maeder, M. ; McCann, N. ; Norman, S.: *Comprehensive Chemometrics*. Oxford : Elsevier, 2009. – 413–436 p.

[47] Maeder, Marcel: Evolving factor analysis for the resolution of overlapping chromatographic peaks. En: *Analytical Chemistry* 59 (1987), Nr. 3, p. 527–530

[48] Maeder, Marcel ; Zuberbuehler, Andreas D.: Nonlinear least-squares fitting of multivariate absorption data. En: *Analytical Chemistry* 62 (1990), Nr. 20, p. 2220–2224

[49] Mendoza, Johanna ; Rodríguez, Oscar ; Ágreda, Jesús A.: Thermokinetic study of the zero, first and second reactions in a pseudo-adiabatic calorimeter: Numerical approach and experimental data. En: *Revista Colombiana de Química* 41 (2012), 01, p. 111 – 122

[50] Mendoza Gómez, Yenith J.: *Estudio termocinético de la oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno catalizada en fase homogénea y heterogénea*, Universidad Nacional de Colombia, Tesis de Grado, 2011. – Magíster en Ciencias- Química.

[51] Molnár-Perl, I. ; Tisza, Sándor ; Körös, Endre ; Kurin-Csörgei, Kriztina ; Szalai, István: GC/MS quantitation of hydroquinone, 1,4-benzoquinone, and 1,4-cyclohexanedione: One by one and simultaneously. En: *J. High Resolut. Chromatogr.* 18 (1995), Nr. 12, p. 749–752

[52] Mullen, Katharine M.: *ALS: multivariate curve resolution alternating least squares (MCR-ALS)*, 2010. – R package version 0.0.4

[53] Nagy, G. ; Körös, E. ; Lamprecht, I.: Simultaneous Calorimetric and Potentiometric Investigations on Some Uncatalyzed Bromate Oscillators (UBOs). En: *J. Therm. Anal. Calorim.* 57 (1999), Nr. 1, p. 209–223. – ISSN 1388–6150

[54] Noyes, Richard M.: Chemical oscillations and instabilities. 39. A generalized mechanism for bromate-driven oscillators controlled by bromide. En: *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980), Nr. 14, p. 4644–4649

[55] Olivieri, Alejandro C. ; Escandar, Graciela M.: Practical Three-Way Calibration. En: *Multivariate Curve Resolution-Alternating Least-Squares*. Boston : Elsevier, 2014, p. 127 – 156

[56] Orbán, M. ; Körös, E.: Chemical oscillations during the uncatalyzed reaction of aromatic compounds with bromate. 1. Search for chemical oscillators. En: *J. Phys. Chem.* 82 (1978), Nr. 14, p. 1672–1674

[57] Orbán, M. ; Körös, E. ; Noyes, R. M.: Chemical oscillations during the uncatalyzed reaction of aromatic compounds with bromate. 2. A plausible skeleton mechanism. En: *J. Phys. Chem.* 83 (1979), Nr. 23, p. 3056–3057

[58] Orbán, M. ; Szókán, G.: Intermediates and products formed during the periodic reaction between phenol and bromate. En: *ACH - Models Chem.* 132 (1995), Nr. 1–2, p. 179–189

[59] Othmer, H. G. ; Klaus H. Ebert, Willi J. (Ed.): *Modelling of Chemical Reaction Systems*. Springer Berlin Heidelberg

[60] Park, Donghee ; Yun, Yeoung-Sang ; Park, Jong M.: Mechanisms of the removal of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial-based activated carbons. En: *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006), Nr. 2, p. 1254 – 1257

[61] Pilling, J. ; Seakins, P.W.: *Reaction Kinetics*. Oxford University Press, 1996.

[62] Press, William H. ; Teukolsky, Saul A. ; Vetterling, William T. ; Flannery, Brian P.: *Numerical Recipes in C (2Nd Ed.): The Art of Scientific Computing*. 1992

[63] Puxty, Graeme ; Maeder, Marcel ; Hungerbühler, Konrad: Tutorial on the fitting of kinetics models to multivariate spectroscopic measurements with non-linear least-squares regression. En: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 81 (2006), Nr. 2, p. 149 – 164

[64] R Development Core Team: *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2008. – ISBN 3-900051-07-0

[65] Rabitz, H ; Kramer, M ; Dacol, D: Sensitivity Analysis in Chemical Kinetics. En: *Annual Review of Physical Chemistry* 34 (1983), Nr. 1, p. 419–461

[66] Ruckebusch, C. ; Blanchet, L.: Multivariate curve resolution: A review of advanced and tailored applications and challenges. En: *Analytica Chimica Acta* 765 (2013), Nr. 0, p. 28 – 36

[67] Saltelli, Andrea ; Ratto, Marco ; Tarantola, Stefano ; Campolongo, Francesca: Sensitivity Analysis for Chemical Models. En: *Chemical Reviews* 105 (2005), Nr. 7, p. 2811–2828. – PMID: 16011325

[68] Sánchez, F. C. ; Khots, M.S. ; Massart, D.L. ; Beer, J.O. D.: Algorithm for the assessment of peak purity in liquid chromatography with photodiode-array detection. En: *Anal. Chim. Acta* 285 (1994), Nr. 1-2, p. 181 – 192

[69] Saurina, J. ; Hernández-Cassou, S. ; Tauler, R. ; Izquierdo-Ridorsa, A.: Multivariate resolution of rank-deficient spectrophotometric data from first-order kinetic decomposition reactions. En: *J. Chemom.* 12 (1998), Nr. 3, p. 183–203

[70] Schaibly, John H. ; Shuler, Kurt E.: Study of the sensitivity of coupled reaction systems to uncertainties in rate coefficients. II Applications. En: *The Journal of Chemical Physics* 59 (1973), Nr. 8, p. 3879–3888

[71] Sylvestre, E. A. ; Lawton, W. H. ; Maggio, M. S.: Curve Resolution Using a Postulated Chemical Reaction. En: *Technometrics* 16 (1974), Nr. 3, p. 353–368

[72] Szabo, Erik ; Adamčíková, Lubica ; Ševčík, Peter: Are Uncatalyzed Bromate Oscillators Truly Gas-Free? En: *J. Phys. Chem. A* 115 (2011), Nr. 24, p. 6518–6524

[73] Tauler, Roma: Multivariate curve resolution applied to second order data. En: *Chemometr. Intell. Lab.* 30 (1995), Nr. 1, p. 133 – 146

[74] Tomlin, A. S. ; Turányi, T. ; Pilling, J.: *Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms*. Elsevier Science, 1997 (Comprehensive Chemical Kinetics). – 293–437 p.

[75] Turányi, T. ; Bérces, T. ; Vajda, S.: Reaction rate analysis of complex kinetic systems. En: *International Journal of Chemical Kinetics* 21 (1989), Nr. 2, p. 83–99

[76] Turányi, T. ; Bérces, T. ; Vajda, S.: Reaction rate analysis of complex kinetic systems. En: *International Journal of Chemical Kinetics* 21 (1989), Nr. 2, p. 83–99

[77] Turányi, Tamás: Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications. En: *Journal of Mathematical Chemistry* 5 (1990), Nr. 3, p. 203–248. – ISSN 0259–9791

[78] Vajda, S. ; Rabitz, H.: Identifiability and distinguishability of first-order reaction systems. En: *The Journal of Physical Chemistry* 92 (1988), Nr. 3, p. 701–707

[79] Vajda, S. ; Turanyi, T.: Principal component analysis for reducing the Edelson-Field-Noyes model of the Belousov-Zhabotinskii reaction. En: *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986), Nr. 8, p. 1664–1670

[80] Vajda, S. ; Valko, P. ; Turányi, T.: Principal component analysis of kinetic models. En: *International Journal of Chemical Kinetics* 17 (1985), Nr. 1, p. 55–81

[81] Vajda, Sandor ; Rabitz, Herschel: Identifiability and Distinguishability of General Reaction Systems. En: *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), Nr. 20, p. 5265–5271

[82] Vandeginste, B.G.M. (Ed.) ; Massart, D.L. (Ed.) ; Buydens, L.M.C. (Ed.) ; S. De Jong, P.J. L. (Ed.) ; Smeyers-Verbeke, J. (Ed.)

[83] Vardanyan, I. A. ; Sachyan, G. A. ; Nalbandyan, A. B.: The rate constatn of the reaction HO2 + CO = CO2 + OH. En: *International Journal of Chemical Kinetics* 7 (1975), Nr. 1, p. 23–31

[84] Vargas, C. ; Castillo, E. ; Ágreda, J.: *Mecanismo de remoción de Cr(VI) con compost: una propuesta basada en el estudio cinético del proceso de remoción a partir de medidas de pH, conductividad y potencial redox*. 2012. – Sin publicar

[85] Vargas, Claudia ; Bandão, Pedro ; Ágreda, Jesús ; Eliana, Castillo: Bioadsoprtion using compost: An alternative for removal of chormium (VI) from aqueous solutions. En: *BioResources* 7 (2012), Nr. 3, p. 2711–2727

[86] Vargas Nieto, Claudia M.: *Estudio de la viabilidad del compost para remover Cr(VI)de soluciones acuosas*, Universidad Nacional de Colombia, Tesis de Grado

[87] Varma, A. ; Morbidelli, M. ; Wu, H.: *Parametric Sensitivity in Chemical Systems*. Cambridge University Press, 2005 (Cambridge Series in Chemical Engineering)

[88] Wehrens, R.: *Chemometrics with R: Multivariate Data Analysis in the Natural Sciences and Life Sciences*

[89] Windig, Willem ; Guilment, Jean: Interactive self-modeling mixture analysis. En: *Analytical Chemistry* 63 (1991), Nr. 14, p. 1425–1432