

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

Modelado de la segregación en un proceso de transporte – Modelo del continuo

Trabajo de tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y Tecnología de la
Universidad Nacional de General Sarmiento

Autor: **Daniel Alejandro Cuch**

Director: Claudio Daniel El Hasi
Codirector: Aurora Diana Rubio

Fecha: septiembre de 2019

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

FORMULARIO "E" TESIS DE POSGRADO

Niveles de acceso al documento autorizados por el autor

El autor de la tesis puede elegir entre las siguientes posibilidades para autorizar a la UNGS a difundir el contenido de la tesis: a

- a) Liberar el contenido de la tesis para acceso público.*
- b) Liberar el contenido de la tesis solamente a la comunidad universitaria de la UNGS:*
- c) Retener el contenido de la tesis por motivos de patentes, publicación y/o derechos de autor por un lapso de cinco años.*

- a. Título completo del trabajo de Tesis: Modelado de la segregación en un proceso de transporte – Modelo del continuo.
- b. Presentado por (Apellido/s y Nombres completos del autor): Cuch, Daniel Alejandro
- c. E-mail del autor: dcuch@ungs.edu.ar
- d. Estudiante del Posgrado (consignar el nombre completo del Posgrado): Doctorado en Ciencia y Tecnología
- e. Institución o Instituciones que dictaron el Posgrado (consignar los nombres desarrollados y completos): Universidad Nacional de General Sarmiento (UNGS)
- f. Para recibir el título de (consignar completo):
 - a) Grado académico que se obtiene: Doctor
 - b) Nombre del grado académico: Doctor en Ciencia y Tecnología.
- g. Fecha de la defensa: -- / 09 / 2019
- h. Director de la Tesis (Apellidos y Nombres): El Hasi, Claudio Daniel
Co-Director de la Tesis (Apellidos y Nombres): Rubio, Aurora Diana
- i. Tutor de la Tesis (Apellidos y Nombres): -
- j. Colaboradores con el trabajo de Tesis: -

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

- k. Descripción física del trabajo de Tesis (cantidad total de páginas, imágenes, planos, videos, archivos digitales, etc.): 105 páginas (sin contar portada ni formulario "E")
- l. Alcance geográfico y/o temporal de la Tesis: El alcance es internacional ya que se realizaron publicaciones en revistas internacionales. Trabajo de investigación realizado entre junio de 2009 hasta diciembre de 2018.
- m. Temas tratados en la Tesis (palabras claves): Transporte reactivo, Segregación, Dispersión, Medios porosos, Predicción.

- n. Resumen en español (hasta 1000 caracteres):

El problema de mezcla de soluciones en procesos de transporte advectivo – dispersivo – reactivo es de mucho interés en la actualidad, como lo demuestra la abundante bibliografía existente. Se presenta un modelo del continuo simple y eficiente para un proceso de transporte reactivo que incorpora la falta de homogeneidad a escala poral mediante un término que describe las variaciones de concentración a escalas pequeñas, donde se deben ajustar los parámetros libres: tasa de reacción efectiva, que incluye la segregación, y los coeficientes de dispersión. Aplicamos el modelo a dos casos ampliamente estudiados en la literatura, lo que nos permitió ajustar los parámetros. Comparando nuestro trabajo con otras propuestas recientes, los resultados son similares y algunos detalles no menores son superiores.

- o. Resumen en portugués (hasta 1000 caracteres):

O problema da mistura de soluções em processos de transporte advectivo – dispersão – reativo é de grande interesse hoje, como evidenciado pela abundante bibliografia existente. Apresenta um modelo do continuum simples e eficiente para um processo de transporte reativo que incorpora a falta de homogeneidade na escala poral por meio de um termo que descreve as variações de concentração em pequenas escalas, onde os parâmetros devem ser ajustados Livre: taxa de reação efetiva, incluindo coeficientes de segregação e dispersão. Aplicamos o modelo a dois casos ampliamente estudados na literatura, o que nos permitiu ajustar os parâmetros. Em comparação com o

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

nosso trabalho com outras propostas recentes, os resultados são semelhantes e alguns pequenos detalhes são superiores.

p. Resumen en inglés (hasta 1000 caracteres):

The problem of mixing solutions in advective – dispersive – reactive transport process is of great interest at present, as demonstrated by the abundant existing bibliography. A simple and efficient model of the continuum is presented for a reactive transport process that incorporate inhomogeneity at poral scale by a term that describes the variations in concentration at small scales, where the free parameters must be adjusted: effective reaction rate, which includes segregation and dispersion coefficients. We apply the model to two cases widely studied in the literature, which allowed us to adjust the parameters. Results presented here are similar, and even better considering some no minor details, to the ones recently published by other authors,

q. Aprobado por (Apellidos y Nombres del Jurado):

Firma y aclaración de la firma del Presidente del Jurado:

Firma del autor de la tesis:

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

Modelado de la segregación en un proceso de transporte – Modelo del continuo

Publicaciones:

- Modeling reactive transport driven by scale dependent segregation. D.A.Cuch, C.D.El Hasi, D.Rubio, G.C.Urcola y A.Zalts. Capítulo de libro en Porous media: Heat and Mass Transfer, Transport and Mechanics. Eds. José Luis Acosta and Andrés Felipe Camacho. NOVA Science Publishers, 2009 1st Quarter. **ISBN:** 978-1-60692-437-2. *ebook*. **ISBN:** 978-1-60741-398-1.
- Data preprocessing for parameter estimation. An application to a reactive bimolecular transport model. D. Cuch, D. Rubio y C. D. El Hasi. International Journal of Science, Environment and Technology. Vol. 4, N° 6, (2015) 1694-1705. Diciembre 2015. **ISSN:** 2278-3687 (O). **ISSN:** 2277-663X (P).
- Two dimensional continuous model in bimolecular reactive transport. (Enviado para su posible publicación). Journal of contaminant hydrology. Elsevier.
Co-autores: C.D.El Hasi, D.Rubio.

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA

Evaluado y acreditado por la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación Universitaria (CONEAU).
Resolución N° 1178/11. Calificación "B".

Aportes Originales:

(Especificar cuáles son los aportes originales o innovadores conseguidos en la realización de esta tesis. Indicar donde se encuentran. Máximo una carilla)

Esta tesis presenta estudios publicados en dos revistas internacionales y uno enviado para su publicación.

Estudiar la influencia de la micro escala sobre la creación de producto en un proceso advectivo–difusivo–reactivo en un medio poroso, fenómeno conocido como segregación. Se incorporó un término que modela una constante de reacción efectiva, conteniendo el producto de los gradientes de los reactantes y un parámetro fenomenológico. Con los resultados obtenidos se validó el modelo. Es la primera vez que se utiliza este método en un caso de transporte reactivo, previamente solo se había utilizado en transporte difusivo. El programa fue desarrollado por el autor de la tesis y reproduce muy adecuadamente los datos experimentales.

Como los datos experimentales son muy dispersos, se propuso utilizar pseudodatos, obtenidos de los originales, mediante una metodología diseñada al efecto, lo que permitió obtener una mejora en el ajuste de las simulaciones con los datos.

La propuesta de un modelo en dos dimensiones, cuyo resultado obtenido para las dispersiones longitudinal y transversal justifica el uso del modelo 2D, ya que la dispersión transversal no se puede ignorar. También la primera vez en emplear una técnica de estimación de parámetros para obtener un estimador del parámetro del modelo para mejorar el rendimiento de la solución numérica. Con los parámetros obtenidos del ajuste, se logró una buena capacidad de predicción del modelo

En base a los resultados obtenidos pudimos concluir que en ambos casos planteados: a) igualdad de tasa de reacción y diferentes caudales y b) igual caudal y diferentes tasas de reacción, se obtiene que, a mayor término de segregación s , los gradientes crecen. En el segundo caso el resultado no es trivial ya que el aumento en la dispersión favorece la homogeneización y esta a su vez la creación de producto, lo que contribuye a la segregación de los reactantes en la zona del frente de avance. La metodología empleada es simple, rápida y los resultados presentados indican su eficacia.

Indice

Resumen.....	1
Nomenclatura.....	4
Capítulo 1. Introducción.....	6
1.1. Importancia del estudio del transporte de materia.....	6
1.2. Segregación en el modelado	9
1.3. Transporte reactivo y modelado del flujo.....	11
1.4. Ecuación de transporte	13
1.5. Modelado del proceso de transporte	19
Capítulo 2. Modelo del continuo en una dimensión.....	24
2.1. Transporte reactivo bimolecular.....	24
2.2. Simulación numérica.....	29
2.2.1. Operator Splitting.....	29
2.2.2. Modelado de la segregación	32
2.3. Resultados	35
Capítulo 3. Preprocesamiento de datos.....	44
3.1. Introducción	44
3.2. Modelo matemático y numérico.....	45
3.3. Preprocesamiento de datos	46
3.4. Resultados	49
3.4.1. Ejemplo 1.....	49
3.4.2. Ejemplo 2.....	55
3.5. Análisis de los resultados	57
3.5.1. Comparación Gramling - Kapoor.....	59

3.5.2. Comparación para diferentes caudales en Gramling.....	61
Capítulo 4. Modelo bidimensional	64
4.1. Introducción	64
4.2. Modelo conceptual	67
4.3. Resultados	68
Conclusiones	80
Apéndice A. Medios porosos.....	84
A.1. Introducción	84
A.2. Volumen elemental representativo (REV) – Escala macroscópica.....	87
Apéndice B. Ecuación de continuidad 1D y 2D	91
B.1. Ecuación de continuidad	91
B.1.1. Una dimensión	91
B.1.2. Dos dimensiones	91
Apéndice C. Criterio para obtener los parámetros del modelo	94
Bibliografía	96

Resumen

El tema principal de investigación es el estudio de la formación de un producto de reacción en un flujo advectivo – difusivo – reactivo de una solución que desplaza a otra en un medio poroso produciéndose la reacción en la interfase líquido-líquido. El problema es complejo y se ha intentado la aproximación tanto mediante una solución analítica como mediante simulaciones numéricas para un modelo del continuo unidimensional. Se observa en general una sobreestimación del producto de reacción, la hipótesis es que tal sobreestimación es debida a no considerar la heterogeneidad a escala poral y suponer la mezcla instantánea. El abordaje del problema se desarrolló en diferentes etapas que se detallan en la presente tesis.

En el *Capítulo 1* se presentan los conceptos necesarios para proceder el estudio de un proceso de transporte advectivo – difusivo – reactivo, acerca del que tratará la tesis. Se presentan las bases teóricas y las motivaciones y desafíos que se asumen.

En el *Capítulo 2* presentamos el modelo del continuo en una dimensión que analiza los procesos de transporte en la aproximación de macroescala, pero sin desprestigiar efectos que se producen a escala poral. Los esquemas numéricos que suponen mezcla homogénea son incapaces de reproducir los resultados experimentales, ya que están ignorando las heterogeneidades a escala poral, justo donde se producen las reacciones. En el flujo de solutos reactivos, los reactivos que se consideran homogeneizados en la escala de Darcy en realidad no están perfectamente mezclados, esa no homogeneidad a escala poral (llamada segregación), la incorporamos al modelo mediante una tasa de reacción efectiva como término fuente, la que incorpora un parámetro relacionado con la segregación. Este parámetro se estima minimizando el error cuadrático entre los resultados simulados y los experimentales. Dado que es un

proceso de tipo advectivo - difusivo - reactivo, presenta tres escalas de tiempo características diferentes, dependiendo de cuál sea el proceso dominante. Para resolver ese problema numéricamente, se prestó atención a este hecho a fin de abordar la complejidad total de la ecuación. Se discute la correlación entre el parámetro del modelo matemático y las propiedades físicas de la configuración experimental.

En el *Capítulo 3* continuamos con el problema inverso de la estimación de los parámetros de modelado para el caso de transporte reactivo bimolecular basado en datos experimentales obtenidos de forma no uniforme a lo largo del intervalo en el que tiene lugar el proceso. Proponemos una técnica que resuelve ese problema, permitiéndonos definir una grilla equiespaciada cualquiera donde podremos contar con *datos experimentales simulados*, allí donde no están disponibles, utilizando una función de ajuste; a la vez esta técnica nos permitirá poder refinar el paso de integración solo donde lo consideremos necesario, generando nuevos datos simulados. Se aplica esta estrategia nuevamente en la estimación del parámetro relacionado con la segregación y agregamos la estimación del coeficiente de dispersión para el problema de advección-dispersión-reacción en un medio poroso. Se muestran los resultados de la simulación y se comparan con los obtenidos anteriormente.

En el *Capítulo 4* se describe el rol de las fluctuaciones en pequeña escala de las variables que controlan el proceso (concentración, velocidad) causadas por la ausencia de uniformidad, las que contribuyen de modo significativo al mismo, promediando sobre un gran número de poros que constituyen el *Volumen Elemental Representativo* (Representative Elementary Volume - **REV**). Se incorpora al modelo la no uniformidad en el campo de velocidad mediante un modelo macroscópico en dos dimensiones y un tercer parámetro a ajustar, el coeficiente de dispersión transversal. Se presentan los resultados de las simulaciones numéricas realizadas donde estimamos los coeficientes de segregación y dispersión longitudinal y transversal. Se analizan tanto el perfil de producción de producto respecto de los resultados experimentales como la masa total de producto en función del tiempo desde el comienzo del proceso de transporte. Esto último se logra mediante la utilización de los valores de los parámetros obtenidos mediante el ajuste por cuadrados mínimos; es decir, se pone a prueba la capacidad para predecir resultados, transformando el problema inverso en uno determinístico mediante

la utilización de los parámetros de ajuste obtenidos, mostrando las bondades del ajuste mediante el modelo del continuo si se incorporan, al modelo macroscópico, los parámetros que tienen en cuenta los procesos a escala poral.

Nomenclatura

V	Volumen del medio poroso
V_g, V_l, V_s	Volumen de la fase gaseosa / líquida / sólida
θ	Porosidad
REV	Volumen Elemental Representativo
C	Concentración total de soluto
c	Concentración de soluto en fase líquida
$c_c(t, X)$ o $c_3(t, X)$	Distribución en el tiempo de la concentración de producto de reacción en la salida de la celda de experimental (posición fija X) en diferentes instantes.
$C_c(T, x)$ o $C_3(T, x)$	Distribución espacial de la concentración de producto de reacción en un instante de tiempo (instante T).
\bar{J}	Flujo total de soluto (flujo de masa por unidad de área y de tiempo)
$\bar{\nabla} \cdot \bar{J}$	Divergencia del flujo total
R	Término fuente o sumidero
\bar{J}_w	Flujo de agua
\bar{J}_m	Dispersión mecánica o difusión convectiva
\bar{J}_d	Difusión molecular
\bar{V}	Velocidad media poral
$\bar{\bar{D}}_m, \bar{\bar{D}}_d$	Tensor de dispersión mecánica / difusión molecular
$\lambda_{long}, \lambda_{trans}$	Dispersividad longitudinal / transversal

δ	Longitud característica a escala poral
A, B, C	Especie $A / B / C$
t_A, t_d, t_R	Tiempo característico de advección / difusión / reacción
Pe	Número de Peclet
Da_A, Da_d	Número de Damköhler advectivo / difusivo
Γ	Tasa de producción de producto de reacción
c_i	Concentración de la i -ésima especie en la fase líquida
D^*	Coefficiente de difusión efectivo
s	Factor de segregación
α	Parámetro descriptivo del término de segregación
PPDD	Preprocesamiento de datos
D_x, D_y	Coefficiente de dispersión longitudinal / transversal

Capítulo 1. Introducción

1.1. Importancia del estudio del transporte de materia.

Todas las actividades humanas generan una interacción con el medio ambiente. Desde las más básicas, como nuestro metabolismo individual, hasta las derivadas de la industrialización, están limitadas por el medio ambiente; además, cambian el medio ambiente debido al consumo de recursos y emisión de residuos en él. Las actividades humanas están modificando sustancialmente los ciclos globales del carbono, nitrógeno, azufre y fósforo. Cada uno de estos cuatro elementos se mueve de un estado químico a otro y de un lugar a otro en nuestro planeta. Los ciclos son alimentados por energía solar, junto con la gravedad terrestre y la energía geotérmica. Los nutrientes, por ejemplo, fluyen entre los "reservorios" y dentro de ellos. Los reservorios de interés son formas de vida (plantas y animales vivos y muertos), la tierra, los océanos y otros cuerpos de agua, la atmósfera y las rocas (R. Ayres et al., 1997). Muchos de los problemas ambientales involucran procesos de transporte de contaminantes: hay fuentes y sumideros, vinculados por el movimiento de estas sustancias entre los embalses. Las masas de aire y de agua se comportan como reservorios móviles y son responsables de la mayoría del transporte advectivo de contaminantes. El análisis de la dinámica de flujo del soluto tiene en cuenta que, en situaciones reales, también hay un fenómeno de dispersión y eventualmente de mezcla asociado al movimiento advectivo de varias

especies: esta dispersión genera la dilución del soluto, la mezcla y la reacción entre especies, de ser posible. La interacción de los contaminantes con la fase sólida del suelo o partículas de materia, por ejemplo, a través de procesos de adsorción provoca el retardo de los frentes y cambios en la concentración. Además, el transporte de especies reactivas se ve afectado por los cambios producidos en la composición química del medio ambiente.

Se han hecho progresos considerables en el estudio del transporte de solutos reactivos en medios porosos heterogéneos subterráneos (M. L. Brusseau, 1994; P. M. Jardine et al.; 1999, J. M. Köhne et al.; 2006, G. Wriedt, 2006, por ejemplo). Muchos procesos actuando simultáneamente contribuyen al transporte de solutos, generando dificultades para observar y cuantificar su comportamiento. Por ejemplo, en la lixiviación de una sustancia en el suelo aparecen procesos que modulan el transporte, debido a las interacciones entre los componentes de sustancias y del suelo, tales como la dispersión, el retraso, la degradación de los productos químicos, los efectos debido a las heterogeneidades del suelo, la sorción, etc. (B. Logan, 1999, B. Ataie-Ashtiani, 2007). Por lo tanto, se necesita una herramienta de modelado para obtener una comprensión más profunda de los fenómenos que se pueda aplicar a un gran número de situaciones, tales como la gestión de residuos, el suministro de agua para consumo y la protección y remediación del medio ambiente.

Aunque es posible modelar procesos tales como el flujo de agua a través de un medio poroso mediante la ley de Darcy y también de las reacciones químicas y biológicas que tienen lugar durante el transporte en una, dos y tres dimensiones, esto no considera otros aspectos, como la falta de homogeneidad de las soluciones a pequeña escala. Utilizando un enfoque fluidístico, podemos estimar la concentración de solutos resolviendo las ecuaciones hidrodinámicas teniendo en cuenta los parámetros del acuífero, por ejemplo, y condiciones de contorno adecuadas. Bajo la suposición de la homogeneidad del sistema, los métodos deterministas se pueden utilizar para obtener resultados aproximados. Si bien son útiles como primera aproximación, estos resultados no pueden tratar adecuadamente la influencia de la falta de homogeneidad que afecta a

la conductividad hidráulica y la dispersión. En estos casos son más adecuados los modelos estocásticos.

Una característica importante de los sistemas ambientales es que su composición química presenta variaciones espaciales y temporales. En muchos casos las principales fuentes de las sustancias liberadas al medio ambiente son heterogéneas en su distribución espacial y temporal (el tráfico o la industria en la contaminación del aire, los residuos y la gestión de aguas residuales, instalaciones industriales, y las prácticas agrícolas en la contaminación de suelos y aguas subterráneas, por ejemplo), la escala que se utiliza para modelar, conduce a resultados diferentes si las heterogeneidades se mantienen dentro del flujo o no dependiendo de cómo esto se relaciona con la química general.

En casi todos los casos de transporte en medios porosos, se considera una concentración media sobre muchos poros. Como consecuencia, el sistema se describe como un medio continuo. Si hay un gradiente de concentración, la difusión molecular actúa en un rango espacial muy corto, según la ley de Fick. Por otra parte, la velocidad del disolvente no siempre es espacialmente homogénea y el soluto se puede estar expandiendo a lo largo de la trayectoria de flujo, en un proceso llamado dispersión mecánica. Ambos procesos físicos contribuyen a la dispersión hidrodinámica provocando la mezcla y la dilución de los solutos.

Algunos estudios han demostrado que no es posible entender la mezcla y dilución sólo bajo el enfoque de las concentraciones medias (Gelhar, L. W., 1993; D. S. Raje and V. Kapoor, 2000). Rashidi (M. Rashidi et al., 1996) encontró experimentalmente la dependencia de la concentración de soluto con el tamaño de los poros, mientras que J. Cao et al., 1998 hicieron lo mismo numéricamente. Ambos coinciden en que la concentración a escala poral se rige por la difusividad molecular. Estos estudios de transporte no reactivos se han ampliado para el análisis de los casos de decaimiento de primer orden con velocidad de desintegración variables en el espacio (B. B. Dykaar et al., 1996). Cuando estos modelos se extienden a procesos reactivos normalmente la tasa de reacción y el coeficiente de dispersión se obtienen a partir de experimentos en batch. Cuando varias especies están involucradas, la velocidad de

reacción por lo general no es una función lineal de sus concentraciones, produciendo resultados erróneos. Las siguientes observaciones han hecho hincapié en las reacciones bimoleculares en flujos en medios porosos: teóricamente en V. Kapoor et al., 1997 para el caso de un flujo laminar, experimentalmente en un flujo Poiseuille (V. Kapoor et al., 1998) y también experimentalmente en una columna de relleno de esferas de vidrio (D. S. Raje, V. Kapoor, 2000). En estos casos, omitiendo la correlación a microescala, las simulaciones predicen una mayor concentración de producto que la real.

1.2. Segregación en el modelado

Debido a un interés creciente por los problemas ambientales, se ha puesto mucha atención en la predicción de los niveles de concentración en los sistemas de flujo libre tales como la dispersión de contaminantes, plumas reactivas, los efectos de los flujos turbulentos y la mezcla y las tasas de segregación.

Al modelar el transporte y el destino de las sustancias con impacto en el medio ambiente se deben tener en cuenta las variaciones espacio - temporales en la composición química. En los sistemas reactivos, las heterogeneidades influyen y modulan la química. Por lo tanto, la comprensión de la interacción entre la química y la dinámica puede estar relacionada con la escala. Por ejemplo, para muchas especies de interés en la contaminación atmosférica urbana, que tienen tiempo característico de reacción más largos que el tiempo de pasaje a través de la zona urbana, se pueden ignorar las reacciones químicas en la descripción de la dispersión local desde fuentes intensas individuales (A. F. Stein et al., 2007). En cambio, cuando las plumas de aire ascendente están llevando a los contaminantes desde la superficie y distribuyéndolos dentro de la capa límite de convección en pocos minutos, una escala de tiempo similar a la de la química del ozono, activada por la luz solar, se pueden esperar importantes interacciones entre la turbulencia y la química del ozono aumentando la contaminación del ozono (L. Auger and B. Legras; 2007).

Nuestro conocimiento sobre los fenómenos atmosféricos proviene en gran parte de las observaciones. Al tratar con datos atmosféricos, hay que tener en cuenta la movilidad de la atmósfera y la tendencia de todas las cantidades medibles a presentar fluctuaciones considerables. Estas variaciones surgen en parte de los cambios temporales en los mecanismos de producción (fuentes) y en los procesos de absorción (sumideros). Las irregularidades de los movimientos de aire responsables de la extensión de sustancias trazadoras en la atmósfera originan fluctuaciones aleatorias adicionales en las concentraciones locales. Además de las fluctuaciones aleatorias, los datos atmosféricos muestran a menudo variaciones periódicas, por lo general en forma de ciclos diurnos o estacionales. La elección adecuada del intervalo en que se promedia resulta importante para mostrar las periodicidades posibles (P. Warneck, 2000).

Una suposición habitual de la mayoría de los modelos atmosféricos es que todos los contaminantes liberados en la superficie se distribuyen rápidamente por convección dentro de la capa límite donde se mezclan y reaccionan con otras especies. Pero en general, en la química atmosférica se presenta una distribución heterogénea de reactivos y reacciones múltiples o cadena de reacciones: debe prestarse especial atención a las situaciones que implican pequeñas cantidades de reactivos en reacciones químicas cuyo tiempo característico de reacción es mucho menor que el tiempo característico de mezcla en la atmósfera. En estos casos la segregación de los reactivos puede ser importante, y puede conducir a la larga a que las tasas de reacción promediadas en volumen sean significativamente diferentes de reacciones en las cuales la mezcla es total (G. R. Hilst, 1998).

Una propiedad general (S. Galmarini et al., 1995) para el caso de una pluma convectiva, es que las especies rápidas y reactivas se combinan para producir segregación negativa. Cuando las emisiones no son uniformes, se ha demostrado que la segregación puede alcanzar grandes valores negativos (M. J. Molemaker et al., 1998). En estos estudios, basados en un esquema químico simple $A + B \rightarrow C$, la especie B está inicialmente distribuida en todo el dominio y la especie A ingresa desplazándola del mismo. En esta situación donde ambas especies se hallan en las fronteras opuestas del frente de avance, la intensidad de segregación es siempre negativa.

1.3. Transporte reactivo y modelado del flujo

El estudio de temas ambientales, relacionados con el transporte reactivo, ha aumentado notablemente debido a su gran importancia (J. M. Köhne et al., 2006; G. Wriedt and M. Rode, 2006; A. Laje Højberg et al., 2005; P. R. Jørgensen et al., 2004; M. I. Stutter et al., 2005; C. I. Steefel et al., 2005). El suelo es un medio poroso complejo formado por una fase sólida o matriz y huecos (poros) que pueden ser ocupados por uno o más fluidos (generalmente agua y/o aire). Cuando el agua ocupa los poros en su totalidad, el medio poroso está saturado.

Los modelos simplificados de los procesos que ocurren en el suelo son muy útiles para predecir y/o entender el movimiento de diferentes especies en el medio ambiente. Muchos de los modelos son deterministas, basados en las leyes de conservación de la masa, la energía y el momento. En general, es necesario entender el funcionamiento de estos modelos para resolver las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales. Los procesos que ocurren bajo la superficie se rigen por las leyes de Darcy y de conservación de la masa. El objetivo principal es calcular la concentración de los productos químicos disueltos en el agua en función del espacio y del tiempo (J. Bear, 1988). Los cambios en la concentración se deben principalmente a:

- i. el transporte advectivo de los solutos con el flujo.
- ii. la dispersión hidrodinámica, dada por difusión o flujo diferencial debido a cambios en la velocidad a menor escala.
- iii. la existencia de fuentes o sumideros, incluyendo reacciones químicas, sorción y biodegradación.

Existen interesantes revisiones de los principales aspectos relacionados con el transporte de contaminantes reactivos, pero restringidos a una sola especie, en subsuelos heterogéneos (M. L. Brusseau, 1994). Se analizan varios resultados experimentales de

campo y se discuten los enfoques conceptuales y matemáticos usados. Hay también, en la literatura, varios ejemplos que se ocupan de la ecuación de transporte con una sola especie en varias circunstancias (A. J. Valocchi and M. Malmstead, 1992; B. Ataie-Ashtiani and S. A. Hosseini, 2005; S. K. Kamra and B. Lennartz, 2005).

Al estudiar el transporte de solutos en medios porosos para comprender los procesos de dilución, mezcla y reacción, es posible escoger varias escalas:

- i. una escala molecular, donde los procesos reactivos se rigen, por ejemplo, por la forma o la orientación de las moléculas y la presencia de catalizadores.
- ii. la escala del continuo, donde hay que tener en cuenta las interacciones entre las sustancias disueltas en el agua y las interacciones con la matriz sólida; es la llamada microescala, donde cada gota de fluido contiene un gran número de moléculas.
- iii. la escala de Darcy (una mayor), donde el *Volumen Elemental Representativo* (*Representative Elementary Volume* – REV, ver Apéndice A) contiene un gran número de poros, de modo que las propiedades constitutivas del medio continuo se pueden determinar en experimentos de laboratorio haciendo uso de conceptos macroscópicos tales como la porosidad y la dispersividad, entre otros.

En el Apéndice A se describe de un modo más completo las diferentes escalas para el estudio del proceso de transporte, a las que se ha hecho referencia.

En la literatura, los modelos de transporte de solutos en medios porosos se basan, en general, en una sola especie, cuyo valor se da promediando en un número grande de poros; el medio poroso se considera continuo (J. Bear, 1988). Al estudiar procesos de flujo con muchas especies reactivas, es importante considerar que las reacciones ocurren en una escala molecular, mucho más pequeña que la escala poral. En esa escala la velocidad del fluido nunca es homogénea en el espacio, por lo cual tendremos que incorporar esa falta de homogeneidad en el modelo del continuo ya que afecta el proceso de mezcla y reacción. Algunos autores (D. S. Rajee and V. Kapoor, 2000; V. Kapoor et al., 1997; V. Kapoor et al., 1998; C. Gramling et al., 2002) han estudiado lo sucedido en un transporte reactivo haciendo hincapié en las diferencias

entre los resultados predichos por los modelos del continuo que suponen mezclado homogéneo y las medidas reales.

Aunque para entender los mecanismos y fenómenos involucrados en el transporte reactivo en el medio ambiente, es deseable obtener los datos de campo de la concentración de largo plazo, los mismos son costosos tanto en dinero como en tiempo. En general, se recurre a una combinación de experimentos de laboratorio y modelado y simulación numérica. En muchos casos es posible analizar esquemas simplificados, como un modelo de flujo unidimensional para analizar una reacción bimolecular (D. S. Rajee and V. Kapoor, 2000; C. Gramling et al., 2002). Las diferencias entre los datos empíricos y numéricos dependen de cómo se hayan modelado los procesos. Mientras que las ecuaciones se basan en la hipótesis del continuo, promediando en una gran cantidad de poros, la dinámica de reacción es a escala poral (V. Kapoor et al., 1997). En el modelado nosotros recurrimos a parámetros macroscópicos (velocidad, coeficiente de dispersión, porosidad, segregación) que se pueden determinar en experiencias de laboratorio.

Los parámetros de las simulaciones se determinan en reactores químicos y se suponen válidos en procesos de transporte. En los últimos años se han desarrollado modelos matemáticos que describen los procesos reactivos-difusivos con mayor precisión (C. Meile and K. Tuncay, 2006).

Es nuestra intención no utilizar los parámetros macroscópicos determinados en batch, sino mediante el ajuste de nuestra simulación respecto de un experimento de laboratorio y constatar si el modelado matemático referido es capaz de describir sus resultados.

1.4. Ecuación de transporte

El transporte en medios porosos posee una fase sólida y otra líquida y/o gaseosa. Su descripción es más compleja que el transporte en solo una fase. Para describir el transporte en un medio poroso en la macroescala tenemos que especificar la relación

sólido/solvente (porosidad), la velocidad de flujo, el coeficiente de dispersión-difusión, los procesos de interfase (adsorción) y la tasa de reacción.

Si llamamos V al volumen total del medio poroso, se encuentra relacionado con los volúmenes gaseoso (V_g), líquido (V_l) y sólido (V_s) a través de:

$$V = V_g + V_l + V_s \quad (1.1)$$

La que podemos escribir como

$$1 = \frac{V_g}{V} + \frac{V_l}{V} + \frac{V_s}{V} = a + \phi + \frac{V_s}{V} \quad (1.2)$$

donde a y ϕ son los contenidos, en volumen, de aire y agua, respectivamente. La porosidad es el volumen libre no ocupado por la matriz sólida:

$$\theta = a + \phi = 1 - \frac{V_s}{V} \quad (1.3)$$

Para los procesos en que el medio está saturado de líquido, el contenido volumétrico de agua y la porosidad son iguales ($a = 0$)

$$\theta = \phi \quad (1.4)$$

Al tratar con sistemas complejos, como un medio poroso, es necesario realizar aproximaciones y simplificaciones (modelar) para poder realizar el análisis matemático del fenómeno a estudiar (P. S. Huyakorn and G. F. Pinder, 1983). El modelo es una herramienta de suma utilidad para comprender observaciones realizadas a nivel macroscópico de procesos que ocurren a escala microscópica, para ello se vale de ciertos parámetros, los que se pueden medir en un experimento o bien ser determinados luego de una simulación numérica que ajuste los resultados de un experimento. Nuestro modelo está basado en la macroescala, las cantidades de interés se promedian en un REV.

De este modo, un medio poroso se puede describir como una matriz rígida (fase sólida), que forma una red espacial de canales y tubos, aleatoriamente conectados, con longitudes, sección y orientación variables. A una escala mayor, los canales tienen una distribución más o menos uniforme. La fase líquida puede constar de más de una especie (solute) disuelta en el solvente, las que se mueven con un flujo laminar, de modo que cada canal puede ser descrito con un caudal fijo, lo cual no es necesariamente el caso para la dirección de flujo a lo largo de los canales. En cualquiera de las escalas del continuo tenemos también, asociadas a cada especie presente en la fase líquida, las concentraciones de soluto. Se supone que el fluido es Newtoniano e incompresible. En general se consideran procesos isotérmicos. Consideramos, además, que el medio está saturado de líquido y que no existe adsorción en la superficie de la matriz sólida o bien que se ha llegado a un nivel estacionario.

El *Volumen Elemental Representativo* (Representative Elementary Volume – **REV**) es un elemento lo suficientemente pequeño para considerar que las propiedades del medio poroso son constantes dentro de él, pero lo suficientemente grande como para estar seguros de que el medio poroso está presente allí, y no solo una parte de él (la matriz sólida o la fase acuosa). El camino de la fase fluida no es recto, el fluido se tiene que mover alrededor de las partículas sólidas y a través de poros de diferentes tamaños. Para describir ese movimiento se utiliza un factor de tortuosidad, que tiene en cuenta la conectividad entre poros. Tal factor afecta la conductividad hidráulica.

La ecuación diferencial que describe los procesos de transporte se puede obtener del balance de soluto almacenado, que fluye y creado (o destruido) en un dado volumen (W. A. Jury et al., 1991)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \bar{V} \cdot \bar{J} = R \quad (1.5)$$

La anterior es la ecuación de continuidad, donde \bar{J} es el flujo total de soluto (flujo de masa por unidad de área y de tiempo), R un término fuente (o sumidero) y C es la concentración total de soluto (masa de soluto por volumen de medio poroso), o bien

teniendo en cuenta que $C = \theta c$, donde c es la fracción de soluto en la fase líquida (la que normalmente medimos antes de comenzar un experimento, masa de soluto en el volumen de la fase líquida)

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} + \bar{V} \cdot \bar{J} = R \quad (1.6)$$

La concentración de soluto en un dado punto es obtenida del balance entre los flujos de soluto entrante y saliente y la existencia de reacciones (por ejemplo). θ es un parámetro característico del medio poroso y lo suponemos constante, con lo cual la ecuación anterior queda

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} + \bar{V} \cdot \bar{J} = R \quad (1.7)$$

El flujo de solutos disueltos tiene dos términos: la convección del soluto moviéndose con la solución y el flujo dispersivo – difusivo debido a la difusión molecular y a la dispersión mecánica o difusión convectiva. Se lo denomina dispersión hidrodinámica.

El transporte convectivo del soluto al moverse con la solución se puede modelar como

$$\bar{J}_w c \quad (1.8)$$

donde \bar{J}_w es el flujo de agua y c la concentración en fase líquida. En un medio poroso \bar{J}_w no representa un flujo real, sino que es una cantidad promedio sobre muchos poros (no tiene en cuenta la porosidad). Ese flujo, además, no describe el movimiento a través del camino tortuoso, movimientos locales o flujos diferenciales respecto a los valores medios de flujo. Este movimiento se llama dispersión mecánica \bar{J}_m . Depende de las

variaciones en el perfil de velocidades a través de los poros saturados, variaciones en el tamaño de los poros, tortuosidad del camino, etc.

El movimiento del soluto en un medio poroso debido a la dispersión mecánica \bar{J}_m es muy complejo. Frecuentemente se utiliza un modelo simplificado que supone que:

- el medio es homogéneo en todo el volumen en el que se transporta el soluto,
- el tiempo de mezcla del soluto causado por dispersión o difusión transversal (en capas de diferentes velocidades en una dirección transversal a la dirección principal de advección) es pequeño comparado con el tiempo medio de advección (G. I. Taylor, 1953).

En un problema simple de flujo en una celda experimental, la segunda condición supone que la mezcla es completa antes de que la solución salga de la celda experimental. Con estos supuestos el flujo dispersivo sigue la ley de Fick, es decir, la fuerza motriz es el gradiente de concentraciones,

$$\bar{J}_m = -\bar{\bar{D}}_m \cdot \bar{\nabla} c \quad (1.9)$$

donde $\bar{\bar{D}}_m$ es el tensor de dispersión mecánica y c la concentración en fase líquida. Utilizando un sistema de coordenadas adecuado, el tensor de dispersión se puede diagonalizar, los valores principales son los coeficientes de dispersión longitudinal D_{long} (a lo largo de la dirección de flujo) y transversal D_{trans} (normal a la dirección de flujo) Estos coeficientes son proporcionales a la velocidad poral $\bar{V} = \bar{J}_w / \theta$, para medios saturados:

$$D_{long \text{ o } trans} = \lambda_{long \text{ o } trans} |\bar{V}| \quad (1.10)$$

donde $\lambda_{long\ o\ trans}$ (en cm) es la *dispersividad* longitudinal o transversal, respectivamente (A. E. Scheidegger, 1954). El valor de λ_{long} , el predominante, depende de la escala donde se promedian el flujo de agua y las concentraciones. Los valores típicos están entre 0,1 cm y 2 cm en ensayos de laboratorio y entre 5 cm y 20 cm para problemas de campo.

El otro término que contribuye al transporte es la difusión a nivel molecular, presente aun en ausencia de transporte convectivo. Aun en el caso de velocidades bajas puede ser el término más importante:

$$\bar{J}_d = -\bar{\bar{D}}_d \cdot \bar{\nabla}c \quad (1.11)$$

donde $\bar{\bar{D}}_d$ es el tensor de difusión molecular en el medio poroso. En total tenemos que

$$\bar{J} = \bar{J}_w c + \bar{J}_m + \bar{J}_d \quad (1.12)$$

Con estas hipótesis el modelo plantea un flujo total:

$$\bar{J} = \bar{J}_w c - \bar{\bar{D}}_m \cdot \bar{\nabla}c - \bar{\bar{D}}_d \cdot \bar{\nabla}c \quad (1.13)$$

O bien, definiendo el tensor de dispersión hidrodinámica $\bar{\bar{D}} = \bar{\bar{D}}_m + \bar{\bar{D}}_d$

$$\bar{J} = \bar{J}_w c - \bar{\bar{D}} \cdot \bar{\nabla}c \quad (1.14)$$

En general, si el flujo no es demasiado lento, en $\bar{\bar{D}}$ el término dominante es el de dispersión mecánica $\bar{\bar{D}}_m$.

En total, la ecuación de continuidad (1.7) queda

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} + \bar{V} \cdot (\bar{J}_w c - \bar{D} \cdot \bar{\nabla} c) = R \quad (1.15)$$

Es una ecuación de tipo advectivo – difusivo – reactivo. En general, la ecuación se resuelve numéricamente y se realizan algunas suposiciones para simplificarla. El caso más sencillo sería el de un soluto no reactivo ($R = 0$), con adsorción despreciable. Un ejemplo de ese caso es el de trazadores como cloruro o bromuro disueltos en agua fluyendo en un medio poroso saturado con matriz de carga neutra o negativa.

Es una ecuación de segundo orden y se puede clasificar de acuerdo a sus propiedades matemáticas. Hay tres tipos de ecuaciones diferenciales de segundo orden: parabólica (como la correspondiente a difusión térmica), elíptica (como en teoría del potencial, o problemas de valores límite) e hiperbólica (como la ecuación de ondas). Al resolverlas hay que tener en cuenta las características propias de cada una de ellas. La complejidad matemática de la ecuación que rige el proceso advectivo – difusivo – reactivo depende de cuál es el término dominante. Al resolver el problema hay que considerar cuidadosamente la estructura matemática, y seleccionar el método adecuado para cada caso. Sólo en casos particulares la ecuación se puede resolver exactamente (E. Cokca, 2003). En la situación más general, se requieren diversas técnicas numéricas (M. F. Wheeler and C. N. Dawson, 1987; H. V. Kojouharov and B. M. Chen-Charpentier, 2004) para realizar el ajuste de los datos experimentales.

1.5. Modelado del proceso de transporte

Suponiendo flujo homogéneo, laminar, incompresible, la ecuación para el transporte de soluto en un medio poroso saturado se puede escribir como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \bar{V} \cdot \bar{\nabla} c - \bar{\nabla} \left(\frac{\bar{D}}{\theta} \cdot \bar{\nabla} c \right) = R/\theta \quad (1.16)$$

La misma presenta términos advectivo, dispersivo y reactivo. El término advectivo, que depende de la velocidad de flujo, corresponde al movimiento del soluto con el solvente debido al gradiente hidráulico. El término dispersivo toma en cuenta la mezcla del soluto producida por variaciones locales de la velocidad de transporte y la difusión a nivel molecular. El término reactivo describe procesos que pueden ocurrir, tales como adsorción, decaimiento y reacción de las sustancias con otros componentes. En adelante, asumimos que el proceso de adsorción en la matriz sólida es estacionario, de este modo sólo la fracción en la fase líquida se desplaza.

Para un medio poroso dado, se puede considerar que el tiempo característico de advección es $t_A = \delta/V$, donde δ es la longitud característica del problema; este tiempo está asociado con la diseminación del soluto. El tiempo característico de dispersión es $t_d = \delta^2/D$, donde D es el coeficiente de dispersión (un valor representativo del tensor de dispersión); este tiempo está asociado con el proceso de mezcla. Su interpretación física es que después de un tiempo t_A el soluto ha sido transportado una distancia δ y después de un tiempo t_d se dispersa a la misma distancia. Para los problemas específicos que consideraremos, δ corresponde a una dimensión característica del material sólido que constituye el medio poroso. El tiempo característico de reacción t_R depende del proceso de reacción considerado y será definido más adelante para nuestro problema específico. El número de *Peclet* ($Pe \equiv t_d/t_A$) nos da una idea acerca de cuál proceso, dispersión o advección, es el dominante. $Pe \gg 1$, significa que el tiempo de mezclado es muy largo comparado con el de advección, de modo tal que la advección es dominante en el transporte del soluto. Los números advectivo y dispersivo de *Damköhler* ($Da_A = t_A/t_R$ y $Da_d = t_d/t_R$, respectivamente) indican si el proceso dominante es la advección o la dispersión en comparación con la reacción. Si $Da_A \gg 1$ ($Da_d \gg 1$) la reacción es más rápida que la advección (dispersión).

El método que usemos para resolver la ecuación (1.16) depende de cuál es el término dominante. Si el tiempo de reacción t_R es mucho menor que el tiempo de advección t_A , la reacción es muy rápida, la simulación numérica es muy costosa en tiempo de computación. Para poder realizarlo, se suele utilizar el método *Operator Splitting* (M. F. Wheeler and C. N. Dawson, 1987). El paso de integración se divide en

dos términos Δt_1 y Δt_2 . Cada paso de integración se realiza en dos etapas: en la primera se resuelve la ecuación de advección-difusión con un paso de integración en el tiempo Δt_1 , sin el término reactivo, el que se trata en la siguiente etapa con un paso de integración $\Delta t_2 < \Delta t_1$.

Como mencionamos antes, los modelos de transporte de solutos en medios porosos se describen mediante concentraciones promedio en muchos poros, considerando los medios porosos como continuos. Sin embargo, en los procesos de flujo con múltiples especies reactivas, es muy importante considerar que la reacción se produce a nivel molecular, donde el campo de velocidades nunca es homogéneo y la hipótesis del continuo pierde validez.

Recientemente se ha prestado mucha atención a la mezcla reactiva de compuestos disueltos en medios porosos (D. S. Rajee and V. Kapoor, 2000; V. Kapoor et al., 1997; V. Kapoor et al., 1998; C. Gramling et al., 2002; S. C. Jose and O. A. Cirpka, 2004). En el laboratorio se han llevado a cabo experimentos de flujo en columnas rellenas de diferentes materiales simulando medios porosos para reacciones del tipo $A + B \rightarrow C$, como se muestra en la figura 1.1. En algunos de estos experimentos se utilizan columnas saturadas con una solución de reactante B . Se inyecta el reactante A , produciendo el desplazamiento de la solución inicial. En la zona de contacto de ambos reactantes se produce la reacción, produciendo una tercera sustancia C . En D. S. Rajee and V. Kapoor, 2000 se miden las concentraciones del producto de reacción en la salida de la celda experimental (posición fija X) en diferentes instantes, obteniéndose una distribución en el tiempo $C_c(t, X)$ en tal posición. En C. Gramling et al., 2002 se trabajó con una reacción colorimétrica instantánea y una matriz sólida, elegida adecuadamente para registrar, con una cámara, la luz dispersada a lo largo de la columna. Mediante el análisis de las imágenes se determinaron los valores de concentración de producto en todo punto de la columna para diferentes instantes (tiempo fijo T), obteniéndose una distribución espacial $C_c(T, x)$ para algunos valores de T .

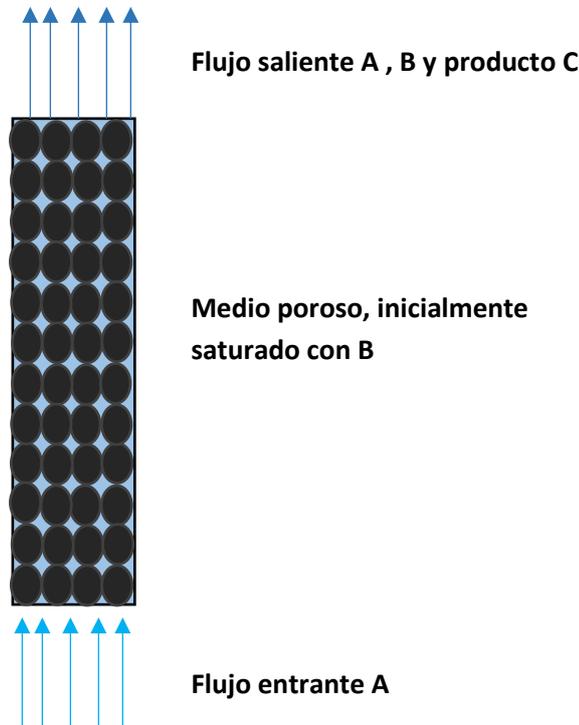


Figura 1.1: inicialmente el reactante B llena la columna, donde se ha introducido una matriz sólida. Se inyecta el reactante A , que ingresa a la columna desplazando a B y formando el producto C

Cuando el tiempo de dispersión es mucho menor que el tiempo de reacción ($Da_d \ll 1$), las sustancias reactivas alcanzan una distribución homogénea antes de reaccionar; En este caso, como es de esperar, no existen diferencias entre los datos experimentales y las simulaciones numéricas basadas en la hipótesis del continuo. No es el caso cuando la relación de tiempos característicos es la inversa. Como los detalles del flujo a nivel poral (microescala) no se conocen, generalmente se usan estimaciones de las concentraciones promedio (macroescala). Para cada reactivo, las variaciones a escala poral causan fluctuaciones alrededor de la concentración media volumétrica, dando lugar al fenómeno de segregación (Kapoor et al., 1997). Como la distribución de las especies reactivas no es tan homogénea como se requiere para la hipótesis del continuo, tal modelo parece limitado para describir este proceso químico, al menos para escalas temporales cortas. Las escalas temporales limitan o introducen dificultades en las

simulaciones numéricas de los experimentos porque, por un lado, la importancia del efecto de segregación depende de ellas, y, por otro lado, esas escalas determinan el término dominante y, por lo tanto, cuál será el comportamiento matemático de la ecuación.

Capítulo 2. Modelo del continuo en una dimensión

2.1. Transporte reactivo bimolecular

Para el caso de transporte reactivo bimolecular unidimensional a través de un medio isótropo y homogéneo, el modelado con la ecuación (1.16) genera derivadas parciales de segundo orden de una ecuación diferencial no lineal. Aunque la dinámica de todo el proceso depende de cuál es la escala de tiempo dominante (advección, dispersión o reacción) en la ecuación (1.16), es posible desarrollar un algoritmo simple para ajustar los datos experimentales y también se puede dar un modelo consistente del factor de segregación.

Para una reacción del tipo $A + B \rightarrow C$, a las concentraciones de los reactantes A y B las llamamos c_1 y c_2 respectivamente, y a la concentración del producto C la llamamos c_3 .

El término fuente para esta reacción es $R = \theta \Gamma c_1 c_2 > 0$, donde Γ es la tasa de producción de producto de reacción, y entonces:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_i}{\partial t} + V \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) = -\Gamma c_1 c_2 & i = 1, 2 \\ \frac{\partial c_3}{\partial t} + V \frac{\partial c_3}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D^* \frac{\partial c_3}{\partial x} \right) = \Gamma c_1 c_2 \end{cases} \quad (2.1)$$

Para estudiar este proceso, se debe resolver el sistema de ecuaciones acopladas (2.1), donde $R > 0$, por lo cual la primera de las ecuaciones anteriores significa que tanto c_1 como c_2 decrecen. La tercera indica un incremento en c_3 . A D^* , el coeficiente efectivo de difusión - dispersión, se lo considera igual para todas las especies, por simplicidad y de acuerdo con lo supuesto en el experimento.

Para una reacción bimolecular, el tiempo de reacción se define como el necesario para agotar uno de los reactivos (el A, por ejemplo), en función de la concentración del otro: $t_R = (\Gamma c_2)^{-1}$. Aunque c_2 cambia durante la reacción, una primera estimación del valor mínimo de este tiempo es $t_R = (\Gamma c_2^0)^{-1}$, donde c_2^0 es la concentración inicial del reactivo B.

Las constantes de velocidad de reacción utilizadas en el modelado de transporte reactivo se determinan, usualmente, en experimentos de batch, en los que los reactivos están bien homogeneizados. Constituyen un parámetro macroscópico del modelo. Pero los procesos de advección producen un movimiento diferencial en la microescala que no se puede modelar bajo la hipótesis del continuo. La falta de homogeneidad en la microescala hace que las reacciones sean menos eficientes, produciendo una menor cantidad de producto de lo previsto por el modelo continuo. Debido al desconocimiento de detalles del flujo o limitaciones numéricas, generalmente se conocen concentraciones medias (en la macroescala) en lugar de las puntuales: $c_i = \bar{c}_i + c'_i$, donde c'_i es la fluctuación respecto del valor medio \bar{c}_i de la especie c_i . La variabilidad en la microescala induce una correlación negativa de las fluctuaciones conocida como segregación. Se puede demostrar que la inclusión de la segregación implica considerar una tasa de reacción efectiva que se puede modelar de la forma (V. Kapoor et al., 1997)

$$\Gamma^* = \Gamma(1 + s) \tag{2.2}$$

donde s es el factor de segregación, que sólo puede tener valores en el intervalo $[-1, 0]$. Un valor de $s = 0$ implica una mezcla homogénea y un valor máximo para la tasa de producción de producto, mientras que $s = -1$ implica una segregación total y, por lo

tanto, ausencia de mezcla y reacción. En general, los modelos fluidísticos tomaban el producto de las concentraciones medias

$$R = \Gamma \bar{c}_1 \bar{c}_2 \quad (2.3)$$

en lugar de la media del producto de las concentraciones:

$$R = \Gamma \overline{c_1 c_2} = \Gamma \left[1 + \left(\frac{c_1' c_2'}{\bar{c}_1 \bar{c}_2} \right) \right] \bar{c}_1 \bar{c}_2 \quad (2.4)$$

Por lo tanto, los resultados de la velocidad de reacción son mayores que las mediciones experimentales. Al iniciar el experimento, los dos reactivos están altamente segregados, por lo que el factor de segregación sería grande y negativo, pero tenderá a cero lentamente después de que haya transcurrido un tiempo suficiente, ya que la dinámica dispersiva del flujo homogeniza a los reactantes (Kapoor et al., 1997; Kapoor et al., 1998).

Los experimentos en procesos de transporte descritos en la literatura, acerca de la segregación, se realizaron bajo condiciones muy diferentes, tomando como referencia al tiempo característico del proceso. En el caso de la distribución en el tiempo a posición fija $C_c(t, X)$ predomina la advección ($Da_A \ll 1$) y se resolvió mediante simulación numérica. En el caso de la distribución espacial a tiempo fijo $C_c(T, x)$ se estudió una reacción casi instantánea ($Da_A \gg 1$), proponiendo una solución analítica. Aunque el experimento de Rajee y Kapoor se puede resolver por técnicas numéricas estándar (H. Press et al., 1992), la simulación numérica del experimento de Gramling es difícil porque el paso de integración debe ser menor que t_R . En este caso el paso del tiempo para el proceso de reacción es varios órdenes de magnitud menor que el paso necesario para integrar el proceso advectivo, requiriendo demasiado tiempo de cálculo, en la tabla 2.1 se dan los valores característicos en el caso de la distribución $C_c(T, x)$,

mientras que en la tabla 2.2 se presentan los correspondientes a la distribución $C_c(t, X)$. En ambos casos la segregación no es incluida en el modelado, obteniendo resultados más altos del producto de reacción que los datos experimentales.

	$Q = 2,67 \text{ ml/min}$	$Q = 16 \text{ ml/min}$	$Q = 150 \text{ ml/min}$
$V(\text{cm/s})$	0,0121	0,0832	0,67
t_A	10,74 s	1,56 s	0,19 s
λ	0,145	0,174	0,261
t_D	9,66 s	1,17 s	0,097 s
t_R	$21,74 \times 10^{-9} \text{ s}$	$21,74 \times 10^{-9} \text{ s}$	$21,74 \times 10^{-9} \text{ s}$
Pe	0,9	0,74	0,51
Da_A	$0,49 \times 10^9 \text{ s}$	$0,072 \times 10^9 \text{ s}$	$0,0087 \times 10^9 \text{ s}$
Da_D	$0,44 \times 10^9 \text{ s}$	$0,54 \times 10^9 \text{ s}$	$0,0045 \times 10^9 \text{ s}$
D	$1.75 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.45 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$	$1.75 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$

Tabla 2.1. Tiempos característicos y números relevantes para los tres caudales en el experimento de C. Gramling et al., 2002.

$$\Gamma = 2,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}, \theta = 0,33, c_0 = 0,02 \text{ M}$$

	Experimento 1 $c_1^0 = c_2^0 = 0,5 \text{ mM}$	Experimento 2 $c_1^0 = c_2^0 = 0,25 \text{ mM}$
V	0,096 cm/s	0,07 cm/s
t_A	1,56 s	2,15 s
t_D	2250 s	2250 s
t_R	4,57 s	9,15 s
Pe	1442,3	1046,5
Da_A	0,341 s	0,235 s
Da_D	492,3 s	245,9 s
D	0,023 cm ² /s	0,032 cm ² /s

Tabla 2.2. Tiempos característicos y números relevantes para los dos experimentos de D. S. Raje and V. Kapoor, 2000.

$$\Gamma = 438 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}, \theta = 0,45$$

El trabajo de C. Meile and K. Tuncay, 2006 se centra en el estudio de los procesos reactivos dependientes de la escala. Se utilizó un modelo numérico para analizar la influencia de las variaciones de la concentración a escalas pequeñas (poral o micro) sobre la velocidad de reacción y la validez de la aproximación del continuo en procesos de transporte reactivo a través de medios porosos. Allí analizan diferentes procesos reactivos (homogéneos, bimoleculares y heterogéneos). También proponen un

término de corrección que involucre gradientes de concentración macroscópicos e introducen un parámetro fenomenológico para mejorar la precisión en la descripción de las velocidades de reacción. Aunque ese trabajo se limita al transporte difusivo, es decir, el proceso se considera estacionario y no hay advección ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ y $V = 0$), su análisis parece una muy buena aproximación para evaluar el problema de la segregación en el transporte reactivo.

En el trabajo de C. Knutson, A. Valocchi and C. Perth, 2007, en una comparación entre modelos a escala continua y poral, los autores sugieren que se podrían obtener resultados mejores ajustando los coeficientes de dispersión transversal (D_{trans}) en lugar de la velocidad de reacción (Γ). Sin embargo, el sistema es diferente de los ejemplos que consideramos aquí. En el capítulo 3 incorporaremos esta idea.

2.2. Simulación numérica

2.2.1. Operator Splitting

Hemos analizado numéricamente el sistema de ecuaciones unidimensionales que modelan los experimentos de transporte reactivo bimolecular en los que se obtienen las distribuciones de concentración de producto $C_c(T, x)$ y $C_c(t, X)$ mediante un esquema de diferencias finitas, centrado en el espacio y hacia adelante en el tiempo, que garantiza una precisión de primer orden en el tiempo y de segundo orden en el espacio (H. Press et al., 1992). Considerando una discretización uniforme en el tiempo $\{t_1, t_2, \dots, t_M, \}$ y en el espacio $\{x_1, x_2, \dots, x_N, \}$, las ecuaciones discretizadas son:

$$\begin{cases} c_{1\ i+1,j} = c_{1\ i,j} - \frac{V\Delta t}{2\Delta x} (c_{1\ i,j+1} - c_{1\ i,j-1}) + \frac{D\Delta t}{2\Delta x^2} (c_{1\ i,j+1} - 2c_{1\ i,j} + c_{1\ i,j-1}) - R_{i,j} \\ c_{2\ i+1,j} = c_{2\ i,j} - \frac{V\Delta t}{2\Delta x} (c_{2\ i,j+1} - c_{2\ i,j-1}) + \frac{D\Delta t}{2\Delta x^2} (c_{2\ i,j+1} - 2c_{2\ i,j} + c_{2\ i,j-1}) - R_{i,j} \\ c_{3\ i+1,j} = c_{3\ i,j} - \frac{V\Delta t}{2\Delta x} (c_{3\ i,j+1} - c_{3\ i,j-1}) + \frac{D\Delta t}{2\Delta x^2} (c_{3\ i,j+1} - 2c_{3\ i,j} + c_{3\ i,j-1}) + R_{i,j} \end{cases} \quad (2.5)$$

donde Δt es el paso en el tiempo y Δx el paso en el espacio. El primer subíndice en $c_{1 i,j}$ identifica el reactivo o producto de reacción, los otros dos refieren al instante de tiempo y la posición, respectivamente. Por ejemplo, $c_{1 i,j}$ es la concentración para el reactante 1 en el instante t_i y posición x_j , $c_{1 i,j} = c_1(t_i, x_j)$. En adelante trabajaremos con la aproximación de macroescala, usaremos c en lugar de \bar{c} , para simplificar la notación. La forma específica del término de reacción $R_{i,j}$ se discutirá en la siguiente sección.

Al resolver el problema numérico debemos tener en cuenta la estabilidad de las soluciones (N. Gershenfeld, 1999). Para lograrlo en un problema advectivo-difusivo-reactivo, utilizamos las siguientes condiciones (K. W. Morton and D. F. Mayers, 1994):

$$\left(\frac{V \Delta t}{\Delta x}\right)^2 < 2 \frac{D \Delta t}{\Delta x^2} < 1 \quad (2.6)$$

Donde la estabilidad está relacionada con los pasos de integración en el tiempo y en el espacio; la comprobación de la estabilidad está presente en nuestras simulaciones numéricas.

La principal diferencia numérica entre los dos conjuntos de datos experimentales es la relación entre los tiempos característicos de advección y reacción. El conjunto de datos $C_c(t, X)$ es resultado de un proceso que se puede considerar regido por la advección ($t_A < t_R$). El conjunto de datos $C_c(T, x)$ se obtiene en un proceso en el cual la reacción es casi instantánea ($t_A \gg t_R$). Un método muy utilizado para evitar inestabilidades cuando el tiempo de reacción es mucho menor que el tiempo de advección es *Operator Splitting* (H. Press et al., 1992). Hay diferentes maneras de aplicarlo, en una de ellas (M. F. Wheeler and C. N. Dawson, 1987) el proceso de reacción y advección en el tiempo se dividió en dos pasos de integración sucesivas. En el primer paso solo se considera la advección y la dispersión (no se toma en cuenta la reacción). La solución obtenida se utiliza para integrar la ecuación con el término reactivo (sin advección ni dispersión), utilizando un paso en el tiempo diferente.

Aquí proponemos un esquema numérico basado en esta idea (A. D. Rubio et al., 2008). El paso de integración en el tiempo se dividió en dos términos $\Delta t = \Delta t_1 + \Delta t_2$. Primero resolvemos el sistema de ecuaciones (2.1) sin término fuente:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + V \frac{\partial c_i}{\partial x} - D^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = 0 \quad (2.7)$$

considerando un paso temporal Δt_1 . Luego, resolvemos el término de reacción con un paso temporal Δt_2 , sin considerar transporte ni dispersión:

$$\frac{dc_i}{dt} = -\Gamma c_1 c_2 \quad (2.8)$$

donde la solución de la ecuación (2.7) se toma como dato inicial para resolver la (2.8) con un paso en el tiempo más corto Δt_2 . Desde un punto de vista físico, se podría interpretar como que se necesita un tiempo Δt_1 para mezclar los solutos c_1 y c_2 , luego ambos reaccionan durante un tiempo más pequeño Δt_2 dando el producto c_3 ; después, se necesita un nuevo período Δt_1 para mezclar y homogeneizar los reactivos y así se continúa iterativamente.

Para resolver las ecuaciones (2.7) y (2.8) deben elegirse pasos en el tiempo apropiados a la característica del problema. Un paso de integración arbitrario Δt_2 puede producir resultados numéricos que no ajustan a los datos experimentales. Se ha propuesto una relación entre los pasos de tiempo que depende de los tiempos característicos (A. D. Rubio et al., 2008).

$$\Delta t_2 = \frac{\Delta t_1}{Da_A} \quad (2.9)$$

La relación entre ambos intervalos de tiempo es el número de Damköhler advectivo, que indica el peso relativo de los términos advectivo y reactivo en el proceso.

Las ecuaciones (2.7) y (2.8) se resuelven una luego de la otra y la integración numérica se repite hasta alcanzar el tiempo final (los distintos instantes en que se ofrece la distribución de concentración de producto en función de los puntos de la celda experimental).

Para describir completamente el proceso, damos las condiciones de contorno. En un extremo ingresa el soluto c_1 , allí no están ni el reactivo c_2 ni el product c_3 . Impusimos una condición de tipo Dirichlet:

$$c_i(x, t)|_{x=0} = 0, \quad i = 2, 3 \quad (2.10)$$

Además, para el reactivo c_1 consideramos la condición de contorno de tipo Robin

$$\left(Vc_1(x, t) - D \frac{\partial c_1(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = Vc_1^0 \quad (2.11)$$

ya que c_1 ingresa en la columna con una velocidad constante.

Para utilizar las mismas condiciones de frontera en ambos experimentos, el dominio computacional se tomó lo suficientemente largo respecto del largo de la celda experimental como para poder proponer una condición de Neumann para los tres solutos

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.12)$$

2.2.2. Modelado de la segregación

El modelo para la intensidad de segregación (s) no es sencillo, por lo que se utilizan propuestas heurísticas (C. Meile and K. Tuncay, 2006; J. P. Meeder and F. T. M. Nieuwstadt, 2000; A. Aguirre et al., 2006) para reproducir los resultados

experimentales. El término de reacción se presenta como un término de reacción eficaz mostrado en la ecuación (2.3). Específicamente, la función propuesta (C. Meile and K. Tuncay, 2006) es:

$$s = \frac{c_1' c_2'}{c_1 c_2} \approx \frac{\alpha \bar{v} c_1 \cdot \bar{v} c_2}{\theta c_1 c_2} \quad (2.13)$$

donde el parámetro α depende de la geometría del poro, la dispersividad y la velocidad del flujo. En un contexto diferente, J. P. Meeder and F. T. M. Nieuwstadt, 2000 utilizan una propuesta similar para describir la dispersión desde una fuente puntual en la capa límite atmosférica. La intensidad de segregación, que representa la correlación negativa entre las concentraciones de los reactivos se puede representar como el producto de los gradientes de concentración de los reactivos: cuando el gradiente de concentración es bajo, las fluctuaciones son pequeñas y la segregación es baja; si los gradientes son más grandes tendrán un efecto mayor en las fluctuaciones, produciendo un efecto de segregación mayor.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.4) y (2.13) el término de reacción discretizado se puede escribir como:

$$R_{i,j} = \Gamma \left[1 + \frac{\alpha (c_{1i,j+1} - c_{1i,j-1})(c_{2i,j+1} - c_{2i,j-1})}{(2 \Delta x)^2 c_{1i,j} c_{2i,j}} \right] c_{1i,j} c_{2i,j} \Delta t \quad (2.14)$$

Es la primera vez que se utiliza el modelo para la segregación (2.13) en un proceso advectivo-difusivo-reactivo (Cuch, D.A. et al., 2009).

Para estimar el factor de segregación para el término reactivo, el parámetro α se puede estimar minimizando la suma de los errores al cuadrado:

$$J(\alpha) = \int (d(u) - c(u))^2 du \quad (2.15)$$

donde d es el dato experimental, c es la aproximación numérica a la concentración del producto y u es la variable de integración. En los experimentos descriptos la concentración del producto se midió al final de la columna en función del tiempo $c_c(t, X)$, o a lo largo de toda la columna en diferentes momentos $c_c(T, x)$. Por lo tanto, en el primer caso c y d no dependen de la posición y la variable de integración es el tiempo. En el segundo caso c y d no dependen del tiempo y la integración se realiza a lo largo de la columna, la variable es x .

En el primer caso la concentración del producto se midió al final de la columna, en una posición fija x_{N+1} . De este modo, el problema de minimizar (2.15) se expresa como la minimización de la función discretizada

$$J(\alpha) = \sum_{i=1}^{t_f} (c_{3i,N+1} - d_i)^2 \quad (2.16)$$

donde d_i es el valor medido experimentalmente del producto de la concentración en el instante t_i y en la posición x_{N+1} , y $c_{3i,N+1}$ es el valor obtenido por simulación numérica para tal concentración en el mismo instante y posición, para un dado valor del parámetro α .

En el segundo caso se considera un tiempo fijo t_k y buscamos el valor de α que minimiza la función discretizada:

$$J(\alpha) = \sum_{j=1}^m (c_{3k,j}(\alpha) - d_j)^2 \quad (2.17)$$

donde d_j es el valor de la concentración de producto medido experimentalmente en el instante t_k y posición x_j , y $c(\alpha)_{3k,j}$ es el valor obtenido por simulación numérica para la concentración de producto en el mismo instante y posición, para un dado valor del parámetro α .

Se desarrolló un código en Matlab para resolver las ecuaciones de las concentraciones y la estimación del parámetro α .

2.3. Resultados

Se realizaron varias simulaciones utilizando diferentes valores de α , produciendo distintos conjuntos de datos simulados de concentración de producto y ajustamos por cuadrados mínimos respecto de los datos experimentales para hallar, iterativamente, el valor de α con el que se obtienen los valores de concentración que ajustan mejor a los datos experimentales, utilizando (2.16) y (2.17).

El experimento cuyo resultado es la distribución de concentración de producto $c_c(T, x)$ consiste en una columna delgada llena de esferas de criolita, simulando un medio poroso, saturada con una solución acuosa, como se muestra en la figura 2.1.

El índice de refracción de la criolita es similar al del agua, de modo tal que, si el sistema se satura con agua, se vuelve traslúcido y tiene distorsiones insignificantes para el análisis de la imagen obtenida por una cámara a lo largo del tubo. Inicialmente la columna se saturó con EDTA (c_2); desde la parte inferior de la columna se bombeó el reactivo CuSO_4 (c_1). Se iluminó desde la parte posterior y la cámara capturó series de imágenes cronometradas durante el desarrollo del experimento, obteniéndose un producto de reacción (c_3) de color azul intenso. Utilizando esta configuración se realizaron varios experimentos con diferentes velocidades de flujo manteniendo las mismas concentraciones iniciales de los reactivos.

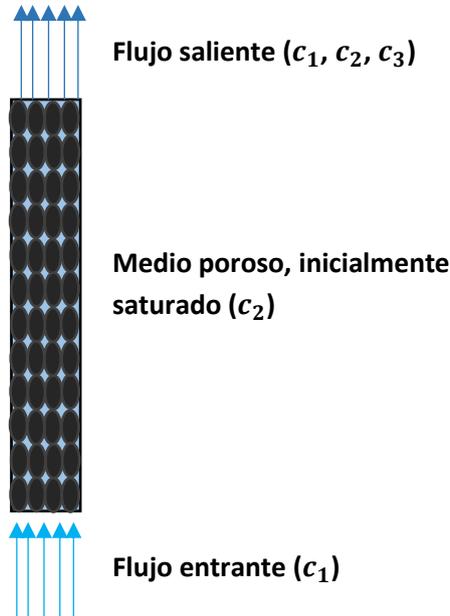


Figura 2.1: inicialmente el reactante EDTA (c_2) llena la columna, donde se ha introducido una matriz sólida de esferas de criolita. Se inyecta el reactante CuSO_4 (c_1), que ingresa a la columna desplazando a EDTA (c_2) y formando el producto CuEDTA (c_3).

En el experimento cuyo resultado es la distribución de concentración de producto $c_c(t, X)$ se utilizó un cilindro de vidrio lleno de esferas de vidrio. Se realizaron experimentos con diferentes concentraciones iniciales de los reactivos c_1 y c_2 y diferentes velocidades. El producto de la reacción c_3 y los reactantes se midieron espectrofotométricamente a la salida de la columna.

La figura 2.2 muestra los resultados, aplicando el modelo descrito anteriormente, para la distribución cuyo resultado es la distribución de concentración de producto $C_c(T, x)$ con $V = 0,0121 \text{ cm/s}$ y $\lambda = 0,145 \text{ cm}$, donde se muestra el perfil de la concentración del producto de reacción en toda la columna relativa a la concentración inicial c_3/c_0 en cuatro instantes diferentes. La línea continua de color negro corresponde a nuestra simulación numérica, obtenida para un valor del parámetro

de segregación $\alpha = 0,14$, correspondiente a la mejor estimación lograda al emplear iterativamente la ecuación 2.17. Se muestran también los datos experimentales (puntos rojos) y la solución analítica propuesta por C. Gramling et al., 2002 (línea discontinua negra). Para hallar la solución analítica para el problema de transporte advectivo - dispersivo - reactivo unidimensional asumen que la mezcla es completa a escala poral, a ese modelo lo denominan Modelo Estándar de Mezclado a Escala Poral (Standard Pore Scale Mixed – SPSM).

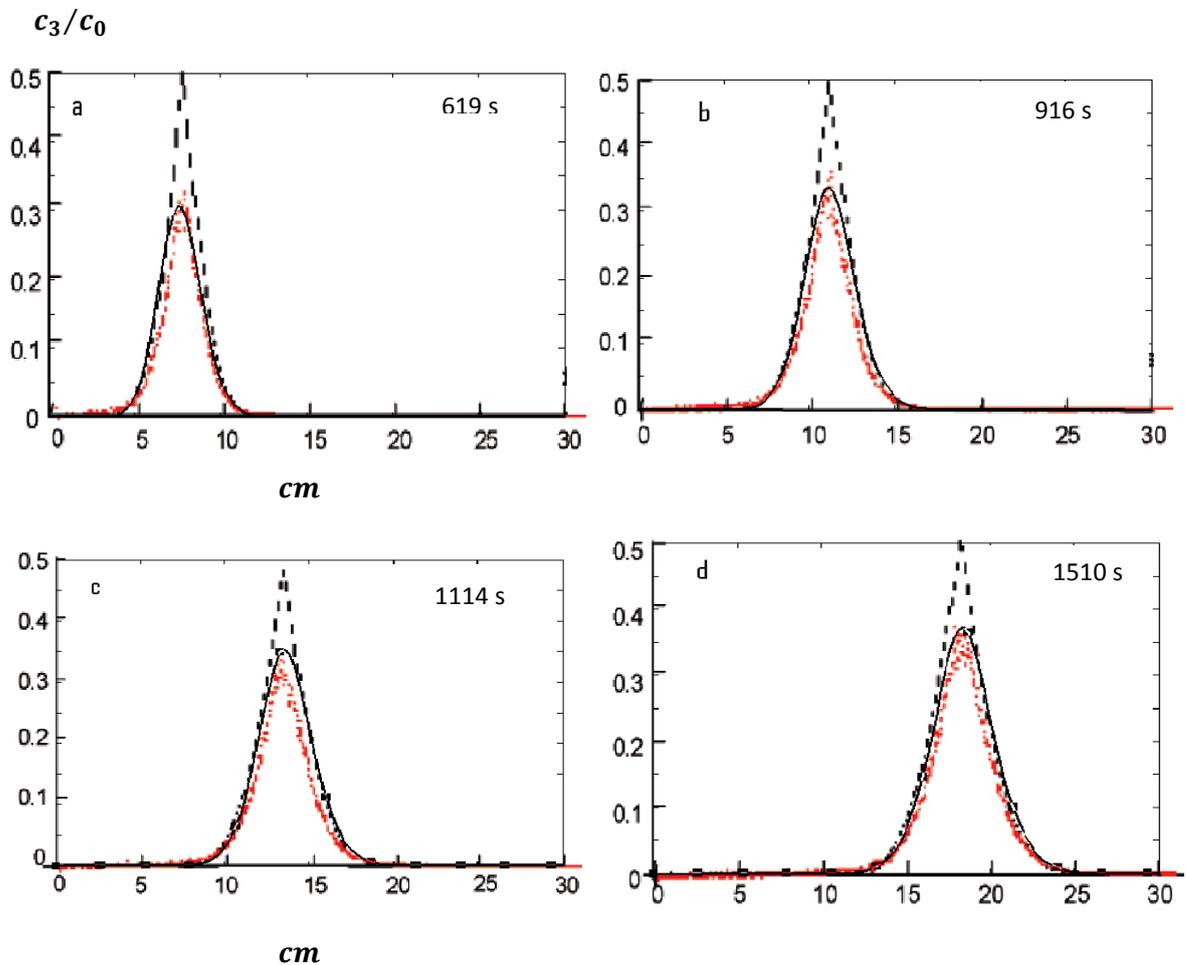


Figura 2.2. c_3/c_0 a lo largo del tubo en diferentes instantes. a) 619 s, b) 916 s, c) 1114 s, d) 1510 s. $V = 0,0121 \text{ cm/s}$, $\lambda = 0,145 \text{ cm}$.

-- Solución analítica (modelo SPSM) — nuestra simulación □□□□ Datos experimentales

Nuestra simulación ajusta muy bien a los datos experimentales (valor máximo de c_3 y desvío alrededor de él). Los demás parámetros relevantes del experimento son: la constante de velocidad de reacción $\Gamma = 2,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, la concentración inicial $c_0 = 0,02 \text{ M}$ y la porosidad $\theta = 0,33$ (tabla 2.1).

Las simulaciones mostradas en la figura 2.2 ajustan bien a los datos experimentales obtenidos en diferentes instantes y parecen indicar que no hay dependencia entre el coeficiente α y el tiempo.

La figura 2.3 muestra otros conjuntos de datos experimentales $C_c(T, x)$ para tres velocidades y dispersividades diferentes. En las simulaciones numéricas se obtuvieron valores del parámetro α que aumentan con el caudal, según se observa en la tabla 2.3.

V(cm/s)	0.0121	0.0832	0.67
$\alpha(\text{cm}^2)$	0.14	0.17	0.26

Tabla 2.3. α para diferentes caudales: 0.0121 cm/s, 0.0832 cm/s y 0.67 cm/s.

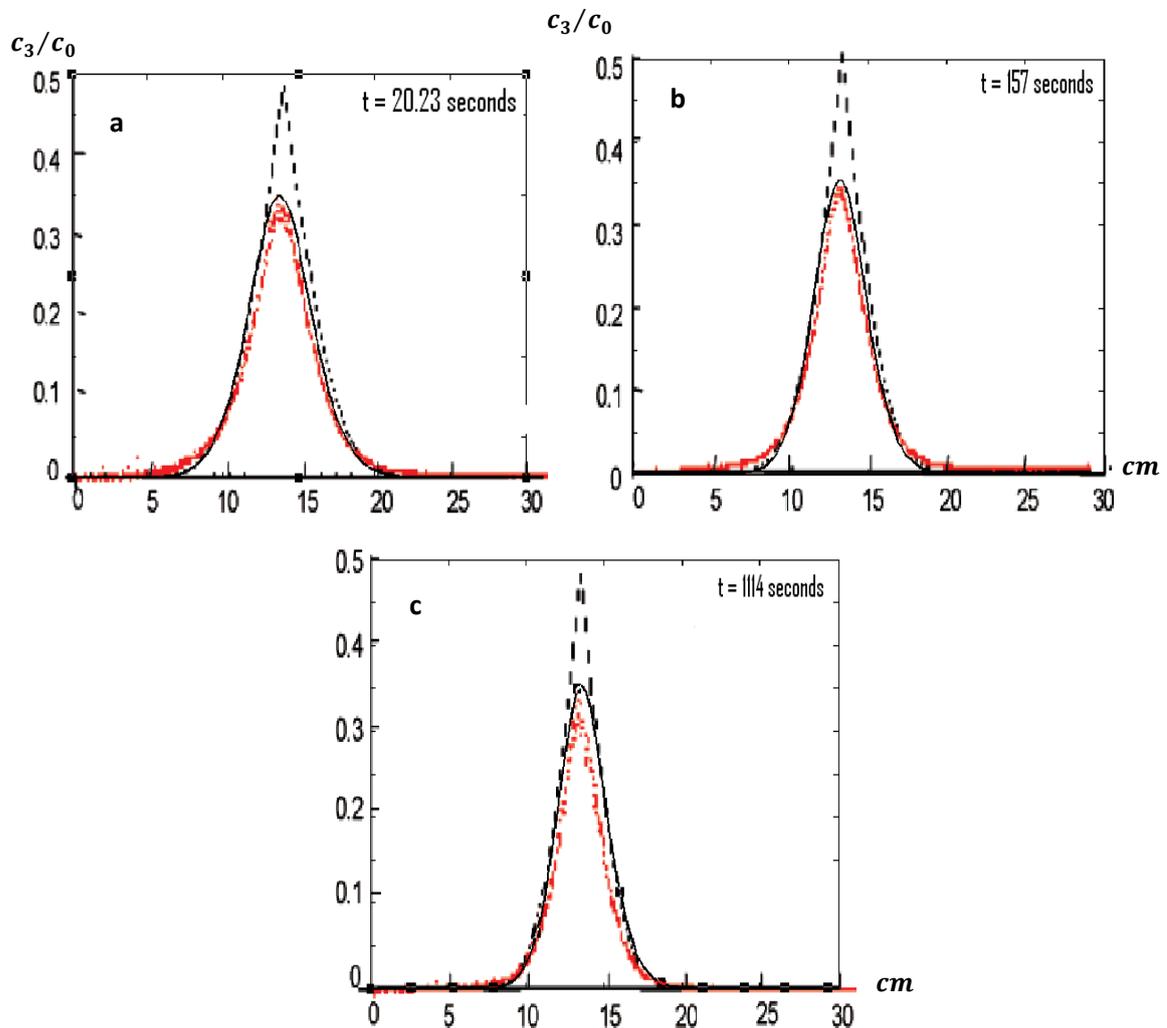


Figura 2.3. c_3/c_0 a lo largo del tubo en diferentes instantes en el experimento de Gramling para diferentes caudales:

- a) $V = 0,67 \text{ cm/s}$, $\lambda = 0,261 \text{ cm}$.
- b) $V = 0,0832 \text{ cm/s}$, $\lambda = 0,174 \text{ cm}$.
- c) $V = 0,0121 \text{ cm/s}$, $\lambda = 0,145 \text{ cm}$.

— — Solución analítica (SPSM) — nuestra simulación □ Datos experimentales

En la figura 2.4 se muestra la comparación de los resultados obtenidos para la masa total de producto en cuatro instantes para el caudal de $Q = 2,67 \text{ ml/min}$, donde

observamos que nuestro modelo también sobre predice respecto de los valores observados experimentalmente, pero se produce una mejora respecto del estimado por el modelo SPSM.

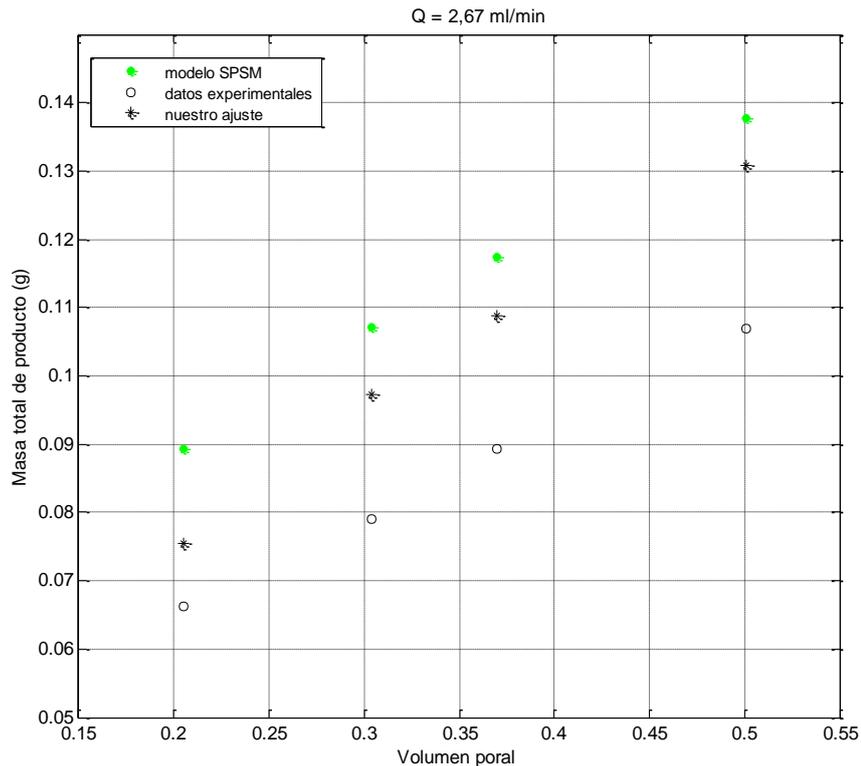


Figura 2.4. Masa total de producto para $T = 619$ s, 916 s, 1114 s, 1510 s Comparación con la solución SPSM y los datos experimentales de C. Gramling et al., 2002 y diferentes simulaciones numéricas. $V = 0.0121$ cm/s.

En la figura 2.5 se muestran los resultados correspondientes a las distribuciones de la concentración de producto $C_c(t, X)$. Las concentraciones iniciales de los reactantes fueron: $c_1^0 = c_2^0 = 0,25$ mM para la figura 2.5.a y $c_1^0 = c_2^0 = 0,5$ mM para la figura 2.5.b, con una velocidad promedio $V = 0,07$ cm/s y $V = 0,096$ cm/s, respectivamente. Los resultados pueden indicar que para velocidades altas los reactantes se mezclan más fácilmente, y la segregación es menor, que cuando las velocidades son más bajas. La concentración final y la velocidad son los únicos parámetros medidos en

los experimentos, no es posible obtener otras correlaciones. Otros parámetros relevantes de estos experimentos son: tasa de reacción $\Gamma = 438 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ y porosidad $\theta = 0,45$ (tabla 2.2).

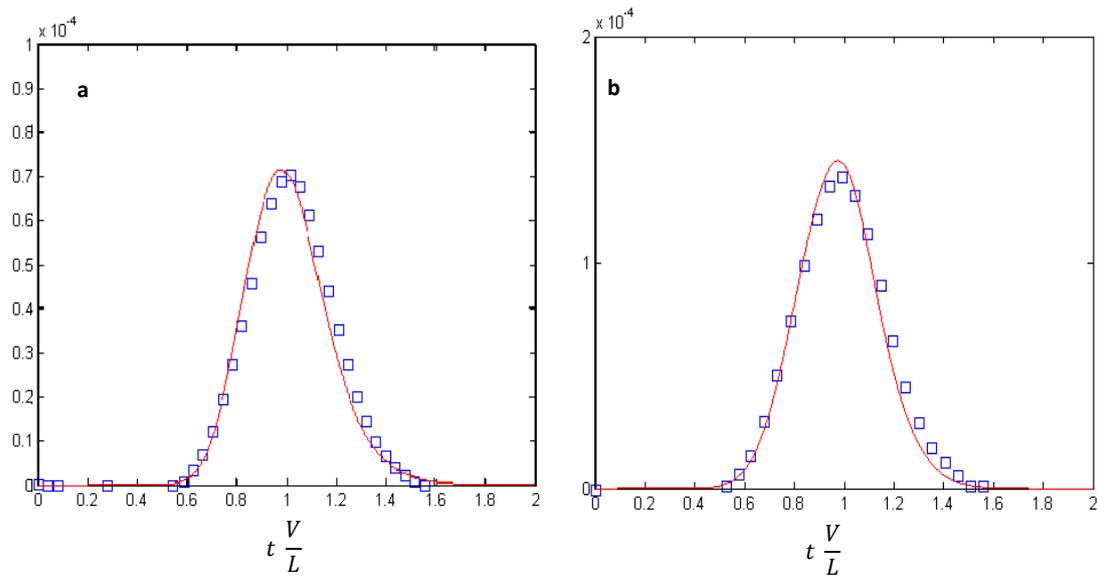
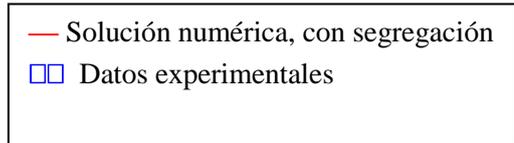


Figura 2.5. Concentración del producto de la reacción al finalizar el tubo en función del tiempo (experimento de Raje and Kapoor). Las imágenes corresponden a diferentes configuraciones experimentales:

- a) $V = 0,07 \text{ cm/s}$, $c^0 = 0,25 \text{ mM}$.
- b) $V = 0,096 \text{ cm/s}$, $c^0 = 0,5 \text{ mM}$.



En la tabla 2.4 se presentan los valores del parámetro de segregación con los que se obtuvo la mejor aproximación, para ambos caudales.

$V (cm/s)$	0.07	0.096
$\alpha (cm^2)$	1.66	1.75

Tabla 2.4. α para una concentración inicial de 0.25 mM y 0.5 mM para los reactantes A y B.

Comparando los resultados de los dos experimentos estudiados, los parámetros experimentales (λ , θ) son del mismo orden de magnitud en ambos casos. En cuanto a la velocidad (V), esta es similar para el caudal intermedio de Gramling (0,0832 cm/s) y ambos de Kapoor (0,07 cm/s y 0,096 cm/s). Sin embargo, encontramos diferencias de un orden de magnitud para el coeficiente del término de segregación (α). Las diferencias entre ambos experimentos se dan principalmente para las concentraciones iniciales c_0 y la tasa de reacción Γ ; nuestro modelo para s depende de los gradientes de los reactantes en la zona del frente de avance y del coeficiente estimado, y una mayor concentración de reactantes genera una mayor concentración de producto si la reacción es rápida, la cual los segrega, en un proceso competitivo; esto sugiere que α , como parte del término de segregación s puede depender de estos parámetros. Otro parámetro que toma valores muy diferentes en ambos experimentos es el coeficiente de difusión molecular ($D_{Gramling} \approx 10^{-7} cm^2/s$, mientras que $D_{Raje} \approx 10^{-5} cm^2/s$), sin embargo, en ambos casos el coeficiente de dispersión mecánica (difusión convectiva) resulta mayor que el respectivo de difusión molecular, con lo cual el coeficiente de difusión molecular podría tener una influencia poco importante en ambos procesos de transporte reactivo. El coeficiente de dispersión hidrodinámica es mayor en el trabajo de Raje and Kapoor y facilita la mezcla, reduce los gradientes de los reactantes respecto de

Gramling y su tasa de reacción es menor, con lo cual su término de segregación será menor. Se necesita un estudio mayor para comprender la incidencia del producto de los gradientes en cada uno de los procesos de transporte. Se observa en C. Gramling et al., 2002 que α se incrementa con la velocidad. Debemos notar que en C. Gramling et al., 2002 se dejan todos los parámetros constantes y se varía la velocidad, utilizando tres valores, cada uno de los cuales es aproximadamente seis veces el anterior; mientras que en D. S. Raje and V. Kapoor, 2000 se presentan dos flujos, pero con muy poca diferencia (30 %), mientras que las concentraciones iniciales de los reactantes son una el doble de la otra. En el primer caso podremos estudiar, mediante el término de segregación, la incidencia del caudal en la creación de producto, mientras que en el segundo caso no poseemos datos para ello.

Los resultados numéricos presentados en ambos casos muestran un buen desempeño del modelo (2.14) para el factor de segregación cuando el parámetro α se estima sobre la base de los datos experimentales. Para lograr esto, se minimizó el error cuadrático (2.15) que toman la forma (2.16) o (2.17) dependiendo del experimento bajo consideración. Aunque este modelo para la segregación no es nuevo, es la primera vez que se utiliza en la ecuación de transporte. También es la primera vez que se emplea una técnica de estimación de parámetros para obtener un estimador del parámetro del modelo, con el objetivo de mejorar el rendimiento de la solución numérica de este tipo de problemas, introduciendo a escala macroscópica una descripción de los sucesos en la microescala. Además, se discutió la relación entre el mejor valor α del estimador y los parámetros de los experimentos (dependencia directa con la velocidad de flujo y la dispersión).

Capítulo 3. Preprocesamiento de datos.

3.1. Introducción

Una dificultad presente en nuestro trabajo es el modo en que se presentan los datos experimentales en los dos trabajos con los que realizamos ajustes. En ellos se presenta una nube de datos para cada caso, a partir de la cual es imposible obtener datos precisos y equiespaciados para poder realizar el ajuste por cuadrados mínimos de los valores que obtenemos en nuestra simulación, a partir de una grilla equiespaciada.

Una vez definida la grilla equiespaciada para la integración y obtenidas las concentraciones de producto en cada punto, no contábamos con datos experimentales cuyas abscisas coincidieran con nuestra grilla. El modo de tratar este problema, lo realizado en el capítulo 2, ha sido para cada dato simulado buscar el dato experimental cuya abscisa estuviera más próxima a la correspondiente al dato simulado, y así realizar el ajuste.

En casos como este proponemos aplicar un preprocesamiento de datos (PPDD) especializado, analizando los datos experimentales. Proponemos buscar una función suave que ajuste la nube de datos experimentales y a partir de ella obtener “datos experimentales” nuevos o pseudodatos allí donde lo queramos (para cualquier definición de la grilla). La aproximación por cuadrados mínimos será respecto de estos nuevos valores “experimentales” (Cuch, D., Rubio, D. y. El Hasi, C.D., 2015).

Obtenida esa función de ajuste, proponemos también una técnica que ayuda a determinar los intervalos donde deberían considerarse más datos para obtener una mejor estimación del parámetro de modelado, ya que podemos tener datos allí donde lo queramos.

Aplicamos esta estrategia en la estimación del parámetro de segregación y agregamos la estimación del coeficiente de dispersión para el problema de advección – dispersión - reacción en un medio poroso, que estamos estudiando. Puesto que no necesariamente el coeficiente de dispersión será igual al determinado en batch, decidimos incorporar el coeficiente de dispersión como parámetro para estimar (Abderrezzak, K.El Kadi et al., 2015).

Consideramos un modelo unidimensional ADRE (ecuación de advección – dispersión - reacción). Podemos tomar una grilla espacial equiespaciada y tener pseudodatos en cada punto, a diferencia de lo desarrollado anteriormente donde si bien la grilla era equiespaciada el ajuste por cuadrados mínimos se producía comparando el dato simulado con el experimental más próximo.

Se agregó cambiar el paso de integración para intentar una mejora en la estimación de los parámetros, pero en lugar de utilizar procedimientos de paso adaptativo, desarrollamos una estrategia menos costosa en tiempo de computación que considera un paso de integración más corto solo en áreas donde la tasa de cambio de la concentración del producto es más significativa. Se realizaron simulaciones numéricas y se estimaron los parámetros de segregación y dispersión analizando el perfil de producción y la masa del producto.

3.2. Modelo matemático y numérico

Por simplicidad, suponemos (igual que antes) que las sustancias reactivas se mueven a lo largo de un recinto de sección uniforme en el que la dinámica a lo largo de la dirección de desplazamiento es la única relevante, por lo que se puede suponer que el proceso de transporte es unidimensional. Aunque la velocidad V , la dispersión D y la

porosidad θ pueden ser dependientes del espacio, dado el supuesto de homogeneidad, pueden considerarse constantes en toda la región espacio - temporal Ω donde tiene lugar el proceso. Ya hemos visto que el proceso puede describirse mediante las ecuaciones discretizadas (2.5) con el término fuente (2.14). La diferencia es que ahora se realizará el ajuste con dos parámetros (α y D) de modo de obtener aquellos que minimicen el error cuadrático medio respecto de los datos experimentales

$$(\hat{\alpha}, \hat{D}) = \operatorname{argmin}_{D, \alpha} J(\alpha, D) = \sum_{n=1}^M \frac{(d_n^{\text{exp}} - c_3(\alpha, D))^2}{M} \quad (3.1)$$

sobre los valores posibles para α y D , donde $c_3(\alpha, D)$ es el vector de las concentraciones simuladas c_3 obtenidos al resolver las ecuaciones discretizadas.

El par estimado $(\hat{\alpha}, \hat{D})$ es una realización de una variable aleatoria (α, D) . Se puede demostrar que bajo hipótesis adecuadas (α, D) tiene distribución normal con media (α_0, D_0) (G.A.F. Seber and C.J.Wild, 2003).

Notar que $(\hat{\alpha}, \hat{D})$ depende de la cantidad de datos, M , de los datos observados d_n^{exp} (incluyendo el instante y lugares donde se tomaron) y los valores iniciales para (α, D) usados para calcular $C_3(\alpha, D)$. Por lo tanto, además de los valores iniciales (*initial guess*) para los parámetros, la exactitud de la estimación depende del conjunto de observaciones experimentales, por eso es crucial contar con datos suficientes y en los lugares precisos para obtener una mejor estimación de los parámetros.

3.3. Preprocesamiento de datos

Las mediciones experimentales contienen incertidumbres y se puede considerar una función de ajuste apropiada que aproxime los datos observados sin agregar un error significativo. Posteriormente, la curva de ajuste resultante puede usarse para obtener datos pseudo experimentales en los lugares de interés.

Esa es la idea de la estrategia propuesta: aproximar los datos experimentales por una función y usar los valores obtenidos a partir de la función de ajuste como si fueran datos experimentales. Un análisis del comportamiento del proceso en estudio debería ayudar a elegir la curva $y(x)$ apropiada para realizar el ajuste de los datos experimentales.

Una vez hallada la curva $y(x)$, el procedimiento propuesto aquí está basado en las propiedades de la derivada segunda de la función. Para una curva plana dada por una función dos veces diferenciable $y(x)$, la derivada primera $y'(x)$ representa la rapidez o velocidad de cambio de la función, mientras que la derivada segunda $y''(x)$ proporciona información sobre la aceleración o tasa a la que el proceso descrito por la función cambia su velocidad.

En particular, en el caso de un problema de transporte reactivo - difusivo, la curva representa la concentración de producto de reacción y la derivada segunda da la tasa de cambio de la velocidad de producción de concentración de producto.

Veamos cómo implementar esta técnica. Suponiendo que un conjunto de datos experimentales $\{d_1^{exp}, \dots, d_M^{exp}\}$ está disponible para estimar un parámetro θ , que puede ser un vector, el procedimiento es muy simple y se puede describir en cinco pasos.

- 1) En un instante de tiempo fijo, se ajustan los datos disponibles mediante una función $g(x)$. Esto se puede hacer con la función *fit* de MATLAB usando algunos de los modelos disponibles en la librería correspondiente.
- 2) Se define una grilla uniforme G en $[0, L]$ y se encuentran los puntos $x_{mG} \in G$ donde el valor absoluto de la derivada segunda de la función de ajuste $g(x)$ tiene máximos locales, es decir

$$x_{mG} = \operatorname{argmax}\{|g''_{xx}(x)|, x \text{ in } G\} \quad (3.2)$$

- 3) Se define una nueva grilla G^* refinando G sólo alrededor de los puntos x_{mG} . Por ejemplo, considerando $\Delta x^* = \Delta x/10$ como paso en el intervalo $[x_{mG} -$

$\Delta x, x_{mG} + \Delta x]$. De esta manera se genera una partición no uniforme en el espacio, aunque con paso bien definido.

- 4) La función $g(x)$ nos permite obtener pseudo datos experimentales en los puntos de la nueva grilla G^*

$$\{d_1^{FD}, \dots, d_N^{FD}\} \quad (3.3)$$

donde $d_j^{FD} = g(x_j)$

- 5) Se resuelve el modelo numérico, obteniendo los datos simulados $c_j = c(x_j)$ en los puntos de la nueva grilla $x_j \in G^*$. Para ello se emplea un valor particular (*initial guess*) de los parámetros θ . Luego, iterativamente, se emplean otros valores de los parámetros θ . Notar que los c_j dependen de ese valor elegido.

- 6) Se halla el valor estimado $\hat{\theta}$ del parámetro θ que minimiza el error cuadrático

$$\hat{\theta} = \operatorname{argmin}_{\theta} J(\theta) = \sum_{j=1}^N (d_j^{FD} - c_j(\theta))^2 / N \quad (3.4)$$

Si el parámetro θ es un vector, para ejecutar los pasos 5 y 6 daremos un rango de prueba para cada variable, para llevar adelante la iteración hasta hallar el vector $\hat{\theta}$ que minimice 3.4.

Se puede aplicar este procedimiento a una gran cantidad de situaciones, incluso en casos con una distribución de datos experimentales muy variable. En el perfil de los datos puede haber zonas de cambio muy rápido, como en el proceso de reacción bimolecular que estamos considerando. En situaciones como esta, cuando se usan pasos de integración grandes, algunos detalles del perfil se pueden perder; por otro lado, el cálculo se vuelve muy lento si el paso es demasiado pequeño. Por lo tanto, existe un compromiso en la selección entre la precisión y el tiempo de integración, y este es un tema importante que debe considerarse al resolver estos problemas numéricamente.

3.4. Resultados

Para utilizar el esquema de preprocesamiento de datos descripto, primero tenemos que analizar el problema para decidir que función usaremos para ajustar los datos experimentales.

Para el problema de transporte reactivo biomolecular que estamos tratando, la solución de la ecuación para el producto es una curva en forma de campana (C. Gramling et al., 2002; J. Bear, 1988). Entonces podría ser apropiada una función gaussiana para ajustar los datos experimentales.

Aplicamos esta estrategia a los experimentos realizados en C. Gramling et al., 2002 y D. S. Raje and V. Kapoor, 2000. Mostramos los resultados en cada caso.

3.4.1. Ejemplo 1

Consideramos el proceso descripto en C. Gramling et al., 2002, sus resultados experimentales y la solución analítica. Se da la concentración de producto c_3 en todo punto x de la columna (celda experimental) en cuatro instantes de tiempo fijos, como se muestra en el capítulo 2. Se dan, también, los valores de las constantes características del experimento: tasa de reacción (Γ), largo de la columna (L) y porosidad (θ). En la figura 3.1 se muestran los resultados de las simulaciones, en ella se observa la concentración de producto con respecto al valor inicial de los reactivos para un caudal entrante de $V = 0.0121 \text{ cm/s}$ en cuatro instantes diferentes de tiempo. Los puntos rojos corresponden a los datos experimentales, las líneas negras discontinuas corresponden a la solución analítica (modelo SPSM), mientras que la línea azul continua es el resultado de nuestras simulaciones obtenidas con los parámetros estimados, luego de realizar el ajuste de datos propuesto.

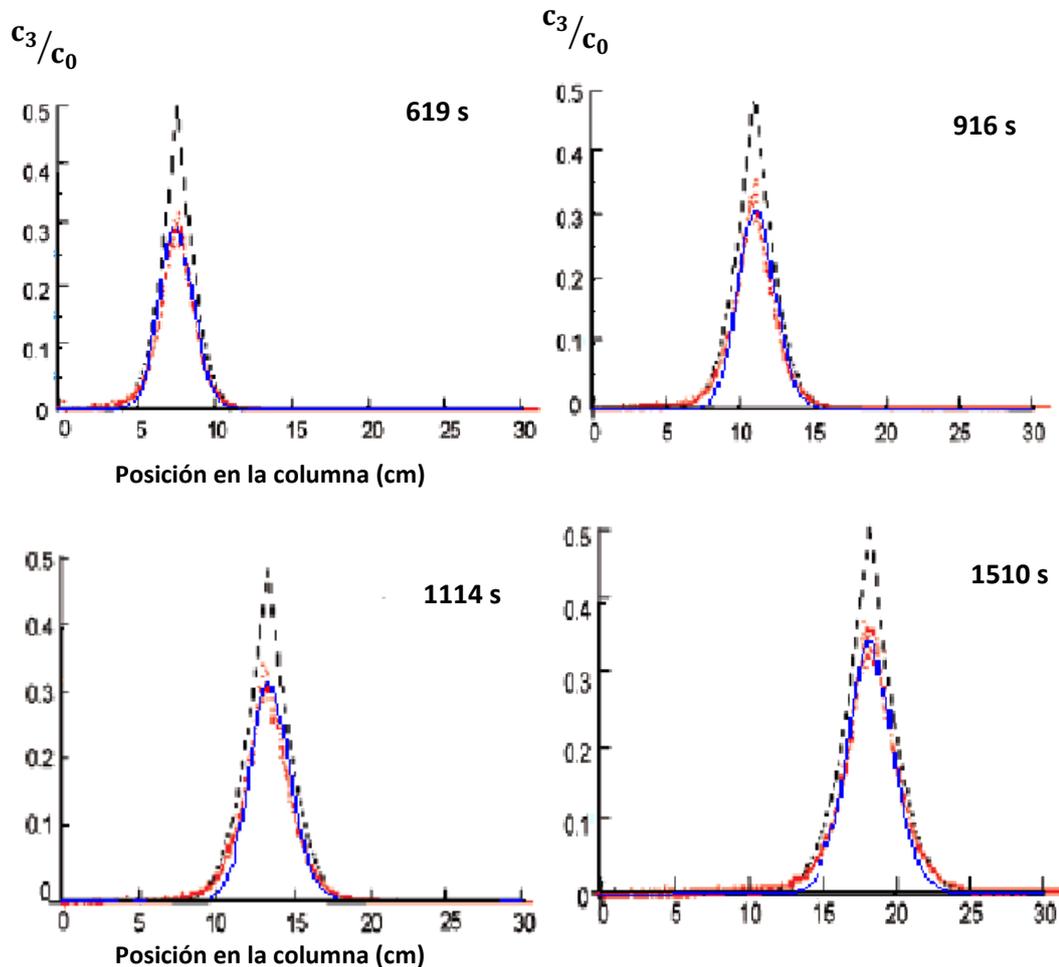


Figure 3.1. Concentración de producto con respecto al valor inicial de reactantes a lo largo de la columna para cuatro instantes $T = 619$ s, 916 s, 1114 s, 1510 s. $V = 0.0121$ cm/s

— — Solución analítica (modelo SPSM) nuestra simulación □□□□□ Datos experimentales

Se aprecia que las curvas correspondientes a nuestras simulaciones ajustan muy bien a los resultados experimentales y proporcionan una buena estimación del perfil de concentración de producto c_3 . Todos los datos relevantes del arreglo experimental se dan en la tabla 2.1.

El parámetro $\hat{\theta}$ de (3.3) es el vector de componentes α and D , estimamos ambos parámetros para las distribuciones $C_c(T, x)$ correspondientes a los cuatro instantes de tiempo considerados para el caudal $Q = 2,67 \text{ ml/min}$. Los resultados se muestran en la tabla 3.1.

T(s)	619	916	1114	1510
$\hat{\alpha}(\text{cm}^2)$	0.131	0.166	0.158	0.164
$\hat{D}\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$	0.0013	0.0012	0.0011	0.0012

Tabla 3.1. $\hat{\alpha}$ y \hat{D} para T = 619 s, 916 s, 1114 s, 1510 s. V = 0.0121 cm/s.

Se puede observar que para los cuatro instantes de tiempo obtenemos valores de $\hat{\alpha}$ y \hat{D} similares, de modo que para este problema los podemos suponer constantes respecto del tiempo (con las limitaciones impuestas por el pequeño número de casos) e iguales a $\bar{\alpha} = 0,155 \text{ cm}^2$ y $\bar{D} = 0,0012 \text{ cm}^2/\text{s}$ (en valores medios). Observamos que los valores estimados para el coeficiente de dispersión mecánica son menores que los determinados en el experimento no reactivo ($D = 0.00175 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$).

En la figura 3.1 se observa lo fiable del método de preprocesamiento que hemos propuesto al reproducir el perfil de producción de c_3 . Considerando el peso molecular de c_3 podemos obtener la masa total en nuestras simulaciones. En la figura 3.2 mostramos que el método es también fiable al estimar la cantidad total de masa producida durante el proceso de transporte, se muestra la masa producida obtenida de cuatro modos:

- Datos experimentales correspondientes a la distribución $c_c(T, x)$.
Círculo blanco con borde negro.
- Datos obtenidos con el modelo SPSM, en color verde.
- Datos simulados sin PPDD (obtenidos en el capítulo 1). Estrella negra.
- Datos simulados usando PPDD, ajustando los parámetros α y D .
Cuadrado con borde azul.

Se puede apreciar que se obtienen valores más precisos cuando se aplica el método de preprocesamiento de datos que los obtenidos en el capítulo 2 sin PPDD. Aunque los valores resultantes son menores que los experimentales, el intervalo de error respecto a los mismos ha disminuido.

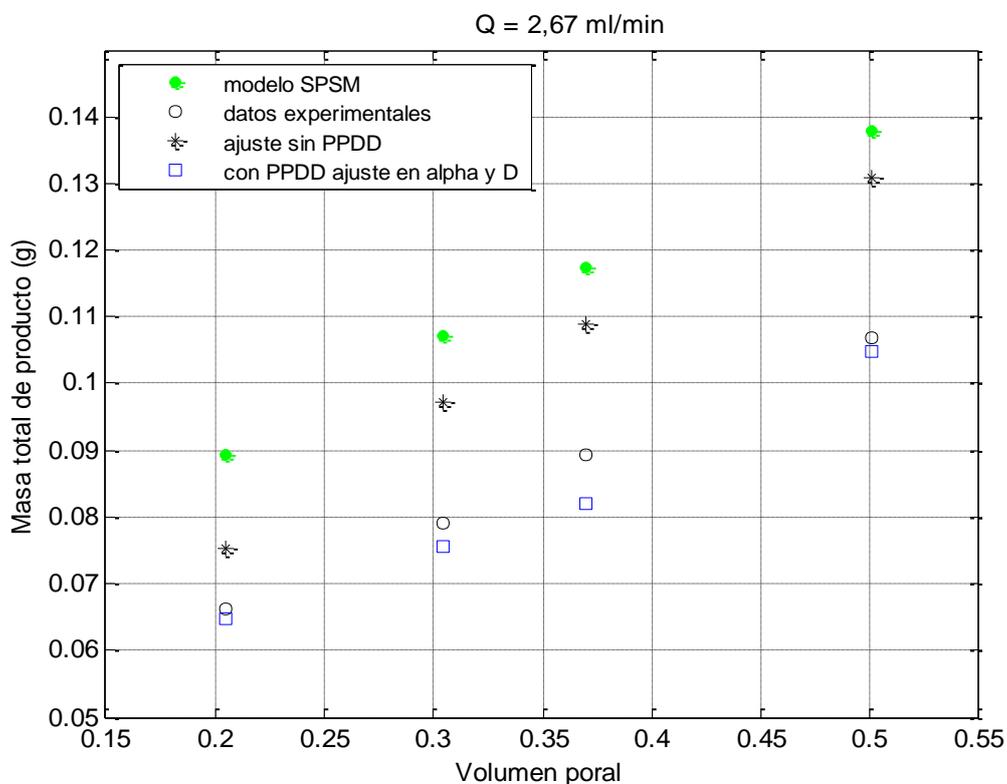


Figura 3.2. Masa total de producto para $T = 619$ s, 916 s, 1114 s, 1510 s. Comparación con la solución analítica y los datos experimentales. $V = 0.0121$

En C. Gramling et al., 2002 se consideran también otros arreglos experimentales con velocidades de flujo (V) crecientes, en la figura 3.3 se muestran los resultados. En la tabla 3.2 se muestran los valores de los parámetros estimados en esos casos. Se puede observar cómo se incrementa el coeficiente de dispersión mecánica a medida que se incrementa la velocidad de flujo, lo cual era de esperar ya que para flujos de baja velocidad la tasa de dispersión mecánica es aproximadamente proporcional a la velocidad, siendo λ la constante (dispersividad, en cm)

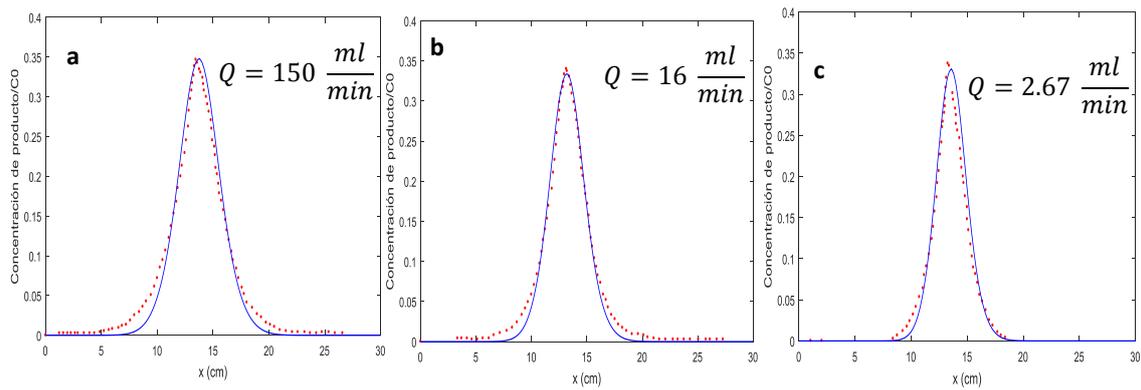


Figura 3.3. c_3/c_0 a lo largo del tubo en diferentes instantes en el experimento de Gramling para diferentes flujos:

- a) $V = 0,67 \text{ cm/s}$, $\lambda = 0,261 \text{ cm}$. Perfil para $T = 1114 \text{ s}$.
- b) $V = 0,0832 \text{ cm/s}$, $\lambda = 0,174 \text{ cm}$. Perfil para $T = 157 \text{ s}$.
- c) $V = 0,0121 \text{ cm/s}$, $\lambda = 0,145 \text{ cm}$. Perfil para $T = 20,23 \text{ s}$.

--- nuestra simulación □□□□ Datos experimentales

$V(\text{cm/s})$	0.0121	0.0832	0.67
$\hat{\alpha}(\text{cm}^2)$	0.155	0.196	0.23
$\hat{D} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$	0.0012	0.0116	0.13

Table 3.2. $\hat{\alpha}$ y \hat{D} para diferentes caudales: 0.0121 cm/s, 0.0832 cm/s y 0.67 cm/s.

$$D = \lambda V \quad (3.5)$$

Nuevamente observamos que el valor estimado \hat{D} correspondiente a los caudales de velocidades promedio $V = 0,0832 \text{ cm/s}$ y $V = 0,67 \text{ cm/s}$ son menores que los determinados en los experimentos no reactivos ($D = 0.0145 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ y $D = 0.175 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$, respectivamente). Esto sugiere que utilizar los valores del coeficiente D obtenidos en batch puede llevar a obtener resultados no precisos para la concentración de producto de reacción. También obtenemos nuevamente que el parámetro α aumenta con el caudal y los valores son similares a los obtenidos en el capítulo 2 (tabla 2.3).

En la tabla 3.3 se muestran, para los tres caudales, la masa total de producto así como el instante en que se los midió, que corresponde con la misma posición para el frente de avance en los tres casos. Se observa un aumento en la producción de producto a medida que aumenta la velocidad de flujo, lo que corresponde a un mejor mezclado.

	$Q = 2,67 \text{ ml/min}$	$Q = 16 \text{ ml/min}$	$Q = 150 \text{ ml/min}$
$V(\text{cm/s})$	0,0121	0,0832	0,67
$T \text{ (s)}$	1114	157	20,23
$m_3(\text{g})$	0,0819	0,104	0,127

Table 3.3. Masa de producto de reacción m_3 para diferentes caudales.

3.4.2. Ejemplo 2

Ahora consideramos el experimento descrito en D. S. Raje and V. Kapoor, 2000. En este caso la concentración de producto se mide al final de la columna (x fijo), como función del tiempo. El experimento se llevó adelante con dos velocidades de flujo ligeramente diferentes. El arreglo experimental y los valores de los parámetros en la experiencia se muestran en la tabla 2.2.

En la figura 3.4 se observan los resultados para el caso de una concentración inicial de 0.5 mM para ambos reactantes A y B, y una velocidad de flujo $V = 0.096 \text{ cm/s}$. Los círculos rojos corresponden a los datos experimentales y la línea azul corresponde a nuestra simulación, obtenida usando la estrategia del preprocesado de datos, introducido en la sección 3.3, y el ajuste de los parámetros α y D .

La figura 3.5 muestra los resultados para una concentración inicial de 0.25 mM para ambos reactantes A y B y una velocidad de flujo de 0.07 cm/s.

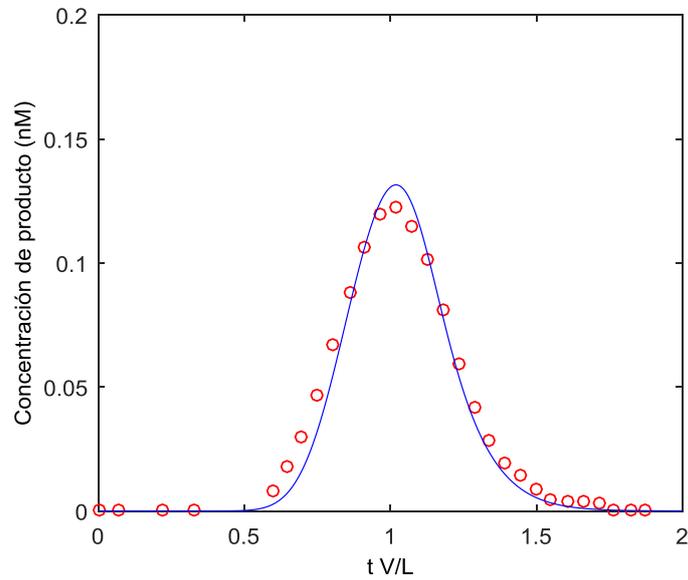


Figura 3.4. Concentración de producto en la salida de la columna en función del tiempo.

$V = 0,096 \text{ cm/s}$, $c^0 = 0,5 \text{ mM}$.

— nuestra simulación numérica ○○○ datos experimentales $c_c(t, X)$

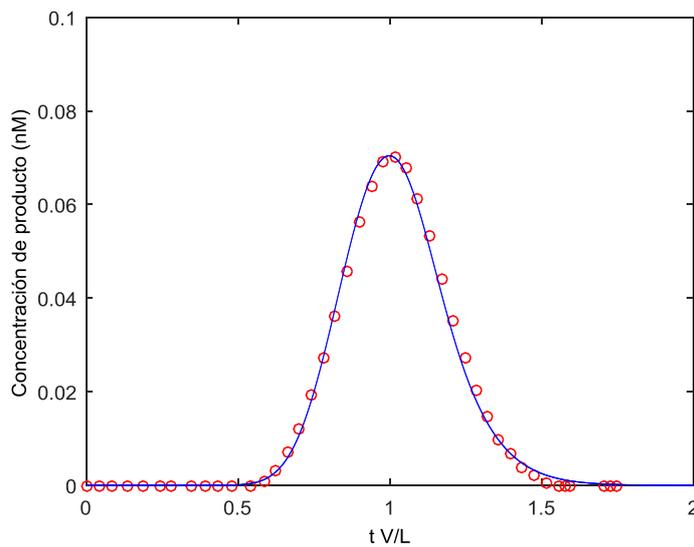


Figura 3.5. Concentración de producto a la salida de la columna en función del tiempo.

$V = 0,07 \text{ cm/s}$, $c^0 = 0,25 \text{ mM}$.

○○○ datos experimentales $c_c(t, X)$ — nuestra simulación numérica

En ambos casos la simulación numérica ajusta muy bien los datos experimentales. Los resultados de nuestra simulación se obtuvieron usando los parámetros estimados $\hat{\alpha}$ para el coeficiente de segregación y \hat{D} para el coeficiente de dispersión mecánica que se muestran en la tabla 3.4.

En este ejemplo los valores estimados \hat{D} para el coeficiente de dispersión mecánica son ligeramente mayores que los determinados en el experimento no reactivo ($D = 0.023 \frac{cm^2}{s}$ y $D = 0.032 \frac{cm^2}{s}$, respectivamente), las diferencias son de aproximadamente 7 %. Una vez más notamos que el coeficiente de dispersión, de acuerdo con lo esperado, aumenta con la velocidad.

$V (cm/s)$	0.07	0.096
$\hat{\alpha}(cm^2)$	1.78	1.82
$\hat{D} \left(\frac{cm^2}{s} \right)$	0.025	0.034

Tabla 3.4. $\hat{\alpha}$ y \hat{D} para una concentración inicial de 0.25 mM y 0.5 mM para los reactantes A y B.

3.5. Análisis de los resultados

En ambos experimentos considerados en este trabajo, podemos observar la dependencia del coeficiente de dispersión mecánica con la velocidad. Los valores de D

obtenidos para el caso 3.4.1 son menores que los de los experimentos con flujo no reactivo, informados en el documento original. Como el tiempo de reacción es varios órdenes de magnitud más corto que el de advección y dispersión, y la tasa de producción es alta, en la región del frente de reacción las sustancias reactivas se consumen rápidamente generando producto de reacción que también participa del proceso de transporte “separando a los reactantes” y dando como resultado gradientes de concentración de los mismos muy grandes en esa zona, esto podría explicar la diferencia entre los valores estimados D y uno calculado en batch. Por otro lado, en la experiencia del caso 3.4.2, todos los tiempos característicos son del mismo orden de magnitud y la tasa de reacción es baja, permitiendo la mezcla de los reactantes, con lo que se producen gradientes de concentración de reactivos más bajos, lo que podría explicar por qué el valor de D es similar al determinado en el experimento no reactivo. Es de hacer notar que D aumenta con la velocidad favoreciendo la mezcla, pero al tratarse de procesos reactivos, si el tiempo de reacción es bajo se genera rápidamente producto de reacción alrededor de la zona central, contribuyendo a la separación de solutos reactantes (segregación) en un proceso competitivo. De los valores del coeficiente de dispersión y de los tiempos y tasa de reacción depende la magnitud de los gradientes.

Vemos, al igual que en el capítulo anterior, que el parámetro α del término de segregación es un orden de magnitud mayor en Kapoor que en Gramling ($\alpha_K > \alpha_G$), mientras que la segregación en Kapoor es inferior a la de Gramling ($s_K < s_G$), ya que los coeficientes de dispersión son del mismo orden, pero el tiempo de reacción es mucho mayor en Kapoor y además, la tasa de creación de producto es muy inferior. Recordando que α no es la segregación, veremos si nos puede aportar más información sobre estos procesos y los gradientes de reactivos involucrados. En el capítulo anterior observamos que casi todos los parámetros de ambos experimentos eran similares, incluso el caudal (en el caso de uno de los informados en Gramling - $Q = 16 \text{ ml/min}$ -), pero las tasas de reacción son muy diferentes, como así también los tiempos de reacción.

Como ya mencionamos en el capítulo anterior, en el caso de Gramling tenemos los datos experimentales para tres caudales diferentes, conservando el resto de los parámetros, con lo cual podemos comparar la dependencia del término de segregación con la velocidad. En las tablas 2.3 y 3.2 se observa la misma tendencia respecto de la velocidad. En el caso de Kapoor no se puede estudiar la dependencia con la velocidad ya que hay solo dos casos y muy similares, duplicando incluso las concentraciones iniciales, se observa en las tablas 2.4 y 3.4 las discrepancias.

3.5.1. Comparación Gramling - Kapoor

Puesto que los parámetros experimentales y la velocidad (en el caso referido antes) son del mismo orden de magnitud en ambos casos, mientras que la tasa de reacción es muy superior en Gramling, de acuerdo al análisis anterior podemos inferir que la segregación es mayor en Gramling que en Kapoor. Aquí hemos agregado a la segregación convectiva, a la que nos referíamos con anterioridad, una contribución a la segregación hecha por el producto de reacción que se crea en la zona del “frente de avance”. Tenemos, entonces que $s_G > s_K$, trabajando en valores absolutos

$$\frac{s_G}{s_K} > 1 \quad (3.6)$$

Veamos que podemos obtener a partir de allí.

$$\frac{s_G}{s_K} = \frac{\alpha_G \theta_K \frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_G}{(c_1 c_2)_G}}{\alpha_K \theta_G \frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_K}{(c_1 c_2)_K}}, \text{ conocemos la porosidad en ambos casos}$$

$$\frac{\theta_K}{\theta_G} = 1,36, \text{ por ser del mismo orden no lo tomo en cuenta}$$

$$\frac{S_G}{S_K} \cong \frac{\alpha_G}{\alpha_K} \frac{\frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_G}{(c_1 c_2)_G}}{\frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_K}{(c_1 c_2)_K}} \quad (3.7)$$

Los coeficientes α_G y α_K nos aportan alguna información acerca de lo que sucede a escala poral y contamos con nuestra simulación (nuestro experimento), donde hemos obtenido:

$$\frac{\alpha_G}{\alpha_K} = \frac{0,196}{1,78} < 1 \qquad \frac{\alpha_G}{\alpha_K} = \frac{0,196}{1,82} < 1$$

Con lo cual, de acuerdo con (3.7)

$$\begin{cases} \frac{S_G}{S_K} > 1 \\ \frac{\alpha_G}{\alpha_K} < 1 \end{cases} \Rightarrow \frac{\frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_G}{(c_1 c_2)_G}}{\frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_K}{(c_1 c_2)_K}} > 1, \text{ y entonces:}$$

$$\frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_G}{(c_1 c_2)_G} > \frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_K}{(c_1 c_2)_K} \quad (3.8)$$

Mientras que, gracias a que $\Gamma_G \gg \Gamma_K$, en Gramling los gradientes son mayores que en Kapoor, c_1 y c_2 se consumen más rápido y son menores en Gramling que en Kapoor, en la zona de reacción, en acuerdo con (3.8). Podemos escribir

$$\frac{\frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_G}{(c_1 c_2)_G}}{\frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_K}{(c_1 c_2)_K}} > \frac{S_G}{S_K} > 1 \quad (3.9)$$

No solo el producto de los gradientes es mayor en Gramling que en Kapoor (3.8), sino que su relación es superior al cociente de las segregaciones (si bien no la medimos, por lo expuesto es muy superior en Gramling).

En casos como estos, donde las tasas de reacción son tan diferentes, esperamos encontrar que el proceso donde la segregación es mayor (aunque de valor desconocido) presente gradientes respecto de las concentraciones aún mayores. Esto se ha visto confirmado por el modelo utilizado para la segregación. Además, gracias a los valores estimados para el coeficiente del término de segregación (*es un resultado de nuestro experimento numérico*), no solo son mayores los gradientes en Gramling que en Kapoor, sino que su relación es aún mayor que la relación entre los términos de segregación.

En casos similares esperamos, entonces, que a medida que la tasa de reacción crezca, la segregación crezca y los gradientes crezcan aún más.

3.5.2. Comparación para diferentes caudales en Gramling

En este caso la tasa de creación de producto, Γ , es la misma para los tres caudales y la comparación se da en, aproximadamente, el mismo punto en la celda experimental. Las tres velocidades son:

$$V_1 = 0,0121 \text{ cm/s}$$

$$V_2 = 0,0832 \text{ cm/s}$$

$$V_3 = 0,67 \text{ cm/s}$$

Vemos en la tabla 3.3 que la creación de producto aumenta al aumentar el caudal, lo cual constituye un resultado experimental. Dado que la tasa de reacción es la misma en todos los casos, esto implica que en valores absolutos $S_{Gi} > S_{Gi+1}$, $i = 1, 2$.

$$\frac{S_{Gi}}{S_{Gi+1}} > 1 \quad (3.10)$$

En nuestros resultados tenemos que

$$\begin{cases} \frac{\alpha_{G1}}{\alpha_{G2}} = \frac{0,155}{0,196} = 0,79 < 1 \\ \frac{\alpha_{G2}}{\alpha_{G3}} = \frac{0,196}{0,23} = 0,85 < 1 \end{cases}$$

de modo que

$$\frac{\alpha_{Gi}}{\alpha_{Gi+1}} < 1 \quad (3.11)$$

Análogamente que en la relación (3.7), tenemos que

$$\frac{S_{Gi}}{S_{Gi+1}} \cong \frac{\alpha_{Gi}}{\alpha_{Gi+1}} \frac{\frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_{Gi}}{(c_1 c_2)_{Gi}}}{\frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_{Gi+1}}{(c_1 c_2)_{Gi+1}}} \Rightarrow \frac{S_{Gi}}{S_{Gi+1}} \frac{\alpha_{Gi+1}}{\alpha_{Gi}} \cong \frac{\frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_{Gi}}{(c_1 c_2)_{Gi}}}{\frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_{Gi+1}}{(c_1 c_2)_{Gi+1}}} > 1, \text{ obtenemos que}$$

$$\frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_{Gi}}{(c_1 c_2)_{Gi}} > \frac{(\nabla c_1 \nabla c_2)_{Gi+1}}{(c_1 c_2)_{Gi+1}} \quad (3.12)$$

Al aumentar la velocidad, aumenta el coeficiente de dispersión, con él la mezcla y la creación de producto, se observa en la figura 3.3 el ensanche de la zona de reacción causada por el aumento en la dispersión, si bien aumenta la cantidad de producto también aumenta la cantidad de soluto en la zona y los gradientes disminuyen.

Quizás en casos como estos, donde las tasas de reacción son las mismas, debemos esperar que el experimento donde la segregación es mayor (se produce menos masa para una misma tasa de reacción) presente gradientes respecto de las concentraciones aún mayores. Es el mismo resultado que en la sección 3.5.1.

En resumen, se confirma la validez del modelo para la segregación y su dependencia de los gradientes de concentración, tanto en experiencias con el mismo caudal y tasas de reacción diferentes, como para diferentes caudales con la misma tasa de reacción.

El uso de modelos macroscópicos (continuos), aunque tiene sus limitaciones, puede ser útil para analizar, rápida y fácilmente, un gran número de fenómenos. La estimación precisa de los parámetros del modelado utilizando datos pseudo experimentales obtenidos por la metodología presentada aquí, aparece como una herramienta útil para modelar y pronosticar en diferentes situaciones.

Capítulo 4. Modelo bidimensional

4.1. Introducción

En el capítulo 2 estudiamos un proceso ADR en una dimensión incorporando en la descripción un término que tiene en cuenta la falta de homogeneidad a escala poral. Dicho término está caracterizado por un parámetro α a determinar en el proceso de ajuste de nuestra simulación respecto de los datos experimentales $c_c(T, x)$.

En el capítulo 3 avanzamos en nuestro estudio incorporando mejoras al proceso: incorporamos al coeficiente de dispersión D como parámetro de ajuste, ya que el presentado por C. Gramling et al., 2002 está determinado en un proceso no reactivo. El trabajo consistió en resolver el problema de transporte advectivo - difusivo - reactivo mediante la estimación del parámetro de segregación y del coeficiente de dispersión, basado en datos experimentales no uniformemente distribuidos en el intervalo donde ocurre el proceso, para lo cual se utilizó la estrategia de PPDD para lograr datos extra equiespaciados.

Es así como encontramos una discrepancia entre los valores del coeficiente de dispersión obtenido en el ajuste y aquel informado por los autores en el proceso en batch, esto ocurrió en los dos experimentos estudiados. Si extendemos nuestro modelo a dos dimensiones, aparece la necesidad de incorporar la dispersión transversal, además de la longitudinal. La dispersión transversal tiene efecto sobre la mezcla y, por lo tanto, sobre la creación de producto de reacción. Aquí realizaremos un modelado en 2

dimensiones para para ajustar la distribución $c_c(T, x)$. Consideramos que la celda experimental está constituida por unidades denominadas *Volumen Elemental Representativo* (Representative Elementary Volume – **REV**), elementos lo suficientemente pequeños para considerar que las propiedades del medio poroso son constantes dentro de él. Cada REV tiene una velocidad diferente pero su promedio es el reportado en el trabajo referido. Incorporamos el coeficiente de dispersión transversal a la dirección de flujo, que tenga en cuenta las variaciones de la velocidad de flujo alrededor de la media, debidas a múltiples causas: mayor velocidad del fluido hacia el centro de los poros que cerca de la superficie de la matriz sólida, la tortuosidad del camino, etc., como se muestra en la figura 4.1.

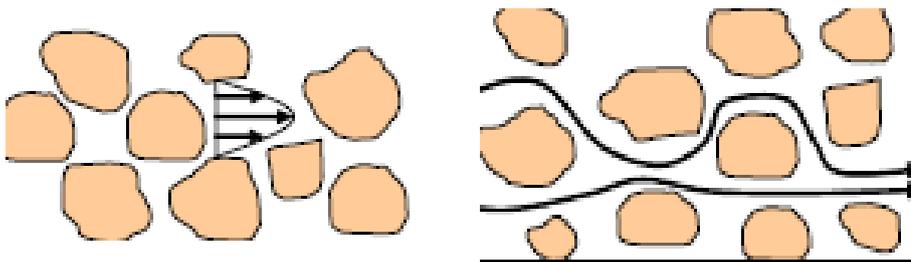


Figura 4.1. Variaciones de la velocidad de flujo alrededor de la media a nivel poral, debidas a múltiples causas: mayor velocidad del fluido hacia el centro de los poros que cerca de la superficie de la matriz sólida, tortuosidad del camino, etc.

En la solución del problema de transporte incluimos, entonces, tres parámetros libres, uno para el término de segregación y dos para la dispersión (longitudinal y transversal a la dirección de flujo, que tienen en cuenta la falta de homogeneidad a nivel microscópico). Ambos coeficientes de dispersión afectan la mezcla y, por lo tanto, la tasa de reacción. En el apéndice B se describe el tratamiento para incorporar al problema el tensor de dispersión.

Al igual que en las aproximaciones al problema descritas en los capítulos anteriores, realizamos las simulaciones numéricas pertinentes y estimamos los

parámetros de segregación y dispersión longitudinal y transversal, analizando el perfil de producción y la masa del producto. Aquí es importante notar que se dan, por ejemplo, para el caudal $Q = 2,67 \text{ ml/min}$ ($V = 0.0121 \text{ cm/s}$), los perfiles de concentración de producto para todo punto de la celda experimental solo para cuatro instantes de tiempo ($T = 619 \text{ s}, 916 \text{ s}, 1114 \text{ s}$ y $T = 1510 \text{ s}$). Tales perfiles son los utilizados para realizar el ajuste por cuadrados mínimos y obtener los parámetros desconocidos de la ecuación que describe el transporte, pero también se muestra la creación de producto (masa total, en gramos) versus volumen poral, sin describir el perfil de concentración, para una cantidad mayor de puntos de la celda experimental para un caudal $Q = 2,67 \text{ ml/min}$, tal como se muestra en la figura 4.2.

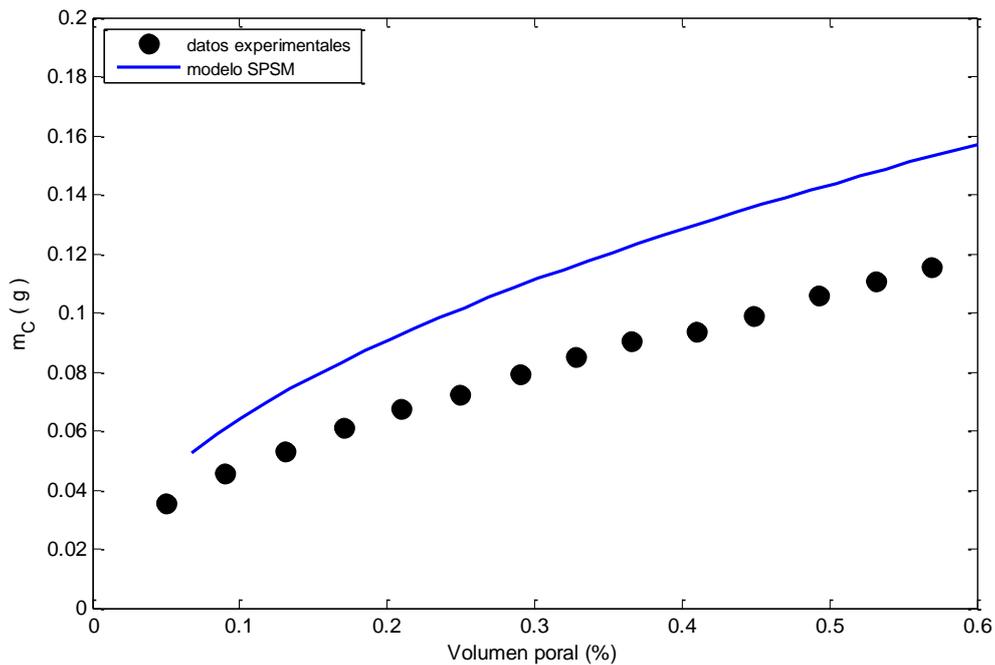


Figura 4.2. Predicción de masa total de CuEDTA (g) del modelo SPSM y masa total observada (g) en la cámara versus volumen poral. Caudal $Q = 2,67 \text{ ml/min}$.

Esa falta de información de los perfiles de concentración de producto para varios instantes (posición del frente de avance – volumen poral) impide realizar más ajustes por cuadrados mínimos.

Al igual que lo realizado en el capítulo 3, veremos si es posible hallar un valor medio para los valores obtenidos de la simulación, que sea representativo de la muestra. De ser así, los tomaremos como reales y transformaremos nuestro problema en determinístico, colocando esos valores en la ecuación y simulando el proceso de transporte y creación de producto para una gran cantidad de valores de t (y, entonces, de volúmenes porales) y verificar si la curva que describen se aproxima a la de la figura 4.2. Es decir, compararemos nuestros resultados predictivos con los valores de masa total mostrados en la referida figura.

4.2. Modelo conceptual

Tenemos dos solutos reactivos A y B, con concentraciones c_1 and c_2 respectivamente, donde A desplaza a B con una velocidad fija V , produciendo C en la interfase, con una concentración c_3 . Si suponemos estado estacionario para el proceso de adsorción entre las fases sólida y líquida, y homogeneidad de los reactivos, el proceso se puede describir por un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales de segundo orden (Bear, J., 1988):

$$\frac{\partial c_i(t,x,y)}{\partial t} + V_x(t,x,y) \frac{\partial c_i(t,x,y)}{\partial x} - D_x \frac{\partial^2 c_i(t,x,y)}{\partial x^2} - D_y \frac{\partial^2 c_i(t,x,y)}{\partial y^2} = -\Gamma(1+s)c_1c_2, \quad i = 1, 2 \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial c_3(t,x,y)}{\partial t} + V_x(t,x,y) \frac{\partial c_3(t,x,y)}{\partial x} - D_x \frac{\partial^2 c_3(t,x,y)}{\partial x^2} - D_y \frac{\partial^2 c_3(t,x,y)}{\partial y^2} = \Gamma(1+s)c_1c_2 \quad (4.2)$$

donde $\begin{cases} (t, x, y) \in \Omega \\ \Omega = [0, T] \times [0, L_x] \times [0, L_y] \end{cases}$

y $c_1 = c_A, c_2 = c_B, c_3 = c_C$

Ω es el recinto de integración, L_x y L_y son las dimensiones de la celda experimental.

En las ecuaciones (4.1) y (4.2) se tiene en cuenta la porosidad del medio. Allí s es el factor de segregación como se describe en los capítulos anteriores, V_x es la velocidad longitudinal en cada punto del dominio espacial, D_x es el coeficiente de dispersión longitudinal y D_y es el coeficiente de dispersión transversal a la dirección de flujo. El campo de velocidades V_x lo generamos al azar con una dispersión del 20 % (se probó también con otros valores de dispersión) alrededor de la media informada en el experimento ($V_x = 0.0121 \text{ cm/s}$).

En el apéndice C se describe el método para la obtención de los parámetros del modelo (α, D_x y D_y). La terna estimada ($\hat{\alpha}, \hat{D}_x, \hat{D}_y$) se utilizará para poner a prueba la predictividad del modelo.

4.3. Resultados

Para el problema de transporte reactivo bimolecular estudiado de interés se procedió a utilizar el método numérico referido en los capítulos anteriores. Se obtuvo de esta forma la estimación de los tres parámetros, segregación (α), dispersión longitudinal (D_x) y dispersión transversal (D_y).

En el experimento se informan la concentración de producto c_3 en cada punto x de la columna, para cuatro instantes $C_c(T, x)$. Los valores de las constantes características del experimento: tasa de reacción (Γ), largo del tubo (L) y porosidad (ϕ), son conocidas y se muestran en la tabla 2.1.

En la figura 4.3 se muestran las simulaciones para el mejor ajuste en cada uno de los casos en que el caudal es $Q = 2,67 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ (619 s, 916 s, 1114 s y 1510 s). Los círculos

rojos corresponden a los datos experimentales y la línea continua azul es el resultado obtenido en nuestra simulación con los parámetros $(\hat{\alpha}, \hat{D}_x, \hat{D}_y)$.

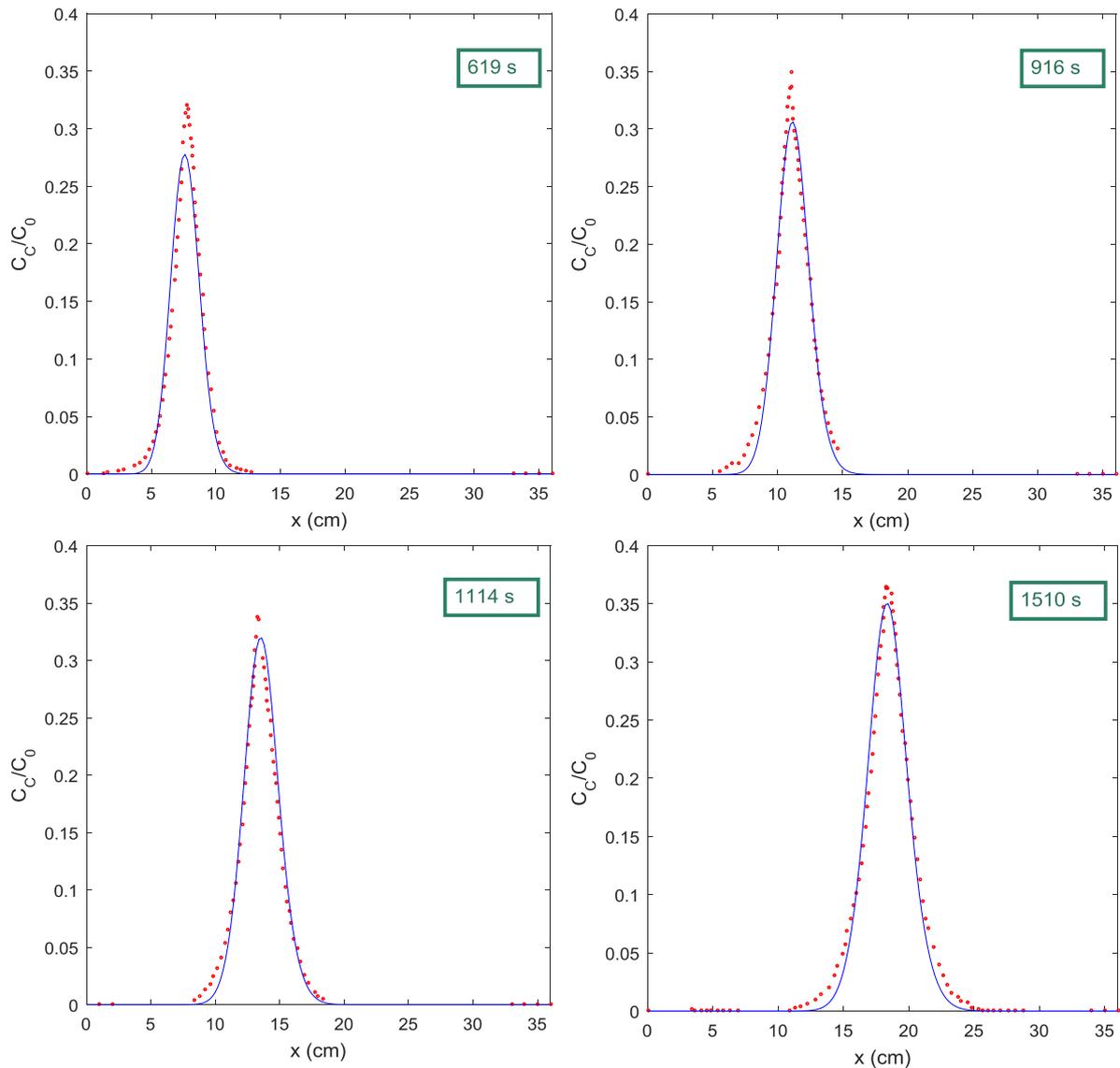


Figura 4.3. Mejor ajuste para los cuatro instantes. Los círculos rojos corresponden a los datos experimentales y la línea sólida azul es el resultado obtenido en nuestra simulación con los parámetros. $Q = 2,67 \text{ ml/min}$, $T = 619 \text{ s}, 916 \text{ s}, 1114 \text{ s}$ y 1510 s .

Se observa un buen ajuste a los datos experimentales de la curva simulada, una buena estimación del perfil de concentración para c_3 . Se obtuvieron resultados similares para todos los casos reportados en el experimento.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados para los cuatro instantes referidos al caudal de $2,67 \frac{ml}{min}$.

$Q(ml/min)$	$T(s)$	$\alpha(cm^2)$	$D_x\left(\frac{cm^2}{s}\right)$	$D_y\left(\frac{cm^2}{s}\right)$	$\frac{D_x}{D_y}$
2,67	619	0,158	0,000893	0,000376	2,375
2,67	916	0,158	0,000818	0,000345	2,371
2,67	1114	0,162	0,000832	0,000341	2,440
2,67	1510	0,158	0,000840	0,000343	2,450

Tabla 4.1. (α, D_x, D_y) para el caudal $Q = 2,67 ml/min$, en los instantes: $T = 619 s$, $916 s$, $1114 s$ y $1510 s$.

En la tabla 4.2 se muestran los valores promedio de los parámetros ajustados y de la relación entre la dispersión mecánica longitudinal y transversal, donde se puede apreciar que resulta de mucha importancia realizar el modelo bidimensional.

En la tabla 4.3 se puede observar la poca variación de los valores de los parámetros ajustados alrededor de la media mostrada en la tabla 4.2.

$\bar{\alpha}(cm^2)$	$\bar{D}_x\left(\frac{cm^2}{s}\right)$	$\bar{D}_y\left(\frac{cm^2}{s}\right)$	$\overline{\left(\frac{D_x}{D_y}\right)}$
0,159	0,000846	0,000351	2,409

Tabla 4.2. Valores promedio de los parámetros ajustados ($\bar{\alpha}, \bar{D}_x, \bar{D}_y$) y de la relación entre la dispersión mecánica longitudinal y transversal.

$Q(ml/min)$	$T(s)$	$\Delta\alpha(\%)$	$\Delta D_x(\%)$	$\Delta D_y(\%)$
2,67	619	-0,63	5,56	7,12
2,67	916	-0,63	-3,31	-1,71
2,67	1114	1,89	-1,65	-2,85
2,67	1510	-0,63	-0,71	-2,28

Tabla 4.3. Variación porcentual alrededor de la media para los parámetros ajustados ($\bar{\alpha}, \bar{D}_x, \bar{D}_y$).

En la figura 4.4 se muestran los resultados para la masa total de producto en varios ajustes diferentes para el modelo unidimensional y el modelo bidimensional, donde se aprecia una notoria mejora en el actual modelo 2D respecto de los mostrados en los capítulos anteriores.

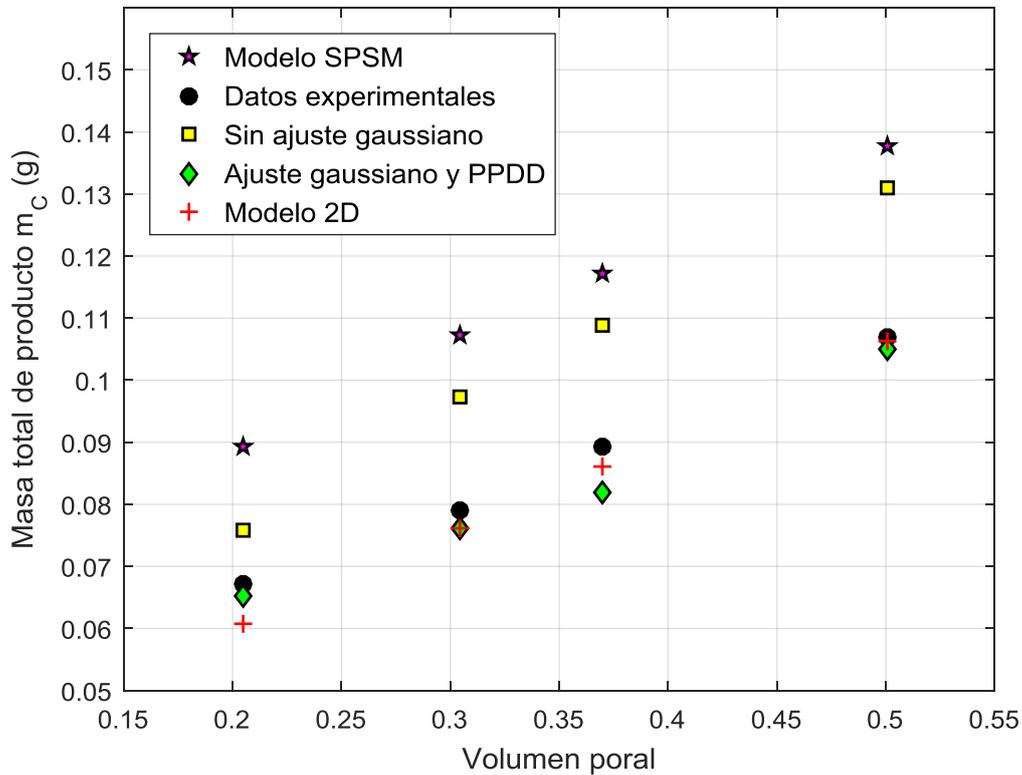


Figura 4.4. Masa total de producto para $T = 619$ s, 916 s, 1114 s, 1510 s. Comparación con la solución analítica SPSM y los datos experimentales. Se aprecia una mejora respecto de las anteriores simulaciones. $V = 0.0121$ cm/s.

El valor obtenido para la constante de dispersión mecánica longitudinal es menor al mostrado en C. Gramling et al., 2002, resultado que era de esperar puesto que en nuestro caso tenemos, además, una constante para la dispersión transversal que es de aproximadamente el 40% de la longitudinal, y en total se produce un muy buen ajuste a los valores experimentales. El modelado de la ADRE mediante diferencias finitas en 2D produce un buen ajuste en general, y mejora a tiempos largos, lo que puede sugerir que se demora un determinado tiempo en alcanzar un estado estacionario.

En la tabla 4.4 se comparan los coeficientes de segregación, la dispersión mecánica longitudinal y la dispersión mecánica transversal para los tres caudales dados

en, aproximadamente, el mismo punto del dispositivo (igual volumen poral). En ella se observa como a medida que el caudal aumenta, aumentan los coeficientes de dispersión longitudinal y transversal, mientras que la relación entre ellos (D_x/D_y) baja; es decir que la dispersión transversal aumenta más que la longitudinal. En estudios en medios no porosos como, por ejemplo, dispersión en ríos y plumas contaminantes (J.M. Elder, 1959) se encuentran relaciones que son similares a las aquí mostradas (por ejemplo, para el caso de ríos meandrosos).

En la tabla 4.5 se muestran, para el mismo caso, el volumen poral correspondiente y la masa de producto.

$Q(\text{ml}/\text{min})$	$T(\text{s})$	$\alpha (\text{cm}^2)$	$D_x(\text{cm}^2/\text{s})$	$D_y(\text{cm}^2/\text{s})$	D_x/D_y
2,67	1114	0,159	0.000846	0.000351	2.41
16	157	0,195	0,0085	0,005	1,7
150	20,23	0,24	0,145	0,0964	1,5

Tabla 4.4. Dependencia de los parámetros ajustados ($\bar{\alpha}, \bar{D}_x, \bar{D}_y$) respecto del caudal.

$Q(\text{ml}/\text{min})$	$v\left(\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right)$	$T(\text{s})$	$vT(\text{cm})$	$\text{Vol Poral} (\%)$	$m_{c3}(\text{g})$
2,67	0,0121	1114	13,48	0,374	0,085432
16	0,0832	157	13,06	0,363	0,10358
150	0,67	20,23	13,56	0,377	0,12463

Tabla 4.5. Dependencia de masa total de producto respecto del flujo para un dado volumen poral.

Siguen siendo válidos los argumentos de la sección 3.5.2 acerca del incremento en la producción de masa con la velocidad (se observa en la tabla 4.5), lo cual es posible solo si baja la segregación y nos permite concluir que se suavizan los gradientes de concentración de reactantes alrededor del frente de avances (de acuerdo con el modelo). En la figura 4.5 se aprecian las simulaciones correspondientes a las tablas 4.4 y 4.5.

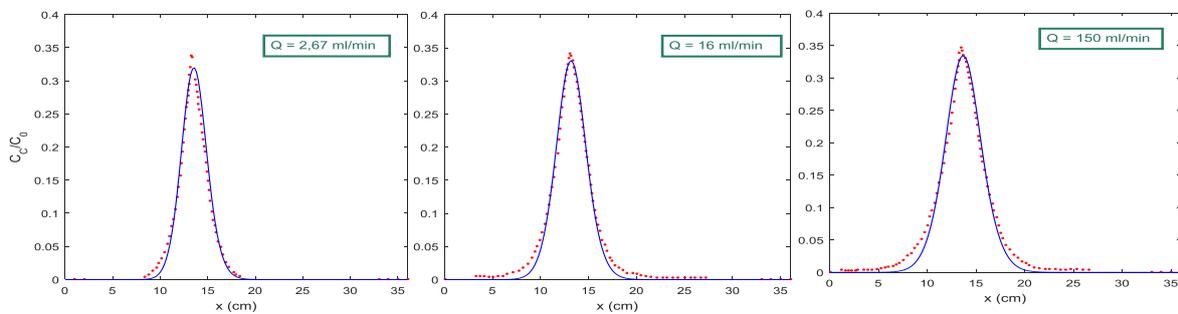


Figura 4.5. Mejor ajuste para tres caudales: $Q = 2,67 \frac{ml}{min}$, $16 \frac{ml}{min}$ y $150 \frac{ml}{min}$. Los círculos rojos corresponden a los datos experimentales y la línea continua azul es el resultado obtenido en nuestra simulación. El frente de avance corresponde aproximadamente al mismo punto del dispositivo (igual volumen poral).

Como lo describimos en la introducción del presente capítulo, vamos a utilizar los valores medio para los valores de los parámetros obtenidos de la simulación, mostrados en la tabla 4.2 que son representativos del ajuste del perfil de concentración de producto, con ellos transformamos nuestro problema en determinístico, colocando esos valores en la ecuación y simulando el proceso de transporte y creación de producto para distintos valores de t que nos dan la masa total de producto en función del volumen poral. Esos valores los comparamos con la figura mostrada en 4.2 y el resultado es la figura 4.6, donde comparamos nuestros resultados predictivos con los valores de masa total mostrados en la referida figura.

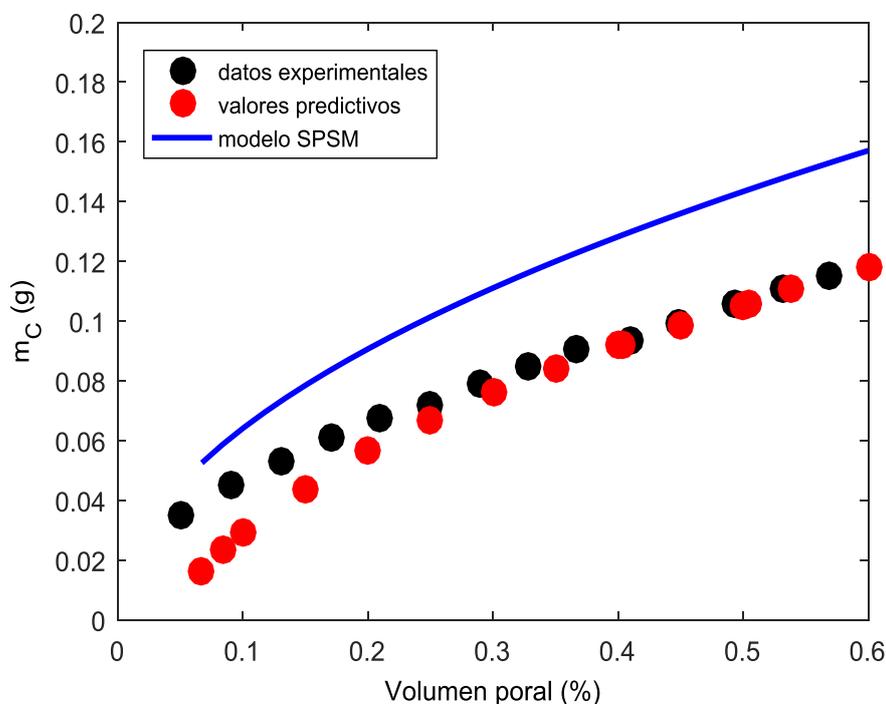


Figura 4.6. Predicción de la masa total de producto, sin contar con los datos en todo punto del tubo, comparada con la masa total informada en el experimento para diferentes valores del volumen poral (otros instantes distintos de los cuatro tratados en general). La línea continua es la predicción del modelo SPSM.

--- modelo SPSM ooo nuestra simulación ●●● datos experimentales

Al comienzo hay un régimen transitorio, ya que la situación inicial es de sólo uno de los solutos ocupando todo el tubo y el otro soluto debe comenzar a desplazarlo. En general, se puede apreciar un buen ajuste de la simulación a los datos experimentales para valores superiores a 0,2 para el volumen poral. La discrepancia para valores menores la adjudicamos a que estamos suponiendo que al inicio del experimento los reactantes se encuentran perfectamente separados y la producción es nula o muy baja, cuando C_1 comienza a desplazar C_2 , además suponemos flujo de tipo pistón, mientras que en la realidad se pone en marcha el experimento mediante cinco bombas inyectoras y las velocidades tenderán al valor promedio informado, pero al principio tendremos un

régimen transitorio. En C. Gramling et al., 2002 no se cuenta con una descripción precisa de esos primeros instantes de la experiencia ni con datos registrados (según se puede constatar en la figura 4.6, en la que el primer dato se muestra aproximadamente a los 0,05 de volumen poral (el frente de avance a 1,8 cm del punto de entrada de C_1 , aproximadamente 120 segundos luego de comenzar). Este es un inconveniente observado en otras propuestas recientes que simulan todo el proceso y que no identifican su origen (Alhashmi et al., 2015; Ginn, T.R., 2018).

Como ejemplo mostramos la figura 4.7 del trabajo de Alhashmi et al., 2015, y la figura 4.8 del trabajo de Ginn, T.R., 2018. De su comparación surge que todos los modelos fallan en los primeros instantes, mientras que luego de un volumen poral de aproximadamente 0,2 son similares, destacando la simpleza de nuestro método.

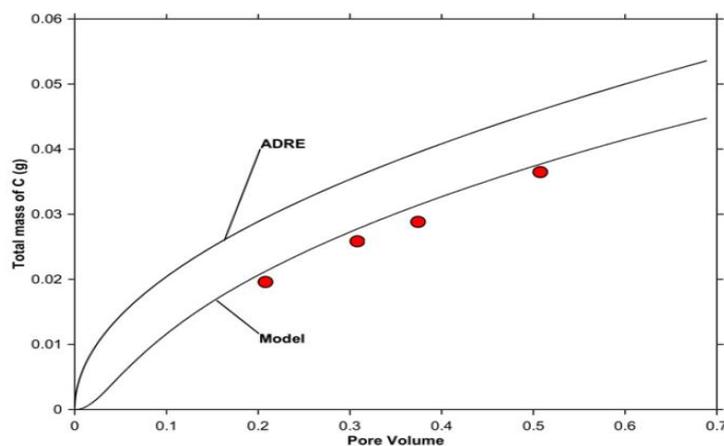


Figura 4.7. Masa total de producto un caudal de $Q = 2,67 \text{ ml/min}$. La línea llamada “model” es la aproximación de Alhashmi et al., 2015. “ADRE” es el modelo SPSM y los círculos rojos son los resultados de Gramling et al. para $T = 619 \text{ s}$, 916 s , 1114 s , 1510 s . Estos dos últimos casos fueron modificados por los autores para ajustar a su simulación.

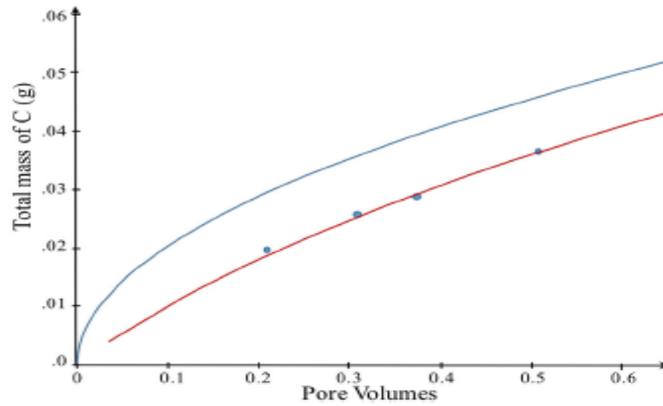


Figura 4.8. Masa total de producto un caudal de $Q = 2,67 \text{ ml/min}$. La línea continua roja es la aproximación de Ginn, T.R., 2018. La línea continua azul es el modelo SPSM y los círculos azules son los resultados de Gramling et al. para $T = 619 \text{ s}$, 916 s , 1114 s , 1510 s . Estos dos últimos casos fueron modificados por los autores para ajustar a su simulación.

Un detalle no menor es el que se observa en el eje de las ordenadas de las figuras referidas, donde nuestro caso (figura 4.6) no presenta problemas en cuanto a la masa informada en gramos, mientras que los otros dos casos son similares entre sí, pero muy inferiores no solo al nuestro, sino al informado en experimento (en la figura 4.9 comparamos nuestro resultado directamente frente al de los autores). Es de hacer notar que los autores de los trabajos que resultaron en las figuras 4.7 y 4.8 dicen haber adaptado la gráfica (cambiado la escala e integrando, utilizando su modelo, las distribuciones de datos experimentales $C_3(T, x)$ de la figura 4.3, pero no dicen el porqué de la diferencia respecto de los valores experimentales. Nuestros resultados coinciden en los valores de masa con el trabajo original. Es de hacer notar que si en las figuras 4.6 y 4.7, se multiplica la escala de ordenadas por aproximadamente 3, se obtiene una coincidencia con nuestros resultados. También es de hacer notar que la inversa de la porosidad del medio es $\theta^{-1} = (0,33)^{-1} \approx 3$, de modo tal que en el modelado del proceso de transporte puede ser estar la fuente del error.

La figura 4.9 muestra una ampliación en el frente de avance de nuestra simulación 2D para $Q = 2,67 \text{ ml/min}$ y $T = 1510 \text{ s}$ comparada con la foto mostrada por Gramling et al., en ella se observa un buen ajuste de la zona y también, que la falta de homogeneidad en la mezcla produce que el frente de avance no sea homogéneo.

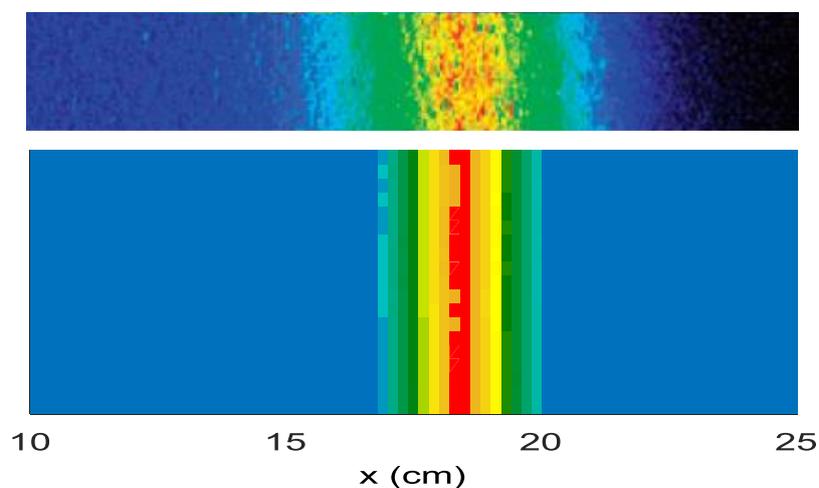


Figura 4.9. Masa total de producto de reacción para $T = 1510 \text{ s}$, vista superior. Comparando, en igual escala, se observa un buen ajuste de la zona de máxima concentración de producto (frente de avance) así como la falta de homogeneidad.

La estrategia de utilizar el modelo del continuo con parámetros a ajustar que tienen en cuenta la falta de homogeneidad a escala poral ha mostrado ser eficiente y se logró un buen ajuste de la distribución $C_c(T, x)$, encontrando una diferencia entre el valor del coeficiente de dispersión en batch (unidimensional) con el de dispersión longitudinal D_x hallado por nosotros. Al realizar el modelo bidimensional, hemos establecido un campo de velocidades V_x , en la dirección de flujo. Para cada punto (x, y) del tubo se establecieron velocidades distribuidas aleatoriamente alrededor del valor de la hipótesis del continuo con una dispersión del 20 %, que tiene en cuenta las variaciones de la velocidad de flujo alrededor de la media, debidas a causas tales como la mayor velocidad del fluido en la zona central entre partes sólidas que cerca de la

superficie de la matriz sólida, la tortuosidad del camino y otros; esto introduce un coeficiente de dispersión transversal D_y , cuya relación con D_x se muestra en la tabla 4.1.

Conclusiones

Aquí utilizamos el método ADRE para analizar los resultados experimentales presentados en C. Gramling et al., 2002 (distribución $C_c(T, x)$) y Raje y V. Kapoor, 2000 (distribución $C_c(t, X)$), donde incorporamos algunas contribuciones al modelo del continuo que mejoran la validación del mismo al contrastarlo con los experimentos. La estimación precisa de los parámetros del modelo del continuo: α , dispersión longitudinal y transversal, aparece como una herramienta útil para mejorar e interpretar los resultados obtenidos.

En el análisis del modelo se utilizó primero, en el capítulo 2, un esquema unidimensional obteniendo el parámetro α del término que tiene en cuenta la segregación. Luego, en el capítulo 3, se superó el hecho de no contar con datos experimentales, donde nos resulta conveniente desde el punto de vista computacional, presentando una metodología de preprocesamiento de datos (PPDD). De ese modo se utilizaron los pseudodatos experimentales obtenidos para realizar el ajuste por cuadrados mínimos, incorporando la dispersión como parámetro de ajuste obteniéndose para éste un valor menor al de batch y una mejora en la masa total de producto (solo C. Gramling et al., 2002 la informa), por lo que utilizar parámetros determinados en batch en problemas de transporte es discutible. Finalmente, capítulo 4, se recurrió a un modelo bidimensional incorporando como parámetro de ajuste la dispersión transversal a la dirección de flujo. Nuevamente se obtiene que la dispersión longitudinal D_x es menor a la determinada en batch y en el modelo aparece la dispersión transversal D_y que tiene en cuenta la tortuosidad del camino, por ejemplo.

En ambos experimentos considerados en este trabajo, podemos verificar la dependencia del coeficiente de dispersión mecánica con la velocidad. Con respecto al

valor del coeficiente de dispersión podemos notar que en el caso de C. Gramling et al., 2002 los valores de los coeficientes de dispersión que obtenemos son menores que los de los experimentos con flujo no reactivo, informados en el documento original. Asimismo, como el tiempo de reacción es varios órdenes de magnitud más corto que el de advección y dispersión, en la región del frente de reacción las sustancias reactivas se consumen rápidamente dando como resultado gradientes de concentración más grandes en esa zona, esto podría explicar la diferencia entre los valores estimados para el coeficiente de dispersión y los calculados en batch. Por otro lado, en la experiencia de Raje y V. Kapoor, 2000 todos los tiempos característicos son del mismo orden de magnitud mientras que los gradientes son más bajos, lo que podría explicar por qué el valor del coeficiente de dispersión es similar al determinado en el experimento no reactivo.

Comparando los experimentos de C. Gramling et al., 2002 y D. S. Raje y V. Kapoor, 2000, la porosidad θ es del mismo orden de magnitud en ambos casos. En cuanto a la velocidad (V), esta es similar para el caudal intermedio de Gramling ($Q = 16 \text{ ml/min}$) y ambos de Kapoor. Sin embargo, encontramos diferencias de un orden de magnitud para el coeficiente α . Las diferencias entre ambos experimentos se dan principalmente para las concentraciones iniciales c_0 y la tasa de reacción Γ . Tenemos un caso para comparar de *igualdad de flujo y diferente tasa de reacción*.

Además, en el caso de C. Gramling et al., 2002 se da la masa total de producto para los tres caudales en el mismo punto de la celda experimental. Aquí, nuevamente, hemos obtenido un buen ajuste y el contar con tales masas nos permite analizar un caso donde lo único que varía es el flujo, tales caudales son cada uno aproximadamente seis veces mayor que el anterior; mientras que en D. S. Raje and V. Kapoor, 2000 se presentan dos flujos, pero con muy poca diferencia (30 %, mientras que las concentraciones iniciales de los reactantes son una el doble de la otra). Tenemos un caso para comparar de *igual tasa de reacción y diferentes caudales*. Nuestro modelo para s depende de los gradientes de los reactantes en la zona del frente de avance y una mayor concentración de reactantes genera una mayor concentración de producto, la cual los

segrega, en un proceso competitivo; esto sugiere que α puede depender de estos parámetros. Los dos casos analizados fueron:

- igualdad de tasa de reacción y diferentes caudales (C. Gramling et al., 2002).
- Igual caudal y diferentes tasas de reacción (C. Gramling et al., 2002 vs. D. S. Raje y V. Kapoor, 2000).

En ambos casos hemos confirmado la validez del modelo para la segregación y su dependencia de los gradientes de concentración para la ecuación de transporte. Hemos incorporado, en el capítulo 3, el análisis del término que incorpora la segregación, utilizando nuestros resultados. De tal análisis pudimos mostrar que a mayor término de segregación, el parámetro medido α disminuye, con eso y teniendo en cuenta las constantes de los problemas, concluimos que a medida que s crece los gradientes crecen, para todos los valores de coeficientes de dispersión. Esta conclusión podría no ser válida para caudales muy diferentes de los presentados en esta tesis.

En función del modelo desarrollado efectuamos experimentación numérica del problema, para obtener parámetros relevantes que nos permitieron predecir resultados experimentales de los que no contábamos con datos en la bibliografía. En C. Gramling et al., 2002 si bien se presentan los perfiles de concentración de producto en solo cuatro instantes para un mismo caudal, se da la masa total para varios instantes más (figura 4.2). Esto permitió validar el modelo del continuo utilizando los valores obtenidos al promediar los parámetros resultantes del ajuste al perfil, para predecir la masa total en instantes en que no se cuenta con la distribución de datos $c_c(T, x)$ y verificar el buen desempeño del modelo. Existe una diferencia en la predicción de la masa total de producto para volúmenes porales pequeños (figura 4.6), lo que puede estar generado por la existencia de un régimen transitorio inicial. Tal régimen transitorio puede ser generado por la forma de inyectar el reactivo A al comienzo del experimento, ya que se utilizaron cinco puertos de entrada. Es posible que la dificultad para modelar esos momentos iniciales esté relacionada con el tiempo que tarda el flujo en distribuirse

uniformemente en el medio poroso a través del ancho de la celda simulando un flujo pistón. Es de hacer notar que D_y es del orden de D_x lo cual muestra la importancia de incorporar el modelo 2D, ya que la dispersión transversal no se puede ignorar.

Debemos destacar que nuestros resultados coinciden con otros que aparecen en la bibliografía utilizando modelos diferentes. Podemos concluir que la metodología empleada es simple, rápida y los resultados presentados indican su eficacia. El uso de modelos macroscópicos (continuos), aunque tiene sus limitaciones, resulta útil para analizar, rápida y fácilmente, un gran número de fenómenos.

Apéndice A. Medios porosos

A.1. Introducción

En un determinado material, por ejemplo, la roca o suelo arenoso, la parte no ocupada por materia sólida es llamada poros o espacio poral. Tal espacio presenta una gran variabilidad en el tamaño de los poros y contiene fluidos. Si los poros están completamente ocupados por el fluido, se dice que están saturados. Los poros conectados entre sí actúan como conductos elementales dentro de la formación.

Puede ocurrir que, en un suelo arenoso, las partículas individuales se hayan cementado juntas, reduciendo así la permeabilidad, esto da una idea de lo complejo de su descripción.

Si tenemos una situación en la que se produce flujo a través del medio, decimos que tenemos un *flujo en un medio poroso*, lo que constituye la introducción del concepto del continuo, que es común a la mayoría de las ramas de la física. Los ejemplos de materiales porosos son numerosos. El suelo común, rocas porosas o fisuradas, filtros de papel, filtros de arena son algunos ejemplos de medios porosos. También las grandes formaciones geológicas de piedra caliza, donde los pasajes abiertos en ella actúan como canales e incluso puede tener cavernas. Vemos que el decir que un medio poroso es un sólido con agujeros es bastante impreciso ya que presenta varias escalas en general.

Podemos definir un medio poroso como aquel para el cual:

- una parte del espacio debe estar ocupada por materia presente en varias fases (líquido, gas, sólido). La fase sólida se denomina matriz sólida y el espacio que no forma parte de la matriz sólida se denomina espacio vacío o poro.
- La fase sólida debe encontrarse distribuida a través del medio poroso; si seleccionamos una porción “razonable” del mismo, el sólido y las demás fases tienen que estar presentes. La superficie específica de la matriz sólida tiene que ser relativamente alta y las interconexiones que comprenden el espacio poral serán relativamente estrechas.
- Cualquier par de puntos dentro del espacio poral se puede conectar con una curva que se encuentra completamente dentro del mismo. Tales puntos pueden estar conectados por más de una curva.

Las características descritas representan una definición en base a términos no absolutos. No obstante, describen la naturaleza de un medio poroso, incluso la dificultad de llegar a una definición exacta suficientemente general. En la figura A.1 se muestra el esquema de un medio poroso.

A algunas de las características se les puede asignar valores numéricos; a otras, principalmente las relacionadas con la geometría de las superficies sólidas, no se pueden asignar tales valores. De hecho, es esta dificultad en la definición de la geometría de las superficies sólidas, que actúan como límites al flujo en el espacio poral, la que nos obliga a introducir el modelo del continuo como una herramienta para el tratamiento del transporte en medios porosos.

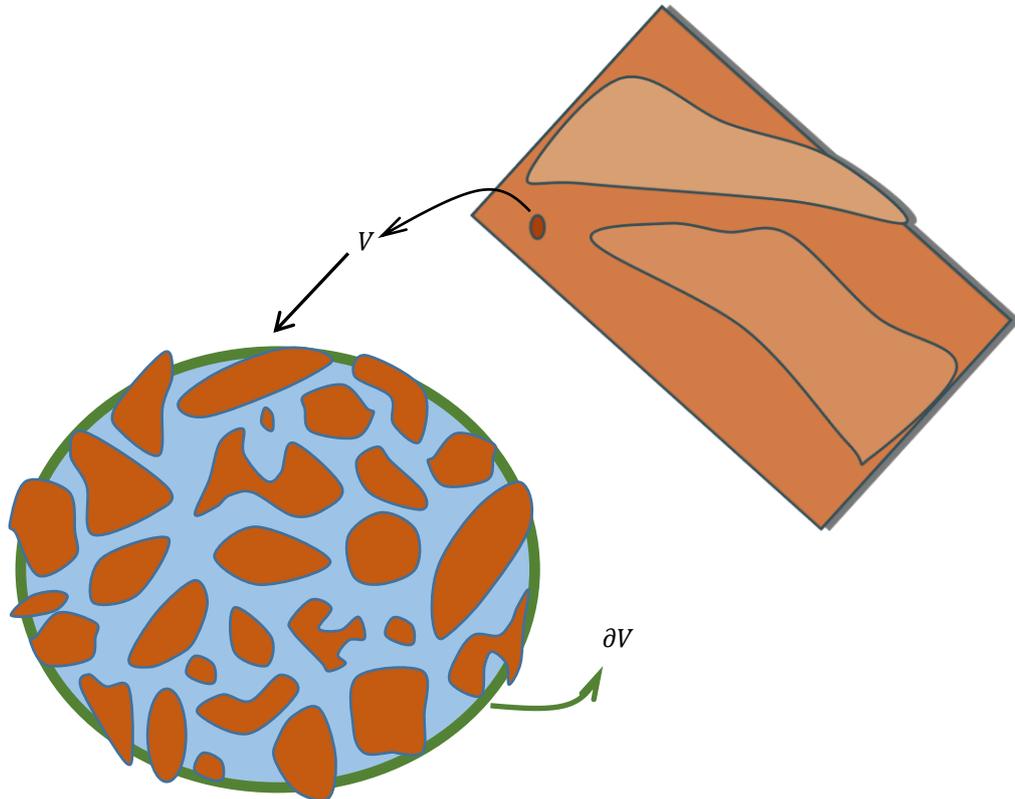


Figura A.1: Paso de la escala poral (microscópica) a la del continuo (macroscópica). Consideramos un volumen macroscópico V con frontera ∂V en él se promedian las cantidades de interés.

A escala poral, cada punto pertenece a una de las fases, ya sea a la matriz sólida o a algún fluido. La decisión de si un punto pertenece o no a cada fase es difícil e incluso puede ser imposible. Esta dificultad puede ser evitada pensando en una representación regularizada del espacio poroso. Necesitamos, para ese propósito, un nivel más alto de tratamiento, que se consigue al promediar los fenómenos en el fluido como un continuo que llena el espacio poral. Es parte de un modelo conceptual, se refiere a una forma simplificada de visualizar un fenómeno que no se puede observar

directamente en la escala microscópica, pero cuyas excitaciones y respuestas macroscópicas se pueden observar y medir.

A.2. Volumen elemental representativo (REV) – Escala macroscópica

Nuestra tarea, en el paso del nivel microscópico al nivel macroscópico, es determinar el tamaño del volumen alrededor del punto P que será representativo de él. Del tratamiento anterior sabemos que este volumen debe ser mucho menor que el tamaño del dominio donde se desarrolla el flujo completo, ya que de lo contrario el promedio resultante no puede representar lo que sucede en P . Por otra parte, debe ser bastante más grande que el tamaño de un solo poro, tiene que incluir un número suficiente de poros para permitir un promedio estadístico, requerido en el concepto de modelo del continuo.

Cuando el medio es no homogéneo, con porosidad variable en el espacio, el límite superior de la longitud característica del volumen representativo debe ser una longitud que indica la tasa en que ocurren los cambios en la porosidad. El límite inferior se relaciona con el tamaño de los poros (o granos).

Debemos definir porosidad en volumen (una densidad) y el *volumen elemental representativo* (REV, en inglés) asociado a ella. Optamos por definir el REV mediante el concepto de porosidad, ya que parece ser una propiedad básica de la matriz porosa.

Sea P un punto dentro del dominio ocupado por el medio poroso. Consideramos un volumen ΔV_i , (supongamos una esfera) mucho más grande que un simple poro, para el que P es el baricentro. Para este volumen podemos determinar la relación:

$$\phi_i = \phi_i(\Delta V_i) = \frac{(\Delta V_p)_i}{\Delta V_i} \quad (\text{A.1})$$

donde $(\Delta V_v)_i$ es el volumen de espacio vacío en el volumen ΔV_i . Repitiendo el mismo procedimiento, obtenemos una secuencia de valores $\phi_i(\Delta V_i)$, $i = 1, 2, 3, \dots$ reduciendo gradualmente el tamaño de ΔV_i alrededor de P : $\Delta V_1 > \Delta V_2 > \Delta V_3 \dots$

Para valores grandes de ΔV_i , el cociente ϕ_i , puede presentar cambios graduales a medida que ΔV_i se reduce, especialmente cuando el medio no es homogéneo.

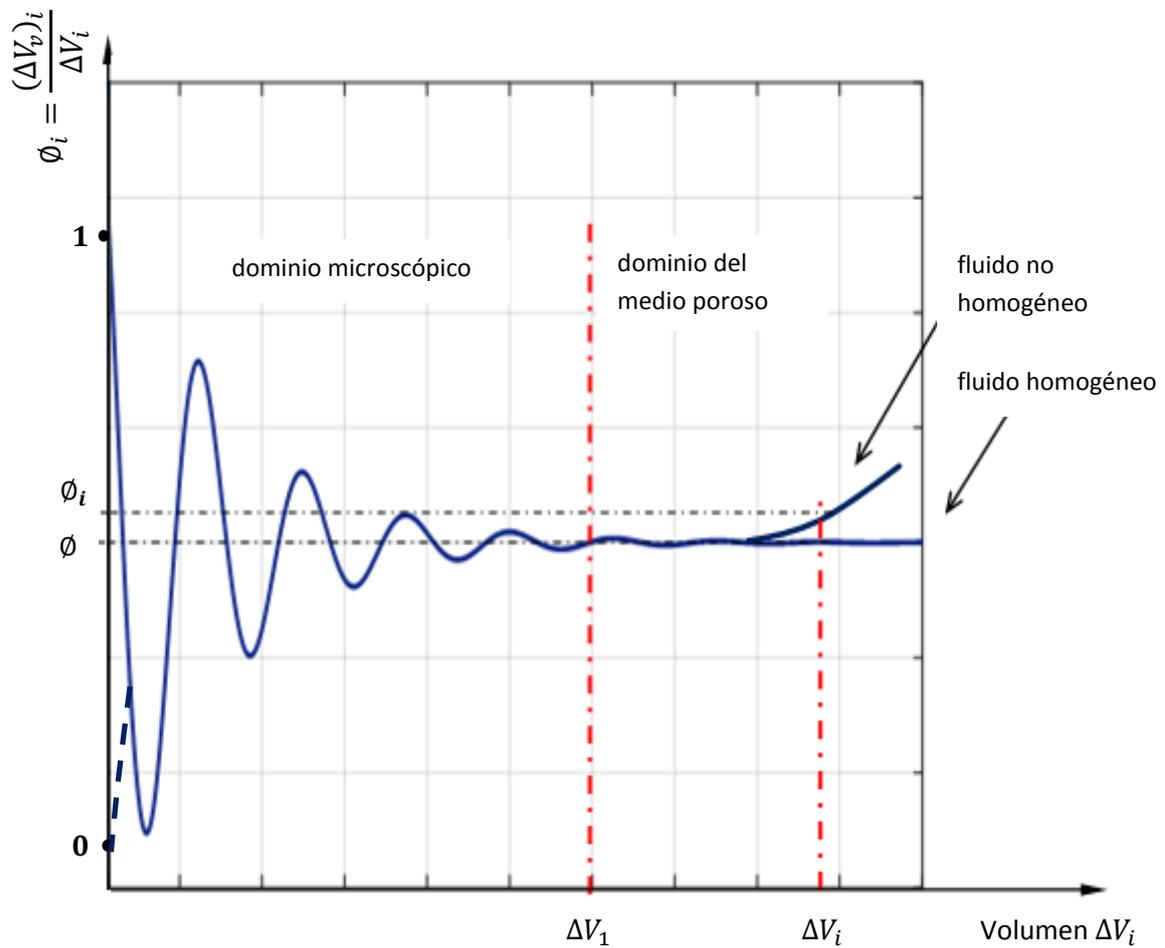


Figura A.2. Definición porosidad y REV.

Debajo de un cierto valor de ΔV_i , que depende de la distancia de P a los límites de la no homogeneidad, estos cambios o fluctuaciones tienden a decaer, dejando sólo fluctuaciones de amplitudes pequeñas que son debidas a la distribución al azar del tamaño de los poros en la zona cercana a P . Sin embargo, debajo de cierto valor ΔV_1 , se pueden observar grandes fluctuaciones en ϕ_i . Esto sucede cuando las dimensiones de ΔV_i se aproximan a las de un poro. Finalmente, cuando $\Delta V_i \rightarrow 0$, convergiendo al punto P , ϕ_i será uno o cero, dependiendo de si P está dentro de un poro o dentro de la matriz sólida del medio poroso. La figura A.2 muestra la relación entre ϕ_i y ΔV_i .

La porosidad media $\phi(P)$ en el punto P se define como

$$\phi(P) = \lim_{\Delta V_i \rightarrow \Delta V_1} \phi_i [\Delta V_i(P)] = \lim_{\Delta V_i \rightarrow \Delta V_1} \frac{(\Delta V_v)_i(P)}{\Delta V_i} \quad (\text{A.2})$$

Para valores $\Delta V_i < \Delta V_1$ no hay ningún valor único que puede representar la porosidad en P . El volumen de ΔV_1 es, por lo tanto, el REV del medio poroso en el punto P .

En (A.2) el límite cuando $\Delta V_i \rightarrow 0$ carece de significado. De la definición del REV se desprende que sus dimensiones son tales que el efecto de sumar o restar uno o varios poros no tiene una influencia significativa en el valor de ϕ .

Así, introduciendo el concepto de porosidad y la definición de REV, hemos sustituido el medio real por un medio continuo ficticio en el que podemos asignar valores de cualquier propiedad (ya sea del medio o de los fluidos que llenan el espacio vacío) a cualquier punto en él.

En nuestro trabajo adoptamos el modelo del continuo. Sustituimos el medio poroso multifase por un continuo, donde a cualquier punto del cual le podemos asignar variables cinemáticas y dinámicas y parámetros que son funciones continuas de las coordenadas espaciales y de tiempo.

Las variables y los parámetros del medio continuo, promediados en un REV, nos permiten describir el flujo y otros fenómenos en un medio poroso, por medio de ecuaciones diferenciales parciales. Estas ecuaciones describen lo que sucede en cada

punto del espacio físico y en cada instante de tiempo. Al aplicar este modelo en la dinámica de fluidos en medios porosos necesitaremos introducir parámetros macroscópicos o coeficientes para ajustar los fenómenos observados y para permitirnos hacer el pasaje del nivel microscópico al nivel macroscópico. Los parámetros son la porosidad, la permeabilidad, la dispersividad, etc. Son una medida de la incapacidad que tenemos para resolver el problema en el nivel microscópico. En la práctica, deben ser deducidos de experimentos reales en las que se observan diversos fenómenos relacionados con ellos.

Apéndice B. Ecuación de continuidad 1D y 2D

B.1. Ecuación de continuidad

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\bar{V}c - \bar{D} \cdot \bar{\nabla}c) = R^*/\theta \quad (\text{B.1})$$

B.1.1. Una dimensión

\bar{V} es la velocidad media en el medio poroso y presenta una sola componente, mientras que el tensor tiene en cuenta las variaciones alrededor de tal media, en una sola dirección. Tenemos, entonces

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = R^*/\theta \quad (\text{B.2})$$

B.1.2. Dos dimensiones

La ecuación en dos dimensiones, en este caso particular (flujo en la dirección x de la celda experimental)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} - \bar{\nabla} \cdot (\bar{D} \cdot \bar{\nabla} c) = R^* / \theta \quad (\text{B.3})$$

En la figura B.1 se muestra la elección de ejes para la cual el tensor de dispersión, que representa tanto la tortuosidad del camino como las diferencias en la velocidad respecto de la media, resulta diagonal.

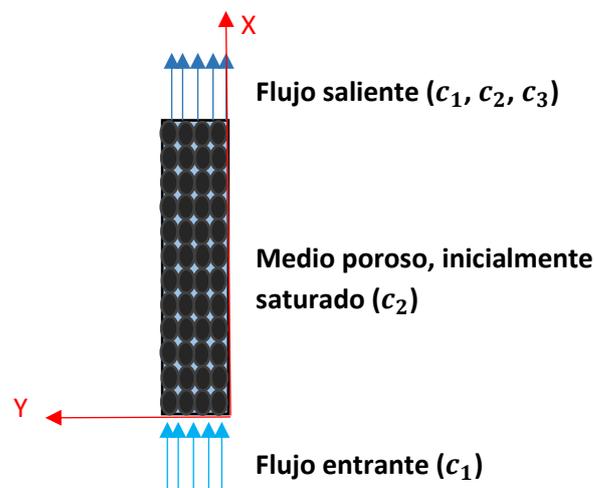


Figura B.1. Elección de ejes para la cual el tensor de dispersión resulta diagonal.

Aquí

$$\bar{D} = \begin{pmatrix} D_x & 0 \\ 0 & D_y \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

$$\bar{\nabla} c = \begin{pmatrix} \frac{\partial c}{\partial x} \\ \frac{\partial c}{\partial y} \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

$$\bar{D} \cdot \bar{\nabla} c = \begin{pmatrix} D_x & 0 \\ 0 & D_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial c}{\partial x} \\ \frac{\partial c}{\partial y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_x \frac{\partial c}{\partial x} \\ D_y \frac{\partial c}{\partial y} \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

$$\bar{\nabla} \cdot (\bar{D} \cdot \bar{\nabla} c) = \left(\frac{\partial}{\partial x} \quad \frac{\partial}{\partial y} \right) \begin{pmatrix} D_x \frac{\partial c}{\partial x} \\ D_y \frac{\partial c}{\partial y} \end{pmatrix} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (\text{B.7})$$

Donde suponemos el medio homogéneo (D_x y D_y son constantes). La ecuación (B.3) resulta, entonces

$$\frac{\partial c}{\partial t} + V \frac{\partial c}{\partial x} - D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = R^* / \theta \quad (\text{B.8})$$

Apéndice C. Criterio para obtener los parámetros del modelo

Se puede apreciar en las ecuaciones (4.1) y (4.2) que la concentración de cada especie $c_i(t, x, y)$ depende no solo de la posición y el tiempo sino también del valor de los parámetros α, D_x y D_y de modo que se puede escribir

$$c_i(t, x, y, \alpha, D_x, D_y) \quad (\text{C.1})$$

Dado un conjunto de M datos experimentales en un instante t

$$d_n^{exp}, n = 1, \dots, M \quad (\text{C.2})$$

asumimos que existe una terna $(\alpha_0, D_{0x}, D_{0y})$ tal que minimiza el error al estimar c_3 , es decir:

$$d_n^{exp} = c_3(t, x_n, y, \alpha_0, D_{0x}, D_{0y}) + \varepsilon_n, n = 1, \dots, M \quad (\text{C.3})$$

donde c_3 es la concentración de producto y $\{\varepsilon_n\}$ determinaciones independientes de una variable aleatoria normal con media 0 y varianza v .

Los valores de los parámetros α, D_x y D_y se estiman a partir de $\{d_n^{exp}, n = 1, \dots, M\}$ minimizando el cuadrado de los residuos

$$(\hat{\alpha}, \hat{D}_x, \hat{D}_y) = \operatorname{argmin}_{D, \alpha} J(\alpha, D_x, D_y) = \sum_{n=1}^M \frac{(d_n^{exp} - c_3(\alpha, D_x, D_y))^2}{M} \quad (\text{C.4})$$

Sobre los posibles valores de α, D_x y D_y , donde $C_3(\alpha, D_x, D_y)$ es el vector de los valores simulados de la concentración c_3 , obtenidos resolviendo las ecuaciones (4.1) y (4.2) discretizadas, evaluadas en los instantes y posiciones (T, x_1, \dots, x_n) en los cuales se tomaron los pseudodatos experimentales d_n^{exp} . En el trabajo de Gramling los resultados informados fueron unidimensionales.

La terna estimada $(\hat{\alpha}, \hat{D}_x, \hat{D}_y)$ se utilizará para poner a prueba la predictividad del modelo.

Bibliografía

- Aguirre A., Brizuela, A. B., Vonkovic, I. and Simoëns, S., **2006**. A subgrid Lagrangian stochastic model for turbulent passive and reactive scalar dispersion. *International Journal of Heat and Fluid Flow* 27, 627-635.
- Abderrezzak, K.El Kadi, Riadh Ata, R., Zaoui, F., **2015**. One-dimensional numerical modelling of solute transport in streams: The role of longitudinal dispersion coefficient. *Journal of Hydrology* 527. 978 – 989.
- Alhashmi et al., **2015**, *Journal of Contaminant Hydrology*, 179, 171-181.
- Ataie-Ashtiani, B., **2007**. MODSharp: Regional-scale numerical model for quantifying groundwater flux and contaminant discharge into the coastal zone. *Environmental Modelling & Software* 22, 1307-1315.
- Ataie-Ashtiani, B. and Hosseini, S.A., **2005**. Numerical errors of explicit finite difference approximation for two-dimensional solute transport equation with linear sorption. *Environmental Modelling & Software* 20, 817-826.
- Auger, L. and B. Legras; **2007** Chemical segregation by heterogeneous emissions, *Atmospheric Environment* 41, 2303-2318.
- Ayres, R., W. Schlesinger, R. Socolow, **1997**, Human Impacts on the Carbon and Nitrogen Cycles; in: *Industrial Ecology and Global Change*, R. Socolow, C. Andrews, F. Berkhout and V. Thomas, Cambridge University Press.
- Bailey. **1999**, Fate and Transport of Hexavalent Chromium in Undisturbed Heterogeneous Soil. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2939-2944.

- Bandopadhyay, A., Le Borgne, T., Méheust, Y., Dentz, M., **2017**. Enhanced reaction kinetics and reactive mixing scale dynamics in mixing fronts under shear flow for arbitrary Damköhler numbers. *Advances in Water Resources* 100. 78 – 95.
- Battiato, I., Tartakovsky, D.M., 2011. Applicability regimes for macroscopic models of reactive transport in porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 120–121. 18–26
- Bear, J., **1988**. Dynamics of fluids in Porous Media. Dover Publications, Inc. New York.
- Brusseau, M.L., **1994**, Transport of reactive contaminants in heterogeneous porous media, *Reviews of Geophysics*, 32, 3, 285-313.
- Cao, J. and Kitanidis, P. K., **1998**, Pore-Scale dilution of conservative solutes: An example. *Water Resour. Res.*, 34, 1941-1949.
- Cardini, J. et al., **2004**. Efecto de los coeficientes de dispersión sobre la modelación bidimensional del transporte de contaminantes. Caso de estudio, *Mecánica Computacional Vol. XXIII*, G.Buscaglia, E.Dari, O.Zamonsky (Eds.), pp. 1201-1214.
- Cokca, E., **2003**. A computer program for the analysis of 1-D contaminant migration through a soil layer. *Environmental Modelling & Software*, 18, 147-153.
- Cuch, D.A., El Hasi, C.D., Rubio, D., Urcola, G.C. y Zalts, **2009** 1st Quarter, Modeling reactive transport driven by scale dependent segregation. *Porous media: Heat and Mass Transfer, Transport and Mechanics*. Eds. José Luis Acosta and Andrés Felipe Camacho. NOVA Science Publishers, **ISBN: 978-1-60692-437-2. ebook. ISBN: 978-1-60741-398-1.**
- Cuch, D., Rubio, D. y. El Hasi, C.D., **2015** Data preprocessing for parameter estimation. An application to a reactive bimolecular transport model. *International Journal of Science, Environment and Technology*. Vol. 4, N° 6, (2015) 1694-1705.. **ISSN: 2278-3687 (O). ISSN: 2277-663X (P).**
- Dykaar, B. B. and Kitanidis, P. K., **1996**, Macrotransport of biologically reacting solute through porous media. *Water Resour. Res.*, 32(2), 307-320.

-
- Edery, Y., Guadagnini, A, Scher, H and Berkowitz, B. **2013**. *Advances in Water Resources*, 51, 86-103, and references therein.
 - Edery, Y., Porta, G.M., Guadagnini, A., Scher, H., Berkowitz, B. **2016**. Characterization of Bimolecular Reactive Transport in Heterogeneous Porous Media. *Transport in Porous Media*, ISSN 0169-3913. *Transp Porous Med* DOI 10.1007/s11242-016-0684-0.
 - Galmarini, S., Vilà-Guerau de Arellano and J. Duynkerke, P. G., **1995**. The effect of micro-scale turbulence on the reaction rate in a chemically reactive plume. *Atmospheric Environment* 29, 87-95.
 - Gelhar, L. W., **1993**, *Stochastic Subsurface Hydrology*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J.
 - Ginn, T.R., 2018, Modeling bimolecular reactive transport with mixing limitation: Theory and Application to Column Experiments. *Water Resources Research*, 54, 256-270. <https://doi.org/10.1002/2017WR022120>.
 - Gramling, C., Harvey, C. and Meigs, L., **2002**. Reactive Transport in Porous Media: A Comparison of Model Prediction with Laboratory Visualization. *Environmental Science & Technology*, 36 (11), 2508-2514.
 - Gershenfeld, N., **1999**. *The Nature of Mathematical Modeling*. Cambridge University Press.
 - Hilst, G.R.; **1998**, Segregation and chemical reaction rates in air quality models; *Atmospheric Environment*, 32(22), 3891-3895.
 - Huyakorn, P. S. and Pinder, G. F., **1983**. *Computational Methods in Subsurface Flow*. Academic Press, Inc. (London) Ltd.
 - Jardine, P. M., S. E. Fendorf, M. A. Mayes, I. L. Larsen, S. C. Brooks and W. B. **1999**.
 - Jørgensen, P.R., Urup, J., Helstrup, T., Jensen, M.B., Eiland, F., Vinther, F.P., **2004**. Transport and reduction of nitrate in clayey till underneath forest and arable land. *Journal of Contaminant Hydrology*, 73, 207-226.

- Jose, S. C. and Cirpka, O. A.; **2004**, Measurement of Mixing Controlled Reactive Transport in Homogeneous Porous Media and Its Prediction from Conservative Tracer Test Data; *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2089-2096.
- Jury, W. A., Gardner, W. R. and Gardner, W. H., **1991**. *Soil Physics*, John Wiley & Sons, Inc.
- Kamra, S. K. and Lennartz, B., **2005**. Quantitative indices to characterize the extent of preferential flow in soils. *Environmental Modelling & Software* 20, 903-915.
- Kapoor, V., Jafvert, C. T. and Lyn, D. A., **1998**, Experimental Study of bimolecular Reaction in Pouseuille flow, *Water Res. Research*, 34 (8), 1997-2004.
- Kapoor, V., Gelhar, L.W. and Miralles-Wilhelm, F., **1997**, Bimolecular second-order reactions in spatially varying flows: Segregation induced scale-dependent transformation rates. *Water Res. Research*, 33 (4), 527-536.
- Köhne, J.M., Köhne, S., and Šimůnek, J., **2006**. Multi-process herbicide transport in structured soil columns: experiments and model analysis. *Journal of Contaminant Hydrology*, 85, 1-32.
- Knutson, C., Valocchi, A. and Perth, C., **2007**. Comparison of continuum and pore-scale models of nutrients biodegradation under transverse mixing conditions. *Advances in Water Resources*, 30, 1421-1431.
- Kojouharov, H. V. and Chen-Charpentier, B. M., **2004**. Nonstandard Eulerian-Lagrangian methods for multi-dimensional reactive transport problems. *Applied Numerical Mathematics*, 49, 225-243.
- Laje Højberg, A., Engesgaard, P., and Bjerg, P.L., **2005**. Pesticide transport in an aerobic aquifer with variable pH – Modeling of a field scale injection experiment. *Journal of Contaminant Hydrology*, 78, 231 – 255.
- Kojouharov, H. V. and Welfert B. D., **2004**. Generalized Nonstandard Numerical Methods for Nonlinear Advection-Diffusion-Reaction Equations, I. Lirkov et al. (Eds.): LSSC 2003, LNCS 2907, 465-472, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Logan, B., **1999**. *Environmental Transport Processes*. John Wiley and Sons Inc.
- Meeder J. P. and Nieuwstadt, F. T. M., **2000**. Large-eddy simulation of the turbulent dispersion of a reactive plume from a point source into a neutral atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment* 34, 3563-3573.

-
- Meile C. And Tuncay K., **2006**. Scale dependence of reaction rates in porous media. *Adv. in Water Resources*, 29(1), 62-71.
 - Molemaker, M.J., and J. Vilà-Guerau de Arellano, **1998**, Control of Chemical Reactions by Convective Turbulence in the Boundary Layer. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **55**, 568–579.
 - Morton K.W. and Mayers, D.F., **1994**. Numerical Solution of Partial Differential Equations. Cambridge University Press.
 - Porta, G.M, Riva M. and Guadagnini, A. **2012**. Upscaling solute transport in porous media in the presence of an irreversible bimolecular reaction. *Advances in Water Resources*, 35, 151–162.
 - Press, H., Teukolsky, S., Vetterling, W. and Flannery, B., **1992**. Numerical Recipes in Fortran 77: The art of scientific computing, (2nd edition). Cambridge Univ. Press.
 - Raje, D. S. and Kapoor, V., **2000**, Experimental Study of bimolecular Reaction Kinetics in Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1234-1239.
 - Rashidi, M., Peurrung, L., Thompson, A. F. B. and Kulp, T. J., **1996**, *Adv. Water Resour.* 19(3), 163-180.
 - Rubio A.D., Zalts, A. and El Hasi, C.D., **2008**, Numerical solution of the advection reaction diffusion equation at different scales. *Environmental Modelling & Software* 23, 90-95.
 - Sanchez-Vila, X., Fernández-Garcia, D., & Guadagnini, A., **2010**. Interpretation of column experiments of transport of solutes undergoing an irreversible bimolecular reaction using a continuum approximation. *Water Resources Research*, 46, W12510. <https://doi.org/10.1029/2010WR009539>.
 - Seber, G.A.F. and Wild, C.J. **2003**. Nonlinear regression, Wiley Intersciences, NJ.
 - Scheidegger, A.E., **1954**. Statistical hydrodynamics in porous media. *J. Appl. Phys.* 25(8), 994–1001.
 - Steefel, C. I., DePaolo, D. J. and Lichtner, P. C., **2005**, Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 240, 539-558.

- Stein, A.F., V. Isakov, J. Godowitch, R. R. Draxler, **2007**, A hybrid modeling approach to resolve pollutant concentrations in an urban area, *Atmospheric Environment*, 41, 9410-9426.
- Stutter, M.I., Deeks, L.K., and Billett, M.F., **2005**. Transport of conservative and reactive tracers through a naturally structured upland podzol field lysimeter. *Journal of Hydrology*, 300, 1-19.
- Tarantola, A, **2005**. Inverse problem theory and methods for model parameter estimation. *SIAM*.
- Taylor, G. I., **1953**. The dispersion of soluble matter flowing through a capillary tube. *Proc. Math. Soc. Lond.* 2:196-212.
- Valocchi, A.J. and Malmstead, M., **1992**. Accuracy of Operator Splitting for Advection-Dispersion-Reaction Problems. *Water Resources Research*, 28(5), 1471-1476. Warneck, P.; **2000**, Chemistry of the natural atmosphere, Academic Press, 2nd edition.
- Vogel, H.J. and Roth, K., *Journal of Hydrology* 272; **2003**, 95-106.
- Wheeler, M. F. and Dawson, C. N., **1987**. An operator-splitting method for advection-diffusion-reaction problems, Tech. Rep. 87-9, Dep. of Math. Sci., Rice Univ. Houston, Texas.
- Willingham et al., 2008. Evaluation of the effects of porous media structure on mixing-controlled reaction using pore-scale modeling and micromodel experiments. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3185-3193.
- Wriedt, G. and Rode, M., **2006**. Modeling nitrate transport and turnover in a lowland catchment system. *Journal of Hydrology*, 328, 157-176.