

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE SOLUTOS REACTIVOS EN ACUÍFEROS CONFINADOS BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE CINÉTICA QUÍMICA

CARLOS ANDRES BLANCO MAYORGA

Ingeniero Civil – UIS

Grupo de Investigación en Predicción y Modelamiento Hidroclimático

Universidad Industrial de Santander

cablancom@gmail.com

LEONARDO DAVID DONADO GARZÓN

Profesor Auxiliar – Facultad de Ingeniería

Grupo de Investigación en Ingeniería de Recursos Hídricos

Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá

lddonadog@bt.unal.edu.co

DAVID ALONSO BARAJAS SOLANO

Profesor Auxiliar – Escuela de Ingeniería Civil

Grupo de investigación en Predicción y Modelamiento Hidroclimático

Universidad Industrial de Santander

dabaraso@uis.edu.co

Fecha de Recibido: 14/11/2008

Fecha de Aprobación: 15/07/2009

RESUMEN

Esta investigación presenta una solución numérica del problema de transporte reactivo multicomponente en un acuífero confinado bajo condiciones de flujo estacionario. Se analiza un problema de dos reacciones simultáneas, una instantánea y otra lenta, respecto al flujo de agua y los procesos físicos del movimiento de solutos, asumiendo que el acuífero tiene características físicas homogéneas y no presenta variación temporal y espacial de la temperatura.

Tomando como base la metodología propuesta por Molins et al. [1] y desarrollada por Donado et al. (Enviado a Water Resour. Res.) [2], se realiza el desacople del sistema de transporte mediante la definición de una componente conservativa y una cinética, que permiten separar las reacciones cinéticas de las de equilibrio, transformando el sistema de transporte en dos ecuaciones diferenciales parciales.

El principal resultado de la investigación muestra que las reacciones en equilibrio pueden definirse como función de la mezcla y de la reacción cinética.

PALABRAS CLAVES: hidrogeología, transporte reactivo de solutos, cinética química, tasas de reacción.

ABSTRACT

This research presents a numerical solution of the multicomponent reactive transport problem in a two-dimensional saturated porous media under steady flow conditions. The solved problem is a system with two simultaneous reactions, one instantaneous and another slow relative to the groundwater flow and the physical processes of solute transport, assuming that the aquifer is physically homogeneous and does not exhibit any temporal or spatial variations in temperature.

Based on the methodology proposed by Molins et al. [1] and developed by Donado et al. (submitted to Water Resour. Res.) [2], the reactive transport system is decoupled into two components, one for each reaction (equilibrium and kinetic). Thus, the conservative component represents the equilibrium reaction and the kinetic component the slow reaction. This way the multicomponent reactive system is reduced to the solution of two partial differential equations.

The main outcome of this research is that the equilibrium reaction rate can be defined as a function of the mixing and the kinetic reaction rate.

KEY WORDS: hydrogeology, reactive transport of solutes, chemical kinetics, reaction rates.

1. INTRODUCCIÓN

El incremento de la industrialización, el uso de sustancias químicas usadas para mejorar los procesos productivos agrícolas y la densificación de las zonas pobladas, han generado un escenario propicio para que las condiciones ambientales varíen de forma drástica generando que la calidad de elementos básicos de la naturaleza como lo es el aire, el agua y la tierra se modifiquen. Dentro de estos cambios se debe recalcar que la calidad del agua se ha visto considerablemente reducida; por este motivo la caracterización tanto en extensión como en tiempo de las plumas contaminantes, se convierte parámetro importante de estudio para el hidrogeólogo [3].

Para realizar una correcta caracterización de las plumas de contaminante se hace necesario conocer la hidrodinámica de los solutos involucrados. En el estudio del transporte de contaminantes se distinguen dos clases de solutos, los conservativos y los no conservativos; los primeros, al ser transportados se mueven en el medio sin interactuar con el mismo, mientras que los segundos entran en una interacción constante, generando reacciones químicas, en donde las condiciones físicas y químicas entran a hacer parte importante del modelo [4].

La solución de transporte para solutos reactivos está definido por ecuaciones diferenciales parciales de alta complejidad, que relacionan gran variedad de especies disueltas en el agua y fenómenos físicos descritos por la hidrodinámica de cada una de ellas [5]. En el transporte de solutos reactivos se presentan tres posibilidades de estudio del comportamiento de las especies, (i) cuando solo se presentan reacciones instantáneas, es decir, que están gobernadas por condiciones de equilibrio químico donde la variación de la tasa de reacción está definida únicamente en función del tiempo y del espacio [6], (ii) cuando solo se presentan reacciones lentas, es decir reacciones bajo condiciones de cinética química, donde la tasa de reacción se encuentra definida en función del tiempo, del espacio, además de las concentraciones de las especies acuosas, propiedades físicas y la constante de equilibrio [7], (iii) finalmente el caso más importante, el que se encuentra en el ambiente subsuperficial, donde se presentan simultáneamente reacciones en equilibrio y cinética química [2], hacia donde se están enfocando los estudios realizados actualmente en el campo del transporte de contaminantes.

El proceso de transporte reactivo multiconponente, donde se tiene simultaneidad de reacciones bajo condiciones de cinéticas y de equilibrio químico, se deben considerar los efectos de advección y difusión, que se encuentran relacionados por el numero adimensional de Péclet, (tiempo difusivo/tiempo advectivo); en donde para un valor menor que la unidad, toma mayor importancia el fenómeno difusivo dentro del transporte, generando que el movimiento del soluto este gobernado por el gradiente de concentraciones de las especies acuosas, que interactúan en el medio poroso saturado; mientras que si se tiene un valor mayor que la unidad la importancia migra al efecto advectivo dentro del transporte, donde el movimiento es gobernado por un gradiente hidráulico que arrastra el soluto contaminante a través del medio generando una variación rápida de las concentraciones de las especies acuosas presentes dentro del acuífero.

$$Pe = \frac{\tau_d}{\tau_a} = \frac{ql}{\phi D} \quad (1)$$

Para realizar la aproximación numérica de la ecuación diferencial parcial no lineal no homogénea, que relaciona todos los efectos en el transporte de contaminantes se adoptó la metodología de expansión propuesta por [7] en la cual, la escala de tiempo de reacción química τ_r y de transporte hidrodinámico τ_d están relacionadas por el numero adimensional de Damköhler [e.g., 8]; para relacionar las reacciones cinéticas con el tiempo de transporte es necesario expresar el tiempo de transporte hidrodinámico como el tiempo difusivo, para que el sistema se convierta en un sistema lento hidrodinámicamente hablando.

$$Da = \frac{\tau_d}{\tau_r} = Pe \frac{\tau_a}{\tau_r} \quad (2)$$

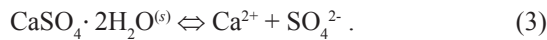
A partir del planteamiento propuesto por [1] y desarrollado por [2], esta investigación presenta una aproximación numérica de la solución de la ecuación diferencial no lineal no homogénea, para dos modelos de aplicación en acuíferos confinados, (i) inyección de un pulso de contaminante, (ii) inyección continua del contaminante por la totalidad de una de las fronteras.

En los dos casos, la inyección consiste de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, buscando la precipitación inmediata de yeso y la lenta disolución de la calcita. Se planteó la solución mediante el método de diferencias finitas simples con tendencia centrales para el espacio y de tendencia hacia delante para el tiempo y el método de Crank-Nicholson [9] en búsqueda de minimizar la inestabilidad numérica de los resultados.

2. MODELO DE SOLUCIÓN

La interacción entre las especies del sistema puede ser descrita en términos de dos reacciones, una reacción cinética y otra en equilibrio. Dado que la situación que se pretende modelar busca la precipitación inmediata de yeso y la lenta disolución de la calcita, se tiene que las reacciones a modelar son las siguientes:

Reacción en equilibrio



Reacción en cinética



representadas en el modelo matemático así:



donde el sistema está conformado por tres especies acuosas con actividad variable y dos especies minerales con actividad fija. Organizando las reacciones en una matriz estequiométrica se obtiene:

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} \mathbf{S}_e \\ \mathbf{S}_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_2 & B_3 & B_1 & B_5^{(s)} & B_4^{(s)} \\ 1 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad (7)$$

donde \mathbf{S}_e representa la matriz estequiométrica que contiene las reacciones en equilibrio y \mathbf{S}_k representa la matriz estequiométrica que contiene las reacciones cinéticas presentes en el sistema. El transporte de las especies acuosas está definido por las ecuaciones de balance de masas:

$$\phi \frac{\partial c_1}{\partial t} = L(c_1) - r_e - r_k(c_1, c_3) \quad (8)$$

$$\phi \frac{\partial c_2}{\partial t} = L(c_2) - r_e \quad (9)$$

$$\phi \frac{\partial c_3}{\partial t} = L(c_3) - r_k(c_1, c_3) \quad (10)$$

En estas ecuaciones ϕ es la porosidad del medio y r_e , r_k son las tasas de reacción en equilibrio y cinética, respectivamente. $L(c_i)$ es el operador lineal de transporte, que asocia los fenómenos advectivos y difusivos del transporte, y se encuentra definido por:

$$L(c_i) = -\mathbf{q}\nabla c_i + \nabla \cdot (\phi \mathbf{D}\nabla c_i) \quad (11)$$

donde \mathbf{q} es el vector tasa de flujo específico y \mathbf{D} es el tensor de dispersión hidrodinámica, definido para espacios bidimensionales como:

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_L & 0 \\ 0 & D_T \end{bmatrix} \quad (12)$$

Los escalares D_L y D_T son las componentes longitudinal y transversal de dispersión hidrodinámica, respectivamente. Para solucionar el sistema de ecuaciones (8) a (10), se desacoplan las condiciones cinéticas de las de equilibrio, mediante la definición de combinaciones lineales de las especies que interactúan en el medio, también denominadas componentes [1].

$$\mathbf{u} = \mathbf{U}\mathbf{c} \quad (13)$$

donde \mathbf{u} representa el vector de componentes definido en función de la matriz de componentes \mathbf{U} ; dicha matriz debe cumplir la relación $\mathbf{U}\mathbf{S}_e^T = 0$. Para el problema analizado se definen dos componentes, una componente conservativa u y una componente cinética u_k , dadas por:

$$u = c_1 + c_2 - c_3 \quad (14)$$

$$u_k = c_3 - u = c_1 - c_2 \quad (15)$$

Una vez obtenidas las componentes conservativas del sistema se reescriben las ecuaciones de transporte en función de la componente cinética, obteniendo:

$$\phi \frac{\partial u_k}{\partial t} = L(u_k) - r_k(u_k, u) \quad (16)$$

La relación entre la concentración de las especies está definida por la cinética de la reacción, así, para la reacción en equilibrio la constante de equilibrio define

está relación y para la reacción cinética una ecuación, que de una manera muy simple puede ser descrita como en (18):

$$K_e^* = a_1 a_2 \Rightarrow a_2 = \frac{K_e^*}{a_1} \quad (17)$$

$$r_k = -S k_0 \left(1 - \frac{a_1 a_3}{K_l^*} \right) \quad (18)$$

Las constantes K_e^* y K_k^* son las constante de equilibrio de las reacción en equilibrio y cinética, respectivamente, a_i es la actividad de cada especie, S es la superficie específica reactiva del mineral y k_0 es la tasa constante de formación del mineral. Este trabajo supone los coeficientes de actividad constantes, por lo que las anteriores relaciones asocian de manera equivalente las concentraciones c_i de las especies, con constantes de equilibrio K_e y K_k , respectivamente.

Teniendo definidos los parámetros que gobiernan el transporte de solutos contaminantes, se definen ecuaciones con las cuales se calculan las concentraciones de las especies involucradas en función de la componente cinética u_k a partir de las ecuaciones (15) y (17):

$$c_1 \equiv f(u_k) = \sqrt{\frac{u_k^2 + 4K_e}{2}} + \frac{u_k}{2}, \quad (19)$$

$$c_3 \equiv f(u_k) = \sqrt{\frac{u_k^2 + 4K_e}{2}} - \frac{u_k}{2}.$$

Adicionalmente se define una ecuación que permita calcular la tasa de reacción cinética como función de las componentes.

$$r_k = -S k_0 \left\{ 1 - \frac{u_k - u}{2K_k} \left(u_k + \sqrt{u_k^2 + 4K_e} \right) \right\} \quad (20)$$

Tomando la ecuación de la tasa de reacción en función de las componentes (18) y remplazándola en la ecuación de balance de masa de las especies relacionadas en la reacción en equilibrio, es posible obtener una expresión para calcular la tasa de reacción en equilibrio.

$$r_e = \frac{\partial^2 c_1}{\partial u_k^2} \nabla^T u_k \mathbf{D} \nabla u_k + r_k \left(\frac{\partial c_1}{\partial u_k} - 1 \right) \quad (21)$$

o para medios homogéneos:

$$r_e = \frac{\partial^2 c_1}{\partial u_k^2} \left(D_L \frac{\partial^2 u_k}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 u_k}{\partial y^2} \right) + r_k \left(\frac{\partial c_1}{\partial u_k} - 1 \right) \quad (22)$$

Una vez planteado el modelo de solución de las ecuaciones diferenciales parciales que describen el comportamiento del soluto mientras es transportado en un medio poroso saturado, se hace necesario adimensionalizar los parámetros característicos involucrados para facilitar el manejo matemático, además de ayudar en la realización de un paralelo comparativo entre los resultados obtenidos para cada una de las simulaciones.

La adimensionalización de los parámetros característicos se hace teniendo en cuenta que los mismos están en función de las características físicas del medio (longitud característica l , el coeficiente de dispersión longitudinal D_L y la tasa media de flujo longitudinal q_L) y de las condiciones químicas de cada una de las reacciones (constantes de equilibrio de las reacciones K_e y K_k); debido a la diferencia de órdenes de magnitud que presentan entre una constante y otra se propone trabajar con la media geométrica de las constantes $K_G = (K_e K_k)^{1/2}$

En la tabla 1 se muestra el planteamiento de adimensionalización usado para las aplicaciones modeladas en esta investigación.

Como el método de solución planteado está directamente relacionado con las componentes del sistema reactivo, se hace necesario reescribir las ecuaciones diferenciales parciales que rigen el transporte del soluto dentro del medio poroso saturado:

$$\phi \frac{\partial u'}{\partial t'} = -\text{Pe}_x \left(\frac{\partial u'}{\partial x'} + A \frac{\partial u'}{\partial y'} \right) + \frac{\partial^2 u'}{\partial x'^2} + B \frac{\partial^2 u'}{\partial y'^2} \quad (23)$$

$$\phi \frac{\partial u'_k}{\partial t'} = -\text{Pe}_x \left(\frac{\partial u'_k}{\partial x'} + A \frac{\partial u'_k}{\partial y'} \right) + \frac{\partial^2 u'_k}{\partial x'^2} + B \frac{\partial^2 u'_k}{\partial y'^2} - r'_k \quad (24)$$

$$r'_k = -\text{Da} K_r^{1/4} \left(\frac{1}{\sqrt{K_r}} - c'_1 c'_3 \right) \quad (25)$$

$$r'_e = \left(\frac{\partial c'_1}{\partial u'_k} - 1 \right) r'_k + \frac{\partial^2 c'_1}{\partial u_k'^2} \left(\frac{\partial^2 u'}{\partial x'^2} + B \frac{\partial^2 u'}{\partial y'^2} \right) \quad (26)$$

Tabla N°1: Parámetros característicos y adimensionales

Parámetro	Relación
Tiempo adimensional	$t' = t/\tau_{d,L}$ (27)
Distancia adimensional	$x' = x/l, y' = y/l$ (28)
Tiempo característico de difusión	$\tau_{d,i} = l^2/\phi D_i, i = L, T$ (29)
Tiempo característico de advección	$\tau_{a,i} = l/q_i, i = L, T$ (30)
Tiempo característico de reacción	$\tau_r = \sqrt{K_k}/Sk_0$ (31)
Dispersión Adimensional	$B = D_T/D_L$ (32)
Velocidad Adimensional	$A = q_T/q_L$ (33)
Número de Péclet	$Pe_i = \tau_{d,i}/\tau_{a,i}, i = L, T$ (34)
Número de Damköhler	$Da = \frac{\tau_{d,L}}{\tau_r} = \frac{\tau_{a,L}}{\tau_r} Pe_L$ (35)
Concentración adimensional	$c'_j = c_j/\sqrt{K_G}, j = 1, 2, 3$ (36)
Tasa de reacción adimensional	$r'_m = \frac{\tau_{d,L}}{\sqrt{K_G}} r_m$ (37)
Constante de equilibrio relativa	$K_r = K_e/K_k$ (38)

3. APLICACIÓN

Para la aplicación de la metodología propuesta, este artículo presenta dos ejemplos de acuíferos confinados, es decir que solo existe flujo en las direcciones horizontales principales y no se presenta flujo vertical, los cuales se encuentran saturados y cuentan con porosidad constante ($\phi = 0.12$, [10]), en los cuales se presenta una afectación de un contaminante, modelado como: (i) la inyección de un pulso de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos; (ii) Inyección continua de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, en la totalidad de una de sus fronteras; situaciones para las cuales se consideraron simplificaciones en el medio, suponiendo homogeneidad además de no presentar ninguna variación espacial ni temporal de la temperatura, es decir, bajo condiciones de flujo permanente, incompresible e irrotacional; se hace necesario resaltar que para los ejemplos (i) inyección de un pulso y (ii) inyección continua de contaminante, el vector de velocidad de Darcy (\mathbf{q}) solo tiene componente q_x , se asume que la componente q_y es cero, de manera que:

$$\mathbf{q} = q_x \hat{\mathbf{i}} \quad (39)$$

En el modelo matemático se incluye un coeficiente B que es la relación de la dispersión transversal con la dispersión longitudinal; aunque en la literatura se propone la dispersión transversal como un 10 % de la dispersión longitudinal, esto es, $D_T = 0.1D_L$ [11]; se incluye el coeficiente B buscando observar el comportamiento de la mancha de contaminante a medida que es transportado por el medio poroso saturado.

(i) Pulso

En esta aplicación se considera un acuífero bidimensional de fronteras impermeables, con dimensiones $L \times L/2$, con concentraciones residentes adimensionales $c_{[Ca^{2+}]}^{i=0} = 0.1264$, $c_{[SO_4^{2-}]}^{i=0} = 50$ y $c_{[CO_3^{2-}]}^{i=0} = 0.0125$, en donde para simular las condiciones de impermeabilidad en la frontera se supone que el agua que llega a los puntos externos del acuífero bidimensional no reacciona más, es decir, que en las fronteras no se presenta cambio en las concentraciones de las especies.

El acuífero es afectado por la inyección de un pulso de con concentraciones externas $c_{[Ca^{2+}]}^{x=0} = 1$, $c_{[SO_4^{2-}]}^{x=0} = 63.22$ y $c_{[CO_3^{2-}]}^{x=0} = 0.0079$, generando un desequilibrio e iniciando un proceso de precipitación-disolución. La inyección del contaminante se simula como una un delta de Dirac [11], en la posición $L/4$ en la dirección de flujo y $L/2$ en la dirección transversal de flujo.

En la Figura 1 se muestra un esquema de la geometría propuesta para esta aplicación.

(ii) Inyección continua

Para la aplicación de este modelo de transporte reactivo multicomponente, se simula un acuífero de dimensiones $L \times 0.10L$, donde se aplica una inyección continua en la totalidad de una de sus fronteras, es

decir se simula una formación con dos fronteras impermeables; para la consideración numérica de la frontera impermeable se hace la misma suposición aplicada en el modelo anterior, es decir el agua que llega a la frontera no sigue reaccionando.

El acuífero confinado cuenta con concentraciones residentes adimensionales $c_{[Ca^{2+}]}^{t=0} = 0.1264$, $c_{[SO_4^{2-}]}^{t=0} = 50$ y $c_{[CO_3^{2-}]}^{t=0} = 0.0125$, que entran en interacción en el tiempo $t = 0$ con una inyección continua de una solución acuosa de concentraciones externas $c_{[Ca^{2+}]}^{x=0} = 1$, $c_{[SO_4^{2-}]}^{x=0} = 63.22$ y $c_{[CO_3^{2-}]}^{x=0} = 0.0079$, generando un proceso de precipitación-disolución en el medio poroso saturado.

La geometría propuesta para la aplicación de este modelo de inyección se muestra en la Figura 2:

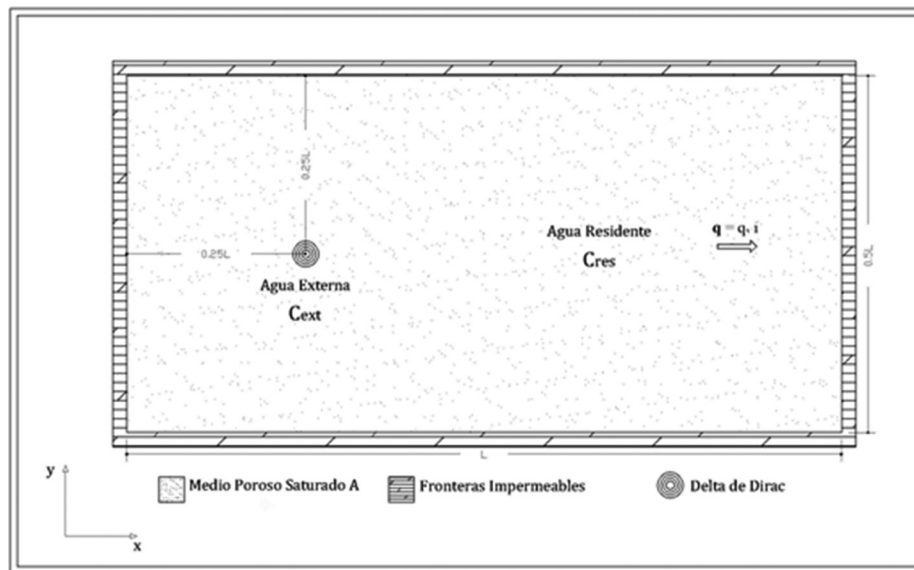


Figura 1. Geometría y esquema numérico usado para la inyección del pulso de contaminante.

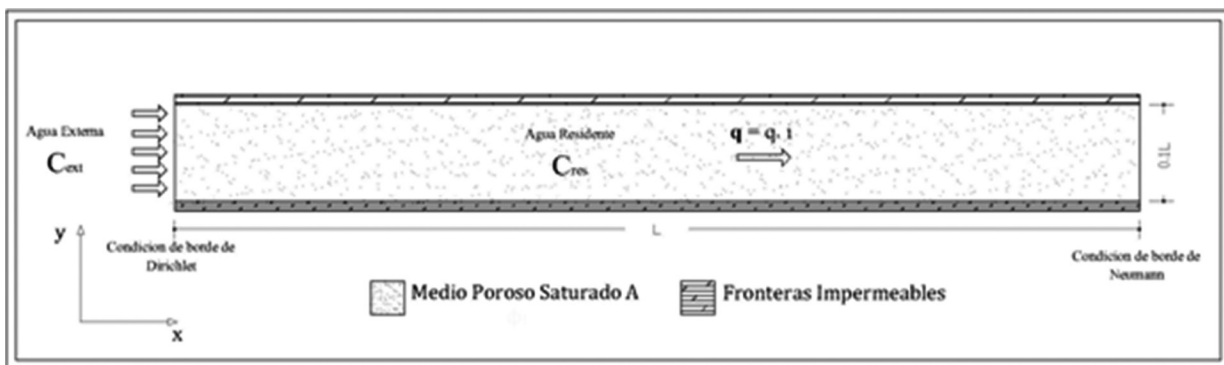


Figura 2. Geometría y esquema numérico usado para la inyección continua

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presenta el análisis de los resultados obtenidos de la modelación numérica del transporte reactivo multicomponente en un medio poroso bidimensional saturado, teniendo en cuenta que para las simulaciones se asumieron parámetros de simplificación en el medio.

Partiendo del hecho de que la inyección de un agua externa (solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos), se encarga de producir un desequilibrio e iniciar un proceso precipitación – disolución; proceso al cual se le hace seguimiento buscando identificar las características de evolución del mancha de la solución acuosa dentro del medio, analizando la tasa de reacción cinética y de equilibrio, además de la variación espacial y temporal de las concentraciones de las especies involucradas. La caracterización de la evolución de dicha mancha se realiza mediante la variación de los tiempos característicos de transporte que definen la hidrodinámica del sistema, esto es, la variación de números adimensionales de Péclet y Damköhler, además de la relación de dispersión hidrodinámica del medio.

Como en la metodología propuesta en este artículo, se busca la solución numérica de las tasas de reacción cinética y en equilibrio de manera simultánea. Para dicha solución se plantea un análisis de resultados para la variación del numero adimensional Damköhler con el fin de comparar el tiempo característico de reacción con el tiempo característico de transporte, teniendo en cuenta que las reacciones cinéticas son lentas; adicionalmente se plantea la variación del numero adimensional de Péclet, para definir la hidrodinámica del sistema, mediante la relación del tiempo de advección y el de difusión.

(i) Pulso

La relación de los tiempos característicos de difusión y advección, relacionados por el número adimensional de Péclet, definen la hidrodinámica del sistema. Para valores de Pe menores a 1 la transporte es difusivo, mientras que para valores Pe mayores a 1 el transporte es advectivo; por esta razón y fin de conocer el comportamiento de cada uno de los parámetros de estudio en esta investigación se modelan tres pulsos cada uno con un valor de Péclet diferente, manteniendo fijo el numero adimensional de Damköhler y la relación de dispersión hidrodinámica.

Para conocer la evolución del movimiento de la mancha de contaminante (solución acuosa con concentraciones externas), se realiza un seguimiento a la variación de las concentraciones de las especies acuosas Ca^{2+} y CO_3^{2-} , a través del medio poroso (Figura 3 – Figura 4), observando que para valores de $Pe < 1$, la mancha de solutos es transportada por difusión en el medio, es decir el proceso de precipitación/disolución varía desde el punto de inyección hacia sus alrededores, sin que la pluma sea arrastrada debido a la baja velocidad que presenta flujo que se mueve dentro del medio, mientras que para valores de $Pe > 1$ la mancha es transportada por advección, debido a la alta velocidad con la que se mueve el flujo dentro del medio.

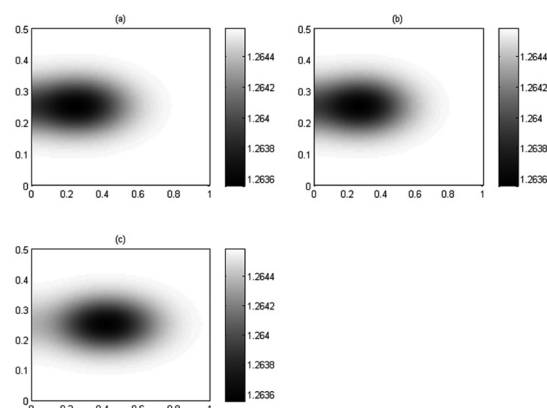


Figura 3. Concentración de la especie acuosa Ca^{2+} para diferentes números adimensionales de Péclet, manteniendo fijo el número adimensional de Damköhler ($Da=100$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Pe=0.1$, (b) $Pe = 1$, (c) $Pe = 10$.

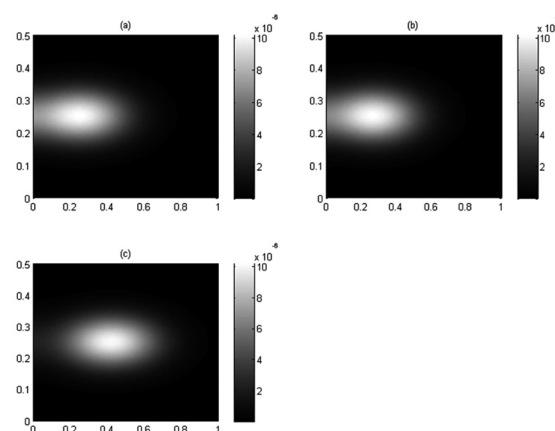


Figura 4. Concentración de la especie acuosa CO_3^{2-} para diferentes números adimensionales de Péclet, manteniendo fijo el numero adimensional de Damköhler ($Da=100$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Pe = 0.1$, (b) $Pe = 1$, (c) $Pe = 10$.

En vista de que la tasa de reacción es la variación de la precipitación/disolución del mineral producto de la reacción química entre las especies, se observa que al igual que las manchas de variación de la concentración, las tasas de reacción se rigen por el fenómeno de advección/dispersión en función de la variación de Pe (Figura 5 – Figura 6), es decir la variación de precipitación/disolución se observa donde se presente una interacción entre las especies presentes en el agua residente y en el agua externa.

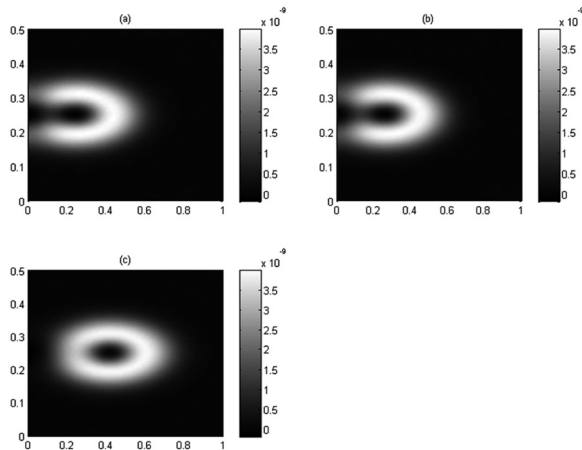


Figura 5. Tasa de reacción cinética para diferentes números adimensionales de Péclet, manteniendo fijo el número adimensional de Damköhler ($Da=100$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Pe = 0.1$, (b) $Pe = 1$, (c) $Pe = 10$.

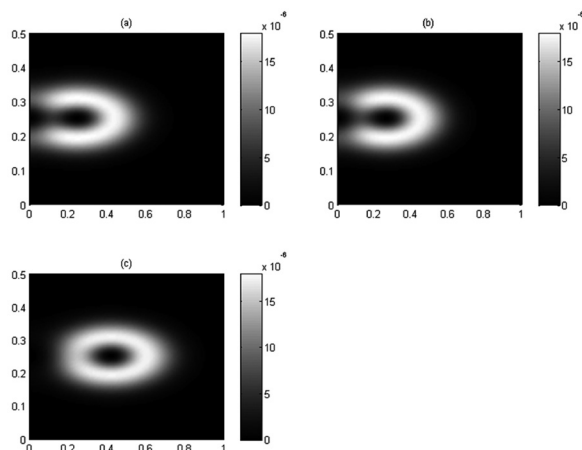


Figura 6. Tasa de reacción equilibrio para diferentes números adimensionales de Péclet, manteniendo fijo el número adimensional de Damköhler ($Da=100$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Pe = 0.1$, (b) $Pe = 1$, (c) $Pe = 10$.

La relación de los tiempos característicos de transporte y reacción, relacionados por el número adimensional de Damköhler, definen el comportamiento cinético de la

reacción, donde para valores pequeños de Damköhler, la reacción es tan lenta que se puede despreciar, mientras que para valores grandes Damköhler, la reacción domina la hidrodinámica del sistema y tasa de reacción se vuelve importante; por esta razón y con el fin de conocer el comportamiento de cada uno de los parámetros de estudio en esta investigación, se modelan cuatro pulsos, cada uno con un valor de Damköhler diferente, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet y la relación de dispersión.

Se realiza un seguimiento a la variación de las concentraciones de las especies acuosas Ca^{2+} y CO_3^{2-} quienes definen la mancha de contaminante en el medio poroso saturado, observando que la interacción de la concentración Ca^{2+} en las aguas no depende del número adimensional de Damköhler, es decir el proceso de Precipitación/disolución de esta especie es independiente de este parámetro (Figura 7), mientras que la variación concentración de la especie CO_3^{2-} está directamente relacionado con el valor de Damköhler, donde para números de $Da > 1$ se presenta una total precipitación de la especie, mientras que para valores $Da < 1$ se presenta una total disolución (Figura 8); esto debido a la directa relación del número Damköhler con la actividad cinética de la reacción, es decir para valores grandes de Da la reacción se comporta como una reacción en equilibrio (tiende al comportamiento de la curva de equilibrio), mientras que para valores pequeños de Da la reacción tiene un comportamiento cinético.

El número adimensional de Damköhler está directamente relacionado con el tiempo de reacción que provee la característica cinética o de equilibrio; por esta razón, para valores grandes de Da , la tasa de reacción cinética se hace cero, es decir la reacción tiene un comportamiento netamente en equilibrio, mientras que para valores pequeños de Da , se aprecia una variación de la precipitación/disolución de las especies; en la Figura 9 se observa que para el número de $Da = 100$ no se presenta ninguna variación de tasa de reacción, mientras que para valores más pequeños se hace considerable.

Para valores pequeños de Damköhler, no se presenta variación de la relación r'_k / Da a medida que varía dicho parámetro, es decir la tasa de reacción cinética está directamente relacionada con la condición de tiempo de reacción largo, manteniendo una proporción en el crecimiento del valor de la variación de la precipitación/Disolución y el número adimensional de Damköhler, la tasa de reacción crece en el mismo orden que decrece el valor de Damköhler (Figura 10).

La tasa de reacción en equilibrio está directamente relacionada con Da , observándose que para valores cercanos a la unidad se produce una variación en el comportamiento de la precipitación/disolución, produciendo precipitación total de las especies, mientras que para valores altos y bajos de Da se produce disolución de las especies participantes en la interacción (Figura 11).

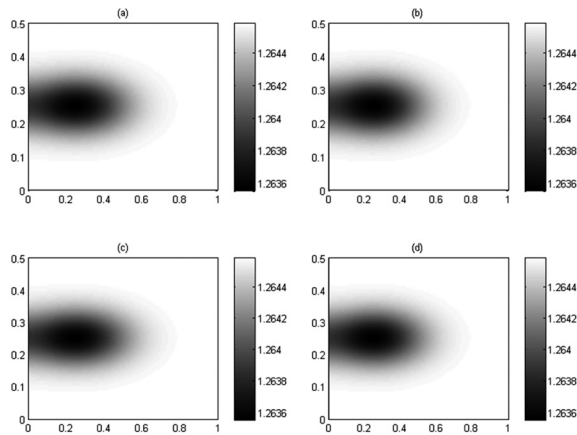


Figura 7. Concentración de la especie acuosa Ca^{2+} para diferentes números adimensionales de Damköhler, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Da = 100$, (b) $Da = 1$, (c) $Da = 0.10$, (d) $Da = 1E-3$.

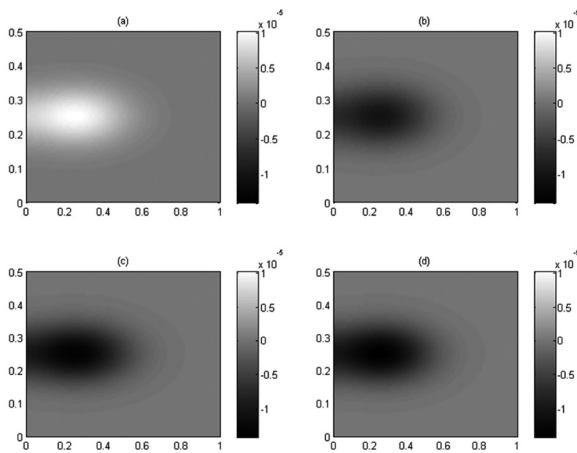


Figura 8. Concentración de la especie acuosa CO_3^{2-} para diferentes números adimensionales de Damköhler, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Da = 100$, (b) $Da = 1$, (c) $Da = 0.10$, (d) $Da = 1E-3$.

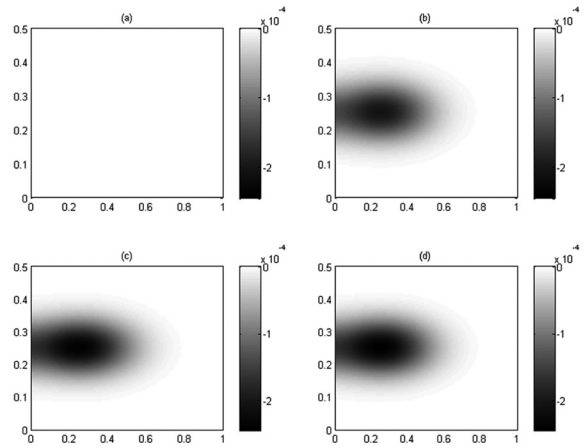


Figura 9. Tasa de reacción cinética para diferentes números adimensionales de Damköhler, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Da = 100$, (b) $Da = 1$, (c) $Da = 0.10$, (d) $Da = 1E-3$.

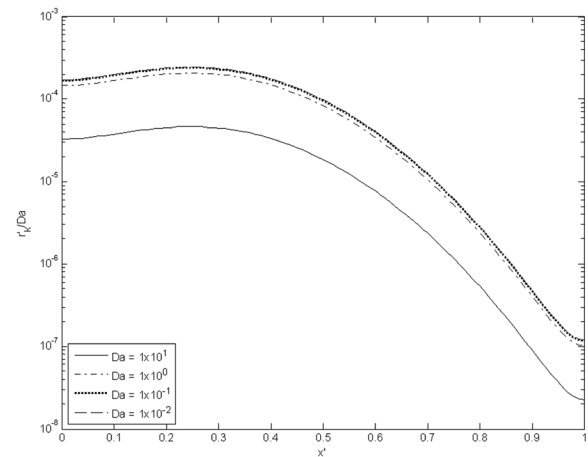


Figura 10. Relación r'_k / Da para diferentes números adimensionales de Damköhler, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$).

Este cambio es debido al dominio de la componente r'_e^A sobre la componente r'_e^B relacionadas en la ecuación (38), esto debido a que la componente r'_e^A es función de la tasa de reacción cinética, donde para Damköhler altos (Figura 12a) la tasa de reacción cinética es cero, por consiguiente r'_e^A es también cero; para valores de Damköhler pequeños la tasa de reacción cinética tiende a cero (Figura 12d) y por lo mismo r'_e^A también tiende a cero, por lo que la componente r'_e^B se hace apreciable; mientras que para valores de Damköhler cercanos a la unidad el valor de la componente r'_e^A se hace importante dentro del cálculo de la tasa de reacción y lo suficientemente grande comparado con r'_e^B (Figura 12b).

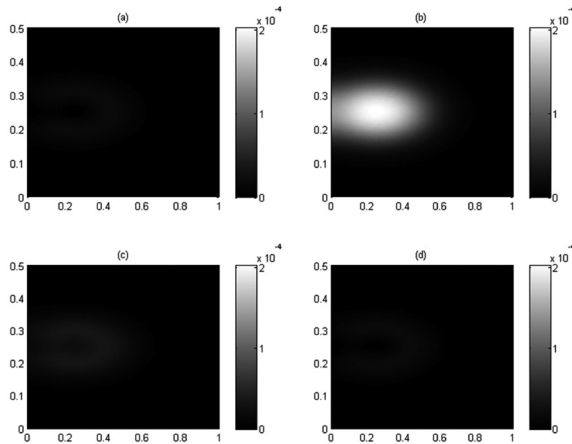


Figura 11. Tasa de reacción equilibrio para diferentes números adimensionales de Damköhler, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y la relación de dispersión ($B = 0.1$): (a) $Da=100$, (b) $Da=1$, (c) $Da=0.10$, (d) $Da=1E-3$.

En esta investigación se implementó como parámetro adicional la relación de dispersión hidrodinámica, para observar el comportamiento de la mancha de contaminante al contar con mayor movilidad en la dirección transversal del medio poroso saturado; a pesar de que en la literatura se encuentra que la dispersión transversal es el 10% de la dispersión longitudinal [11]; para el caso de la inyección del pulso de contaminante se observa que para relaciones de dispersión $B < 1$ se tiene una variación de la concentración de la especie Ca^{2+} , marcada por una alta disolución alrededor del punto de inyección, mientras para valores de relación de dispersión B igual a 1 o mayores se tiene una variación de la concentración más tenue, afectando la misma cantidad de agua residente tanto en la dirección longitudinal como transversal (Figura 12).

La variación de la concentración de CO_3^{2-} presenta un comportamiento similar al presentado por la especie Ca^{2+} , solo que la disolución cambia por la precipitación, con mayor intensidad para valores de $B < 1$, mientras que para valores de $B > 1$ se tiene una variación de la concentración más tenue, afectando la misma cantidad de agua residente en las dos direcciones (Figura 13).

Las tasas de reacción relacionadas a la variación de este parámetro dentro del fenómeno de transporte, obedecen al mismo comportamiento de la variación de las concentraciones debido que estas dependen de ellas; es decir para valores de $B < 1$, la variación del proceso Precipitación/Disolución es más alto que para el modelo con relación de $B > 1$ (Figura 14).

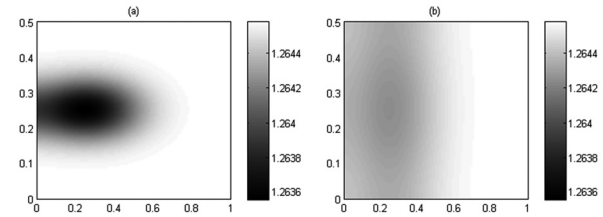


Figura 12. Concentración de la especie acuosa Ca^{2+} para dos valores de diferentes relación de dispersión, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y el número adimensional de Damköhler: (a) $B=0.1$, (b) $B=1.0$.

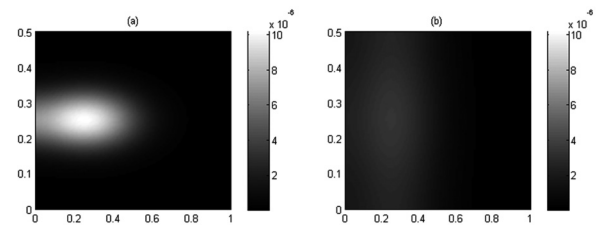


Figura 13. Concentración de la especie acuosa CO_3^{2-} para dos valores de diferentes relación de dispersión, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y el número adimensional de Damköhler: (a) $B = 0.1$, (b) $B = 1.0$.

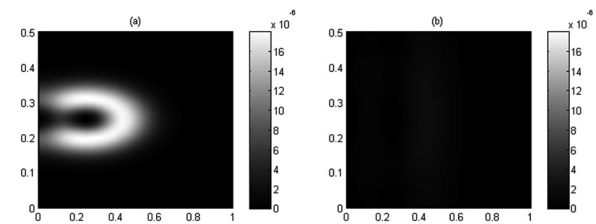


Figura 14. Tasa de reacción equilibrio para dos valores de diferentes relación de dispersión, manteniendo fijo el número adimensional de Péclet ($Pe=0.10$) y el número adimensional de Damköhler: (a) $B = 0.1$, (b) $B = 1.0$.

Teniendo en cuenta que la interacción entre las especies del sistema esta descrita en términos de dos reacciones, una cinética y otra en equilibrio descritas en las ecuaciones (3) y (4) respectivamente, se realiza una comparación con los resultados de la solución analítica propuesta [6] para calcular la tasa de reacción en equilibrio en una columna de laboratorio en la que se cuenta únicamente con reacciones de naturaleza en equilibrio; como el planteamiento de esta investigación determina las tasas de reacción de manera simultánea, también se compara con los resultados de la solución semianalítica propuesta por [7] para calcular la tasa de reacción cinética en una columna de laboratorio en la que se cuenta únicamente con reacciones de naturaleza cinética. Obteniendo que las soluciones planteadas por los anteriores investigadores no son comparables con la

solución numérica propuesta en esta investigación debido a la diferencia de condiciones con las que se calcula las tasas de reacción pues se una diferencia de magnitud de dos órdenes entre los resultados (Figura 15).

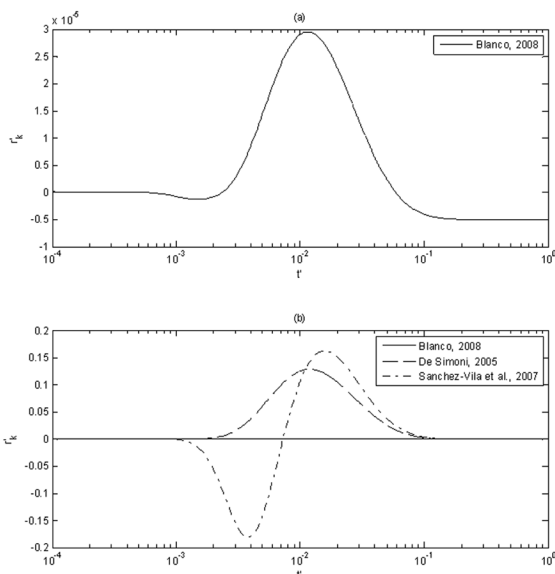


Figura 15. Comparación de los resultados obtenidos con las soluciones propuestas por [6] y [7]. (a) tasa de reacción cinética. (b) Comparación de la tasa de reacción cinética.

(ii) Inyección continua

La inyección de la solución acuosa se realiza por la totalidad de una de las fronteras perpendiculares a la dirección de flujo en el medio poroso. Dicha inyección permite que las concentraciones de las especies varíen de forma uniforme en la totalidad de la frontera, es decir se ve afectada el agua residente de la misma forma en todo el ancho del acuífero; por esta razón se dice que al acuífero bidimensional con inyección en la totalidad de una frontera, se comporta como una columna de laboratorio.

En el análisis numérico planteado para esta investigación se usaron dos métodos implícitos de diferencias finitas; diferencias finitas simples con tendencia hacia adelante para las variables que relacionan el tiempo y con tendencia central para las variables que relacionan el espacio, y el método Crank – Nicholson; es necesario resaltar que lo métodos tienen un buen comportamiento de convergencia para niveles temporales altos, aunque el método de Crank – Nicholson comparado con el método de diferencias finitas simples, tiene mejor

convergencia en los primeros niveles temporales, permitiendo ganar mayor precisión en los resultados obtenidos para la modelación numérica de la reacción cinética y de equilibrio.

A continuación se muestra la variación del cálculo de la tasa de reacción cinética en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero bidimensional (posición $x = L$) (Figura 16), y otro en las mitad del acuífero (posición $x = 0.5L$) (Figura 17) para las dos metodologías numéricas usadas en esta investigación.

Teniendo en cuenta que el comportamiento del contaminante dentro del acuífero bidimensional se puede simular como una columna de laboratorio de flujo unidireccional, los resultados obtenido en esta investigación se pueden comparar con los resultados obtenidos por [12].

Se observa que la concentración de la especie Ca^{2+} no está directamente relacionada con los tiempos característicos de transporte y de reacción involucrados en el número adimensional de Damköhler; es decir su disolución no se ve alterada por la variación de este parámetro; todo lo contrario sucede con la variación de la concentración de la especie CO_3^{2-} , quien está directamente relacionado con el número de Damköhler, donde para valores altos de Da se presenta una precipitación total del mineral, mientras que para valores pequeños se presenta una disolución total del mineral. Comparando estos resultados con los obtenidos por [12] se puede corroborar que el comportamiento del transporte reactivo multi-componente en una inyección continua por la totalidad de una de las fronteras transversales al flujo tiene el mismo comportamiento del transporte reactivo multicomponente en una columna saturada con flujo unidimensional.

A continuación se muestran las comparaciones de los resultados obtenidos es estas dos investigaciones, donde vemos que la variación de las concentraciones de las especies es la misma en los dos casos (Figuras 18 y 19), además de que presentan la misma tasa de reacción cinética (Figuras 20 a 22) y de equilibrio (Figuras 23 y 24). Realizando una comparación con los resultados propuesto por [12], se puede observar que el método numérico propuesto en el presente trabajo mejora notablemente los resultados obtenidos para las tasas de reacción, debido a que presenta menos inestabilidad de los primeros niveles temporales, algo que no sucede con los resultados de [12].

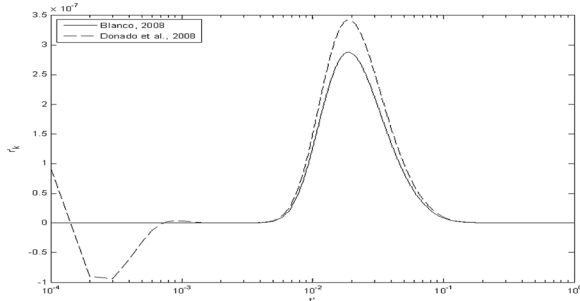


Figura 16. Variación de la Tasa de reacción cinética en el tiempo calculada por métodos numéricos, en la posición $x = L$.

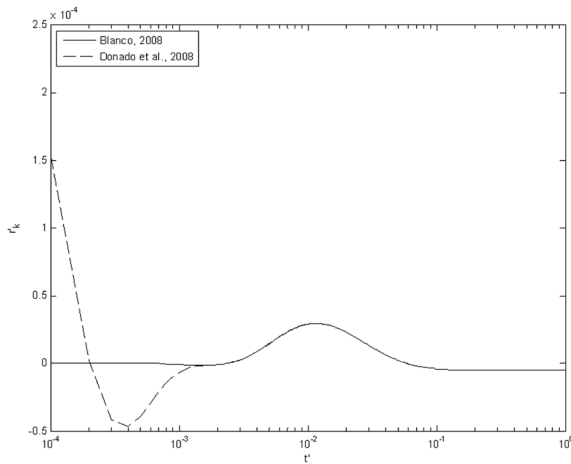


Figura 17. Variación de la Tasa de reacción cinética en el tiempo calculada por métodos numéricos, en la posición $x = 0.5L$.

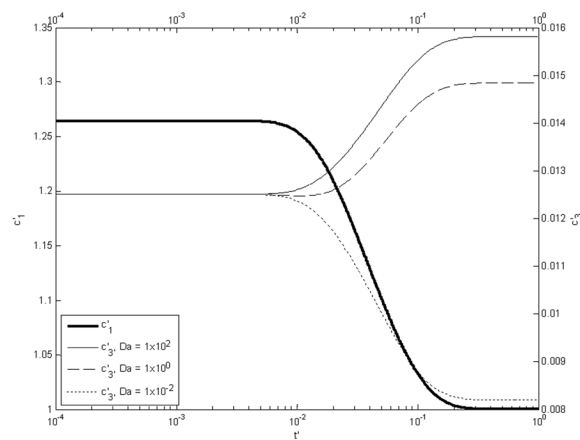


Figura 18 . Variación de la concentración de la especie acuosa Ca^{2+} en el tiempo, calculada por métodos numéricos, para un punto medio en el acuífero bidimensional encontrada por el modelo numérico planteado por esta investigación.

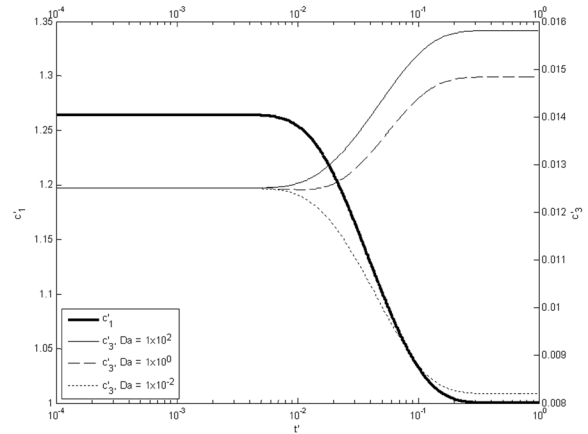


Figura 19. Variación de la concentración de la especie acuosa Ca^{2+} en el tiempo, calculada por métodos numéricos, para un punto medio en el acuífero bidimensional encontrada por el modelo numérico planteado por [12].

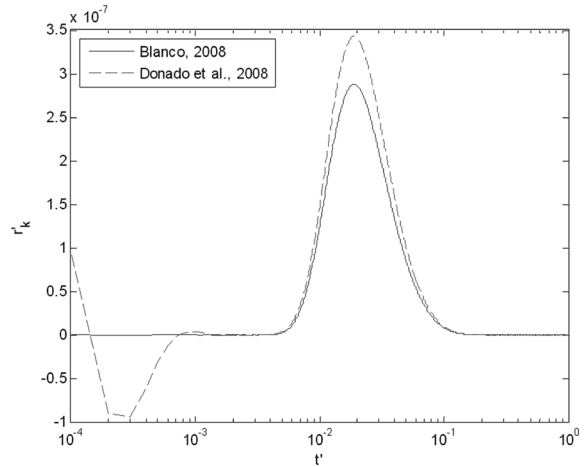


Figura 20. Variación de la tasa de reacción cinética en el tiempo en $x = L$ para $Da = 100$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por [12] (implícito simple), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (método de Crank-Nicholson).

4. CONCLUSIONES

El numero adimensional de Péclet define las características de transporte en el medio sin involucrarse en las propiedades químicas de las reacciones; este se limita marcar el comportamiento y movimiento de la pluma dentro del medio poroso saturado. La concentración de la especie Ca^{2+} presente en la reacción cinética y en la de equilibrio, es independiente de la relación del tiempo característico de transporte con el tiempo de reacción, relacionados por Da . La variación de la concentración es igual para todos los casos e independiente del tiempo de reacción.

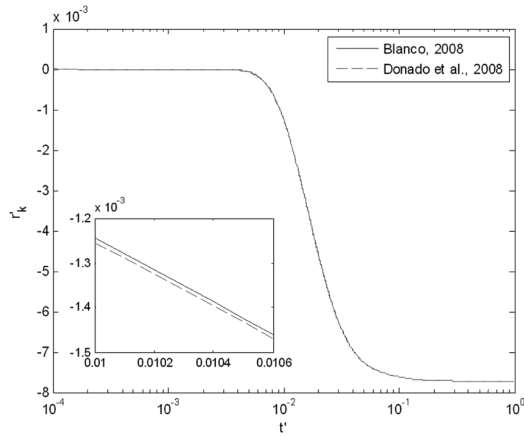


Figura 21. Variación de la tasa de reacción cinética en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 1$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por [12] (método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (método de Crank-Nicholson).

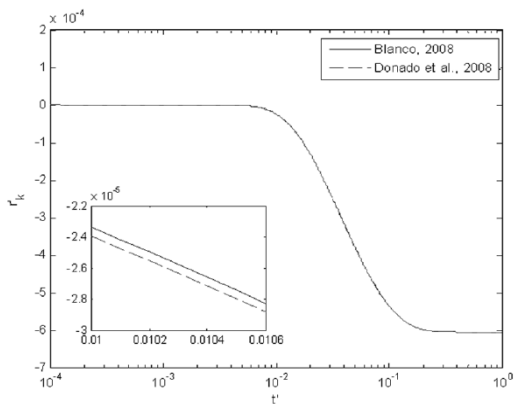


Figura 22. Variación de la tasa de reacción cinética en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 0.01$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por [12] (método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (método de Crank-Nicholson).

La concentración de la especie CO_3^{2-} presente en la reacción cinética está directamente relacionada con la variación de la relación del tiempo característico de transporte con el tiempo de reacción, relacionados con el número adimensional de Damköhler, debido que este define su comportamiento cinético, es decir para valores de Damköhler altos, la reacción pierde su comportamiento cinético (reacción lenta), convirtiéndose en una reacción en equilibrio (reacción instantánea); esto se corrobora con la proximidad de las trayectorias de las concentraciones de las especies involucradas con la curva de equilibrio.

La tasa de reacción cinética es notable únicamente para valores de Damköhler pequeños, debido a que la reacción cinética pierde la característica de ser lenta a medida que se incrementa dicho valor; para valores de Damköhler bajos en la inyección de un pulso de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos la relación de r'_k / Da es constante, esto es, no varía a medida que decrece la relación del tiempo característico de transporte con el tiempo de reacción; la tasa de reacción crece en el mismo orden que decrece el valor de Damköhler.

Acuíferos bidimensionales saturados con flujo unidimensional, a los cuales se les aplica una inyección continua de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, en la totalidad de una de sus fronteras, presentan el mismo comportamiento que una columna de laboratorio, es decir las variaciones de la concentración de las especies involucradas, además de la variación del proceso Precipitación/Disolución se hacen comparables con dicho modelo.

Los resultados obtenidos con solución analítica propuesta por [6, 7] para calcular la tasa de reacción en equilibrio en una columna de laboratorio no son comparables con la solución numérica propuesta en esta investigación, debido a la diferencia de condiciones con las que se calcula, es decir [6, 7] calcula la tasa de reacción en una columna en la que se cuenta únicamente con reacciones de naturaleza en equilibrio, mientras que la solución planteada en este documento contempla la acción simultánea de reacciones tanto en cinéticas como en equilibrio.

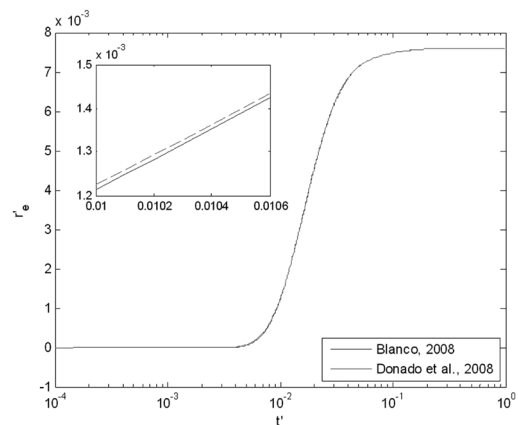


Figura 23. Variación de la tasa de reacción en equilibrio en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 1$, (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por [12] (método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (método de Crank-Nicholson).

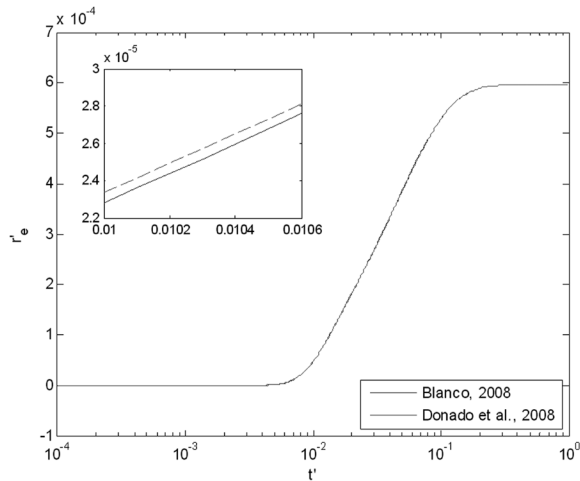


Figura 24. Variación de la tasa de reacción en equilibrio en el tiempo para un punto ubicado al final del acuífero ($X=L$) para $Da = 1$. (a) tasa de reacción calculada por metodología propuesta por [12] (método de diferencias finitas simples), (b) Tasa de reacción calculada por la metodología propuesta por esta investigación (método de Crank-Nicholson).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS por la financiación “Proyectos Promisorios 2008”, al Centro de Investigación en Simulación y Control de Procesos, CYCIC, de la Escuela de Ingeniería Química UIS, y a Viatcheslav Kafarov y Cristian Blanco.

6. REFERENCIAS

- [1] Molins, S., J. Carrera, C. Ayora and M. W. Saaltink; A formulation for decoupling components in reactive transport problems, *Water Resour. Res.*, 40(10). W10301, doi:10.1029/2003WR002970, 2004
- [2] Donado, L.D., A. Guadagnini, X. Sanchez-Vila and J. Carrera Solution for Multicomponent reactive transport under equilibrium and kinetic reactions; [Enviado a *Water Resour. Res.*]
- [3] Freeze R. y Cherry J., *Groundwater*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, London, 1979.
- [4] Domenico P. A., and F.W. Schwartz, *Physical and Chemical Hydrogeology*, first edition; Jhon Wiley and son, Inc: New York, 1990.
- [5] Saaltink, M. W., C. Ayora and J. Carrera. A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. *Water Resour. Res.* 34(7): 1649-1656. 1998.
- [6] De Simoni, M., J. Carrera, X. Sanchez-Vila and A. Guadagnini; “A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems”, *Water Resour. Res.* 41(11). W11410, doi: 10.1029/2005wr004056, 2005
- [7] Sanchez-Vila, X., M Dentz and L.D. Donado; Transport-Controlled reaction rates under local non-equilibrium conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 34(10). L10404, doi: 10.1029/2007GL029410, 2007
- [8] Steefel, C. I., and A. C. Lasaga A coupled model for transport of multiple chemical-species and kinetic precipitation dissolution reactions with application to reactive flow in single-phase hydrothermal system, *Am. J. Sci.*; 294 (5): 529-592. 1994
- [9] Carnahan, B.; Luther, H.A. Y Wilkes, J.O. *Cálculo Numérico, Métodos y Aplicaciones*. Editorial Rueda, Madrid, 1979. p. 456-480.
- [10] Bear, J.; *Dynamics of fluids in porous media*; Courier Dover Publications, Inc.; New York 1988.
- [11] Fetter. C. W., *Contaminant Hydrogeology*, Second Edition; Prentice Hall: New Jersey 1999, p. 45 – 168.
- [12] Donado, L.D., A. Guadagnini, X. Sanchez-Vila and J. Carrera; Análisis de transporte reactivo multicomponente bajo condiciones de equilibrio y cinética química, XVIII seminario de Hidráulica e Hidrología, Bogotá D.C. 22, 23 y 24 de mayo de 2008, pp. 937-947.