

ANÁLISIS DE LA TASA DE REACCIÓN EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES REACTIVOS EN CINÉTICA QUÍMICA

Vikter Margarita Ortiz Machuca, Leonardo David Donado Garzón*

Escuela de Ingeniería Civil, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander, Colombia

* Email: ldonado@uis.edu.co

Resumen. El fenómeno de transporte reactivo están definidos por dos procesos: el transporte hidrodinámico de solutos definido por el flujo advectivo y el flujo dispersivo, y por las reacciones químicas entre las especies involucradas. Cuando las reacciones presentes en los procesos de flujo de agua se analizan en cinética química (reacciones lentas), la tasa de reacción que describe este fenómeno se puede modelar mediante una ecuación diferencial parcial no lineal y no homogénea que no tiene solución exacta debido a la complejidad de sus términos. Esta investigación presenta una aproximación numérica de dicha ecuación planteando un esquema explícito mediante el método de diferencias finitas, concluyendo que cuando los tiempos de reacción son mayores que los tiempos característicos de transporte, las reacciones químicas son mucho más representativas en el cambio de la concentración de las especies.

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

1. Introducción

El agua presente en los medios naturales 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.

La variación de la calidad del agua no puede catalogarse de una manera negativa, sin hacer referencia al uso para el cual el agua sea destinada, ya que algunas de sus reacciones originan alteraciones negativas y otras pueden llegar a ser útiles en su consumo y aprovechamiento.

En medios porosos como los acuíferos, es muy importante conocer como evoluciona la calidad del agua en la medida en que el agua se mueve a través de los materiales térreos con los cuales interacciona. Los acuíferos en su fase natural presentan una gran variación tanto de sus propiedades físicas como químicas. Las primeras son fundamentales para determinar la hidrodinámica del agua [e.g. *Donado*, 2004] y las segundas proporcionan cambios importantes en la calidad. Así pues en conclusión el transporte de solutos en acuíferos está definido por una ecuación de balance de masas (ecuación de transporte) y por la ley de acción de masas de las reacciones químicas entre las especies involucradas.

Las reacciones químicas pueden ser clasificadas de acuerdo a su cinética, es decir analizando su tasa de reacción, como lentas o rápidas. En las reacciones rápidas (en equilibrio) la tasa de reacción es instantánea y es una función dependiente del tiempo y el espacio [*De Simoni et al.*, 2005], pero en las reacciones lentas (cinéticas) esa tasa de reacción adicionalmente es función de otras variables como las concentraciones de las especies, las componentes (que son combinaciones lineales de las concentraciones de las especies) y propiedades físicas como la temperatura, la salinidad y por lo tanto las constantes de equilibrio envueltas en el problema.

La tasa de reacción se aprecia como un término fuente/sumidero en las ecuaciones de balance de masa y su estudio 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 \mathbf{r} , en el cual las 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]:

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

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 planteó un esquema explícito. Se adimensionalizaron todos los términos de la ecuación para trabajar con números finitos de Damköhler, y se usó como ejemplo de aplicación una columna unidimensional inyección continua.

En la primera sección de esta investigación se describirá el transporte reactivo a partir de lo cual se obtuvieron los términos que forman la ecuación planteada en este estudio y que describe el comportamiento de la tasa de reacción en un sistema de transporte multi-componente reactivo.

La segunda sección describe el método numérico utilizado en la solución del problema, adaptando el método de diferencias finitas hacia adelante para términos que consideren el tiempo, y diferencias finitas de tendencia central para términos que consideren la posición, a partir de condiciones iniciales y de contorno. Las condiciones de inyección fueron definidas por una función de entrada de paso constante en una columna de material homogéneo en un estado de equilibrio en sus fases acuosas.

Por último se analizarán los resultados obtenidos a partir de la aproximación numérica, comparándolos con lo presentados por investigaciones que han tratado de modelar y describir la tasa de reacción como De Simoni et al. 2005, Sánchez-Vila et al. 2007 y Donado et al. (En revisión).

2. Transporte Multicomponente

En el transporte de solutos se pueden estudiar dos distintos casos, el transporte de solutos conservativo y el transporte de solutos reactivo. En el transporte conservativo no se presenta reacción química, solo se observan fenómenos físicos que ocasionan la variación de la cantidad de solutos en el medio. En consecuencia, los parámetros relativos al flujo y la dispersión hidrodinámica como la conductividad hidráulica K , la velocidad de flujo, son los únicos importantes. Para el transporte reactivo las condiciones físicas son las mismas e igual de importantes, pero en este caso si ocurren reacciones químicas, que implican mayor complejidad en su modelación. En el transporte multicomponente reactivo pueden ocurrir tres distintos casos de estudio, (a) cuando solo ocurren reacciones en equilibrio y la tasa de reacción esta solo en función del tiempo y el espacio [De Simoni et al., 2005], (b) cuando las reacciones presentes son cinéticas, es decir su tasa de reacción a demás de estar en función del tiempo y del espacio depende de las concentraciones de las especies, de la naturaleza de las sustancias, entre otras variables [Sanchez-Vila et al., 2007], (c) y cuando se presentan reacciones cinéticas y en equilibrio simultáneamente [Donado et al., en preparación], este caso es el que ocurre con mayor frecuencia ya que es el que se acerca mas a la realidad y que hasta ahora están siendo objeto de estudio.

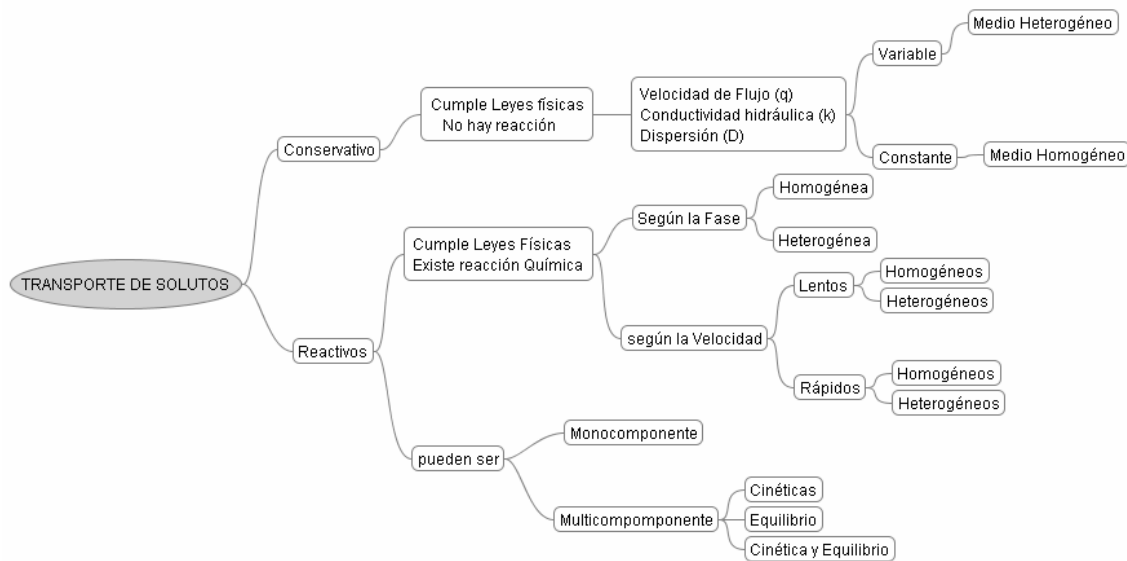


Fig. 1 Mapa Mental sobre el transporte reactivo

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:

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

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 adimensionalizar los términos se planteó que $u' = u / \sqrt{K}$, $c' = c / \sqrt{K}$, $\mathbf{q}' = \mathbf{q} \tau_D / l$, $\mathbf{D}' = \mathbf{D} \tau_D / l^2$, $Pe = ql / \mathbf{D}$.

Ahora usando el número de Damköhler definido en la Ecuación 1 se obtiene que $r' = -Da(1 - \Omega)$. Para obtener las expresiones explícitas 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 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

Sean las aproximaciones de las derivadas:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{\Delta t} [\rho_j^{i+1} - \rho_j^i] \quad (9)$$

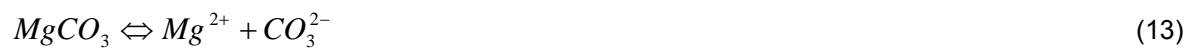
$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{1}{2\Delta x} [\rho_{j+1}^i - \rho_{j-1}^i] \quad (10)$$

$$D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = D \frac{1}{\Delta x^2} [\rho_{j+1}^i - 2\rho_j^i - \rho_{j-1}^i] \quad (11)$$

$$D \left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 = D \frac{1}{4\Delta x^2} [(\rho_{j+1}^i)^2 - 2\rho_{j+1}^i \rho_{j-1}^i + (\rho_{j-1}^i)^2] \quad (12)$$

Reemplazando estos términos en la Ecuación 7, se obtiene la ecuación definitiva.

Condiciones de contorno. 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 a l tiempo y al espacio.

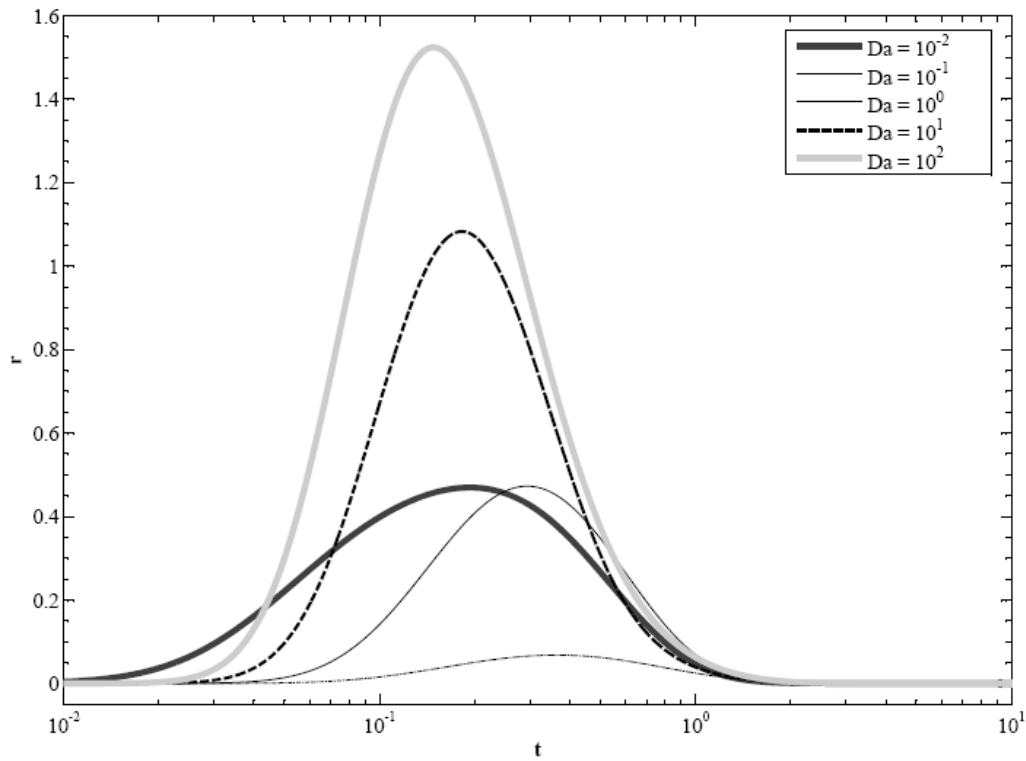


Fig. 1. Variación de la tasa de reacción en el tiempo.

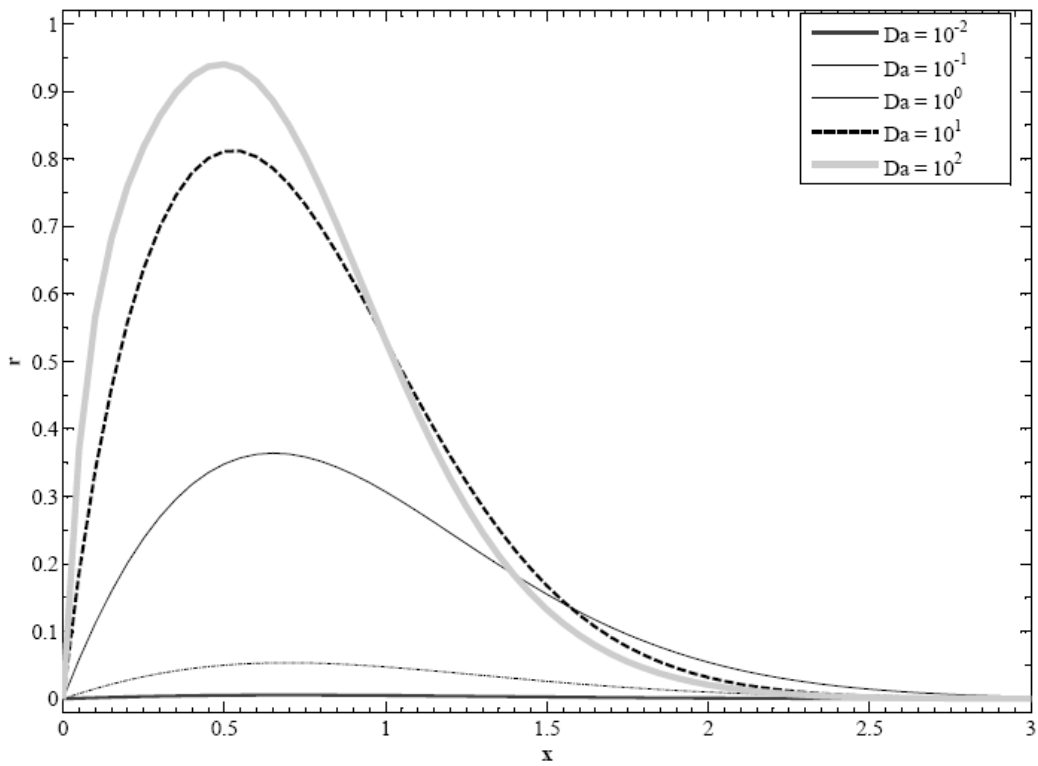


Fig. 2. Variación de la tasa de reacción en la posición.

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, 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.

Agradecimientos

Los autores desean estimar sus agradecimientos al Proyecto METRE-1, desarrollado en la Universidad Industrial de Santander, así como al Programa de Movilidad de COLCIENCIAS.

Referencias

- Chapra, Steven C. and Canale, Raymond P. (1999) Métodos numéricos para ingenieros, tercera edición, Mc Graw-Hill. pag: 84-109
- 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.
- 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.
- Sánchez-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.
- Steefel, 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.
- Steefel, 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.