



50° CONGRESO DE ACODAL Y 12° BOLIVARIANO DE AIDIS
INTEGRACIÓN, PRODUCTIVIDAD Y RESPONSABILIDAD
AMBIENTAL

Septiembre 12, 13 y 14 de 2007
Santa Marta D.T.C.H- Colombia

**ANÁLISIS NUMÉRICO DEL TRANSPORTE REACTIVO EN
ACUÍFEROS BAJO CONDICIONES DE CINÉTICA QUÍMICA**

Vikter Margarita Ortiz Mosquera
Estudiante de Ingeniería Civil – UIS

Leonardo David Donado Garzón
Profesor de la Escuela de Ingeniería Civil – UIS
IC PAMA, MIRH, DEA, Candidato a Euro Dr.

Escuela de Ingeniería Civil – Oficina 121
Ciudad Universitaria UIS Calle 9 Carrera 27 Bucaramanga, Santander, Colombia
Tel/Fax: +57 7 632 0744
E-mail: ldonado@uis.edu.co

I – ORTIZ-MOSQUERA – 1

Palabras clave: Mezcla de aguas, reacciones cinéticas, transporte reactivo multicomponente, hidrogeología.

1. Introducción

El agua en el medio natural reacciona químicamente produciendo soluciones acuosas de distintas calidades, dichas soluciones varían dependiendo de la composición del agua en la medida en que ésta es afectada por la concentración de sustancias producidas por procesos naturales y actividades humanas.

El tener aguas de distintas calidades no puede ser catalogado como bueno o malo, sin hacer referencia al uso para el cual el agua es destinada, ya que algunas de sus reacciones originan alteraciones negativas y otras podrían llegar a ser útiles en su consumo y aprovechamiento.

Para las reacciones cinéticas, donde no sólo se tiene en cuenta la reacción de las sustancias sino además el transporte de solutos, los cuales generan fenómenos de advección y dispersión, se generan reacciones más complejas y generan una ecuación diferencial parcial no lineal y no homogénea, la cual no tiene solución exacta, por lo que debe aproximarse mediante métodos numéricos.

Por todo lo anteriormente descrito, la importancia de este estudio radica en la aproximación numérica de la ecuación diferencial parcial no lineal no homogénea que describe la tasa de reacción de un sistema multi-componente bajo condiciones de no equilibrio en medio acuoso, lo cual beneficia a todos los profesionales cuyo objeto de estudio implica la interacción de las aguas y la solución de fenómenos que pueden ser modelados por esta ecuación.



50° CONGRESO DE ACODAL Y 12° BOLIVARIANO DE AIDIS

INTEGRACIÓN, PRODUCTIVIDAD Y RESPONSABILIDAD
AMBIENTAL

Septiembre 12, 13 y 14 de 2007
Santa Marta D.T.C.H- Colombia

2. Transporte Reactivo

Las reacciones químicas pueden ser catalogadas de acuerdo a su cinética química, es decir analizando su tasa de reacción, como lentas o rápidas. En las reacciones rápidas (en equilibrio) la tasa de reacción es una función que depende del tiempo y el espacio, pero en las reacciones lentas (cinéticas) esa tasa de reacción adicionalmente es función de otras variables como las concentraciones de las especies y las componentes envueltas en el problema [Steeffel & MacQuarrie, 1996].

El estudio de la tasa de reacción es importante porque proporciona información fundamental acerca del transporte y control dinámico de la reacción global.

En sistemas de transporte reactivo en los que se tienen condiciones de no equilibrio, al analizar su tasa de reacción se observa un comportamiento no lineal, donde los fenómenos de advección y dispersión hidrodinámica deben ser tenidos en cuenta debido a su alta influencia en la reacción. Es por esto que la ecuación que describe la tasa de reacción en un sistema multi-componente reactivo, presenta términos complejos los cuales deben ser solucionados utilizando métodos matemáticos [Sánchez-Vila et al., 2007].

La solución analítica presentada por De Simoni et al. [2005] describe el comportamiento de la tasa de reacción para sistemas multi-componentes reactivos en equilibrio, donde el resultado muestra que cuando la constante de equilibrio no varía en el espacio ni el tiempo, la tasa de reacción es proporcional a la tasa de mezcla, $\nabla^T \mathbf{u} \mathbf{D} \nabla \mathbf{u}$, donde el vector \mathbf{u} representa las concentraciones de las componentes y \mathbf{D} es el tensor de dispersión.

Para condiciones locales de no equilibrio las concentraciones de las especies no pueden ser separadas de la tasa de reacción, lo cual complica el problema matemático, y así no es posible derivar una expresión explícita para evaluar la tasa de reacción. Sánchez-Vila et al. [2007] presentan una aproximación numérica mediante expansiones a la ecuación diferencial parcial no lineal para el cálculo de la tasa de reacción r , en el cual la escalas de tiempo de reacción química τ_r y de transporte hidrodinámico τ_D están relacionadas por el número adimensional Damköhler [e.g., Knapp, 1989].

$$Da = \frac{\tau_D}{\tau_r} \quad (1)$$

El transporte reactivo presenta variadas implicaciones acordes a la naturaleza de las sustancias que se mezclan, para el caso del transporte multi-componente reactivo sólo se han estudiado por separado las reacciones cinéticas y las reacciones en equilibrio [Steeffel & Lasaga, 1994]. Sin embargo, en la realidad es difícil que esto suceda, ya que lo usual es que las reacciones en equilibrio y las reacciones cinéticas ocurran simultáneamente [Donado et al., en preparación].



50° CONGRESO DE ACODAL Y 12° BOLIVARIANO DE AIDIS

INTEGRACIÓN, PRODUCTIVIDAD Y RESPONSABILIDAD AMBIENTAL

Septiembre 12, 13 y 14 de 2007
 Santa Marta D.T.C.H- Colombia

A partir de lo planteado por *Sánchez-Vila et al.* [2007] esta investigación presenta una aproximación numérica para la tasa de reacción de un sistema multi-componente reactivo, utilizando el método de diferencias finitas hacia adelante para las variables que involucran el tiempo y diferencias finitas de tendencia central para el espacio, es decir, se planteo un esquema explícito.

3. Ejemplo de aplicación: Caso binario

En esta sección se presenta un aplicación simple de las ventajas de la solución analítica determinada por *Sanchez-Vila et al.* [2007]. Se presenta el caso de una reacción cinética entre dos especies acuosas formando un mineral como el caso de la magnesita ($MgCO_3$):



Las ecuaciones de transporte de cada una de las especies acuosas $c_i(\mathbf{x}, t)$ se relaciona mediante un término fuente/sumidero que hace referencia a la disolución o precipitación de magnesita:

$$\phi \frac{\partial c_i}{\partial t} + \mathbf{q} \cdot \nabla c_i - \nabla \cdot (\phi \mathbf{D} \nabla c_i) = -r \quad (i=1, 2) \tag{3}$$

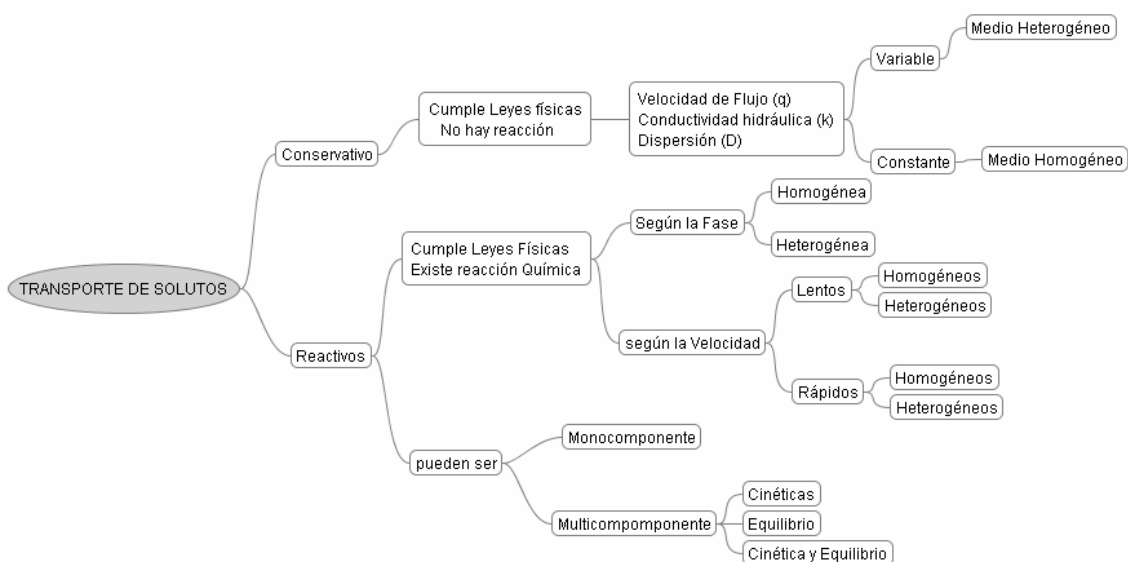


Figura 1. Mapa mental sobre el transporte reactivo



50° CONGRESO DE ACODAL Y 12° BOLIVARIANO DE AIDIS

**INTEGRACIÓN, PRODUCTIVIDAD Y RESPONSABILIDAD
AMBIENTAL**

Septiembre 12, 13 y 14 de 2007
Santa Marta D.T.C.H- Colombia

Donde \mathbf{q} es el vector de descarga específica y \mathbf{D} es el tensor de dispersión. Este sistema por si solo es indeterminado por lo que al realizar combinaciones lineales de estas ecuaciones se determina la componente $u = c_1 - c_2$, la cual cumple con la solución de un soluto conservativo:

$$\phi \frac{\partial u}{\partial t} + \mathbf{q} \cdot \nabla u - \nabla \cdot \phi \mathbf{D} \nabla u = 0 \quad (i=1, 2) \quad (4)$$

La tasa de reacción cinética es una función del producto de actividad iónica (IAP) que determina la ley de acción de masas, y se puede calcular mediante:

$$r = -\tau_r^{-1} \sqrt{K} (1 - \Omega) \quad (5)$$

donde el tiempo de reacción esta definido como $\tau_r = \frac{\sqrt{K}}{k_0 S}$ y el IAP por $\Omega = c_1 c_2 / K$, Donde k_0 es la tasa cinética de reacción de formación del mineral, S la superficie específica del mineral, y K es la constante de equilibrio del mineral.

Para un mejor análisis matemático, los términos del sistema se adimensionalizan. Las escalas de tiempo de advección y dispersión se relacionan utilizando el numero Péclet $Pe = \tau_D / \tau_a$. Este término determina la dispersión en la variación de las concentraciones.

Para obtener las expresiones explicitas para las concentraciones y poder plantear una ecuación que represente la tasa de reacción, se operan las ecuaciones (5) en (3) logrando como resultado la siguiente ecuación:

$$c_{1/2} = \pm \frac{u}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{u^2 + 4K(1 + \rho)} \quad (6)$$

Donde $\rho = r / Da$. A partir de las ecuaciones 6 y 2 se obtiene la ecuación diferencial parcial no lineal y no homogénea que no tiene solución exacta.

$$\alpha \left[\frac{\partial r}{\partial t} + \mathbf{q} \cdot \nabla r - \nabla \cdot \mathbf{D} \nabla r \right] \frac{\partial c_i}{\partial \rho} - 2\alpha \frac{\partial^2 c_i}{\partial \rho \partial u} \nabla \mathbf{u} \mathbf{D} \nabla r - \alpha^2 \frac{\partial^2 c_i}{\partial \rho^2} \nabla r \mathbf{D} \nabla r + r = \frac{\partial^2 c_i}{\partial u^2} \nabla \mathbf{u} \mathbf{D} \nabla \mathbf{u} \quad (7)$$

4. Aproximación numérica

Debido a la complejidad de los términos que forman la Ecuación 7, se utilizó el método de diferencias finitas para su solución, este método consiste en un proceso de discretización, donde el conjunto infinito de números que representan la función incógnita en el continuo es reemplazado por un número finito de parámetros incógnita, el método parte de la expansión de



50° CONGRESO DE ACODAL Y 12° BOLIVARIANO DE AIDIS

**INTEGRACIÓN, PRODUCTIVIDAD Y RESPONSABILIDAD
AMBIENTAL**

Septiembre 12, 13 y 14 de 2007
Santa Marta D.T.C.H- Colombia

Taylor, teorema que es muy útil para predecir el valor de una función en un punto en términos del valor de la función y sus derivadas en otro punto.

Estas aproximaciones se pueden obtener con usando diferencias hacia delante, hacia a tras y de tendencia central, esto depende del paso, que es la longitud del intervalo sobre el cual se hace la aproximación, se llama hacia delante cuando se usan los datos i e $i+1$ para estimar las derivadas, este es el caso de los términos que involucran el tiempo para la ecuación en estudio. En las diferencias finitas de tendencia central se usan los datos $i-1$ e $i+1$ para determinar las derivadas, en este caso se usa este método para términos que involucran la posición.

Para facilitar un poco la programación de la Ecuación 8, todos los términos se dejaron en función de el espacio, el tiempo, las concentraciones, y la variable ρ que es la variable que representa la tasa de reacción, siendo $\rho = r\alpha$ y α es el inverso de Damköhler

Para la solución de esta ecuación se tomó como ejemplo una columna finita homogénea de magnesita la cual se saturó con agua que inicialmente estaba en equilibrio químico con el mineral. La disociación de la magnesita que se presenta es:



Esta es una reacción que se presenta en aproximadamente 54 días, en la cual se consideró el pH de la reacción mayor a 10,3 y las concentraciones iniciales fueron $c_{Mg^{2+}}^0 \equiv c_1^0 = 0.537$ y $c_{CO_3^{2-}}^0 \equiv c_2^0 = 1.858$. Se agregó agua con concentraciones distintas a las mencionadas, que estando en equilibrio con el mineral fue inyectada en $x=0$, las concentraciones del agua agregada fueron $c_{Mg^{2+}}^{ext} = 2.148$ y $c_{CO_3^{2-}}^{ext} = 0.465$.

Se presentan los resultados de la solución de la ecuación mediante gráficas de la variación de la tasa de reacción con respecto al tiempo y al espacio.

5. Análisis de resultados

Con las condiciones de contorno mencionadas anteriormente se puede comparar los resultados con *Sánchez-Vila et al.* [2007], aclarando que en éste artículo la columna usada en el ensayo es una columna finita de inyección constante, a diferencia de *Sánchez-Vila et al.* [2007] donde fue usada una columna infinita, se observa que la tasa de reacción conserva la misma tendencia de crecimiento exponencial gaussiano con el tiempo y el espacio; en la grafica que representa la variación del tiempo contra la tasa de reacción, se tiene que el tiempo en el cual se dan los valores mas altos son aproximadamente los mismos, aunque su valor máximo aumenta considerablemente.

Para la gráfica del espacio, la tendencia de crecimiento se conserva a pesar que la presentada por *Sánchez-Vila et al.*, [2007], comienza antes debido al uso de la columna infinita en el ensayo,



50° CONGRESO DE ACODAL Y 12° BOLIVARIANO DE AIDIS

INTEGRACIÓN, PRODUCTIVIDAD Y RESPONSABILIDAD
AMBIENTAL

Septiembre 12, 13 y 14 de 2007
Santa Marta D.T.C.H- Colombia

ocasionando una diferencia significativa en el inicio de la reacción. También se puede observar que al encontrar el punto más alto los comportamientos en las dos graficas son casi idénticos, coincidiendo en los valores de sus abscisas. *Sánchez-Vila et al.* [2007] la función de la componente u es asumida como la de la función de inyección con la *función error*, para una columna infinita mientras que en esta investigación se usa la solución numérica de la ecuación advección dispersión para una columna finita, es por esto que aquí se calculan una mayor cantidad de concentración, generando la diferencia de los valores en las gráficas.

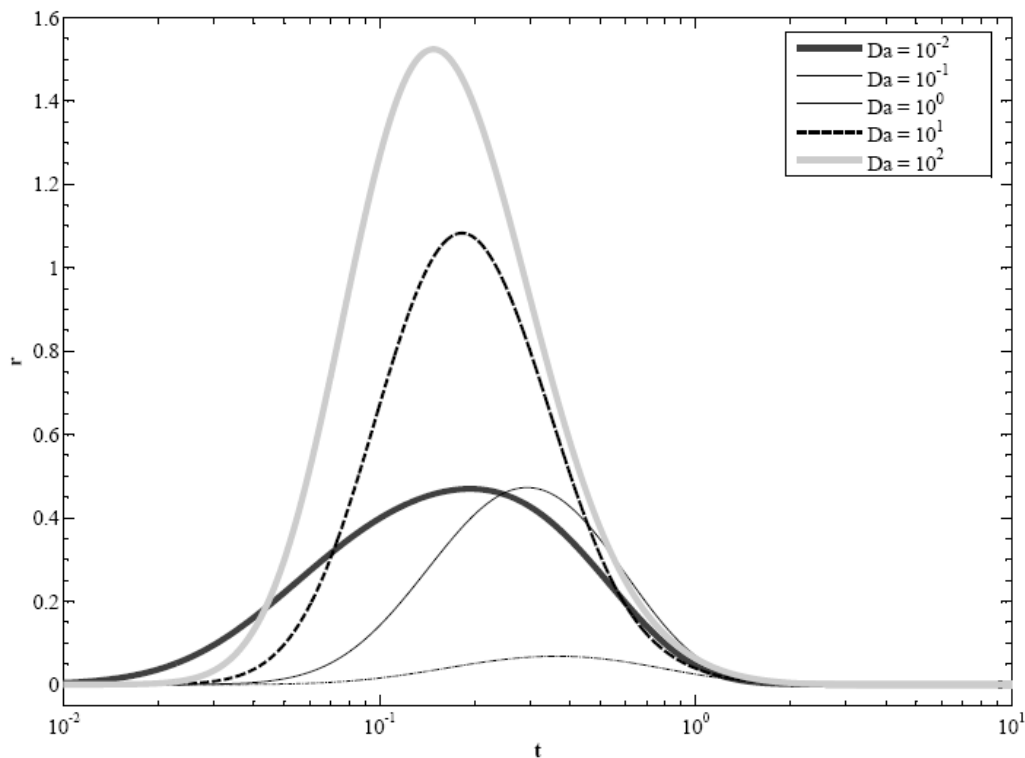


Fig. 1. Variación de la tasa de reacción en el tiempo.

6. Discusión

Los beneficios de este estudio proyecta alcances ilimitados en las distintas ramas de la ciencia pues sus consecuencias involucran a diversos profesionales, ya que la generación de aguas de distintas calidades se producen a partir de: la aplicación descontrolada de productos químicos al suelo, el uso de aceites o insecticidas, los agregados de combustibles que más tarde son arrastrados por el agua, el efecto de extracciones exageradas de agua en acuíferos costeros que bajan los niveles del agua e inducen la intrusión salina, la mezcla del agua con los lixiviados de basureros o superficies contaminadas, la infiltración de los ácidos hasta las vetas de agua potable donde las bacteria convierten los óxidos ferrosos en férricos liberando ácido sulfúrico, en



50° CONGRESO DE ACODAL Y 12° BOLIVARIANO DE AIDIS

INTEGRACIÓN, PRODUCTIVIDAD Y RESPONSABILIDAD
AMBIENTAL

Septiembre 12, 13 y 14 de 2007
Santa Marta D.T.C.H- Colombia

regiones de explotación de carbón fósil, el agua alterada en las plantas de tratamiento, la mezcla del agua con sedimentos formados por partículas del suelo y minerales arrastrados por las tormentas y escorrentías desde las tierras de cultivo, las explotaciones mineras, el refinado del uranio y el torio, las centrales nucleares y el uso industrial, médico y científico de materiales radiactivos, las carreteras y los derribos urbanos, recarga artificial de acuíferos, entre otros.

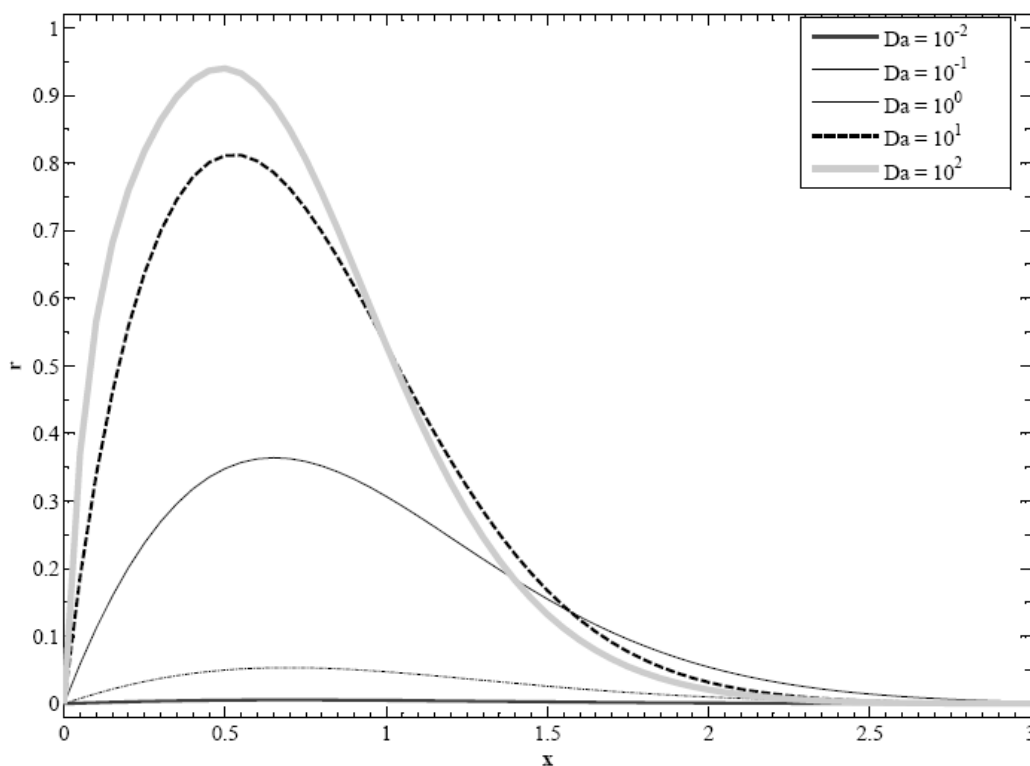


Fig. 2. Variación de la tasa de reacción en la posición.

Como se aprecia en las descripciones anteriores son muchos los alcances en los cuales se ven involucradas distintas áreas del saber que aprovechan el agua como objeto de estudio y trabajan en las distintas aplicaciones de ésta en vida cotidiana.

Referencias

De Simoni, M., J. Carrera, X. Sanchez-Vila, and A. Guadagnini (2005), A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems, *Water Resour. Res.*, 41, W11410, doi:10.1029/2005WR004056.



50° CONGRESO DE ACODAL Y 12° BOLIVARIANO DE AIDIS

**INTEGRACIÓN, PRODUCTIVIDAD Y RESPONSABILIDAD
AMBIENTAL**

Septiembre 12, 13 y 14 de 2007
Santa Marta D.T.C.H- Colombia

- Donado, L.D., A. Guadagnini, X. Sanchez-Vila and J. Carrera [En preparación] Solution for multicomponent reactive transport under equilibrium and kinetic reactions.
- Knapp, R. B. (1989), Spatial and temporal scales of local equilibrium in dynamic fluid-rock systems, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1955–1964.
- Sanchez-Vila, X., M. Dentz, and L. D. Donado (2007), Transport-controlled reaction rates under local non-equilibrium conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L10404, doi:10.1029/2007GL029410.
- Steeffel, C. I., and A. C. Lasaga (1994), A coupled model for transport of multiple chemical species and kinetic precipitation/dissolution reactions with application to reactive flow in single phase hydrothermal systems, *Am. J. Sci.*, 294, 529– 592.
- Steeffel, C.I., and K.T.B. MacQuarrie (1996). Approaches to modeling of reactive transport in porous media, Ch. 2. In: Lichtner, P.C., Steefel, C.I., Oelkers, E.H. (Eds.), *Reactive Transport in Porous Media, Reviews in Mineralogy*, vol. 34. Mineralogical Society of America, Washington, DC.