



# REVISIÓN DEL TRANSPORTE REACTIVO: ECUACIONES Y MÉTODOS DE SOLUCIÓN

**Alejandra Correa González<sup>1</sup>, Joel Hernández Bedolla<sup>2</sup>, Mario Alberto Hernández Hernández<sup>3</sup>, Sonia Tatiana Sánchez Quispe<sup>4</sup>, Constantino Domínguez Sánchez<sup>5</sup>**

<sup>1,2,3,4,5</sup>. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Santiago Tapia No. 403 Colonia Centro, C.P. 58000, Morelia, Michoacán.

3

<sup>1</sup>*alejandra.correa@umich.mx*, <sup>2</sup>*joel.hernandez@umich.mx*,  
*marioalberto.hernandez@umich.mx*<sup>3</sup>, *quispe@umich.mx*<sup>4</sup> *dsanchez@umich.mx*<sup>5</sup>.

## RESUMEN

El término transporte reactivo describe la ocurrencia simultánea de reacciones bioquímicas y/o geoquímicas y su transporte [1]. La mayoría de los modelos utiliza la ecuación de advección-dispersión para modelar el transporte de solutos a través de medios porosos [2], tomando en cuenta los cambios en la concentración de contaminantes miscibles de una sola especie en agua subterránea, teniendo en cuenta la advección, la dispersión y algunos factores simples, como la degradación y sorción, considerando el medio poroso como homogéneo y continuo que sigue la ley de Darcy [3]. Entre los objetivos principales realizados son analizar las ecuaciones y fenómenos que gobiernan el transporte reactivo y su modelación en agua subterránea; además, analizar los métodos de solución de las ecuaciones que gobiernan el transporte reactivo en medios porosos, así como ventajas y desventajas que presenta cada uno. Finalmente, se presenta y analiza las características de los modelos más utilizados en el transporte reactivo en agua subterránea, ya que existen una gran cantidad de modelos de transporte reactivo, los cuales, pueden considerar diversos factores o fenómenos dentro del agua subterránea.

## Palabras clave

Transporte reactivo, medio poroso, ecuación advección-dispersión.

## 1 INTRODUCCIÓN

El término transporte reactivo describe la ocurrencia simultánea de reacciones bioquímicas y/o geoquímicas y su transporte [1]. La mayoría de los modelos utiliza la ecuación de advección-dispersión para modelar el transporte de solutos a través de medios porosos [2], tomando en cuenta los cambios en la concentración de contaminantes miscibles de una sola especie en agua subterránea, teniendo en cuenta la advección, la dispersión y algunos factores simples, como la degradación y sorción, considerando el medio poroso como homogéneo y continuo que sigue la ley de Darcy [3]. Sin embargo, en los últimos años se ha hecho énfasis en que el transporte reactivo en el medio poroso, tiene una naturaleza a macroescala gobernada por la ley de Darcy y a microescala gobernada por la heterogeneidad a nivel de poro, la cual, en ocasiones no es regida por la ley de Fick [4,5].

## 2 METODOLOGÍA

### 2.1 ECUACIÓN ADVECCIÓN-DISPERSION

La modelación del transporte de un soluto en el agua subterránea, está formulado en general, por medio de ecuaciones que consideran los fenómenos de advección, dispersión, difusión, biodegradación y la sorción [1].

Por lo cual, la ecuación macroscópica general que describen el destino y el transporte de especies acuosas y sólidas, respectivamente, en medios porosos saturados multidimensionales se escriben de la siguiente manera [6].

$$\frac{\partial(\theta C_k)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \theta D_{ij} \frac{\partial C_k}{\partial x_j} \right] - \frac{\partial}{\partial x_i} (\theta v_i C_k) + q_s C_s^k + \sum R_n \quad (1)$$

Donde:

$\theta$  = porosidad del medio subsuperficial, adimensional

$C_k$  = concentración disuelta de la especie k,  $ML^{-3}$

$t$  = tiempo, T

$x_{i,j}$  = distancia a lo largo del respectivo eje de coordenadas cartesianas, L

$D_{ij}$  = tensor del coeficiente de dispersión hidrodinámica,  $L^2 T^{-1}$

$v_i$  = velocidad de infiltración o velocidad lineal del agua de poros,  $LT^{-1}$ ; está relacionada con la descarga específica o flujo Darcy a través de la relación,  $v_i = q_i \theta$

$q_s$  = tasa de flujo volumétrico por unidad de volumen del acuífero que representa el fluido fuentes (positivas) y sumideros (negativas),  $T^{-1}$

$C_s^k$  = concentración del flujo fuente o sumidero para la especie k,  $ML^{-3}$

$\sum R_n$  = término de reacción química,  $ML^{-3} T^{-1}$

El termino  $-\frac{\partial}{\partial x_i} (\theta v_i C_k)$ , representa la advección, el cual, describe el transporte de contaminantes miscibles a la misma velocidad que el agua subterránea [6].

El primer término  $\frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \theta D_{ij} \frac{\partial C_k}{\partial x_j} \right]$ , representa la dispersión hidrodinámica y representa la mezcla que se puede dar del soluto en movimiento con el agua, en la cual está involucrada la dispersión mecánica y la difusión molecular. La dispersión mecánica es debida a la tortuosidad que genera el medio al agua, lo cual, propicia que se dé diferencia de velocidades, al moverse en él, la cual puede ser longitudinal y transversal.

La difusión molecular regida por la Ley de Fick, debido a la diferencia de concentraciones que se presenta, existe un movimiento de soluto de las concentraciones mayores a las menores hasta que se alcance el equilibrio. Bajo tasas muy lentas de movimiento de agua, como en un acuitardo, la difusión molecular también contribuirá al movimiento de solutos, pero esto sólo será significativo durante largos intervalos de tiempo [7].

El tercer termino  $q_s C_s^k$ , representa las entradas o salidas de concentraciones con su flujo al medio poroso que pueden presentarse.

**SMART WATER:**

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

El término de reacción química de la ecuación  $\sum R_n$  puede utilizarse para incluir el efecto de las reacciones bioquímicas y geoquímicas generales sobre el destino y el transporte de los contaminantes. Las principales reacciones que se consideran dentro de los modelos de transporte reactivo se presentan a continuación.

**2.2 SORCIÓN**

La sorción es el proceso por el cual un contaminante se divide entre las fases sólida y acuosa en un medio poroso. Incluye todas las reacciones relacionadas con la superficie como la adsorción, la absorción, precipitación superficial e intercambio iónico [8]. El efecto de la sorción es ralentizar o retrasar la velocidad del contaminante en relación con la velocidad media (advectiva) del agua subterránea [9]; se rige, principalmente, por las reacciones de intercambio de iones que controlan el destino de los compuestos nitrogenados; estas retrasan el movimiento de los iones en los suelos [10].

La sorción, en general, se modela por medio de los isoterma de equilibrio lineal, y no lineales formulados por Freundlich y Langmuir.

La isoterma de sorción lineal supone que la concentración sorbida  $\underline{C}$  es directamente proporcional a la concentración disuelta  $C$  [1] :

$$\underline{C} = K_D C \quad (2)$$

Donde

$K_D$  es el coeficiente de distribución,  $L^3 M^{-1}$ .

La isoterma de Freundlich es una isoterma no lineal que puede expresarse de la siguiente forma:

$$\underline{C} = K_f C^A \quad (3)$$

Donde

$K_f$  = constante de Freundlich,  $(L^3 M^{-1})^a$

$A$  = Exponente de Freundlich, adimensional

Otra isoterma de sorción no lineal es la isoterma de Langmuir, que se describe mediante la formulación descrita por la ecuación:

$$\underline{C} = \frac{K_l S C}{1 + K_l C} \quad (4)$$

Donde

$K_l$  = constante de Langmuir,  $L^3 M^{-1}$

$S$  = concentración total de sitios de sorción disponibles,  $MM^{-1}$

**2.3 BIOREACCIONES**

Las reacciones químicas que involucren biomasa, se pueden representar por medio de la ecuación de Monod [1]:

$$r = -\mu C \left( \frac{C}{K+C} \right) \quad (5)$$

Donde

$r$  es la velocidad de decaimiento

$\mu$  es la constante de velocidad de primer orden  $d^{-1}$  para la desnitrificación

$K$  es la constante de semisaturación de Monod,  $M^3 L^3$

**SMART WATER:**

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

**2.4 CINÉTICA DE REACCIONES**

Cuando las reacciones en fase acuosa son controladas por cinéticas, las reacciones deben escribirse en términos de especies primarias. Este término es utilizado en algunos modelos para representar cinéticas de biodegradación (decaimiento).

**2.5 MÉTODOS DE SOLUCIÓN**

Para el 2001 [11] existían dos enfoques para resolver la ecuación advección-dispersión: El Enfoque de Sustitución Directa (DSA), basado en el método de Newton Raphson y el enfoque Picard o de Iteración Secuencial (SIA). El primero consiste en sustituir las ecuaciones químicas en las ecuaciones de transporte y resolverlas simultáneamente, aplicando el método de Newton Raphson. El segundo enfoque consiste en resolver por separado las ecuaciones de transporte y las ecuaciones químicas. Sin embargo, recientemente se ha propuesto la alternativa de Water Mixing Approach (WMA) o enfoque de mezcla, en el cual se resuelve la ecuación advección-dispersión, desacoplado la advección de la mezcla, aspecto importante en la modelación del transporte reactivo [12].

**2.5.1 METODOLOGÍA DE SUSTITUCIÓN DIRECTA (DSA)**

El enfoque general Newton-Raphson se resume en la conformación de una matriz Jacobiana conformada por una serie de ecuaciones de conservación acopladas para las especies se resuelven junto con las ecuaciones de reacción cinética y de equilibrio, esto podría consistir en reacciones cinéticas al 100 %, en cuyo caso el número de ecuaciones de conservación es igual a el número de especies en el sistema [13]. Ejemplos de estos modelos son: TOUGH2 [14], GIMRT [15] y ARASE [16].

**2.5.2 METODOLOGÍA PICARD O DE ITERACIÓN SECUENCIAL (SIA)**

Consiste en transformar el sistema de ecuaciones no lineales en un sistema diferencial algebraico para iterar entre las reacciones cinéticas y de equilibrio (es decir, iteración secuencial) hasta que se alcance la convergencia. Este enfoque tiene la ventaja de permitir la máxima flexibilidad en la elección de solucionadores individuales y, en muchos casos, permite el uso de paquetes de dominio público adecuados para sistemas totalmente cinéticos o totalmente de equilibrio [17]. Entre los modelos más utilizados en los últimos años son los que derivan del modelo MT3D, como son el modelo RT3D [18], MT3DMS [6], PHT3D [19].

El modelo MT3D, puede simular cambios en las concentraciones de contaminantes miscibles en aguas subterráneas considerando advección, dispersión, difusión y algunas reacciones químicas básicas, con varios tipos de condiciones de contorno y fuentes o sumideros externos. Las reacciones químicas incluidas en el modelo son sorción lineal o no lineal controlada por el equilibrio, cinéticas reversibles o irreversibles; dentro de MT3DMS, se agregan ecuaciones de sorción cuando no se encuentra en equilibrio; dentro de RT3D, se incorpora la ecuación de Monod, para modelar la actividad por medio de crecimiento bacteriano.

El modelo PHT3D, es un código tridimensional de transporte reactivo multicomponente específicamente diseñado para simular procesos de flujo y transporte reactivo en medios porosos saturados. saturados. PHT3D acopla el simulador de transporte multiespecie

## SMART WATER:

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

MT3DMS con el modelo de reacción geoquímica PHREEQC-2 mediante la división secuencial de operadores [20].

### 2.5.3 METODOLOGÍA DE MEZCLA

En esta metodología se reescribe la ecuación advección-dispersión, desde un enfoque de mezcla de agua, con la finalidad de priorizar la mezcla sobre la advección, ya que la mezcla puede ser un factor muy importante en la modelación de soluto en el medio poroso [12]. Dentro de esta categoría se tiene el MAWMA [21] y el MRWM [22], los cuales ambos modelos se enfocan en la heterogeneidad del medio poroso y las variaciones que puede tener el transporte a nivel de poro.

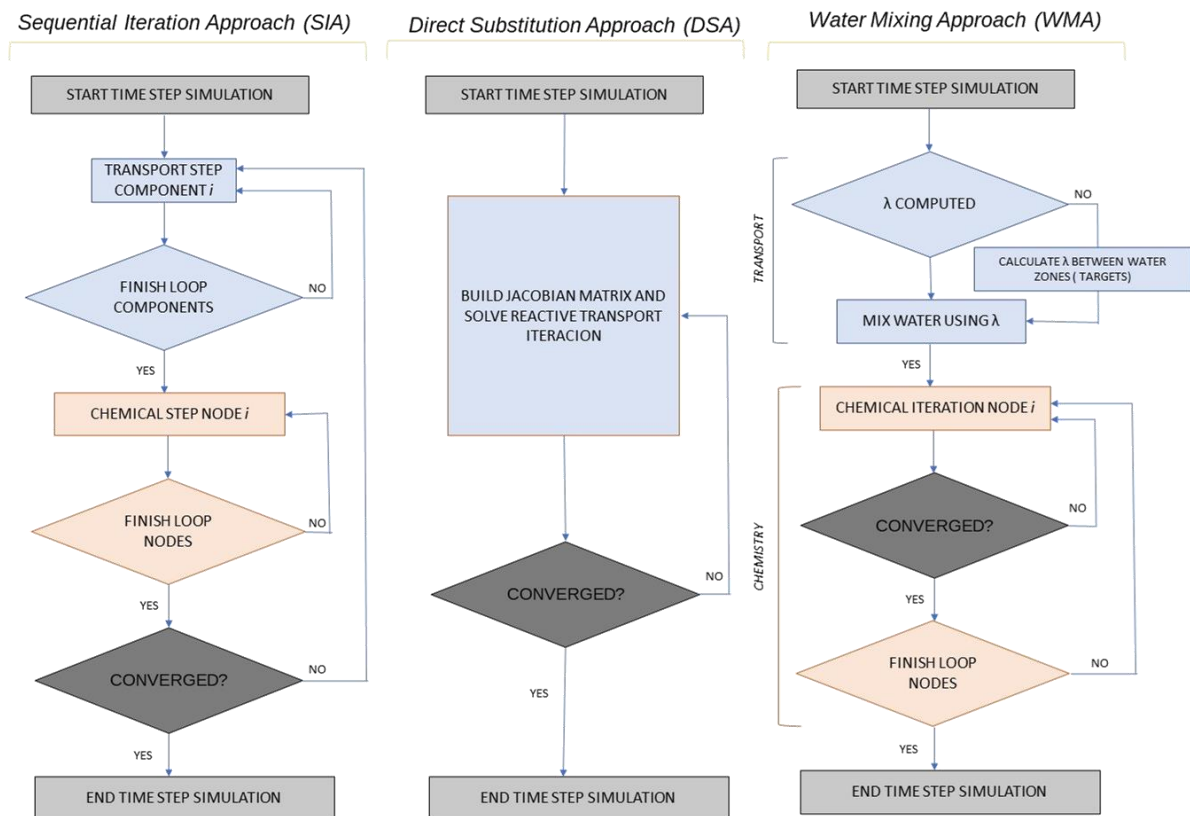


Figura 1. Flujo de algoritmos para resolver la simulación por pasos de tiempo del transporte reactivo utilizando: (a) SIA, (b) DSA y (c) la formulación WMA aplicada al transporte reactivo [2].

## 3 RESULTADOS

Si se comparan los tres métodos, se puede observar que el método DSA, presenta una exigencia computacional mayor, pero con resultados más precisos, que en el caso del SIA.

Los modelos desde el enfoque de SIA, presenta una ventaja computacional, ya que las ecuaciones a resolver de forma simultánea, reduce el costo computacional, además que es más sencillo de programar, sin embargo, puede o no converger.

**SMART WATER:**

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

La principal ventaja que se obtiene de los modelos de WMA, es debido a que no prioriza la advección como en los modelos SIA, si no la mezcla, en el caso del transporte reactivo es una variable importante a considerar, pero presenta ventajas similares a este enfoque.

## **4 CONCLUSIONES**

Los modelos de transporte reactivos resuelven la ecuación advección-dispersión para medios porosos homogéneos, que en ocasiones dependiendo del objetivo y los fenómenos que gobiernen el soluto el estudio puede no ser suficiente.

La selección de un modelo u otro está ligado a varios factores, como la eficiencia computacional con la que se cuenta, características particulares del medio poroso, que puede tener impacto en los resultados, como la heterogeneidad del medio poroso, fracturas, entre otros. Además, de considerar los fenómenos que gobiernan el transporte reactivo en el medio poroso para el soluto a modelar.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca prestada para realizar mis estudios de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química.

Al núcleo básico de profesores del programa de Doctorado de Ciencias en Ingeniería Química, por permitirme realizar mi doctorado dentro de su programa.

## **REFERENCIAS**

- [1] Carrera J., Saaltink M., Soler-Sagarra J., Jingjing W., Valhondo C. “Reactive Transport: A Review of Basic Concepts with Emphasis on Biochemical Processes” Energies. 2022
- [2] Soler-Sagarra J., Hakoun V., Dentz M., Carrera J. (2021) The multi-advective water mixing approach for transport through heterogeneous media. Energies
- [3] Zheng C. MT3D A Modular Three-Dimensional Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion and Chemical Reaction of Contaminants in Groundwater Systems. 1990.
- [4] Babey, T., de Dreuzy, J. R., & Casenave, C. (2015). Multi-Rate Mass Transfer (MRMT) models for general diffusive porosity structures. *Advances in Water Resources*, 76, 146–156. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2014.12.006>
- [5] Soler-Sagarra, J., Carrera, J., Bonet, E., Roig, C., & Becker, P. (2023). Modeling Mixing in Stratified Heterogeneous Media: The Role of Water Velocity Discretization in Phase Space Formulation. *Transport in Porous Media*, 146(1–2), 395–412. <https://doi.org/10.1007/s11242-022-01795-3>

**SMART WATER:**

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

- [6] Zheng, C., & Wang, P. P. MT3DMS: A Modular Three-Dimensional Multispecies Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion, and Chemical Reactions of Contaminants in Groundwater Systems; Documentation and User's Guide. 1999
- [7] Dennis Keeney y Robert A. Olson. (2009) Sources of nitrate to ground water. Department of Soil Science, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin b Department of Agronomy, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska
- [8] Stumm, W. Chemistry of the Solid–Water Interface. Wiley, New York. 1992
- [9] S. R. Buss, A. W. Herbert, P. Morgan, S. F. Thornton & J. W. N. Smith. A review of ammonium attenuation in soil and groundwater. 2014
- [10] Ishiguro M, Song K-C, and Yuita K 1992: Ion transport in an allophanic Andisol under the influence of variable charge. Soil Sci. Soc. Am. 1., 56, 1789-1793
- [11] Saaltink M., Carrera J., Ayora C., Jordi C., Spain S., Lluís L. On the behavior of approaches to simulate reactive transport. Journal of Contaminant Hydrology. 2001
- [12] Soler-Sagarra, J., Saaltink, M.W., Nardi, A., De Gaspari, F., Carrera, J.: Water mixing approach (WMA) for reactive transport modeling. Adv. Water Resour. 2022. 161, 104131
- [13] Steefel, C. I., Appelo, C. A. J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., Lagneau, V., Lichtner, P. C., Mayer, K. U., Meeussen, J. C. L., Molins, S., Moulton, D., Shao, H., Šimůnek, J., Spycher, N., Yabusaki, S. B., & Yeh, G. T. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. Computational Geosciences. 2015. 19(3), 445–478. <https://doi.org/10.1007/s10596-014-9443-x>
- [14] White, S.P., 1995. Multiphase nonisothermal transport of systems of reacting chemicals. Water Resour. Res. 31 Ž7., 1761–1772.
- [15] Steefel, C.I., Yabusaki, S.B., 1995. OS3DrGIMRT, Software for modeling multicomponent–multidimensional reactive transport, User manual and programmer's guide. Pac. Northwest Lab., Richland, WA.
- [16] Grindrod, P., Takase, H., 1996. Reactive chemical transport within engineered barriers. J. Contam. Hydrol. 21 Ž1–4., 283–296.
- [17] Steefel, C. I., & Macquarrie, K. T. B. Approaches to modeling of reactive transport in porous media Chapter 2 Approaches to modeling of reactive transport in porous media. 2001.
- [18] Clement T. (1997) A Modular Computer Code for Simulating Reactive Multi-Species Transport in 3-Dimensional Groundwater Systems
- [19] Prommer, H., Barry, D. A. and C. Zheng. 2003. MODFLOW/MT3DMS-based reactive multicomponent transport modeling. Ground Water, 41, 247-257

**SMART WATER:**

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

- [20] Appelo C., Rolle M. (2010) PHT3D: A reactive multicomponent transport model for saturated porous media. *Ground Water*
- [21] Soler-Sagarra, J., Hakoun, V., Dentz, M., & Carrera, J. (2021). The multi-advective water mixing approach for transport through heterogeneous media. *Energies*, 14(20). <https://doi.org/10.3390/en14206562>
- [22] Soler-Sagarra, J., Luquot, L., Martínez-Pérez, L., Saaltink, M. W., De Gaspari, F., & Carrera, J. (2016). Simulation of chemical reaction localization using a multi-porosity reactive transport approach. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 48, 59–68. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.01.026>